

# Термодинамика

**Энтропия**

# Энтропия

Если тело (или система тел) при переходе из одного состояния в другое на бесконечно малом участке этого перехода получает бесконечно малое количество теплоты  $dQ$ , то отношение  $\frac{dQ}{T}$  является дифференциалом некоторой функции  $S$ . **Эта функция – энтропия.**

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

При обратимом процессе:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Изменение энтропии  $\Delta S$  не зависит от того, каким путем совершается переход из состояния 1 в состояние 2. Энтропия является функцией состояния, т.е.  $dS$  является полным дифференциалом.

# Энтропия

В замкнутой системе все необратимые процессы протекают в сторону возрастания энтропии, т.е.  $\Delta S > 0$ .

Обратимый процесс:  $\Delta S = 0$

$$\Delta S \geq 0$$

*неравенства Клаузиуса*

Данное выражение тоже является одной из формулировок второго начала термодинамики, энтропия – критерий обратимости и необратимости процессов.

# Энтропия

Изменение энтропии

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

при изохорическом процессе:

$$V - const$$

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_V dT$$

$$\int dS = \frac{m}{\mu} C_V \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

при изобарическом процессе:

$$P - const$$

$$dQ = \frac{m}{\mu} C_P dT$$

$$\int dS = \frac{m}{\mu} C_P \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

# Энтропия

при изотермическом процессе:  $T - const$

$$dQ = dU + dA \quad dQ = dA$$


$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dA}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{m}{\mu} \frac{RTdV}{TV} = \frac{m}{\mu} \frac{RdV}{V}$$

$$\int_1^2 dS = \frac{m}{\mu} R \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

при адиабатическом процессе:  $dQ = 0$

$$dS = \frac{dQ}{T} = 0$$

$dS - const$  **изоэнтропийный процесс**

# Термодинамика

**Основное уравнение  
термодинамики**

# Основное уравнение термодинамики

Согласно первому началу термодинамики:  $dQ = dU + dA$

$$dA = PdV \qquad dS = \frac{dQ}{T} \qquad dQ = TdS$$

Для обратимых процессов

основное уравнение термодинамики:

$$TdS = dU + PdV$$

Для необратимых процессов  $TdS > dQ$

основное уравнение термодинамики:

$$TdS > dU + PdV$$

$$TdS \geq dU + PdV$$

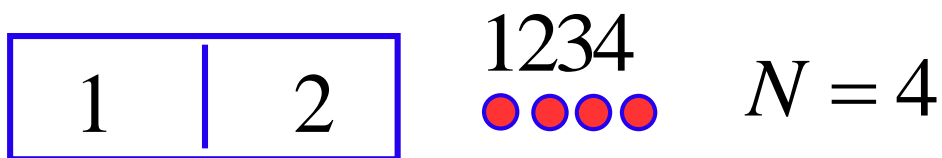
# Термодинамика

**Статистический смысл  
второго начала термодинамики**



## Статистический смысл второго начала термодинамики

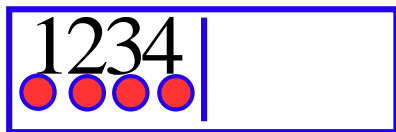
Вероятность каждого события равна отношению числа случаев, при которых осуществляется данное событие, к полному числу возможных событий.



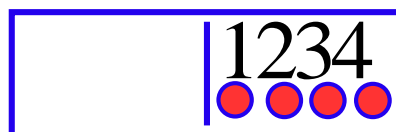
Более вероятным является равномерное распределение молекул по всему объему сосуда.

# Статистический смысл второго начала термодинамики

$$\omega_1 = \frac{1}{16}$$

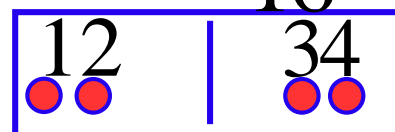


$$\omega_2 = \frac{1}{16}$$

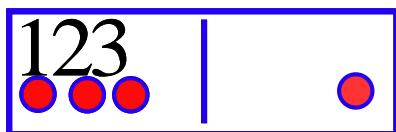


$$\omega = \frac{1}{2^N}$$

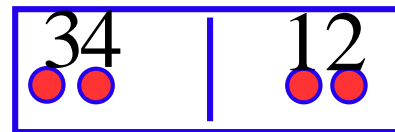
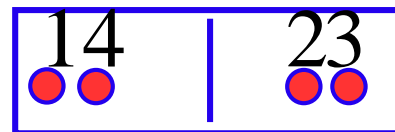
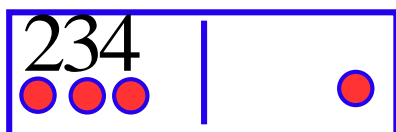
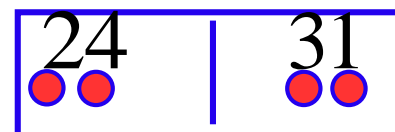
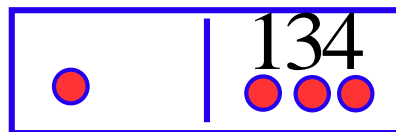
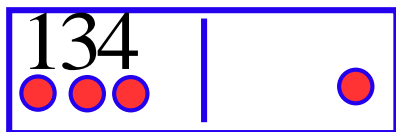
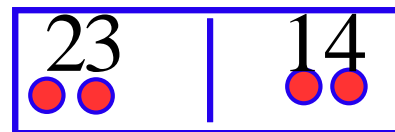
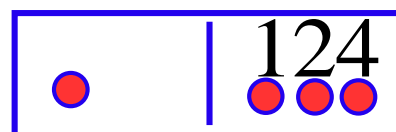
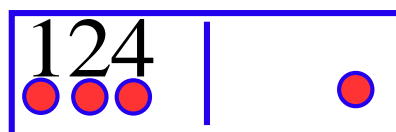
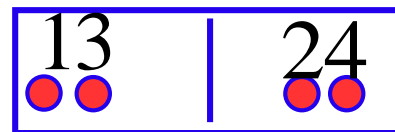
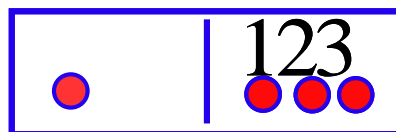
$$\omega_5 = \frac{6}{16}$$



$$\omega_3 = \frac{4}{16}$$



$$\omega_4 = \frac{4}{16}$$



# Статистический смысл второго начала термодинамики

Термодинамическая вероятность  $W$  – это число микросостояний, которыми может быть реализовано (осуществлено) данное макросостояние.

$$W = \frac{1}{\omega}$$

Газ всегда стремится занять весь предоставленный ему объем.

Термодинамическая вероятность такого распределения неизмеримо выше термодинамической вероятности любых других распределений.

Каждый необратимый процесс связан с возрастанием термодинамической вероятности.

## Статистический смысл второго начала термодинамики

Больцман отметил, что процессы в природе протекают так, что система переходит из состояния менее вероятного в более вероятное.

Согласно Больцману энтропия  $S$  прямо пропорциональна логарифму термодинамической вероятности  $W$ :

$$S = k \ln W$$

Еще одна формулировкой второго начала термодинамики.

Статистический смысл второго начала термодинамики заключается в том, что второе начало применимо лишь к системам, состоящим из огромного числа молекул.

## **Статистический смысл второго начала термодинамики**

**Процессы, запрещаемые вторым началом термодинамики, являются не невозможными, а только очень-очень маловероятными.**

**Второе начало термодинамики не применимо для систем с очень малым числом частиц.**

**Второе начало термодинамики не применимо для систем с бесконечно большим числом частиц.**

**Нельзя, например, применять второе начало термодинамики ко всей Вселенной, которая является бесконечной и безграничной.**

# Термодинамика

## Понятие о теореме Нернста

## Понятие о теореме Нернста

Теорема Нернста, которую часто называют третьим началом термодинамики:

при абсолютном нуле изменение энтропии превращается в нуль для всех тех состояний системы, между которыми в принципе возможен обратимый переход даже при самых низких температурах.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

при температуре абсолютного нуля энтропия любого вещества равна нулю.

## Понятие о теореме Нернста

**Абсолютный нуль температуры означает (если, конечно, не иметь в виду только идеальный газ) не отсутствие движения молекул, а такое состояние тела, при котором дальнейшее уменьшение интенсивности движения молекул за счет отдачи энергии окружающим телам невозможно.**