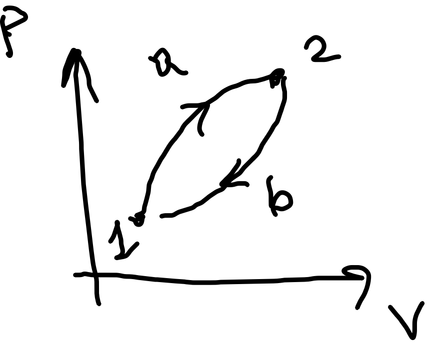


$$\oint_{1a2b1} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{1a2} \frac{dQ}{T} = \int_{1b2} \frac{dQ}{T}$$

$\Rightarrow \exists$ т/д ф-я завис-я только от 1 и 2:

$$\Rightarrow \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

S — „энтропия"

S — ф-я сост-я т/д системы, приращ-е кот-й равно привед-й теплоте обратимого перехода системы из произв-го нач-го сост-я 1 в произв-го конечн. сост-е 2

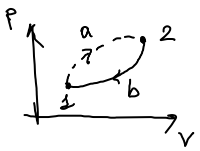
Ид. газ:

$$dS = \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \frac{m}{\mu} R \frac{dV}{V}$$

или $S = \frac{m}{\mu} C_V \ln T + \frac{m}{\mu} R \ln V + const$ — энтропия ид. газа обратимого равновесн. процесса

§ Энтропия при необратимых процессах

Пусть: круг. переход 1–2–1 : 1–a–2 необратимый
2–b–1 обратимый равновесный процесс



1,2 – равновесн. сост.-я

круг. процесс 1–a–2–b–1 = обратим + необрат ⇒ необратим

нер-во Клаузиуса ⇒ $\oint \frac{dQ}{T} \le 0$

$$\Rightarrow \oint\limits_{1a2b1} \frac{dQ}{T} = \int\limits_{1a2} \frac{dQ}{T} + \int\limits_{2b1} \frac{dQ}{T} \le 0 \Rightarrow \int\limits_{1a2} \frac{dQ}{T} \le -\int\limits_{2b1} \frac{dQ}{T}$$

но т.к. процесс 2–b–1 равновесн. и обратимый: $\int\limits_{2-b-1} \frac{dQ}{T} = -\int\limits_{1-b-2} \frac{dQ}{T}$

с другой стороны из опр. энтропии $\int\limits_{1-b-2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$

$$\Rightarrow \int\limits_{1-a-2} \frac{dQ}{T} \le \int\limits_{1-b-2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad \Rightarrow \quad S_2 - S_1 \ge \int\limits_{\text{необрат.}} \frac{dQ}{T}$$

если сост-е 2 бесконечно мало отлич-ся от сост.-я 1:

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

$$\Rightarrow S_2 - S_1 \ge \int\limits_{\text{необр.}} \frac{dQ}{T} \quad \text{или} \quad dS \ge \frac{dQ}{T}$$

– зак. измен. энтроп. при протек-ии необрат. проц

Если система – адиабат. изолир.:

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

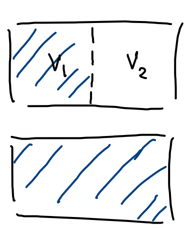
$$\Rightarrow \boxed{S_2 - S_1 \ge 0 \quad \text{или} \quad dS \ge 0}$$

← зак возрастания энтропии

⇒ в ∀ процессе в адиаб. изол. системе энтропия или возрастает или ост-ся постоян-й

(энтропийная форм-ка II нач Т/Д)

Пример необрат. процесса в ад сист. с возраст-м S:
→ расшир-е газа в пустоту



$\nu = 1$ моль

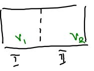
адиабат. процесс: $\delta Q = 0$
$+ \delta A = 0 \Rightarrow \delta U = \delta Q - \delta A = 0 \Rightarrow U = const$
$\Rightarrow T = const$

⇒ ∃ аналогичный процесс – обратимый, равновесн. – изотерм. процесс $T = const$

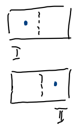
$$\Rightarrow S_2 - S_1 = \frac{m}{\mu} C_V \cdot \ln \frac{T_{кон}}{T_{нач}} + \frac{m}{\mu} R \cdot \ln \frac{V_{кон}}{V_{нач}} = \left[\begin{matrix} T_{нач} = T_{кон} \\ V_{нач} = V_1 \quad V_{кон} = V_1 + V_2 \end{matrix} \right] = R \cdot \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} > 0$$

⇒ энтропия возрастает.
⇒ процесс необратим.

§ Статистическ. закономерности распред. молекул ид. газа по объёму. Энтропия и вероятность.



Пусть газ – одна молекула



N_1 – кол-во снимков, когда молек. в I части

N_2 – ... в II части

Вер-ть того, где наход-ся молекула

Вероятность события I:

$P_1 = \lim\limits_{N\to\infty} \frac{N_1}{N} = \frac{1}{2}$

$P_2 = \lim\limits_{N\to\infty} \frac{N_2}{N} = \frac{1}{2}$

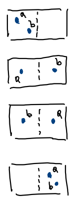
$\Rightarrow P_1 = P_2 = \frac{1}{2} = \frac{1}{\left(V_\Sigma / V_{1,2}\right)^N}$

где: V_Σ – общий объём сосуда

N – кол-во молекул

Пусть газ – 2е молекулы: a, b.

P_1, P_2, P_3, P_4



$P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = \frac{1}{2^2} = \frac{1}{4}$

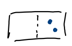
Опр: Микросостояние – ...

Опр: Макросостояние – ...

Вер-ть макросост-й $\mathcal{P}$

$\Rightarrow$ Микросост-й – 4!

Макросост-й – 3

1)  2)  3) 

$\mathcal{P}_1 = P_1 = \frac{1}{4}$

$\mathcal{P}_2 = P_2 + P_3 = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$

$\mathcal{P}_3 = P_4 = \frac{1}{4}$

$\mathcal{P}_2 = W \cdot P_1$ где: W – кол-во микросост-й, реализующих заданное макросост-е

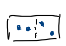
$W = 2$

Пусть 4е молекул:

$\Rightarrow$ макросост-я:

1.  $\mathcal{P}_1 = P_1 = \frac{1}{2^4} = \frac{1}{16} \Rightarrow W_1 = 1$

2.  $\mathcal{P}_2 = \frac{4}{16} \Rightarrow W_2 = 4$

3.  $\mathcal{P}_3 = \frac{6}{16}$ $W_3 = 6$

4.  $\mathcal{P}_4 = \frac{4}{16} \Rightarrow W_4 = 4$

5.  $\mathcal{P}_5 = P_1 = \frac{1}{16}$ $W_5 = 1$

Опр: Термодинам. вер-ть – ...

W – ? $\Rightarrow W$ – термодин. вер-ть

W ведёт себя подобно S

Неудобна, т.к. W – мультипликативна $\boxed{w_1 \mid w_2}$

$\Rightarrow W = W_1 \times W_2$

$\Rightarrow$ Больцман предложил:

$S \sim \ln W$ $\Rightarrow \ln W = \ln W_1 + \ln W_2$

в кач-ве коэф-та пропорц-ти $\Rightarrow k$ – пост. Больцм.

$$\Rightarrow \boxed{S = k \ln W} \ !$$

§ II нач. т/д:

1. Вероятная:

2. Энтропийная:

   $dS \geq 0$

3. Клаузиус:

4. Томсон-Планк:

§ III нач. Т/Д.

$S = k \ln W$

при $T \to 0 \Rightarrow$ интенсив. движ. уменьш-ся

$$\boxed{\lim_{T\to 0} S = 0}$$