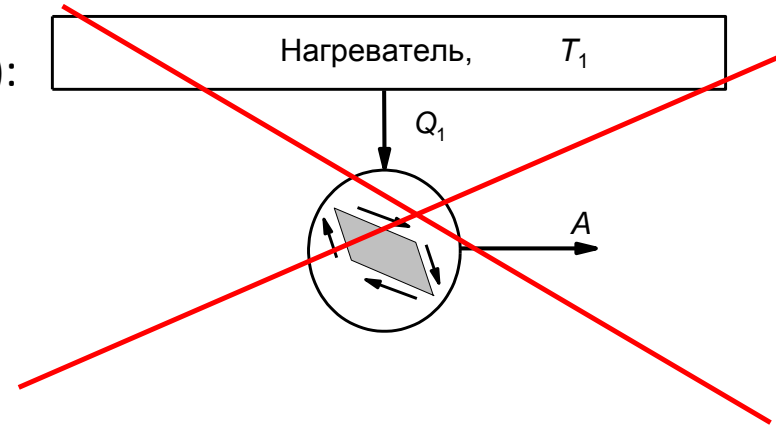


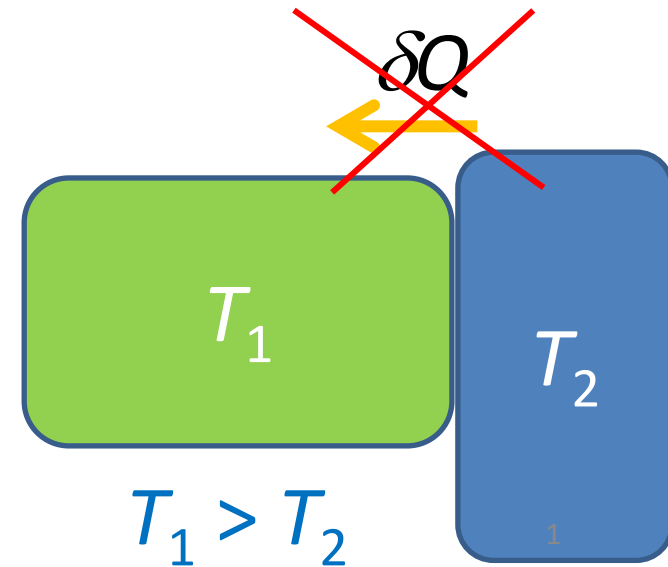
Второе начало термодинамики



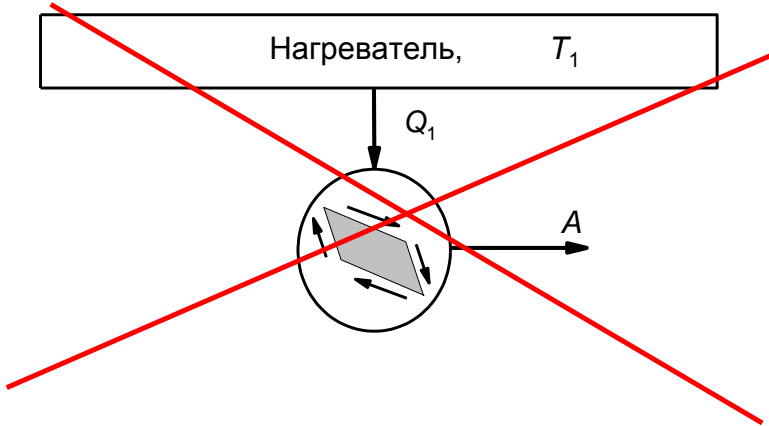
Формулировка Томсона (Кельвина):
«невозможен круговой процесс,
единственным результатом
которого было бы производство
работы за счет охлаждения
теплового резервуара».



Формулировка Клаузиуса: «теплота
не может самопроизвольно
переходить от тела, менее
нагретого, к телу, более нагретому».



Первая формулировка (Томсона) звучит еще так:
невозможен вечный двигатель второго рода.



ВЕЧНЫЙ ДВИГАТЕЛЬ

Первого рода

Будучи раз пущен
в ход, совершал бы
работу
неограниченно
долгое время, не
заимствуя энергию
извне

Противоречит закону
сохранения и
превращения энергии

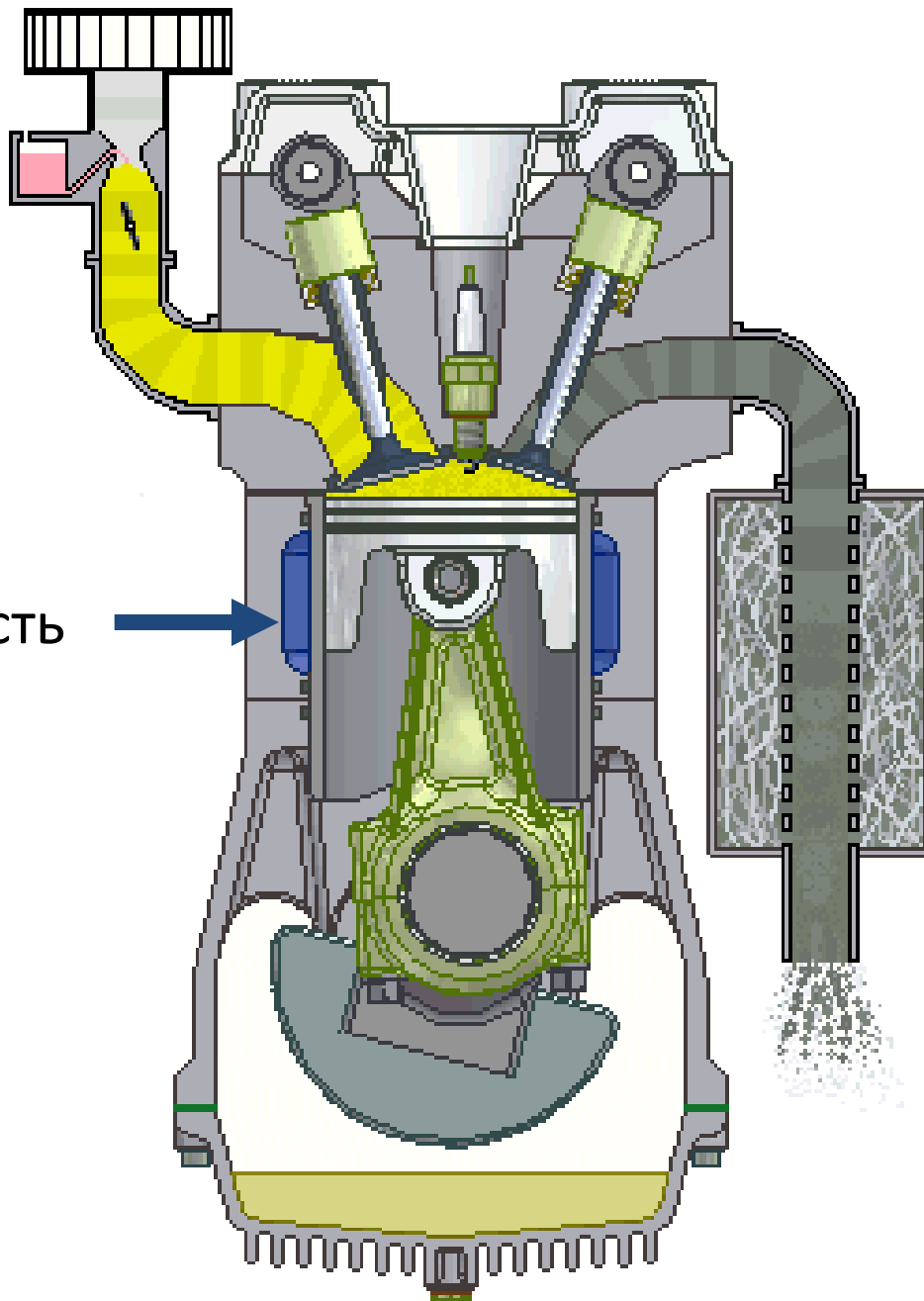
Второго рода

Целиком
превращал бы в
работу теплоту,
извлекаемую из
окружающих тел

Противоречит
второму началу
термодинамики

НЕВОЗМОЖНЫ

Охлаждающая жидкость



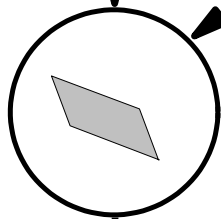
Теорема (принцип) Карно

- КПД тепловой машины, работающей по **обратимому** циклу Карно, не зависит от природы рабочего вещества и устройства машины, а определяется только температурами нагревателя и холодильника.
- КПД **необратимой** тепловой машины, имеющей те же самые тепловые резервуары, меньше КПД **обратимого** цикла Карно.

Термодинамическая температура

Нагреватель, кипящая вода, $\theta_{\text{кип}}$

$Q_{\text{кип}}$



Q

Произвольный термостат

$Q_{\text{пл}}$

Охладитель, плавящийся лед, $\theta_{\text{пл}}$

$$\theta = \frac{Q}{|Q_{\text{пл}}|} \theta_{\text{пл}}$$

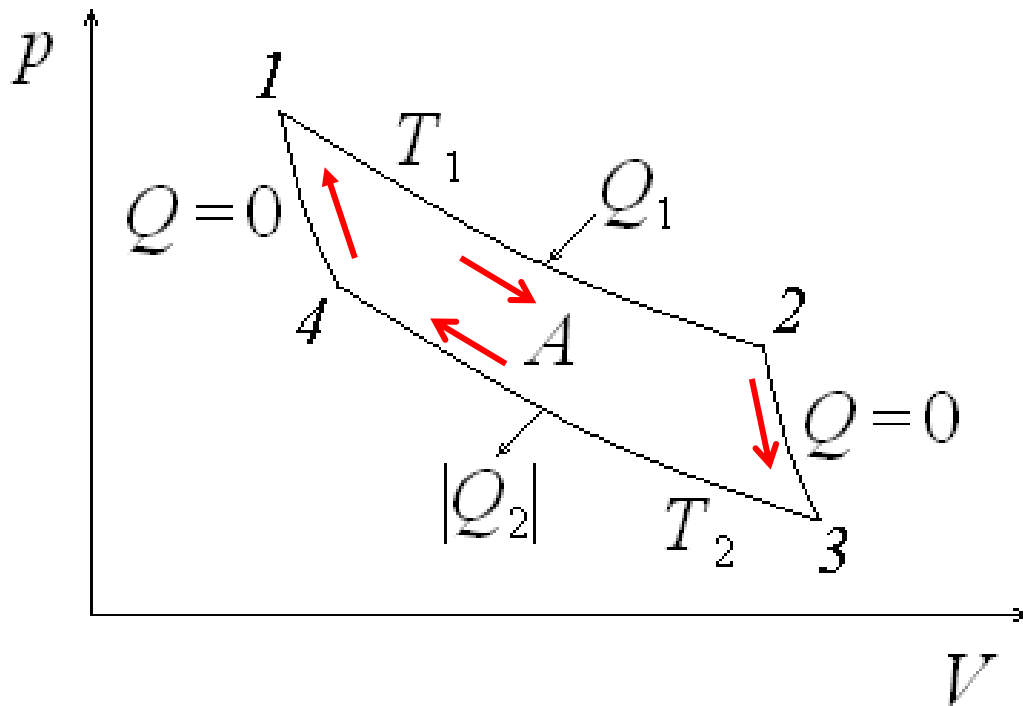
$$\theta = T$$

Согласно принципу Карно θ не зависит от рабочего тела машины.

Энтропия

Теорема о приведенных теплотах. Неравенство Клаузиуса

Для обратимого цикла Карно

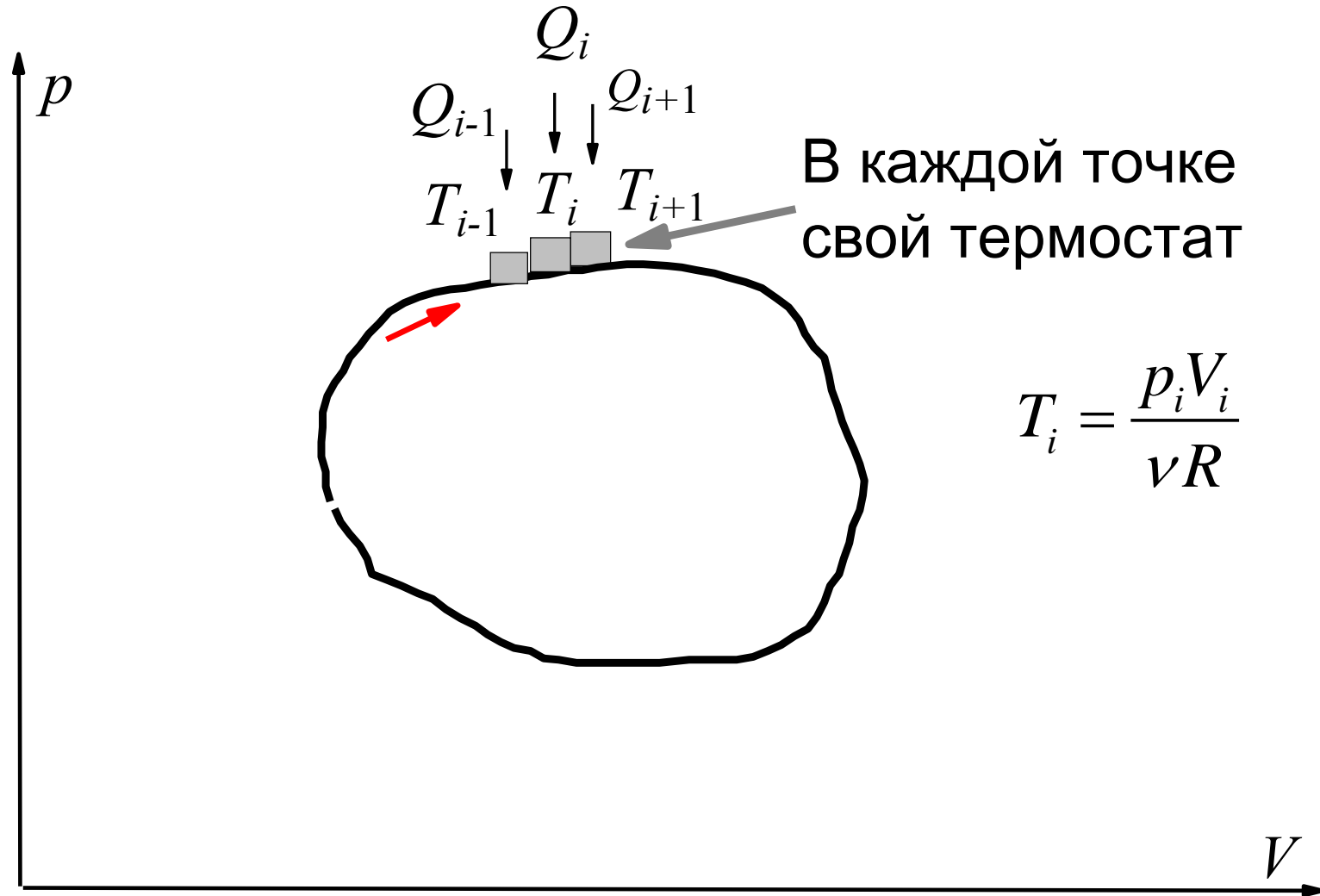


$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

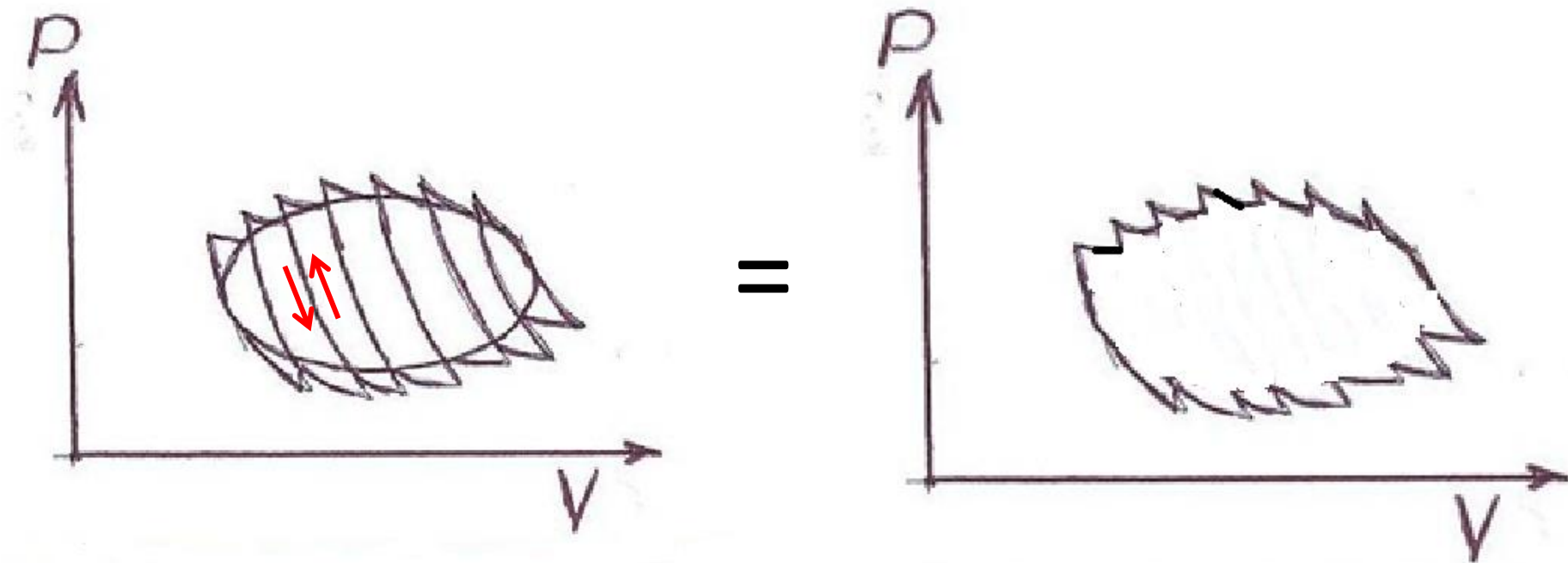


$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Произвольный круговой процесс



Устроим набор большого количества циклов Карно с малым шагом по объему



Для совмещенных циклов

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

или

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Теорема о приведенных теплотах

Если циклический процесс не является обратимым, тогда для каждого из малых циклов вместо равенства необходимо писать неравенство. Для такого процесса тогда

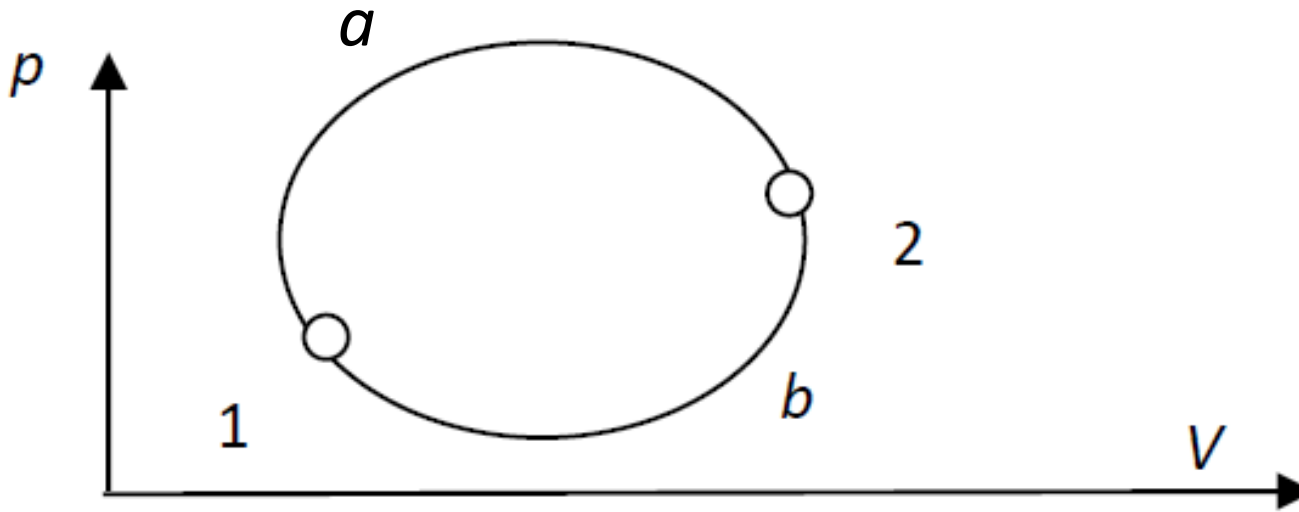
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Или, в интегральном виде,

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Эти неравенства называют неравенствами Клаузиуса. Знак равенства появляется для полностью обратимых процессов.

Энтропия



$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$

Существование однозначной функции состояния S , изменение которой при переходе между двумя состояниями 1 и 2 определяется выражением

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Эту новую функцию состояния S называют энтропией, она определена с точностью до произвольной постоянной.

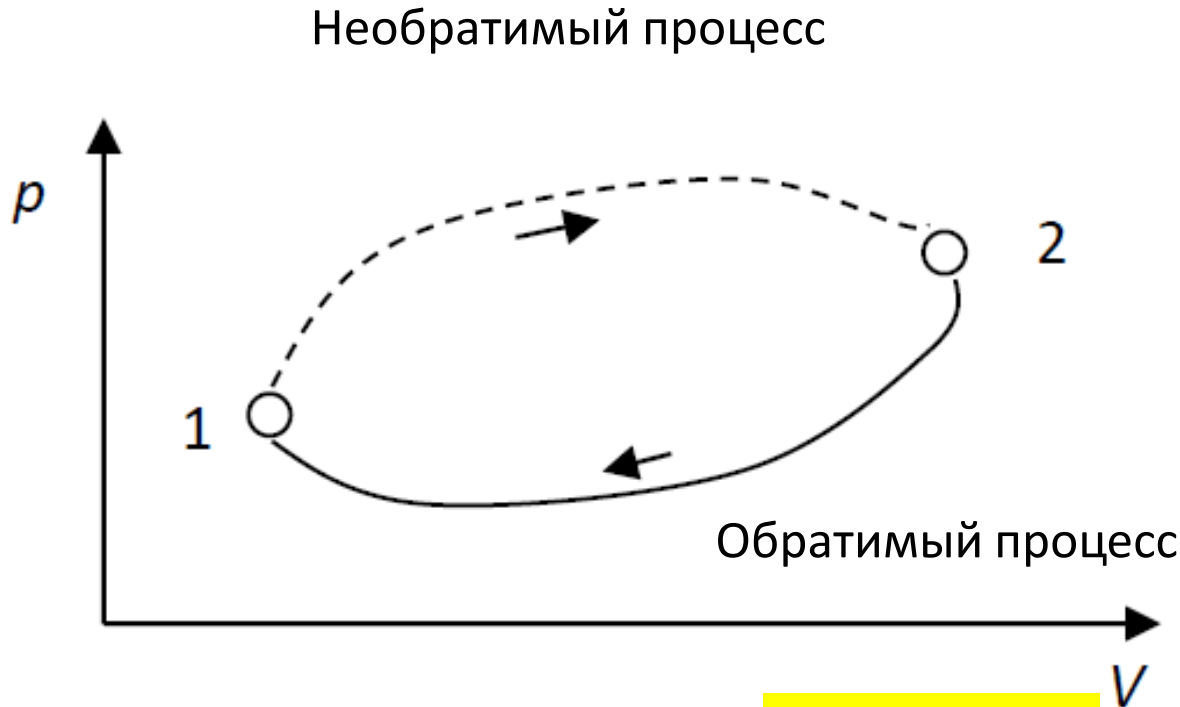
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \oint dS = 0$$

Первый и второй законы термодинамики теперь записываются вместе

$$TdS = dU + pdV$$

Энтропия – экстенсивная величина, так как количество теплоты δQ , поглощаемое системой, распределяется по всему ее объему. Энтропия системы равна сумме энтропий подсистем.

Закон возрастания энтропии



$$\int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\int_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \delta Q / T$$

Если $\delta Q = 0$, то тогда

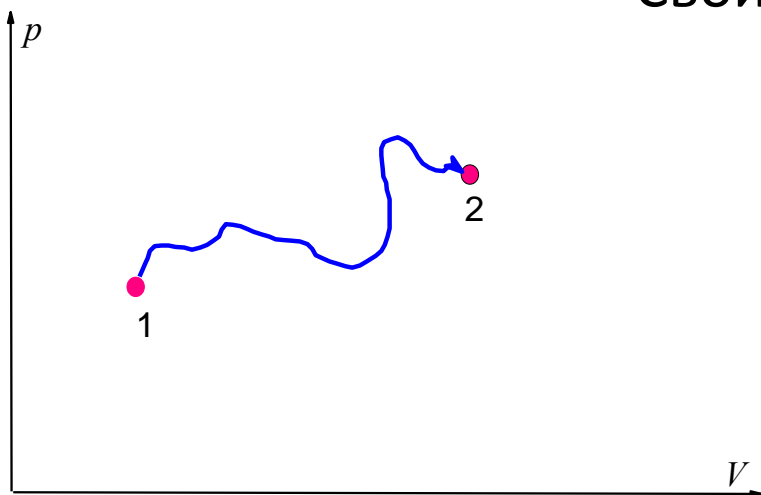
$$S_2 \geq S_1$$

В замкнутой системе энтропия возрастает

$$\delta Q = dU + pdV$$

$$TdS \geq dU + pdV$$

Свойства энтропии

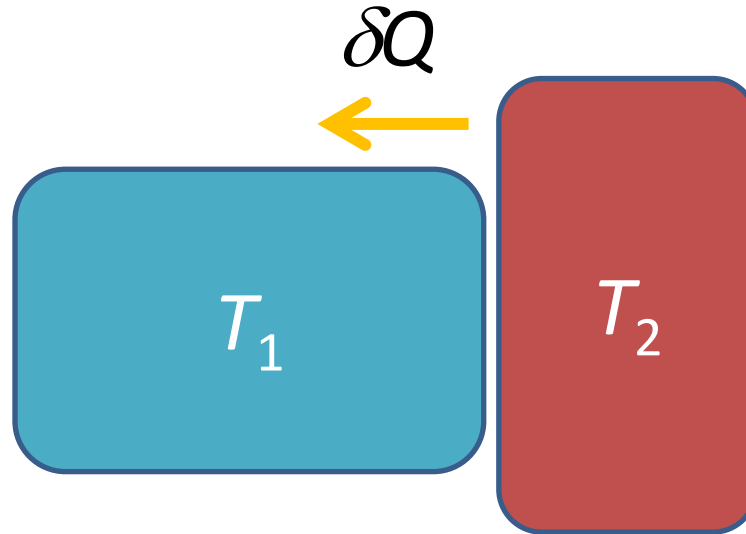


$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- Функция состояния, ее изменение не зависит от пути из точки 1 в точку 2.
- Величина экстенсивная
- Величина аддитивная, энтропия системы равна сумме энтропий ее подсистем
- В изолированной системе энтропия может только увеличиваться

Энтропия и передача тепла



$$dS = \frac{\delta Q}{T_1} - \frac{\delta Q}{T_2} > 0$$

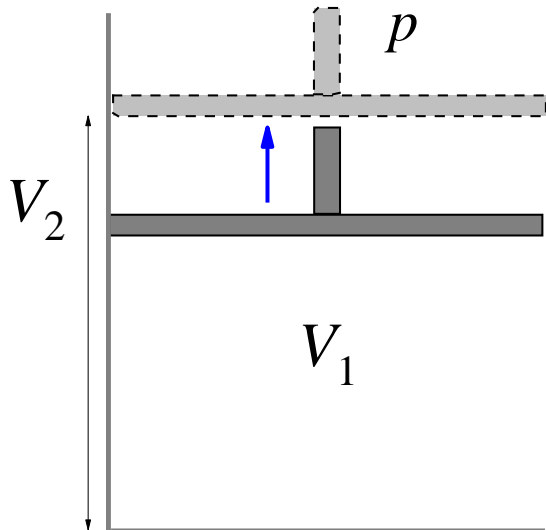
$$dQ > 0 \quad \longrightarrow \quad T_2 > T_1$$

Тепло переходит от горячего тела к холодному. Закон возрастания энтропии эквивалентен второму началу термодинамики

Энтропия идеального газа

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\nu c_V dT + pdV}{T}$$

$$p = \nu RT / V$$



Изменение в изотермическом процессе

T

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} pdV / T = \nu R \cdot \ln (V_2 / V_1)$$

$$= Nk \cdot \ln (V_2 / V_1) \quad (T = \text{const})$$

Энтропия как функция объема и давления

$$T = pV/\nu R \qquad dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R}$$

$$dS = \nu c_V \frac{dT}{T} + \frac{pdV}{T} = \nu c_V \frac{dV}{V} + \nu c_V \frac{dp}{p} + \nu R \frac{dV}{V} = \nu \left(c_p \frac{dV}{V} + c_V \frac{dp}{p} \right) = \nu c_V d \ln pV^\gamma \qquad \gamma = \frac{c_p}{c_V}$$

$$S(p, V) = \nu c_V \ln pV^\gamma + const = \nu c_V \ln \frac{pV^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} + S(p_0, V_0)$$

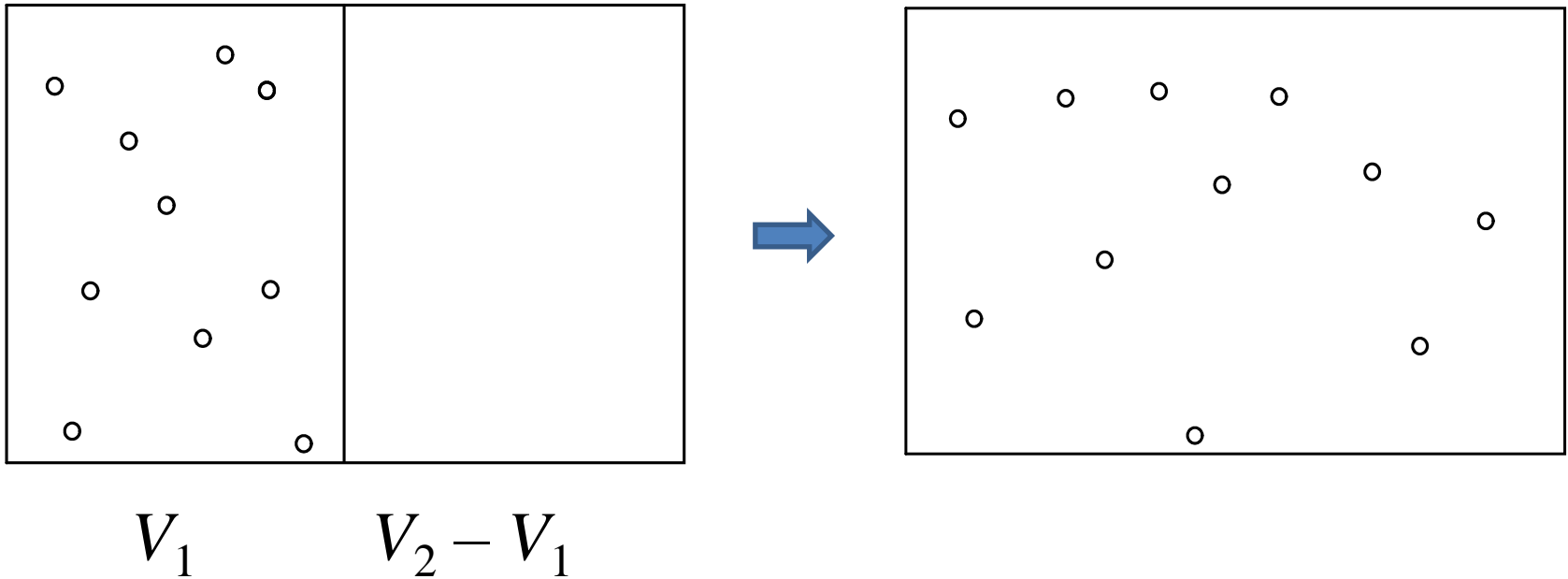
Энтропия как функция давления и температуры

$$S(p, T) = \nu c_p \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} + S(p_0, T_0)$$

Энтропия как функции объема и температуры

$$S(V, T) = \nu c_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S(V_0, T_0)$$

Процесс Гей-Люссака



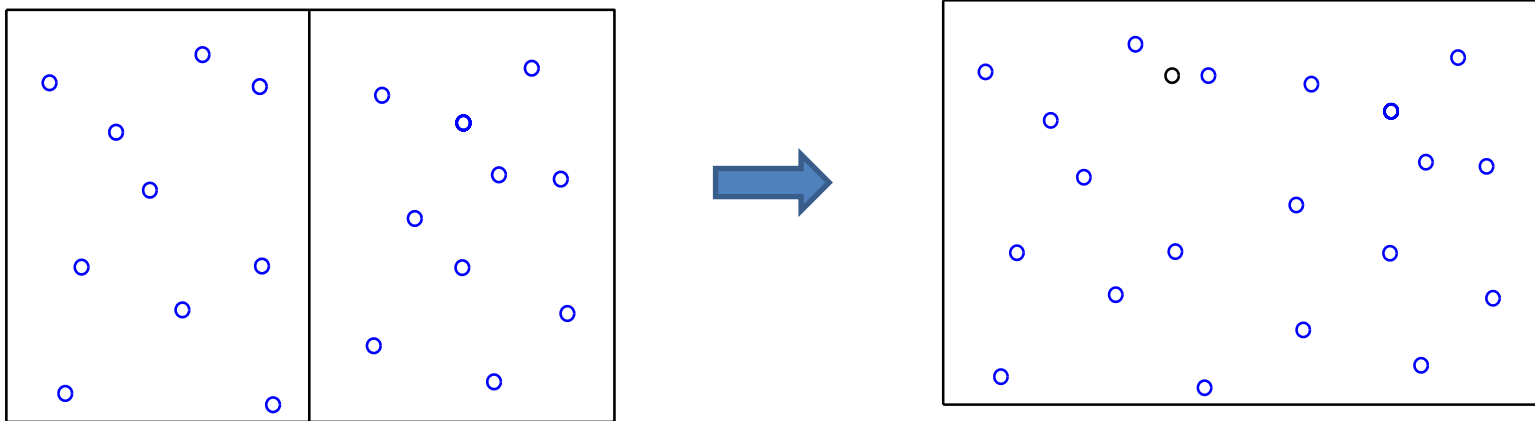
Процесс неравновесный. **Заменим равновесным процессом с одинаковым начальным и конечными состояниями.** Для идеального газа это изотермический процесс.

$$\Delta S = \nu R \cdot \ln (V_2 / V_1) = \nu R \cdot \ln 2$$

Энтропия есть мера доступного пространства, мера свободы.

Парадокс Гиббса: смешение одинаковых газов

Конечное состояние системы не отличается от начального. По формуле же $\Delta S = \nu_1 R \cdot \ln 2 + \nu_2 R \cdot \ln 2$ энтропия возрастает. Однако, поскольку энтропия – функция состояния, – ее изменение должно равняться нулю.



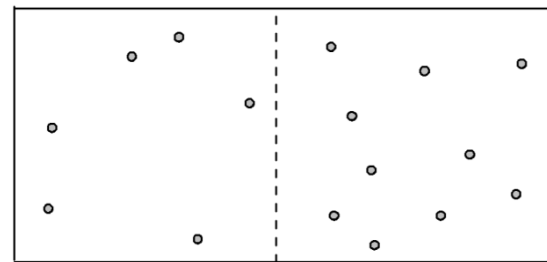
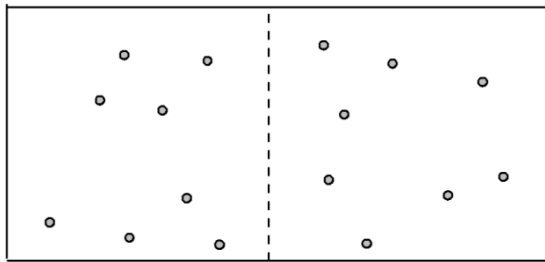
Парадокс исчезает, если знаем, что непрерывно перейти от разных молекул к одинаковым перейти нельзя – только скачком.

Также все молекулы одного сорта **тождественны**, принципиально **неразличимы**. Поэтому по отдельности рассматривать их неправильно.

Статистический смысл энтропии

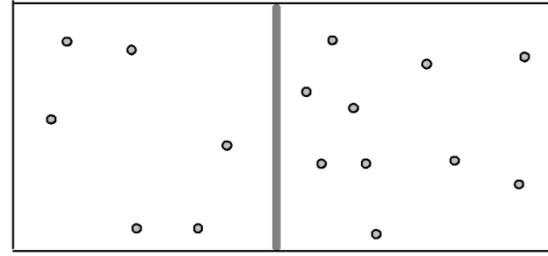
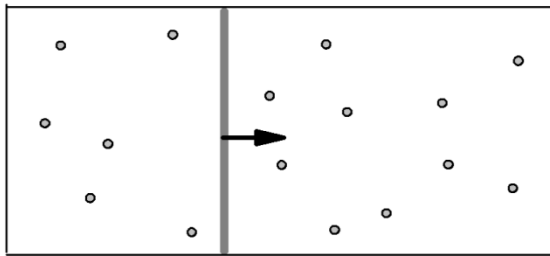
Изменение энтропии при отклонении от равновесия

Перегородка посередине. Как отличаются энтропии в сосуде слева и справа?



$$N_1 = N_2 = N/2$$

$$N_1 \text{ и } N_2 = N - N_1$$



$$V_1 = VN_1/N, \quad V_2 = VN_2/N, \quad (V_1 + V_2 = V).$$

$$N_1/V_1 = N_2/V_2 = V/N$$

Заменяем
равновесным
изотермическим
перемещением
перегородки

$$\begin{aligned}\Delta S &= N_1 k \ln\left(\frac{V/2}{V_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{V/2}{V_2}\right) = N_1 k \ln\left(\frac{N}{2N_1}\right) + N_2 k \ln\left(\frac{N}{2N_2}\right) = \\ &= Nk \ln N - N_1 k \ln N_1 - (N - N_1)k \ln(N - N_1) - Nk \ln 2\end{aligned}$$

Ищем экстремум

$$\frac{d\Delta S}{dN_1} = -k \ln N_1 + k \ln(N - N_1) = 0$$

$$\ln \frac{(N - N_1)}{N_1} = 0 \quad \frac{(N - N_1)}{N_1} = 1 \quad \longrightarrow \quad N_1 = N/2 = N_2.$$

Этот экстремум является максимумом

$$\frac{d^2\Delta S}{dN_1^2} = -\frac{k}{N_1} - \frac{k}{N - N_1} < 0$$

Итак, в равновесии концентрации в обеих половинах сосуда выравниваются, а энтропия становится максимальной

Принцип Больцмана

$$S = k \ln \Omega$$

Этот принцип связывает понятие энтропии данного состояния идеального газа с вероятностью его реализации.

Ω - термодинамическая вероятность состояния. Увеличение энтропии есть результат перехода в процессе установления равновесия системы от менее вероятного состояния системы к более вероятному

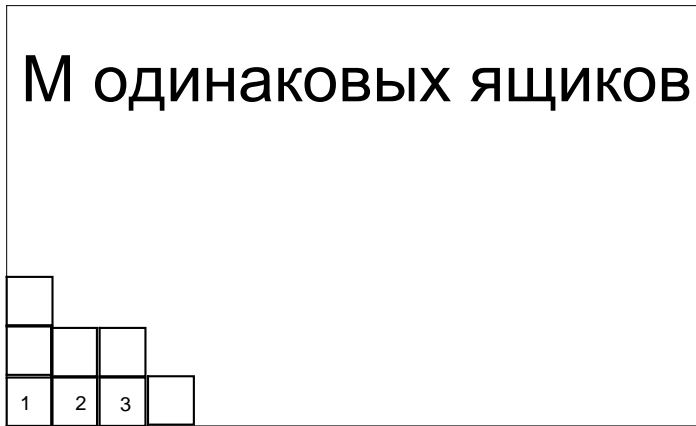
Математическая вероятность:

$$p = \frac{1}{2^N} \Omega$$



Л. Больцман
1844 - 1906

Теперь пусть M отсеков



$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!}$$

$$\sum_{i=1}^M N_i - N = 0$$

Условный экстремум (неопределенный множитель Лагранжа)

$$\Phi(N_1, N_2, \dots, N_M) = (\sum N_i) \ln(\sum N_i) - \sum N_i \ln N_i + \alpha(\sum N_i - N)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln N + 1 - \ln N_i - 1 + \alpha = 0, \quad (1 \leq i \leq M) \quad \longrightarrow \quad \frac{N_i}{N} = e^\alpha$$

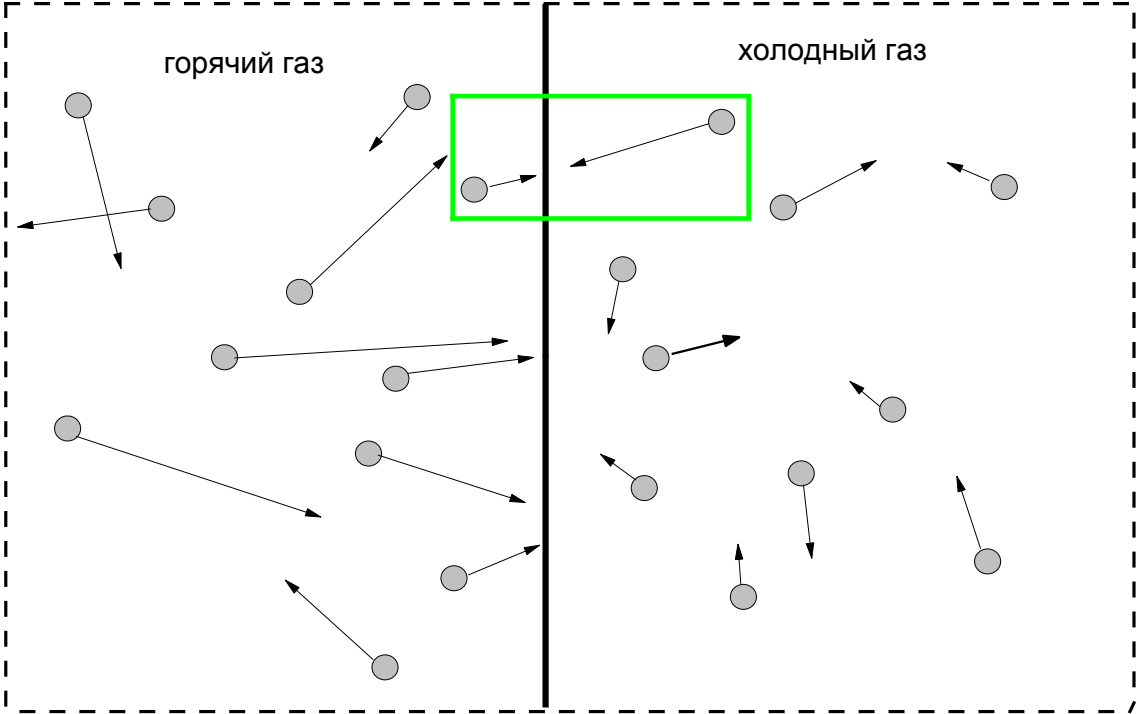
$$e^\alpha = \frac{1}{M} \quad \longrightarrow \quad N_i = \frac{N}{M}$$

Энтропия максимальна для равновесного состояния. С другой стороны, равновесное состояние является также и наиболее вероятным.

Рост энтропии в системе, предоставленной сама себе, происходит из-за стремления к наиболее вероятному состоянию. В этом статистический смысл энтропии.

Таким образом, второе начало термодинамики имеет чисто вероятностный характер.

Тепловой
контакт двух тел



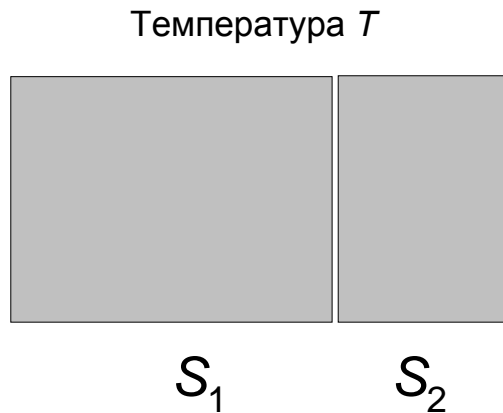
Таким образом, есть два определения энтропии, термодинамическое и статистическое:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} + S_0$$

Общее свойство - аддитивность

$$S_1 = \int \frac{\delta Q_1}{T} + S'_0$$

$$S_2 = \int \frac{\delta Q_2}{T} + S''_0$$



$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = \delta Q$$



$$S_1 + S_2 = S$$

$$S = k \ln \Omega$$

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$




$$\begin{aligned} S &= k \ln(\Omega_1 \Omega_2) = \\ &k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = \\ &S_1 + S_2 \end{aligned}$$

Entropy and the Second Law

Interpretation and Miss-Interpretationss

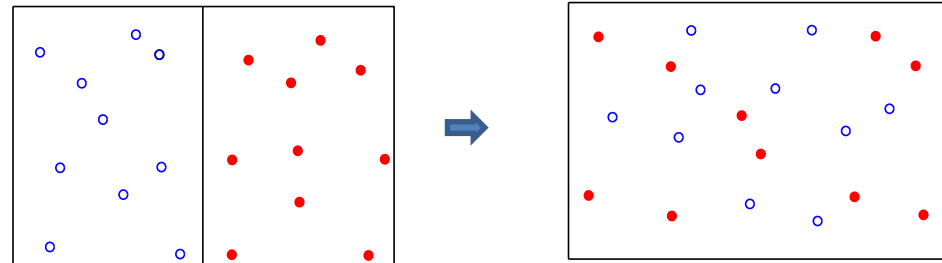
Arieh Ben-Naim



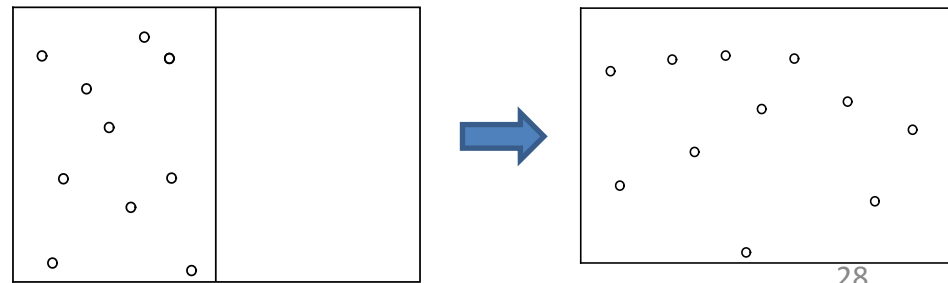
 World Scientific

Энтропию связывают с

- Беспорядком, хаосом



- Свободой
- Распространением

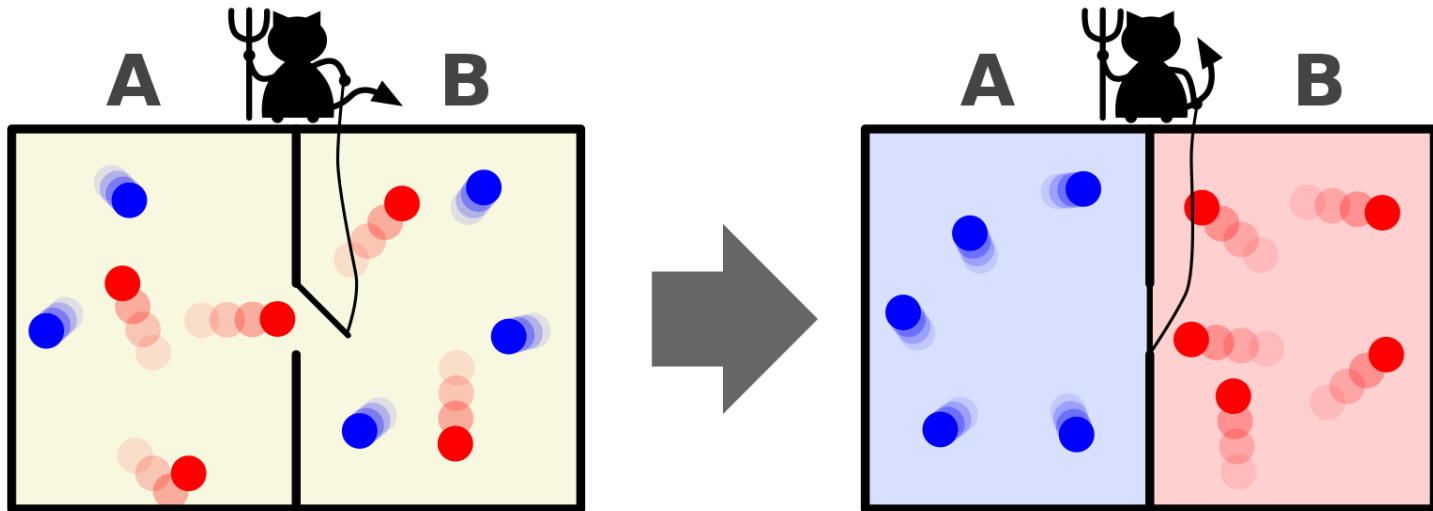


28

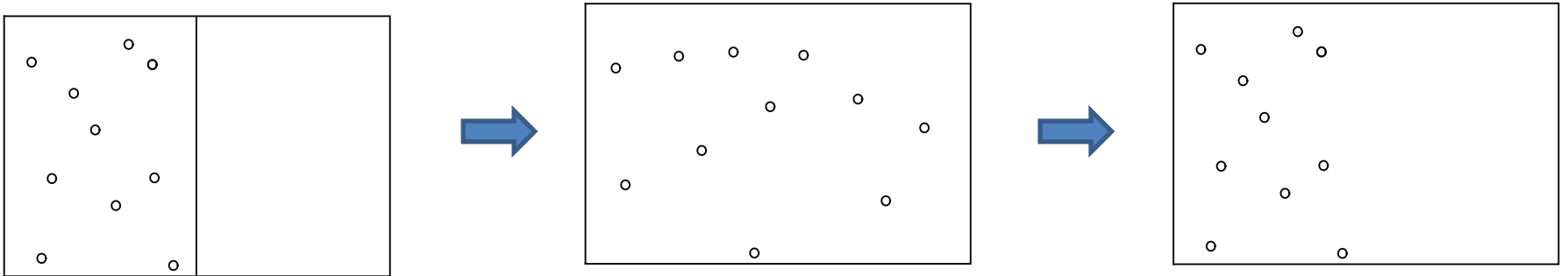
- Объемом информации о системе

Несколько связанных с энтропией парадоксов

- Парадокс Гиббса
- Тепловая смерть Вселенной
- Демон Максвелла



- Теорема Пуанкаре о возвращении: динамическая система через достаточно продолжительное, но конечное время вернется в состояние, сколь угодно близкое к ее начальному состоянию.



- Однонаправленность времени: энтропия с течением времени только может возрастать, уравнения же механики инвариантны относительно обращения времени

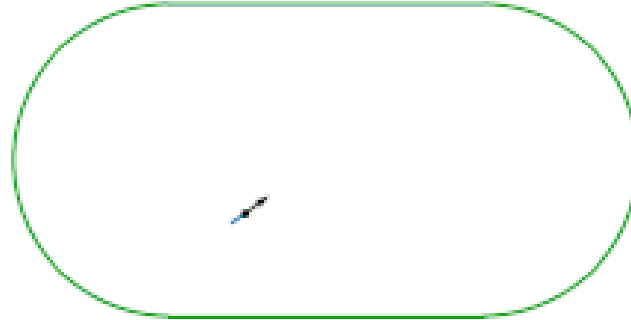
Динамический хаос

Двойной маятник

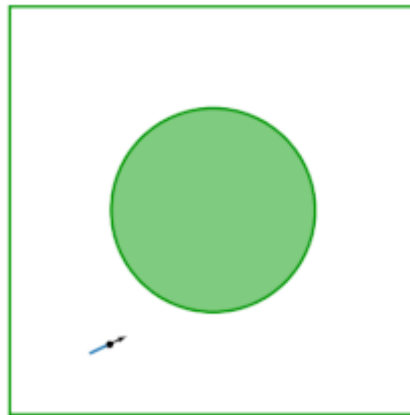


Малое изменение в начальных условиях приведет к значительному изменению траектории на больших временах

Динамический хаос



Бильярд с
закругленными
стенками



Бильярд Синая

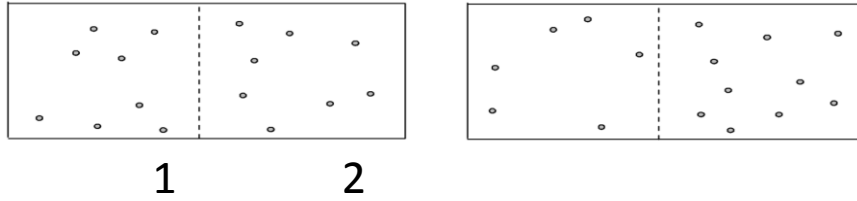
Здесь тоже малое изменение в начальных условиях приводит к
значительному изменению траектории на больших временах

Эффект бабочки

Эффект бабочки (бабочка Лоренца) – на появление торнадо влияют незначительные возмущения, такие как бабочка где-то вдали от этого места, машущая крыльями несколькими неделями ранее.



Флуктуации



Два равных объема

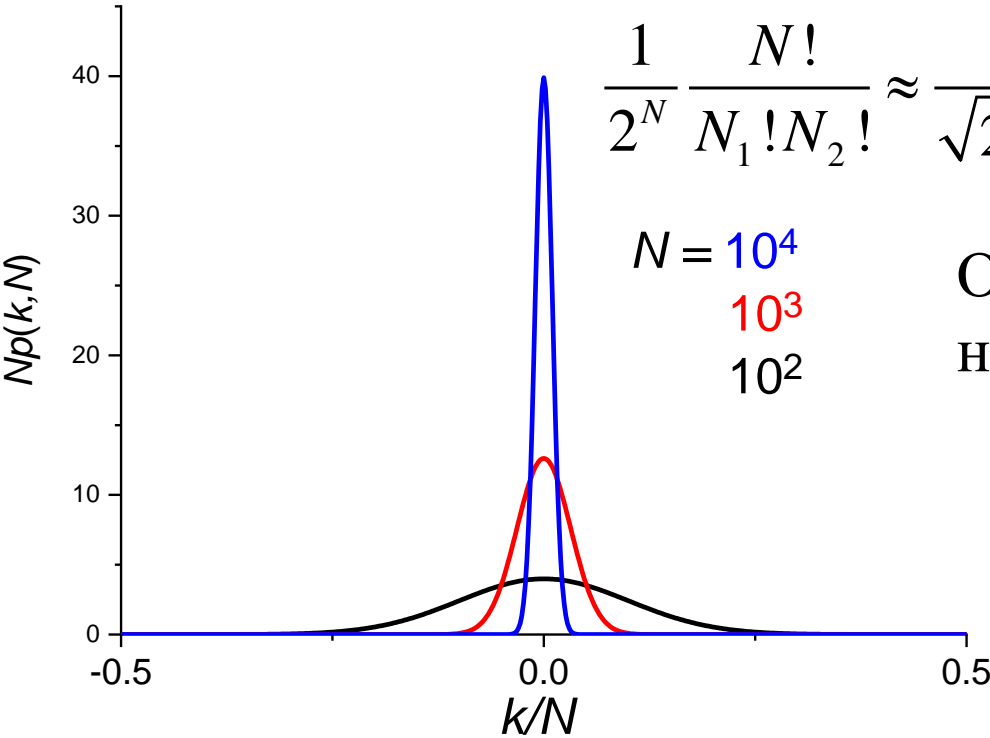
$$k = N_1 - N_2 \ll N$$

$$\frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1! N_2!} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{k^2}{2N}\right) = p_N(k) \quad \bar{k} = 0$$

$N = 10^4$
 10^3
 10^2

Отклонения от среднего называются флуктуациями.

$$\overline{k^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \int_{-\infty}^{\infty} k^2 \exp\left(-\frac{k^2}{2N}\right) dk = N$$



Плотность

$$n = N / V$$

$$\frac{\Delta n}{n} = k$$

$$\frac{\sqrt{\Delta n^2}}{n} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$