10. Неравенство Клаузиуса. Энтропия.

К.п.д. необратимой машины *(неидеальной из-за существования трения и конечной скорости процессов).* ***всегда меньше, чем к.п.д. обратимой (идеальной) машины****, работающей в тех же условиях.*

К.п.д. *любой* тепловой машины

$$\frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

К.п.д. *обратимой* тепловой машины

$<$ *для необратимого…* $=$ *для обратимого…*

$$\frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} \le \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Преобразуем:

$$1 - \frac{Q_2'}{Q_1} \le 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2'}{Q_1} \ge \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \left| \times \left(\frac{Q_1}{T_2} > 0\right) \Rightarrow \frac{Q_2'}{T_2} \ge \frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2'}{T_2} \le 0\right.$$

Обозначим: $-Q_2{}' = Q_2$

Неравенство Клаузиуса

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0}$$

$Q > 0$ *тепло получается* ...

$Q < 0$ *тепло отдается* ...

Отношение количества тепла, полученного системой от какого-либо тела, к температуре этого тела называется ***приведенное количество тепла.***

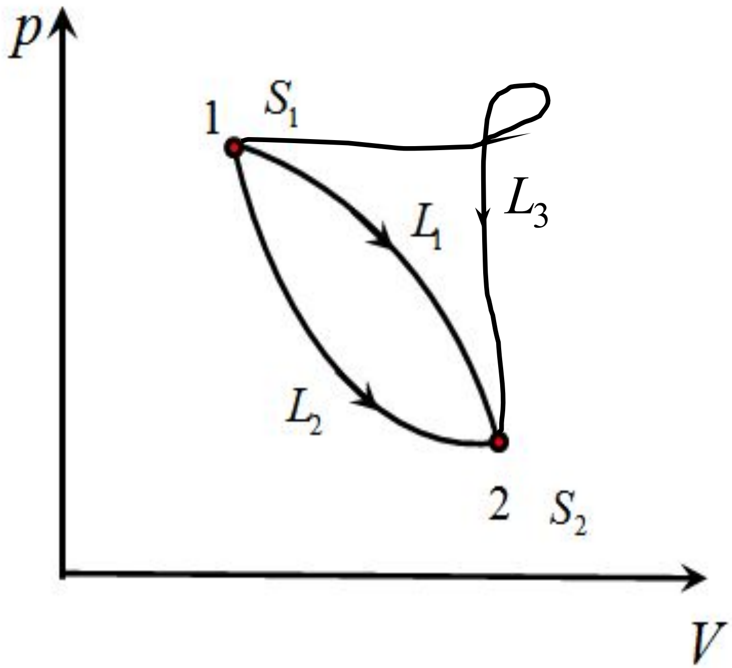
ОБОБЩЕНИЕ: ***1)Сумма элементарных приведенных количеств тепла, получаемых системой извне в ходе замкнутого цикла, равна нулю, если цикл обратим (цикл Карно), и меньше нуля, если цикл необратим (неравенство Клаузиуса).***

$$\oint \frac{dQ}{T} \le 0$$

$\Delta Q > 0$ ... *тепло получается* ...

$\Delta Q < 0$ ... *тепло отдается* ...

Рассмотрим обратимый переход системы из состояния (1) в состояние (2):



2) *Сумма приведенных количеств тепла, полученных системой* ***при обратимом переходе*** *из одного состояния в другое,* ***не зависит от пути****, по которому совершается переход, и, следовательно, зависит только от начального и конечного состояний. Т.е. представляет собой приращение некоторой функции состояния.*

$$\int\limits_{\substack{1\\(обр)}}^{2} \frac{dQ}{T} = \int\limits_{1}^{2} dS = S_2 - S_1$$

S- *функция состояния* системы -**ЭНТРОПИЯ**

При обратимом процессе сумма приведенных количеств тепла равна приращению энтропии.

Изотермический процесс расширения газа в цикле Карно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T_1} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dA}{T_1} = \frac{A_{12}}{T_1} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_2 > V_1 \Rightarrow S_2 > S_1 \Rightarrow S \uparrow$$

Адиабатический процесс расширения газа в цикле Карно:

$$\Delta S = S_3 - S_2 = \int_{(2)}^{(3)} \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Delta S = 0 \qquad S_3 = S_2$$

Изотермический процесс сжатия газа в цикле Карно:

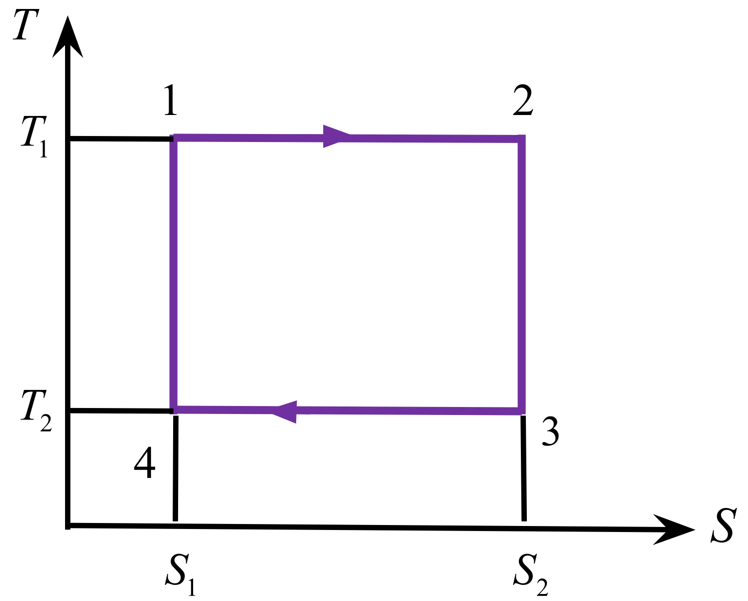
$$\Delta S = S_4 - S_3 = \int_{(3)}^{(4)} \frac{dQ}{T_2} = \int_{(3)}^{(4)} \frac{dA}{T_2} = \frac{A_{34}}{T_2} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$V_4 < V_3 \Rightarrow S_4 < S_3 \Rightarrow S \downarrow$$

Адиабатический процесс сжатия газа в цикле Карно:

$$\Delta S = S_1 - S_4 = \int_{(4)}^{(1)} \frac{dQ}{T} = 0$$

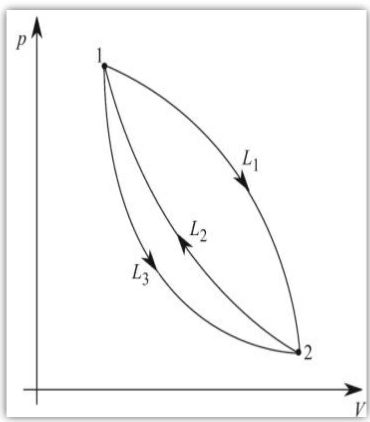
$$\Delta S = 0 \quad S_4 = S_1$$



Свойства энтропии

При обратимом процессе сумма приведенных количеств тепла равна приращению энтропии (см.выше).

Рассмотрим *замкнутый обратимый* цикл:



$$1 \to 2 \to 1$$

$$S_1 \to S_2 \to S_1$$

$$\Delta S = 0$$

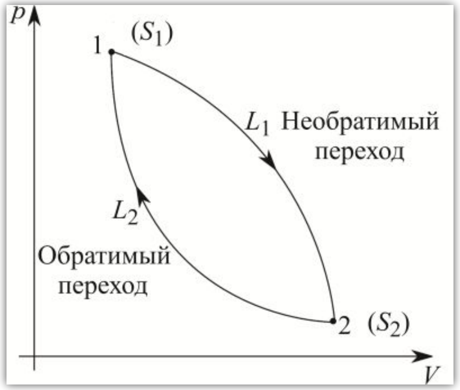
$$\underset{(обр)}{\int_1^2} \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

$$\underset{(обр)}{\int_2^1} \frac{d'Q}{T} = \int_2^1 dS = S_1 - S_2$$

$$\underset{(обр)}{\oint} \frac{d'Q}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

При обратимом замкнутом процессе энтропия системы остается постоянной

Рассмотрим замкнутый необратимый цикл, состоящий из 2-х ветвей:



$$\Big(\int\limits_{\substack{1 \\ (необр)}}^{2} \frac{dQ}{T} + \int\limits_{\substack{2 \\ (обр)}}^{1} \frac{dQ}{T} \Big) < 0$$

$$\left[\int\limits_{\substack{1 \\ (необр)}}^{2} \frac{dQ}{T} + (S_1 - S_2) \right] < 0$$

$$\int\limits_{\substack{1 \\ (необр)}}^{2} \frac{dQ}{T} < (S_2 - S_1)$$

Необратимый переход $1 \to 2$ ⟹ $\int\limits_{\substack{1\\(необр)}}^{2} \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1$

Обратимый переход $1 \to 2$ ⟹ $\int\limits_{\substack{1\\(обр)}}^{2} \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1$

Обобщение для перехода $1 \to 2$ ⟹ $\int\limits_{1}^{2} \frac{dQ}{T} \leq S_2 - S_1$

$<$ *для необратимого...*

$=$ *для обратимого...*

Для изолированной системы (без обмена теплом с внешней средой) ⟹ $dQ = 0$ ⟹ $0 \leq S_2 - S_1 = \Delta S$

Т.о. энтропия изолированной системы может только возрастать (необр.пр.) либо оставаться постоянной (обр.пр.) ⟹ $\boxed{\Delta S \geq 0}$

Это закон возрастания энтропии.

11. Теорема Нернста. Статистическое толкование энтропии.

Теорема Нернста.

(Третье начало термодинамики)

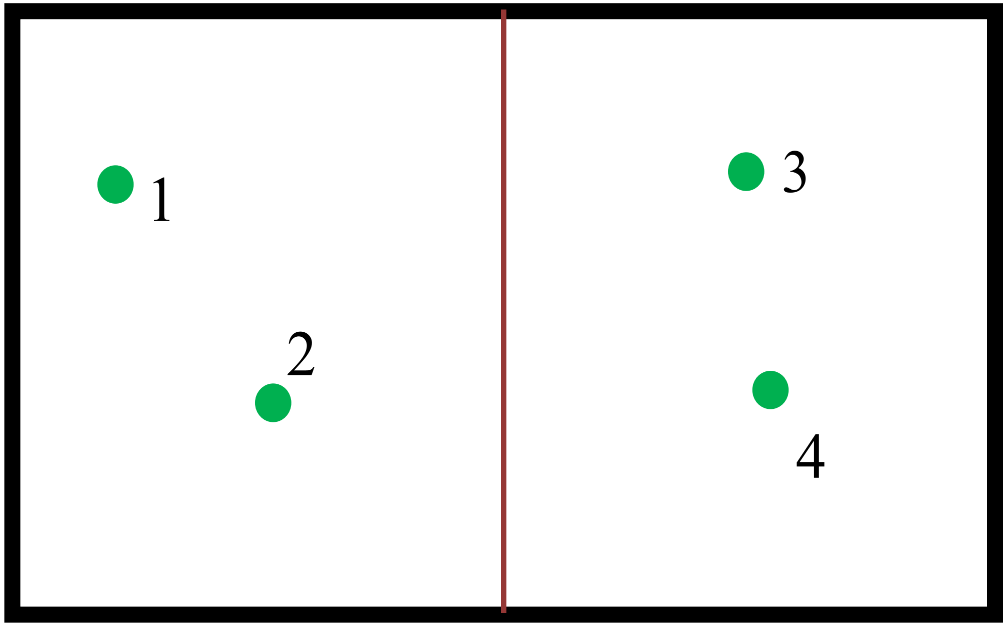
При стремлении абсолютной температуры к нулю энтропия любого тела также стремится к нулю.

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

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

Статистическое толкование энтропии.

Рассмотрим сосуд, содержащий только 4 молекулы. Мысленно разобьём его на две равные части…



W- число различных способов, которыми может быть осуществлено какое-либо состояние системы (термодинамическая вероятность состояния)

$N = 4$

Ч. мол-л слева	Ч. мол-л справа	слева	справа	W
0	4	–	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4	0	1, 2, 3, 4	–	1
		Всего способов		$2^4 = 16$

$$P = \frac{1+1}{16} = \frac{1}{8} = 0{,}125$$

W – термодинамическая вероятность состояния системы

P – вероятность состояния системы

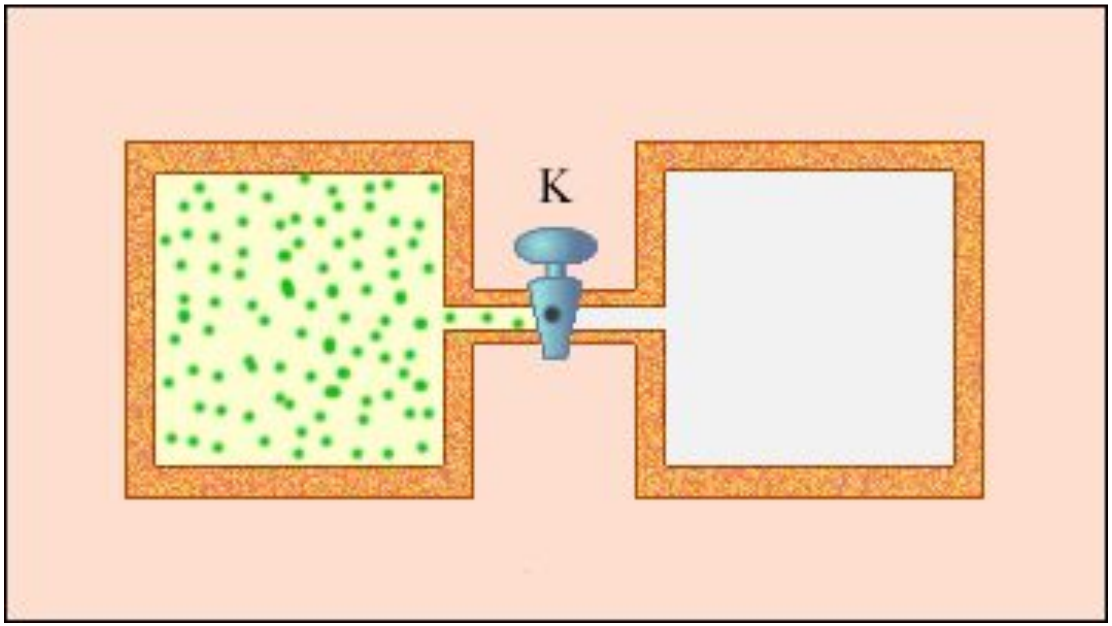
$N = 10$

Число молекул		W
слева	справа	
0	10	1
1	9	10
2	8	45
3	7	120
4	6	210
5	5	252
6	4	210
7	3	120
8	2	45
9	1	10
10	0	1
Всего		$2^{10} = 1024$

$$P = \frac{1+1}{1024} = \frac{1}{512} = 0,002$$

При изотермическом расширении газа энтропия системы увеличивается.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T_1} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dA}{T_1} = \frac{A_{12}}{T_1} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



Открытие крана приведет к <u>более вероятному</u> состоянию газа…
При этом <u>энтропия системы возрастет</u>…

Больцман:

Энтропия и вероятность состояний изолированной системы ведут себя одинаково: они либо <u>возрастают</u>, либо остаются неизменными.

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