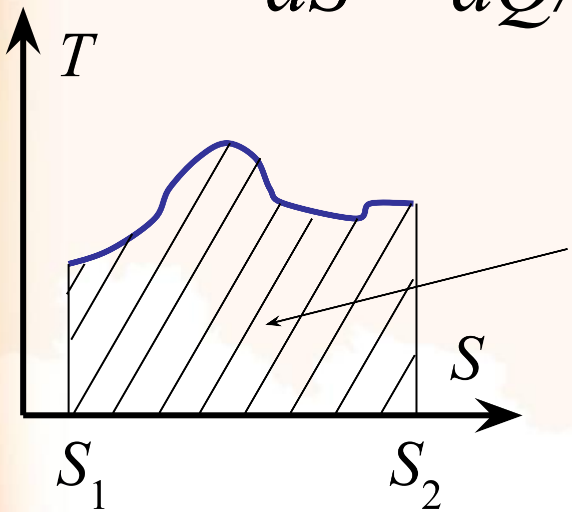
# Основы молекулярной и статистической физики

## Лекция 06(09)
## Энтропия и тепловые машины. Вероятность

Лектор: Доцент НИЯУ МИФИ, к.ф.-м.н.,
Ольчак Андрей Станиславович

Энтропия появилась в термодинамике для характеристики не состояний, а процессов: если в процессе система получает теплоту $dQ$ при температуре $T$, то приращением энтропии системы называют отношение

$$dS = dQ/T\ [Дж/К]:$$




$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T(S)\,dS$$

$$TdS = dQ = dU + dA = (i\nu R/2)dT + PdV$$

# Энтропия в термоднамике

$$dS = dQ/T = dU/T + dA/T = (i\nu R/2)dT/T + PdV/T$$

В расчете на ***один моль*** вещества приращение энтропии составляет:

$$dS = (iR/2)(dT/T) + (P/T)dV = (iR/2)(dT/T) + (R/V)dV =$$
$$= (iR/2)(dT/T) + R(dV/V) = Rd(\ln T^{i/2}V) =>$$
$$S = R\ln(T^{i/2}V) + Const = C_V\ln T + R\ln V + Const$$

Энтропия как параметр состояния определяется в термодинамике с точностью до постоянной (подобно потенциальной энергии в механике).

Для произвольного количества вещества

$$S = \nu R\ln(T^{i/2}V) + Const = \nu(C_V\ln T + R\ln V) + Const$$

“Энтропия аддитивна, подобно внутренней энергии системы.

## Энтропия в термоднамике

Уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$ позволяет переписать выражение для энтропии через разные параметры

$$S = \nu R \ln(T^{i/2} V) + Const = \nu(C_V \ln T + R \ln V) + Const$$

$$S = \nu R \ln(T^{(i+2)/2}/P) + Const = \nu(C_P \ln T - R \ln P) + Const$$

$$S = \nu R \ln(P^{i/2} V^{(i+2)/2}) + Const = \nu(C_P \ln V + C_V \ln P) + Const$$

$U = i\nu RT/2$ => $S(V, U) = \nu R \ln V + \nu C_V \ln U + Const'$

$$S = S(U, V) \quad \Rightarrow$$

$$dS = dQ/T = dU/T + PdV/T$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \qquad p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

# Энтропия в термоднамике

Чем полезна энтропия в термодинамике?

- **Энтропия характеризует степень беспорядка в термодинамической системе**
- ***Энтропия помогла красиво построить теорию тепловых машин***
- **Энтропия служит критерием отличия обратимых и необратимых процессов в термодинамике**
- **В статистической физике выявляется глубокий физический смысл понятия энтропии, по сей день обсуждаемый**

“.

# Тепловые машины

Тепловая машина (двигатель) = устройство, совершающее механическую работу за счёт теплоты, получаемой от внешних источников.

Тепловой машине нужно рабочее вещество (газ или жидкость), которое совершает термодинамический цикл:
*….>нагревание>расширение>охлаждение>сжатие>…..*

При нагревании рабочему веществу сообщается теплота $Q_1$.

При охлаждении часть теплоты $Q_2 < Q_1$. отбирается . .

По закону сохранения энергии, рабочее вещество способно совершить работу $A = Q_1 - Q_2$.

Коэффициентом полезного действия (К.П.Д. = η) тепловой машины называется отношение полезной работы $A$ к затраченной энергии $Q_1$:

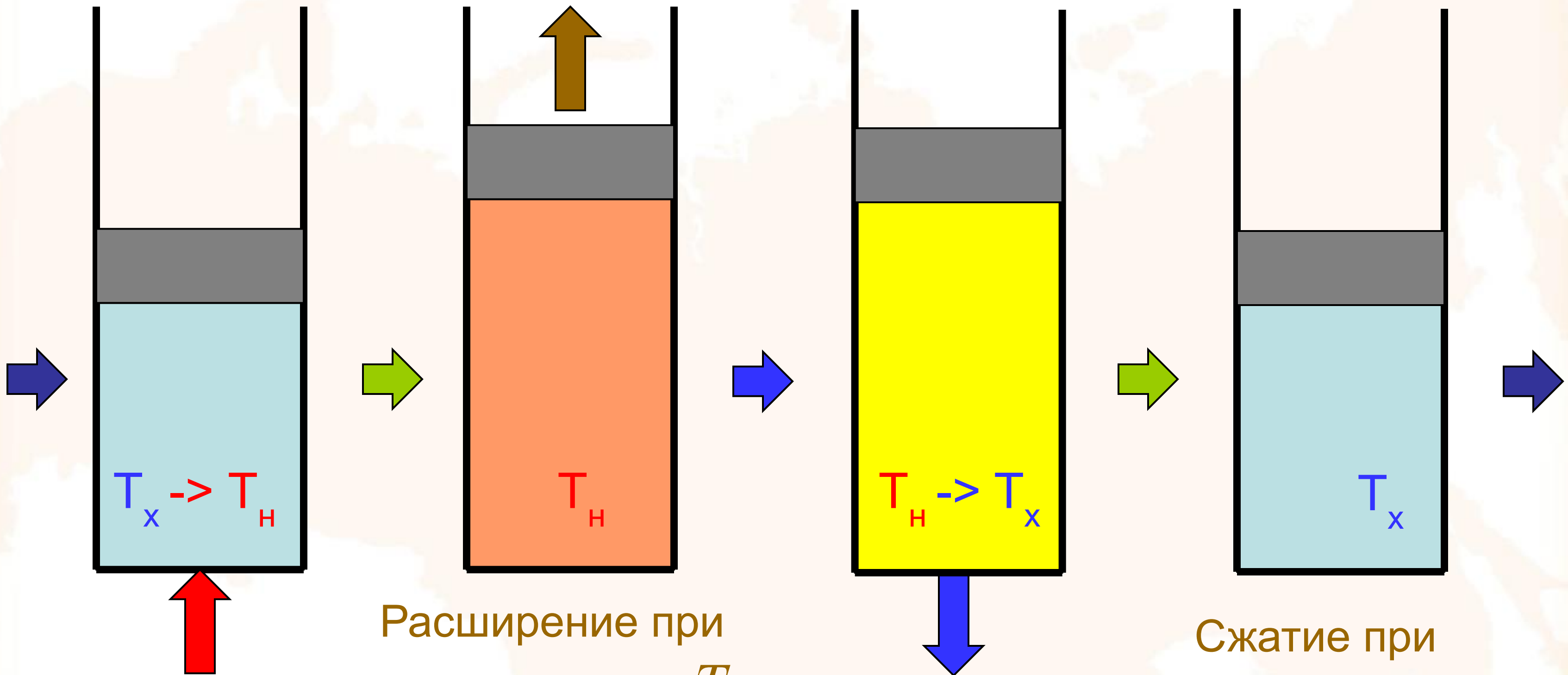
$$\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1$$

# Тепловые машины

Цикл работы теплового двигателя.

**КПД:** $\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 < 1$

**Работа** $A = Q_1 - Q_2$




Расширение при нагревании до $T_н$

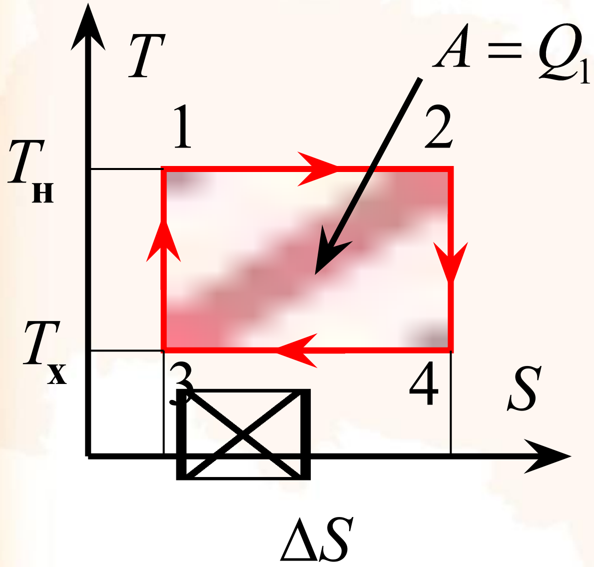
Сжатие при охлаждении до $T_х$

Теплота $Q_1$ от нагревателя с температурой $T_н$

Теплота $Q_2$ отдается “холодильнику” с температурой $T_х$

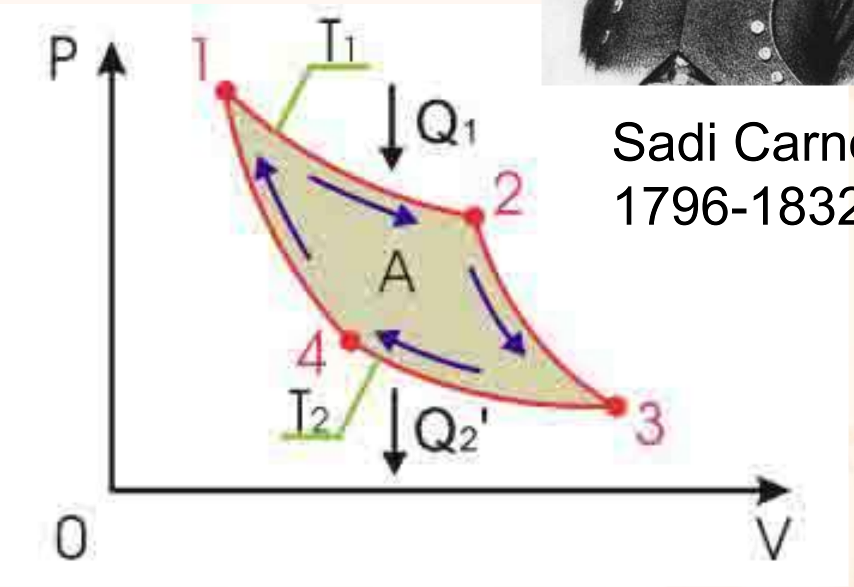
**Цикл Карно** − это обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух изоэнтроп (адиабат).

$$dS = dQ/T = 0$$



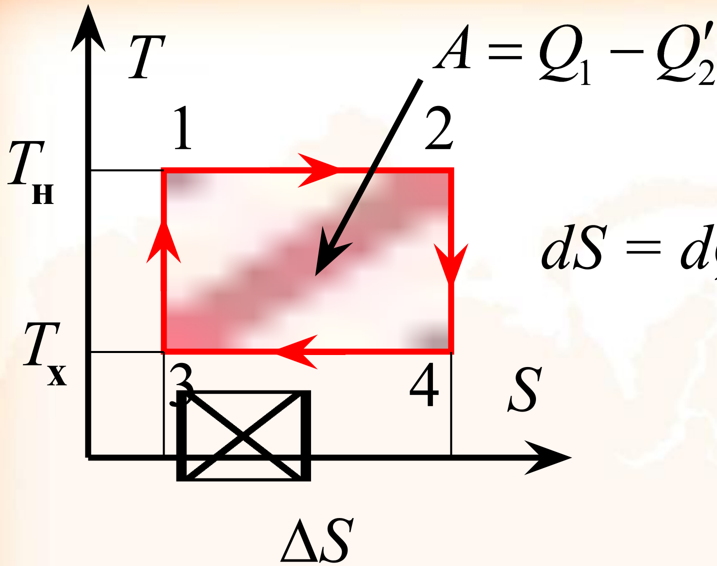

Цикл Карно в переменных $T, S$
1−2 и 3−4 −изотермы, 2−3
и 3−4 − адиабаты

Sadi Carnot
1796-1832

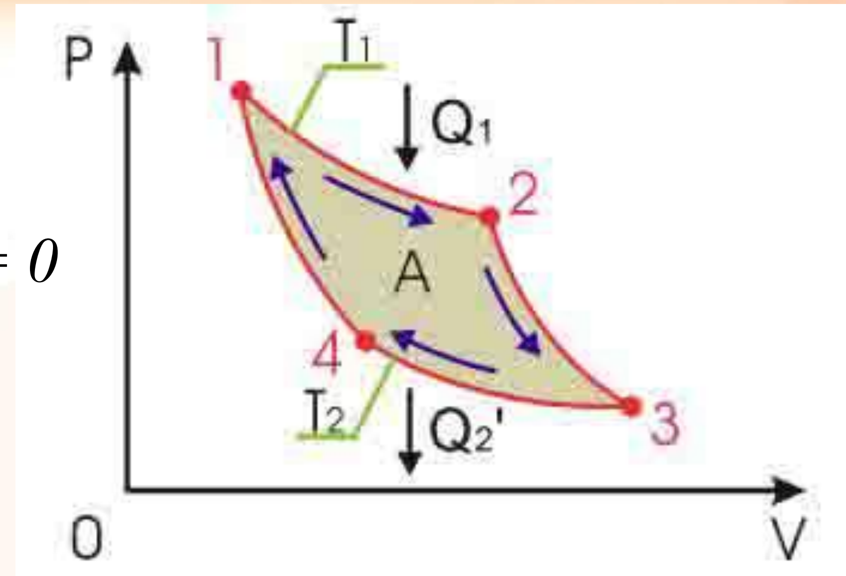



Цикл Карно идеального газа

# Тепловые машины. Цикл Карно




$dS = dQ/T = 0$

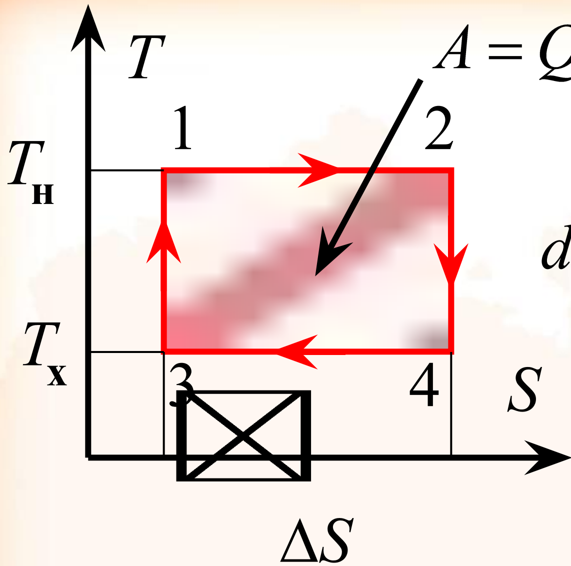



**Теорема Карно** (≈1824). К.П.Д. тепловых машин, использующих цикл Карно рабочего вещества, максимален и не зависит от природы рабочего вещества и конструкции машины. Его величина равна

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_х}{T_н}}$$

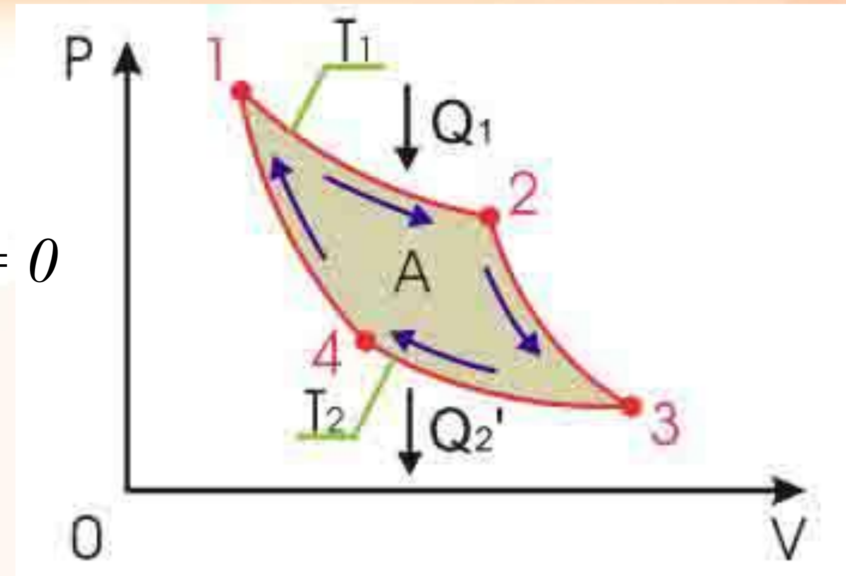
Найдем КПД:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1} = 1 - \frac{T_х \Delta S}{T_н \Delta S} = 1 - \frac{T_х}{T_н}$$




$$A = Q_1 - Q_2'$$

$$dS = dQ/T = 0$$




**Теорема Карно** (≈1824). К.П.Д. тепловых машин, использующих цикл Карно рабочего вещества, максимален. **Как доказать это?**

***Простейший способ***: при фиксированной температуре нагревателя и холодильника, при заданных значениях начального и конечного состояний – максимально возможная работа (площадь внутри графика процесса) – если процесс занимает все пространство между указанными пределами. – (прямоугольник на диаграмме ST)

ПРИМЕР 1. Рассчитать КПД цикла из двух изотерм ($T_H$ – нагревание, $T_X$ – охлаждение) и двух изохор ($V_1$ и $V_2$).

РЕШЕНИЕ: Работа производится только на двух изотермических участках и равна $A = \nu RT_H ln(V_2/V_1) - \nu RT_X ln(V_2/V_1) = \nu R(T_H - T_X) ln(V_2/V_1)$

Теплота $Q_1$ подводится тоже на двух участках: изотерма $T_H$ (причем вся теплота идет на совершение работы) и изохора $V_1$ с нагреванием от $T_X$ *до* $T_H$ при молярной теплоёмкости $C_V = iR/2$

$$Q_1 = \nu RT_H ln(V_2/V_1) + (i\nu R/2)(T_H - T_X).$$

РЕЗУЛЬТАТ:,

$$К.П.Д = A/Q_1 = (T_H - T_X) ln(V_2/V_1)/(T_H ln(V_2/V_1) + (i/2)(T_H - T_X))$$

$$= (1 - T_X/T_H)/ (1 + (i/2)(1 - T_X/T_H)/ln(V_2/V_1)) < 1 - T_x/T_H$$

*Больше, чем у цикла Карно, К.П.Д. быть в принципе НЕ может!*

# Тепловые машины. Другие циклы (Примеры)

ПРИМЕР 2. Рассчитать КПД цикла из двух изобар $P_1$ *и* и двух изохор $(V_1$ *и* $V_2 > V_1)$. ($T_Н$ – нагревание, $T_Х$ – охлаждение)

РЕШЕНИЕ: УМК позволяет найти температуры всех точек:

$$\nu RT_1 = P_1V_1;\ \nu RT_2 = P_2V_1;\ \ \nu RT_3 = P_2V_2;\ \ \nu RT_4 = P_1V_2;$$

$$T_1\ (= T_X) < T_2\,,\ T_4 < T_3\ (= T_H)$$

Работа за цикл равна: $A = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1) = \nu R(T_H + T_X - T_2 - T_4)$

Теплота $Q_1$ подводится на изохоре с нагреванием 12, и на изобаре с расширением 23: $Q_1 = \nu C_V(T_2 - T_X) + \nu C_P(T_H - T_2)$.

$$К.П.Д = A/Q_1 = (T_H + T_X - T_2 - T_4)/((i/2)(T_2 - T_X) + (1+i/2)(T_H - T_2))$$

$$= ((T_H - T_2) - (T_4 - T_X))/((T_H - T_2) + (i/2)(T_H - T_X)) < 1$$

***Задание на дом:*** Убедиться (доказать, показать), что эта величина всегда меньше КПД цикла Карно $1 - T_x/T_H$

# **КО: 2.5.** 1 – 12, 14, 18-21

***А ТАКЖЕ:*** Убедиться (доказать, показать), что КПД цикла из двух изохор и двух изобар всегда меньше КПД цикла Карно $1 - T_x / T_H$

***НАЧЕРТИТЬ:*** в осях $PV$. $TV$, $TS$ диаграммы циклов

- Карно,
- две изохоры -две изотермы,
- две изохоры-две изобары

# Энтропия в термоднамике

Чем полезна энтропия в термодинамике?

- **Энтропия характеризует степень беспорядка в термодинамической системе**

- ***Энтропия помогла красиво построить теорию тепловых машин***

- **Энтропия служит критерием отличия обратимых и необратимых процессов в термодинамике**

- **В статистической физике выявляется глубокий физический смысл понятия энтропии, по сей день обсуждаемый**

“.

# Второй закон термодинамики

Предоставленная сама себе, система ВСЕГДА переходит из более упорядоченного в менее упорядоченное (и оттого более вероятное) состояние. При этом энтропия системы возрастает. ***Самое вероятное состояние – равновесное, с максимальной энтропией***
В ЧАСТНОСТИ: При контакте двух тел, теплота ВСЕГДА переходит от более нагретого тела к менее нагретому, приводя тела в тепловое равновесие.

Первый закон термодинамики (***закон сохранения энергии***) отражает общность механики и термодинамики.

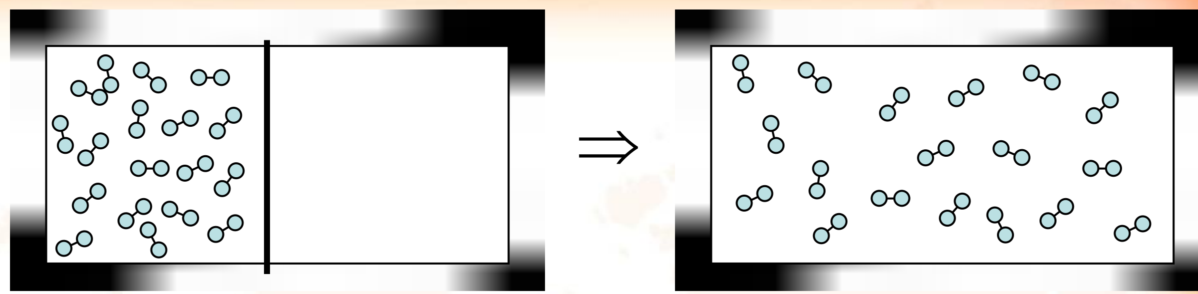
Второй закон термодинамики отражает РАЗНИЦУ механики и термодинамики.

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) – запрещает возможность извлечения энергии из ничего. Вечный двигатель первого рода (работающий без источников энергии) НЕ ВОЗМОЖЕН

Второй закон термодинамики запрещает возможность существования и вечного двигателя второго рода, который превращал бы в работу ВСЁ тепло, извлекаемое из окружающих тел (КПД=100%).

# Энтропия в неравновесном процессе

ПРИМЕР: Расширение идеального газа в пустоту в теплоизолированном сосуде.



$d'Q = 0$, V растёт $\Rightarrow$ $S$ растёт $\Rightarrow$ $dS > 0$ $\Rightarrow$ $\boxed{dS > \frac{d'Q}{T}}$

Для неравновесных ***необратимы***х процессов

$$\boxed{dS \geq \frac{d'Q}{T}} \qquad \boxed{TdS \geq pdV + dU}$$

<u>Неравенство Клаузиуса – для циклических процессов</u>

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq \oint dS = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0}$$

**Более формальный способ доказательства теоремы Карно**: применим неравенство Клаузиуса)

$$0 > \oint \frac{d'Q}{T} = \int_1 \frac{d'Q_1}{T} - \int_2 \frac{d'Q_2}{T} \geq \int_1 \frac{d'Q_1}{T_\text{н}} - \int_1 \frac{d'Q_2}{T_\text{х}} = \frac{Q_1}{T_\text{н}} - \frac{Q_2}{T_\text{х}}$$

Здесь $Q_1$ − теплота, за цикл полученная, а $Q_2$ − отданная.

В соответствии с неравенством Клаузиуса,

$$Q_1/T_H < Q_2/T_x \Rightarrow T_x/T_H < Q_2/Q_1 \Rightarrow 1 - T_x/T_H > 1 - Q_2/Q_1$$

$$\Rightarrow 1 - T_x/T_H > A/Q_1 = \text{К.П.Д}$$

*Больше, чем у цикла Карно, К.П.Д. быть в принципе НЕ может!*

# Результаты, основанные на статистике

Основное уравнение состояния идеального газа :

$$P = nkT$$

Основное уравнение в форме Менделеева-Клапейрона:

$$PV = nkTV = \nu RT = (M/\mu)RT$$

Главное допущение статистической термодинамики и внутренняя энергия идеального газа: $U = (i/2)\nu RT$, а также все следующие результаты…

НО! Чтобы полностью использовать все возможности статистического анализа нужна соответствующая математика: в первую очередь – *теория вероятностей (probability theory).*

***Этим и займемся, а потом продолжим – в следующей лекции…***

# Основы молекулярной и статистической физики

## Лекция 07(10)
## Теория вероятностей и энтропия

Лектор: Доцент НИЯУ МИФИ, к.ф.-м.н.,
Ольчак Андрей Станиславович

# Теория игр
# «Орлянка» - Eagle and Tails game


# Игры в «орлянку» и в «кости»

ПРИМЕР 1:
Бросаем монетку.

Результат испытаний: тип 1 – если выпала решка; тип 0 – если орел
Если бросать очень много раз, то

Вероятность выпадения результата $P_{0,1}=½$ как для результата типа 1, так и для результата типа 0.

ПРИМЕР 2:
Бросаем кости.

Типы результатов испытаний (сумма 2-х костей) и способы их получения:

2: 1+1 (1)
3: 1+2, 2+1 (2)
4: 1+3, 2+2, 3+1 (3)
5: 1+4, 2+3, 3+2, 4+1 (4)
6: 1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1 (5)
7: 1+6, 2+5, 3+4, 4+3, 5+2, 6+1 (6)

8: 6+2, 5+3, 4+4, 3+5, 2+6 (5)
9: 6+3, 5+4, 4+5, 3+5 (4)
10: 6+4, 5+5, 4+5 (3)
11: 6+5, 5+6 (2)
12: 6+6 (1)

Вероятности выпадения результата: $P_2=P_{12}=1/36;$ $P_3=P_{11}=2/36;$ $P_4=P_{10}=3/36;$ $P_5=P_9=4/36;$ $P_6=P_8=5/36;$ $P_7= 6/36;$

# Немного математики - вероятность

## Сложение и умножение вероятностей.

$P_{i\ или\ k}$ – вероятность выпадения ИЛИ результата типа *i*, ИЛИ результата типа *k* (*ПРИМЕР с костями: P(>5) =(5+6+5+4+3+2+1)/36=0,7* .

$$P_{i\ или\ k} = \frac{N_i + N_k}{N} = \frac{N_i}{N} + \frac{N_k}{N} = P_i + P_k$$

$P_{i\ и\ k}$ – вероятность выпадения в результате пары испытаний одного результата типа *i* и одного результата типа *k*.

*ПРИМЕР с костями:* $P_{4+1}$ *=1/6 x1/6 +1/6x1/6 = 1/18* .

$$P(x_i, y_k) = \frac{N(x_i, y_k)}{N} = P(x_i)P(y_k)$$

# Немного математики - вероятность

$N$ – число испытаний,

$N_i$ – число испытаний с результатом типа $i$

$P_i$ – вероятность выпадения результата типа $i$

$$P_i = \lim_{N\to\infty} \frac{N_i}{N}$$

Для непрерывно распределенных величин X: вероятность при испытании найти ее в интервале от X до X + dX $\quad dP(x) = f(x)dx$

$f(x)$ - функция распределения

А вероятность того, что величина $x$ принадлежит интервалу от $x_1$ до $x_2$:

$$P(x_1 \le x \le x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$

Для непрерывно распределенной величины вероятность того, что величина $x$ точно равна $x_0$, нулевая $P(x = x_0)=0$.

Продолжим в следующей лекции…

# СПАСИБО за ВНИМАНИЕ!