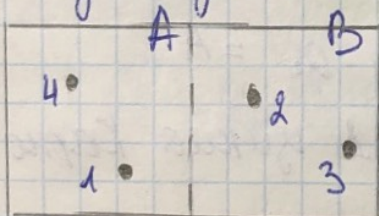# СТАТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

- <u>Макросостояние</u> — объём, давление, температура чд.
- <u>Микросостояние</u> — состояние всех молекул (детальная хар-ка)

<u>Статический вес</u> — число различных микросостояний, соответс. данному макросостоянию

Рассмотрим случай, когда в сосуде, мысленно разделённом на две одинаковые половины A и B находятся $N=4$ молекул

А | В

4°   °2

1°   3°

Вероятность того, что любая молекула окажется в половине А равна 1/2.

Вероятность одновременного пребывания в половине А двух молекул равна $(1/2)^2$, трёх — $(1/2)^3$, четырёх — $(1/2)^4$

Вероятность любого размещения четырёх молекул равна $(1/2)^4$

Каждое размещение — это некоторое микросостояние системы, и вероятность P каждого из них равна $(1/2)^4$

| Способы реализации макросостояний		Число способов Ω	Общая вероятность P
A макро	B микро		
—	1, 2, 3, 4	1	1/16
1	2, 3, 4	4	4/16
2	1, 3, 4		
3	1, 2, 4		
4	1, 2, 3		
1, 2	3, 4	6	6/16
1, 3	2, 4		
1, 4	2, 3		
2, 3	1, 4		
2, 4	1, 3		
3, 4	1, 2		
1, 2, 3	4	4	4/16
1, 2, 4	3		
1, 3, 4	2		
2, 3, 4	1		
1, 2, 3, 4	—	1	1/16
Всего микросостояний		$2^4 = 16$	

Полное число возможных микросостояний системы:

$$2^N$$, где N — кол-во частиц

! Предоставленная самой себе макросистема стремится переходить от менее вероятных состояний к более вероятным

ЭНТРОПИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ
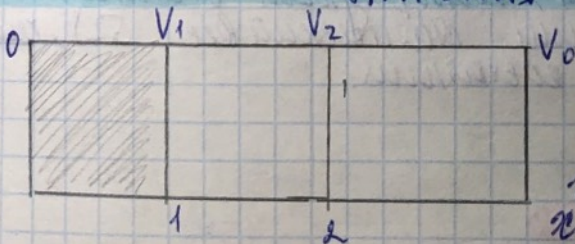
Рассмотрим необратимый процесс расширения идеального газа в пустоту.

Пусть данный газ первоначально находится в объёме V_1 теплоизолированного сосуда объёмом V_0. Перегородку переместили в состояние 2. Газ расширяется в пустоту до V_2 и приходит в равновесное состояние

$$A = 0 \qquad Q = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \Delta U = 0$$

Т.к. энтропия — ф-я состояния, то её приращение в процессе $V_1 \rightarrow V_2$ можно вычислить по обратимому процессу.

Например, изотермическому: $Q = A = \nu RT \ln \dfrac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \nu R \ln\left(\frac{V}{V_1}\right) = kN \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (3.14)$$

↑ число молекул в газе

Вероятность нахождения одной молекулы в объёме $V_1 - \dfrac{V_1}{V_0}$

N молекул $- \left(\dfrac{V_1}{V_0}\right)^N = P_1$ $\qquad \left(\dfrac{V_2}{V_0}\right)^N = P_2$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N \quad (3.15)$$

из (3.14) $\quad \Delta S = kN\ln\dfrac{V_2}{V_1} = k\ln\left(\dfrac{V_2}{V_1}\right)^N = k\ln\dfrac{P_2}{P_1} \quad (3.16)$

т.к. $P \sim \Omega$, то $\qquad \Delta S = k\ln\left(\dfrac{\Omega_2}{\Omega_1}\right) \quad (3.17)$

$$S = k\ln\Omega \qquad (3.18) - \text{Формула Больцмана}$$

Число способов (микросостояний), которыми может реализоваться рассматриваемое состояние системы:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (3.19)$$

Отсюда следует: $S = k\ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = k\ln\Omega_1 + k\ln\Omega_2 =$
$$= S_1 + S_2$$

! Все замкнутые макросистемы стремятся переходить от состояний менее вероятных к более вероятным

Энтропия S характеризует степень беспорядка в макросистеме: состоянием с большим беспорядком отвечает большая вероятность (или статистический вес Ω), чем у более упорядоченного состояния.

Энтропия и судьба вселенной

Флуктуационная гипотеза:

Вселенная извечно пребывает в равновесном изотермическом состоянии, но по чистому случаю то в одном, то в другой её месте иногда происходят отклонения от этого состояния - флуктуации

Нынешнее состояние Вселенной - это гигантская флуктуация

Большую часть времени Вселенная всё равно пребывает в состоянии термодинамического равновесия ("тепловой смерти")

Но выяснилось, что в выводе о "тепловой смерти" не учитывалось влияние тяготения. Вселенная нестационарна - она расширяется.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

из (3.2)
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \qquad (3.20)$$

Если $S(U,V)$
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \qquad (3.21)$$

(3.21), (3.20)
$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \qquad (3.22)$$

Если $S(T,V)$
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (3.23)$$

из (3.20)
$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]dV$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (3.24)$$

Продифференцируем:
$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \qquad \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]_V = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) + \frac{P}{T}\right]_V$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\cdot\frac{1}{T} - \frac{\partial U}{\partial V}\cdot\frac{1}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)$$

$$\frac{\partial U}{\partial V}\frac{1}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right) \qquad (3.25)$$

Термодинамические потенциалы - функции состояния, на использовании которых основаны все расчёты в термодинамике.

1) Внутренняя энергия U
$$d'Q = TdS$$

$$dU = TdS - pdV \qquad (3.26)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T} \qquad \boxed{\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -p} \qquad (3.27)$$

При отсутствии теплообмена с окружающей средой

$$A = -\Delta U \qquad (3.28)$$

2. Свободная энергия F

из (3.26) $\quad d'A = -dU + TdS \qquad (3.29)$

При $T = const$ $\qquad d'A = -d(U - TS) = -dF \qquad (3.30)$

$$\boxed{F = U - TS} \qquad (3.31)$$

$$A = -\Delta F \qquad (3.32)$$

(3.31), (3.26)

$$dF = dU - d(TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT \qquad (3.33)$$

Отсюда следует: $\qquad \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p,} \qquad \boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S} \qquad (3.34)$