

ТЕРМОДИНАМИКА

ЭНТРОПИЯ. СИСТЕМА ЭНТРОПИЯСИНИНГ
ЎЗГАРИШИ. ҚАЙТАР ВА ҚАЙТМАС
ЖАРАЁНЛАР.

РЕЖА

1. Келтирилган иссиқлик. Энтропия
2. Энтропиянинг ўзгариши
3. Агрегат ҳолатлар ўзгарадиган жараёнларда энтропия
4. Энтропиянинг қайтар ва қайтмас жараёнларда ўзгариши
5. Термодинамиканинг иккинчи бошланиши
6. Эркин ва боғланган энергиялар
7. Энтропиянинг статистик мазмуни
8. Термодинамиканинг учинчи бошланиши

1. Келтирилган иссиқлик. Энтропия

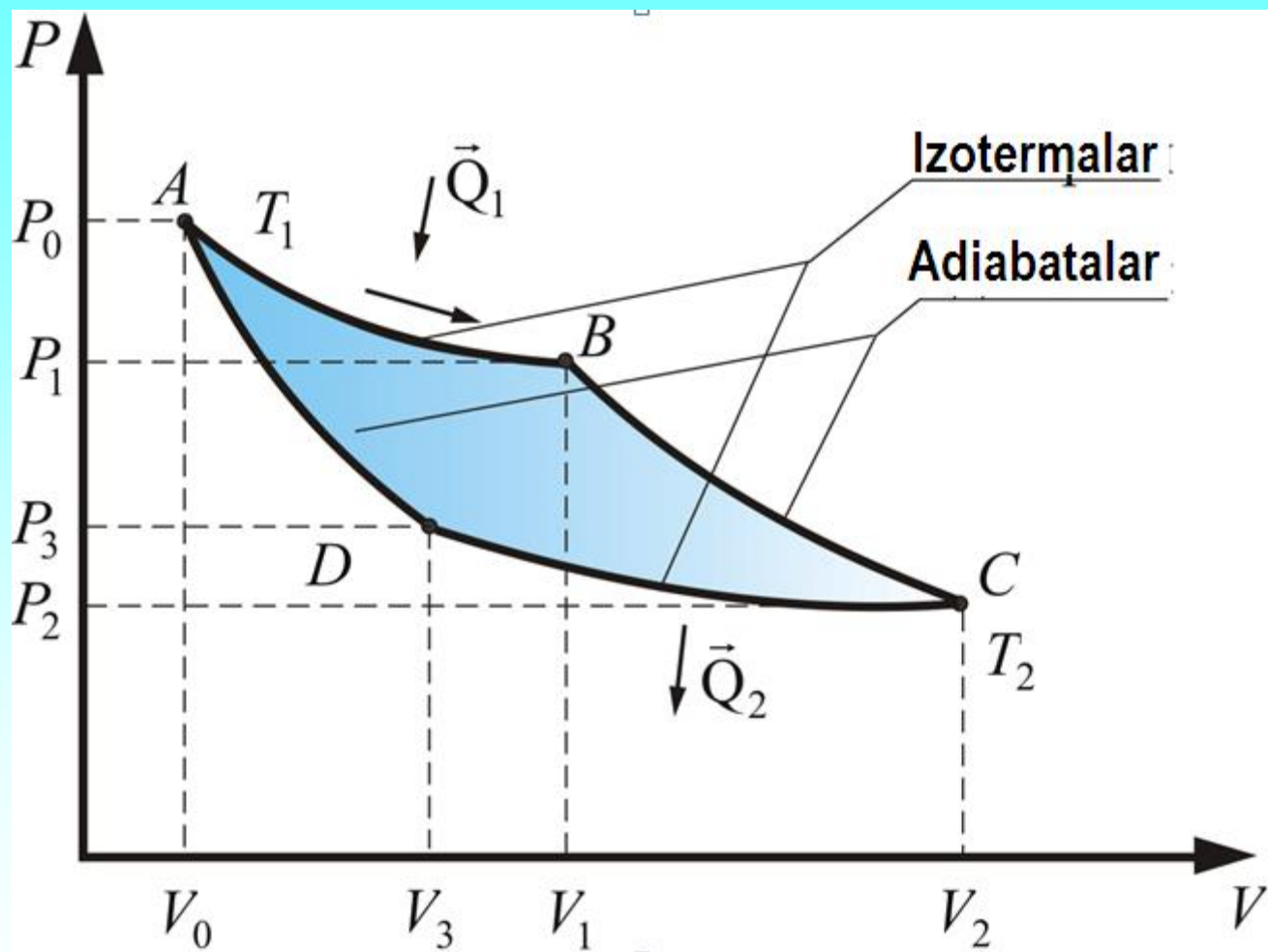
Карно циклидан кўрина-дики, **изотермик процессда** олган ёки узатган иссиқликларнинг мос температураларига нисбати ўзгармас бўлади, яъни

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

Изотермик процессда Q иссиқликнинг иссиқлик узатиш кечган температурага нисбати **келтирилган иссиқлик** Q' дейилади:

$$Q' = \frac{Q}{T}$$

Ихтиёрий жараён учун келтирилган иссиқликни ҳисоблаш учун процессни чексиз кичик соаҳаларга бўлиш керак ва уларда T катталики ўзгармас деб ҳисоблаш мумкин. Бундай соҳада **келтирилган иссиқлик** $d'Q / dT$.



Жараённинг барча соҳаларидаги
келтирилган иссиқликни йиғиб чиқилса, у
ҳолда:

$$Q'_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

У ҳолда *тесқари Карно циклида*:

$$Q'_{\text{Karno}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_1} + \int_B^C \frac{d'Q}{T} + \int_C^D \frac{d'Q}{T_2} + \int_D^A \frac{d'Q}{T}.$$

Бу натижа ихтиёрий қайтмас жараёнлар учун ўринлидир.
Шундай қилиб, *берк контур бўйича кечаётган жараён учун*

$$\oint \frac{d'Q_{\text{qaytar}}}{T} = 0. \quad (6.1.2)$$

Берк контур бўйлаб олинган интегралнинг нол эканидан $\frac{dQ}{T}$ - *интеграл ости ифодаси қандайдир*

функциянинг тўла дифференциалидир. У фақат системанинг ҳолати билан аниқланади ва системанинг бу ҳолга қайси йўл билан келишига боғлиқ эмас.

Бу ҳол янги ҳолат функция S
функцияни киритиш имконини беради:

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

Тўла дифференциали $\frac{dQ}{T}$ бўлган функция
энтропия дейилади.

S энтропия – системага узатилган ёкм
ундан олинган иссиқликнинг унга мос
келган температурага нисбатидир.

Энтропия тушунчаси биринчи бўлиб
Рудольф Клаузиус томонидан 1865 й.
киритилган

Қайтувчан **жараёнлар** учун
энтропиянинг ўзгариши:

$$\Delta S_{\text{qay tar}} = 0, \quad \text{chunki} \quad \oint \frac{dQ_{\text{qay tar}}}{T} = 0$$

- бу муносабат **Клаузиус**
тенгламаси деб юритилади.



**Клаузиус Рудольф Юлиус
Эмануэль** (1822–1888 йй.)—

немис назариётчи физиги. У
термодинамика ва газларнинг
кинетик назариясининг асосчи-
ларидан бири. Унинг тадқиқот

ишлари молекуляр физика, термодинамика,
буғ машиналар назарияси, назарий
механика, математик физикага бағишланган.
Н.Карно идеяларини ривожлантириб,
иссиқлик ва ишнинг эквивалентлик
принципини яратган.

1850 й. иссиқлик ва механик иш ўртасидаги муносабатни ҳисоблаб чиқарган (термодинамиканинг биринчи бошланиши) ва буғ машинасига тегишли идеал термодинамик (Ранкин-Клаузиус) циклни ишлаб чиққан. Энтропия тушунчасини киритган.

2. Изопроцессларда энтропиянинг ўзгариши

Системанинг энтропияси ҳолат функцияси ҳисобланади (доимий сон аниқлигида).

Агар система 1 ҳолатдан 2 ҳолатга мувозанатли ҳолда ўтса, у ҳолда энтропиянинг ўзгариши:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T}$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T}$$

Шундай қилиб, бу ифодага кўра энтропия
 аддитив доимийлик аниқлигида
 ҳисобланган, яъни **энтропиянинг
 бошланиши ихтиёрийдир.**

**Энтропиялар фарқигина
 физикавий мазмунга эга бўлади .**

Бунга кўра энтропиянинг ўзгаришини идеал
 газларда кечадиган процессларга нисбатан
 аниқлаймиз.

chunki,

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT,$$

$$dA = PdV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV,$$

у ҳолда $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{m}{\mu} C_V \frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{m}{\mu} \frac{R}{V} dV$

ёки

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

яъни идеал газнинг 1 ҳолатдан 2 ҳолатга ўтишида энтропиясининг $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$ ўзгариши $1 \rightarrow 2$ ўтишнинг табиатига боғлиқ эмас.

Идеал газ изопроцессларининг ҳар бири ўзига мос ҳолда энтропиясининг ўзгариши билан тавсифланади, хусусан изохора процесси учун:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

chunki, $V_1 = V_2$

изобара учун:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$$

chunki $P_1 = P_2$,
изотерма учун:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

chunki $T_1 = T_2$

адиабата учун: $dQ = 0, \quad \Delta S = 0$

адиабатик процесс **изоэнтропиявий**
процесс длеб номланади, chunki $S = \text{const}$

Изопроцессларда энтропиянинг ўзгариши:

Изохорик процесс:	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$	chunki $V_1 = V_2$	
Изобарик процесс:	$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$	chunki $P_1 = P_2$	
Изотермик процесс:	$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$	chunki $T_1 = T_2$	
Адиабатик процесс:	$dQ = 0,$ изоэнтропиявий процесс	у ҳолда $\Delta S = 0,$	

3. Агрегат ҳолатлар ўзгариши билан борадиган процессларда энтропия

Уч: қаттиқ, суюқ ва газсимон агрегат ҳолатларни ва иккитасининг учинчисига ўтишини қарайлик.

«Қаттиқ жисм – суюқлик» фазавий ўтиш

Мактаб физика кусридан маълумки:

1. Жисмнинг қаттиқ (фаза) ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтиши **эриш**, унга тескариси эса—**кристаллизация деб юритилади.**

2. Эришда система иссиқлик ютади, қотишда эса иссиқлик узатилади.

3. Эриш жараёнида система температураси бутун система эриб бўлгунига қадар ўзгармас қолади. Бу температура **эриш температураси деб аталади**

4. Эриш қонуни: dm массали қаттиқ жисмни эритиш учун зарур бўлган ∂Q иссиқлик миқдори бу массага пропорционал:

$$\partial Q = \lambda dm.$$

Пропорционаллик коэффициент **λ** системани ташкил қилган жисмнинг хусусиятига боғлиқ доимийлик ва у **солиштира эриш иссиқлиги** деб юритилади

Бу қонун кристаллизация учун ҳам ўринлидир. Бир ҳолга эътибор қаратиш керак: ∂Q бу ҳолда система томонидан узатилаётган иссиқликдир.

Қонунни умумлашган ҳолда қуйидагича қайд қилиш мумкин: эришда

$$\partial Q = +\lambda dm,$$

кристаллизацияда

$$\partial Q = -\lambda dm.$$

Бу фазавий ўтиш жараёнида энтропиянинг ўзгаришини оддийгина аниқлаш мумкин. Бунинг учун процесс *мувозанатли деб ҳисобланади*. Агар системанинг ва унга иссиқлик узатаётган система температу-раларидан бир биридан кескин фарқ қил-маслиги ва эриш температурасидан миқдо-ран кичик бўлиши талаб этилади.

У ҳолда энтропиянинг термодинамик мазмунидан фойдаланиш мумкин:

термодинамика нуқтаи назаридан энтропия – системанинг шундай ҳолат функциясики, оддий мувозанатли процессда унинг dS ўзгариши система томонидан қаралаётган процессда қабул қилинган δQ иссиқлик миқдорига системанинг T температурасига нисбати билан аниқланади:

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

ёки

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T} \quad .$$

Бу ерда ∂Q ифодаси эътиборга олинса,
у ҳолда

$$\Delta S = \pm \int_1^2 \frac{\lambda dm}{T} \quad .$$

Чунки системанинг температураси ушбу
фазавий ўтишда ўзгармайди ва у
миқдоран эриш температурасига тенг, у
ҳолда интеграл ости ифодаси бу
жараённинг боришида ўзгармайдиган
катталиқ ҳисобланади, шунинг учун у
жисмнинг m массасига боғлиқ эмас.

Шундай қилиб :

$$\Delta S = \pm \lambda m / T_{\text{erish}}$$

■

$$\Delta S = \pm \lambda m / T_{\text{erish}}$$

Бу формуладан **эришда энтропиянинг ортиши, кристаллизацияда камайиши** келиб чиқади.

Бу натижанинг физикавий мазмуни қуйидагича: қаттиқ жисмларда молекулаларнинг фазавий соҳаси, суюқликларникига нисбатан кичик, чунки қаттиқ жисмларда ҳар бир молекула кристалл панжара тугунлари орасидаги фазонинг кичик бир соҳасигагина таалуқлидир, суюқликларда эса молекулалар фазонинг ихтиёрий соҳасида учраши мумкин.

Шунинг учун бир хил температурада қаттиқ жисм энтропияси суюқлик энтропиясидан миқдоран кичик бўлади.

Бу **қаттиқ жисм суюликларга нисбатан анчайин тартибли ва кам хаотикли системалигидан далолат беради, шунинг учун унинг энтропияси суюқликникидан миқдоран кичик бўлишини** англатади.

«Суюқлик – газ» фазавий ўтиш

Бу ўтиш «қаттиқ жисм–суюқлик» ўтишининг барча хоссаларини ўз ичига олади.

Қуйидаги ҳолларни санаб ўтайлик:

1. Суюқликдан газ фазасига ўтиш **буғ-ланиш**, унга тескари ўтиш–**конденсация** деб аталади.

2. Буғланишда система иссиқлик ютади, конденсацияда – йўқотади.

3. Буғланиш ва конденсация процесслари катта температуралар соҳасида кечади, аммо жараён қаралаётган массанинг барчасини қамраб олгандагина фазавий ўтиш кечади. Бу ҳол эса маълум бир T_k температураларда кечади ва у **қайнаш температураси** деб аталади. Ҳар бир жисм ўзининг қайнаш температурасига эга.

«Суюқлик—газ» фазагии утишда температура ўзгармас қолади ва бутун система бир фазадан иккинчисига тўла ўтмагунга қадар қайнаш температурасига тенглигича қолади.

4. Буғланиш қонуни: dm массали жисм буғланишига керак бўлган ∂Q иссиқлик миқдори ўша массага пропорционалдир:

$$\partial Q = r dm$$

r пропорционаллик коэффициенти системани ташкил қилган жисмларнинг хусусиятларидарига боғлиқ доимийлик бўлиб, **буғланишнинг солиштира иссиқлиги** деб юритилади.

Бу қонун конденсация учун ҳам ўринлидир. Фақат бу ҳолда ∂Q система томонидан чиқарилган иссиқликдир.

Буғланиш қонуни умумий кўринишда қуйидагича ёзилади:

$$\partial Q = \pm r dm, \quad “+”$$

ишораси буғланиш, “-” ишораси эса конденсацияга тегишли.

Бундай ҳолда энтропиянинг ўзгаришини процессни мувозанатда деб ҳисоблаб аниқ-лаш мумкин. Табиийки, бу ҳолда система ва иссиқлик «узаткич» температуралари фарқи қайнаш температурасига нисбатан сезиларли катта бўлмаслиги керак. У ҳолда энтропиянинг ўзгариши:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \partial Q / T = \pm \int_1^2 r dm = \pm rm / T_k$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \pm rm/T_k$$

Ифодадан кўринаяптики, **буғланишда энтропия ортади, конденсацияда камаяди.**

Бу натижанинг физикавий мазмуни суюқ-лик ва газдаги молекулалар эгаллаган фаза соҳаларининг фарқи билан тушунтирилади. Суюқлик ва газда ҳар бир молекуланинг система эгаллаган ихтиёрий соҳага тегишли бўлса-да, бироқ бу соҳа суюқликда газга нисбатан сезиларли даражада кичик. Суюқлик-да ҳар бир молекуласининг эркин кўчиб юриш имкони бўлса-да, молекулалараро тортиши кучи уларни маълум бир масофада бўлишларини таъминлайди.

Шунинг учун молекула «жамоасидан ажралиб чиқиб кетиш» имкони бўлмайди: бирор молекула ажралиб чиқса, у ҳолда ўша онда бошқа молекула томонидан унинг ўрни эгалланади. Шунинг учун **суюқликнинг ҳажми унинг миқдорига боғлиқ** ва идиш ҳажми билан ҳеч қандай боғлиқлик йўқ.

Газ молекулалари ўзларини бошқача тутади. Уларда эркинлик сезиларли: молекулалар орасидаги масофа шундайки, улар орасидаги тортиши кучи жуда кучсиздир ва молеку-лалар бир бирларини ўзаро тўқнашган-ларидагина «ҳис қилишади». Натижада **газ доимо идишнинг бутун ҳажмини эгаллайди.**

Шунинг учун температуралар бир хилли-
гида газ молекулаларининг фазавий
соҳаси ҳажми суюқликларникидан катта
ва газ эн-тропияси суюқлик
энтропиясидан катта бўлади. **Газ,**
суюқликка нисбатан, унчалик
тартиблашмаган ва сезиларли
хаотик системадир ва газнинг
энтропияси суюқ-лик энтропиясидан
миқдоран катта бўлади.

4. Қайтар ва қайтмас процессларда энтропиянинг ўзгариши

Шундай қилиб, энтропия – қайтар
процессда система томонидан олинган ёки
узатишган ис-сиқликнинг унинг
температурасига нисбатидир.

$$S = \int dQ_{\text{qaytar}} / T$$

Энтропия–аддитив катталик, яъни у
систе-мани ташкил қилган жисмлар
энтропиялар йиғиндисига тенг:

$$S = \sum S_i$$

Қайтар Карно цикли

Карно принципи бўйича ишлайдиган
иссиқлик машинасида учта жисм бор:
совуткич, иситкич, ишчи жисм (газ).

$$\Delta S_{\text{gaz}} = 0,$$

*Газ энтропиясининг ўзгариши
chunki газ дастлабки ҳолатига қайтади.*

Иситкич энтропиясининг

ўзгариши:

$$\Delta S_{\text{isish}} = \frac{-Q_1}{T_1}$$

Совуткичдан:

$$\Delta S_{\text{sov}} = \frac{Q_2}{T_2},$$

chunki

$$\frac{-Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2};$$

У ҳолда

$$\Delta S_{\text{K.s.}} = \Delta S_{\text{isitk}} - \Delta S_{\text{sovutk}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad ,$$

яъни

$$\Delta S_{\text{K.s.}} = 0 \quad \text{ёки}$$

$$\oint \frac{dQ_{\text{qaytar}}}{T} = 0,$$

яъни ***S – константа.***

Бу ифода ***Клаузиус муносабати деб юритилади.***

Қайтмас цикл

Маълумки, $\eta_{\text{qaytar}} > \eta_{\text{qaytmas}}$, яъни,

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Бундан $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$, у ҳолда

$$\Delta S_{\text{qaytmas}} = \Delta S_{\text{isitkich}} + \Delta S_{\text{sovutkich}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

шундай қилиб

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

ёки

$$\Delta S_{\text{qaytmас}} > 0$$

Бу ***Клаузиус тенгсизлиги***.

Ихтиёрий қайтмас процессда берк системада
энтропия ортади ($dS > 0$).

Шундай қилиб *оихтиёрий процесс*, учун

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T},$$

Бу ерда *тенглик белгиси* – қайтар, катта
белгиси – қайтмас процесс учун.

У ҳолда *берк система* учун

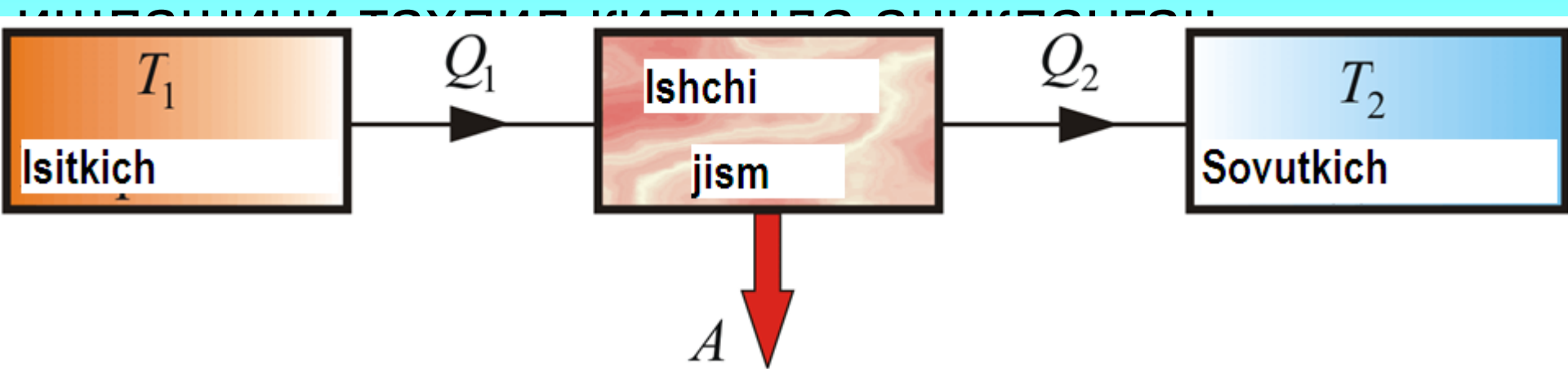
$$dS \geq 0$$

–
термодинамиканинг иккинчи бошлани-
шининг математикавий ифодасидир.

5. Термодинамиканинг иккинчи бошланиши

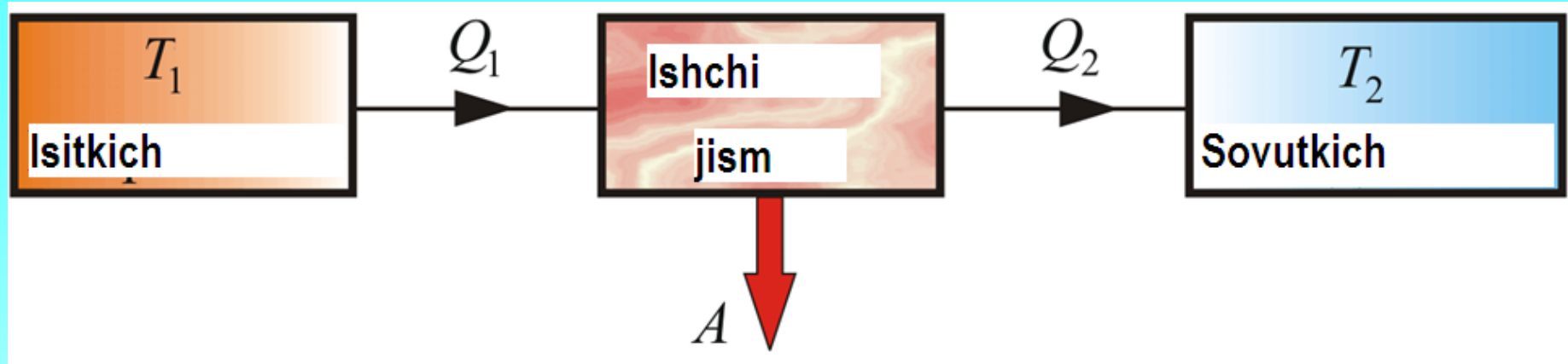
Термодинамика- иссиқлик жараёнлари, иссиқлик энергиясининг бошқа турга ўтиши тўғрисидаги фандир. Қатор термодинамик процессларни термодинамиканинг биринчи бошланиши билан тушунтириб бўлмайди. Энергиянинг сақланиш ва бошқа турга ўтиши хусусида энергия сақланиш қонунининг умумий кўринишида **термодинамиканинг биринчи бошланиши ёрдамида жараённинг қайси йўналишда кечишини аниқлаб бўлмайди.**

Тарихан термодинамиканинг иккинчи бошланиши иссиқликли двигателларининг

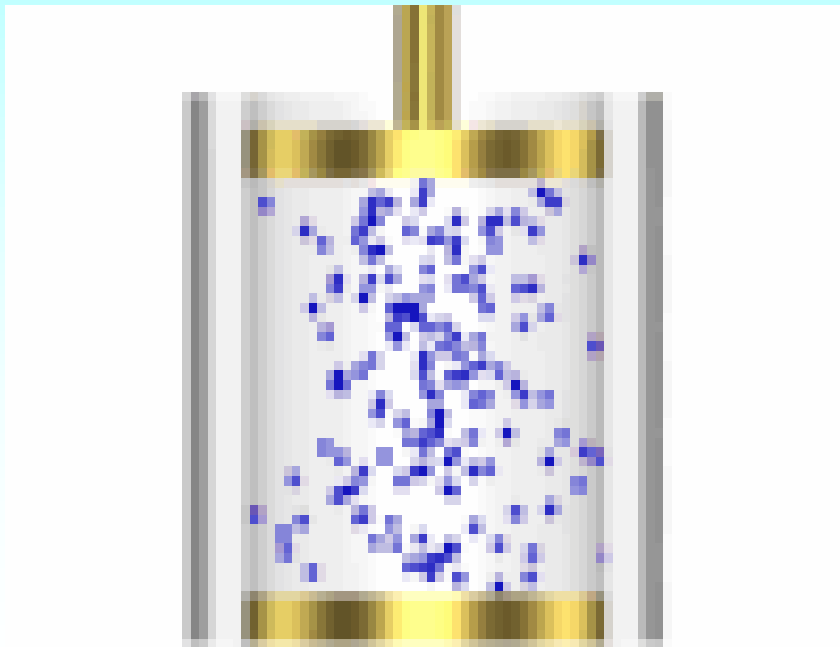


Иситкич деб номланувчи юқориноқ T_1 температурали термостатдан бир циклда Q_1 иссиқлик миқдори олинади ва *совуткич* деб номланувчи пастроқ T_2 температурали термостатга бир циклда Q_2 иссиқлик миқдори берилади ва қуйидаги иш бажарилади

$$A = Q_1 - Q_2.$$



$$A = Q_1 - Q_2.$$



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Иссиқликли двигател фойдали иш коэффи-
циентининг термик коэффиценти $\eta = 1$
бўлиши учун $Q_2 = 0$ шартнинг бажарилиши
талаб этилади, яъни иссиқликли двигатель
битта иссиқлик манбаига эга бўлиши керак,
бу мумкин эмас.

Н. Карно 1824 й. **иссиқликли двигателнинг ишлаши
учун камида иккита икки хил температурали
иссиқлик манбалари бўлиши зарурлигини**
исботлади..

*Иккинчи жинс абадий двигателнинг бўлмаслиги
термодинамиканинг иккинчи бошланиши билан
тасдиқланади:*

1. Иситкичдан олинган **барча иссиқликни унга** эквивалент бўлган ишга айлантирадиган биргина процесснинг бўлиши мумкинмас (Кельвин таърифи)
2. **Иккинчи жинс абадий двигателни яратиш** мумкинмас (Томпсон-Планк таърифи).
3. Натижаси ягона- **совуқ жисмдан иссиқликни иссиқ жисмга узатадиган** процесснинг бўлиши мумкинмас (Клаузиус таърифи).

Термодинамика икинчи бошлани-
шининг математик ифодаси

$$dS \geq 0$$

Берк системанинг энтропияси унда
кеча-диган ихтиёрий процессларда
камаймайди (ёки ортади ёки доимий
қолади).

Қайтар процесда $dQ = TdS$

Қайтмас процесда, Клаузиус
кўрсатганидек

$$dS > dQ / T$$

– энтропиянинг ўзгариши келтирилган
иссиқликдан ортиқ. У ҳолда бу ифодаларни
бирлаштириш-умумлаштириш мумкин

$$dQ \leq TdS$$

*Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи
бошланишлари умумлашган ҳолда
қуйидагича ифодаланади:*

$$TdS \geq dU + dA.$$

6. Эркин ва боғланган энергиялар

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи бошланишлари умумлашган тфодасидан
қайтар процесс учун:

$$d'A = -(dU - TdS)$$

Бу тенгликни қуйидагича қайта ёзиш мумкин

$$d'A = -d(U - TS) - SdT .$$

$U - TS = F$ белгиласак, у ҳолда F — икки ҳолат функцияларнинг фарқи) ҳам ҳолат функцияси бўлади. У **эркин энергия** деб **номланади**. Шундай қилиб

$$d'A = -(dF + SdT)$$

агар жисм қайтар изотермик процесс бажарса, у ҳолда $dT = 0$

$$d'A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_1 - F_2,$$

$$A_{\text{izoterm}} = F_1 - F_2$$

Демак **эркин энергия жисм томонидан қайтар изотермик процессда бажаридиган ишдир** ёки, **эркин энергия – қандайдир ички энергияга эга бўлган система томонидан максимал тарзда бажариладиган ишдир.**

Системанинг U ички энергияси эркин(F) ва боғланган (TS) энергияларнинг йиғиндисидир:

$$U = F + TS$$

Боғланган энергия –ички энергиянинг ишга айланиши мумкин бўлган қисмидир.

Бир хил температурада боғланган энергия энтропиянинг ортиши билан орта боради. Шундай қилиб, **системанинг энтропияси қадрланмаган энергиянинг** (яъни энергиянинг ишга айланиши мумкин бўлган улуши)ни англатади.

Термодинамикада *изолирланган*
системада энергетик сарф тушунчаси
ҳам бор

$$\Pi = T_{\min} \Delta S$$

Ихтиёрий қайтмас процессда **энтропия** **ортиб боради** ва у қандайдир процесслар тугагунга қадар, яъни $F = 0$ бўлмагунга қадар давом этади. Бу ҳол **берк системанинг** мувозанатли ҳолатига етганида, яъни система ҳолатининг барча (P, T) параметрлари унинг барча нуқталарида бир хил бўлганида содир бўлади. Системани бу мувозанатли ҳолатидан чиқариш учун фақат ташқаридан энергия сарфлаш зарур. Бундай мулоҳазаларга асосланиб **Клаузиус** 1867 й. **Оламнинг** **иссиқликли ўлими гипотезани илгари сурган.**

7. Энтропиянинг статистик мазмун

Энтропияга бошқача назар билан
қарайлик.

Макроҳолат–жисмнинг термодинамик параметрлари билан тавсифланадиган ҳолати. Системанинг унга кирган барча молекулаларининг ҳолатлари бидан тавсифланадиган ҳолати микроҳолат деб номланади. Chunki молекулалар хаотик ҳаракатланади, у ҳолда битта макроҳолатга мос келувчи кўплаб микроҳолатлар мавжуддир.

Қаралаётган макроҳолатдаги микроҳолатлар сонини W каби белгиласак, у ҳолда одатда $W \gg 1$.

Макроҳолатнинг термодинамик эҳтимоллиги ёки статистик вазни W қаралаётган макроҳолатда содир бўлаётган микроҳолатларнинг сонидир (ёки қаралаётган макроҳолат сақланиб қоладиган бир хил исмли элементларнинг ўрин алмаштиришлари сони).

Агар система мувозанат ҳолатида бўлса, у ҳолда термодинамик эҳтимоллик W максимал бўлади.

Мувозанат ҳолатда термодинамикада эҳтимоллик ҳам максимал энтропия ҳам максимал бўлади.

Бундан у катталиклар ўртасида боғланиши мавудлиги келиб чиқади!!!

Энтропия S – аддитив катталик:

$$S = \sum_{i=1}^n S_i$$
, яъни у система таркибига кирган жисмлар энтропияларининг йиғиндисига тенг.

Мураккаб ҳодисанинг эҳтимоллиги алоҳида ҳодисалар бўлиш эҳтимоллик-ларининг кўпайтмасига тенгдир

$$W = W_1 W_2$$

W_1 —биринчи ҳолат; W_2 —иккинчи ҳолат.

W катталиқнинг логарифми аддитив катталиқдир :

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2 = \dots = \sum_{i=1}^n \ln W_i$$

термодинамик эҳтимоллик ёки статистик вазн.

Больцман тавсиясига кўра

$$S = k \ln W,$$

бу ерда k –Больцман доимийлиги.

Бундай нуқтаи назардан **энтропия ҳолатларнинг тартибсизлик ва хаотиклик ўлчови сифатида намоён бўлади.**

Масалан яшиқда қора ва оқ шарлар бўлсин. Яшиқда шарлар аралаштирилса, у ҳолда W ва энтропия ортади. Сўнгра қанчалар шарлар аралаштирилмасин қора шарларнинг яшиқнинг бир тарафида, оқларнинг эса иккинчи тарафида тўпланиши, бу ҳолнинг бўлиш эҳтимоллиги нолдан фарқли бўлса-да, содир бўлмайди.

S ва W катталикларнинг ўзаро боғланишини бошқача ифодалаш мумкин. Бу **термодинамиканинг иккинчи бошланиши**:
энтропиянинг ортиши катта эҳтимолликли ҳодисадир.

Энтропия – ЭХТИМОЛЛИКЛИ СТАТИСТИК катталиқ.

Энтропиянинг ортиб бориши тавсифий катталиқлар флуктуацияларнинг бўлишини рад этмайди.

Клаузиус 1867 й. бундай хулосага келгунига қадар Оламнинг иссиқликли ўлими гипотезасини илгари сурган.

Л. Больцман бу гипотезани биринчи бўлиб рад этди ва энтропиянинг ортиши–статистик қонун эканини исботлади, яъни четлашишларнинг бўлиши мумкинлигини кўрсатди

8. Термодинамиканинг учинчи бошланиши

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи бошланишларининг камчиликлари абсолют нол $T = 0^\circ \text{K}$ температурада энтропияни миқдоран аниқлаш имконини бермайди.

Экспериментал тадқиқотларни умумлаштирган ҳолда ўта паст температураларда қатор жисмларнинг хусусиятлари хусусида, юқорида қайд қилинган камчиликни тузата оладиган, қонун яратилган. Уни 1906 й. Нернст ифодалаган ва у термодинамиканинг учинчи бошланиши ёки Нернст теоремаси деб юритилади.



**Нернст Вальтер Фридрих
Герман** (1864 – 1941 йй.) –
немис физиги ва кимёгари.

Термодинамика, паст

температуралар физикаси, физикавий кимё
йўналишида тадқиқлот олиб борган. Бир
жинсли қатик ва суюқ жисмларнинг абсолют
нолда энтропияси нолга тенглиги (Нернст
теоремаси) исботлади. Газнинг «тусоанимши»
эффектининг содир бўлишини назарий айтиб
берган.

Нернст мулоҳазасига кўра, абсолют нулга яқин температураларда ҳамда системанинг икки мувозанатли ихтиёрий қайтар изотермик процессларда энтропиянинг ΔS ўзгариши нулга интилади.
($T \rightarrow 0$ ҳолда $\Delta S \rightarrow 0$).

Нернст изолирланган системалар учун теорема киритди, М. Планк уни термодинамик мувозанатда бўлган ихтиёрий системалар учун бойитди.

Худди термодинамиканинг
биринчи ва иккинчи бошланишига
ўхшаб **Нернст теоремасини** тажриба
натижаларига асосланган деб қараш
мумкин, шунинг учун уни кўпинча
***термодинамиканинг учинчи
бошланиши деб аташади:***
***ихтиёрий мувозанатли
системанинг энтропияси
абсолют нол температура-турада
нолга тенг бўлиши мумкин.***

Бундан $T \rightarrow 0$ ҳолда $\int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}$ интегралнинг
пастки чегарада яқинлашади, яъни чекли
қийматга эришади: $S(0) = \text{const}$ ёки $S(0) = 0$,
нул қийматли эҳтимоллиги кўпроқ деб
ҳисобланади.

Энтропиянинг нол қийматли бўлиши
(тартибсизлик ўлчови) абсолют нолда
иссиқликли ҳаракатнинг бўлмаслигидан
далолат беради.

$T=0$ ҳолда системанинг ички энергияси ва иссиқлик функцияси температурага боғлиқ бўлмай қолади. Бундан ташқари термодинамик функциялар методидан фойдаланиб $T=0$ ҳолда системанинг ҳажмий кенгайиш коэффициенти, босимнинг термик коэффициенти ва бошқа параметрларининг температурага боғлиқ бўлмаслигини кўрсатиш мумкин.

Классик тасаввурга кўра абсолют нолда системаду микроҳолатларнинг узлуксиз холати юзага келиши мумкин.

Нернст теоремасини тушунтириш учун фақат квант механикавий тасаввурдан фойдаланиш талаб этилади.

Термодинамиканинг учинчи бошланиши айрим ҳолларда қуйидагича ифодаланади: **абсолют нол температурада системанинг ихтиёрий термодинамик ўзгариши энтропиянинг ўзгаришисиз боради:**

$$\Delta S_{T=0} = 0,$$

яъни

$$S_{T=0} = \text{const}$$

ёки

$$S_{T=0} = 0.$$

**Нернст пинципи Планк томонидан
ривожлантирилди ва унга кўра абсолют нол
температурада системанинг энергияси
минимал** (бироқ нолга тенг эмас).

У ҳолда **абсолют нолда система битта
квант ҳолатда бўлади деб ҳисоблаш мумкин:**

$$S_{T=0} = 0, \quad S = k \ln W, \quad W = 1, \text{ u holda}$$

$$S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

Бундан W термодинамик эҳтимоллик $T = 0^\circ$ да бирга тенг бўлади ва у
мумкин эмас .

**Термодинамиканинг учинчи
бошланишидан келиб чиқадиган
хулоса жисмнинг мутлақ абсолют
нулга қадар совутиш мумкин эмас
(абсолют нол температурани ҳосил
қилиш мумкин эмас принципи).**

Бошқачасига, иккинчи жинс абадий
двигателни яратиш мумкинмас (у қандай
двигатель?)