

# МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

ЭКЗАМЕН: ТЕРМОДИНАМИКА

Авторство и верстка: Алексей Домрачев

Благодарю за неоценимую помощь: Алексея Шевцова, Ивана Утешева и  
Романа Детинина



16 июня 2017 г.

## Содержание

1	Термодинамическая система. Микроскопические и макроскопические параметры. Уравнение состояния (термическое и калорическое). Стационарные, равновесные и неравновесные состояния и процессы.	4
2	Работа, внутренняя энергия, теплота. Первое начало термодинамики.	5
3	Идеальный газ. Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул. Уравнение состояния идеального газа.	6
4	Работа идеального газа в равновесных изотермическом и изобарическом процессах. Внутренняя энергия идеального газа.	6
5	Теплоемкость. Теплоемкости $C_V$ и $C_P$ . Теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и давлении, соотношение Майера.	7
6	Адиабатический и политропический процессы. Уравнение адиабаты и политропы идеального газа.	8
7	Скорость звука в газах. Скорость истечения газа из отверстия.	8
8	Цикл Карно. КПД машины Карно. Теоремы Карно.	9
9	Холодильная машина. Тепловой насос. Эффективность холодильной машины и теплового насоса, работающих по циклу Карно.	10
10	Второе начало термодинамики. Неравенство и равенство Клаузиуса. Энтропия. Закон возрастания энтропии. Энтропия идеального газа.	10
11	Термодинамические потенциалы. Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности).	12
12	Свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса. Уравнения Гиббса–Гельмгольца.	13
13	Внутренняя энергия как термодинамический потенциал. Связь производной $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ с термическим уравнением состояния.	13
14	Разность $C_P - C_V$ для произвольной термодинамической системы.	14
15	Теплофизические свойства твердых тел. Адиабатическое растяжение упру-	

гого стержня.	14
16 Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Фазовое равновесие «жидкость–пар». Критическая точка.	15
17 Диаграмма фазового равновесия «твердое тело–жидкость–пар». Тройная точка.	16
18 Зависимость теплоты фазового перехода от температуры.	17
19 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний.	17
20 Метастабильные состояния: переохлажденный пар, перегретая жидкость. Устойчивость состояний. Правило Максвелла.	19
21 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде.	19
22 Эффект Джоуля–Томсона (дифференциальный и интегральный). Температура инверсии.	20
23 Поверхностное натяжение: коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол, смачивание и несмачивание. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности.	22
24 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Кипение. Роль зародышей в образовании новой фазы.	23
25 Распределения Максвелла по проекциям и модулю скорости частиц. Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости.	25
26 Распределение Максвелла по энергиям частиц. Средняя и наиболее вероятная энергии частиц.	26
27 Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой. Средняя энергия молекул, вылетающих в вакуум через малое отверстие.	26
28 Распределение Больцмана. Барометрическая формула.	27

- 29 Микро- и макросостояния. Статистический вес. Распределение Гиббса. 28
- 30 Статистическое определение энтропии. Аддитивность энтропии. Закон  
возрастания энтропии. 29

# 1. Термодинамическая система. Микроскопические и макроскопические параметры. Уравнение состояния (термическое и калорическое). Стационарные, равновесные и неравновесные состояния и процессы.

**Термодинамическая система.** Система — совокупность рассматриваемых тел (*частиц*), которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (*внешняя среда*) посредством обмена веществом и энергией.

В термодинамике рассматриваются большие системы, называемые **термодинамическими системами**.

**Микроскопические и макроскопические параметры.** Микроскопическое состояние — состояние системы, определяемое заданием координат и импульсов (*микропараметры*) всех составляющих систему частиц.

**Макроскопическое состояние** — состояние системы, характеризующееся небольшим числом макропараметров ( $P, V, T, \rho, \eta$  и т.д.). Макропараметры подразделяются на внутренние и внешние.

**Уравнение состояния (термическое и калорическое).** Уравнение состояния — соотношение, связывающее параметры, описывающие состояние термодинамического равновесия.

**Термодинамическое равновесие** — состояние, в котором прекращаются все макроскопические процессы: выравниваются давление и температура по объему системы, а скорости прямых и обратных реакций сравниваются.

**Калорическое уравнение состояния** — зависимость типа  $U = U(V, T)$ . Пример такого уравнения  $PV = (\gamma - 1)U$ , где  $\gamma$  — показатель адиабаты, а  $U$  — внутренняя энергия всех молекул

**Термическое уравнение состояния** — зависимость типа  $f(P, V, T) = 0$

**Стационарные, равновесные и неравновесные состояния и процессы.** Стационарным состоянием системы называется состояние, в котором определяющие его параметры не меняются со временем [*в замкнутой системе термодинамическое равновесие это стац. состояние*].

В **равновесном процессе** система непрерывно проходит (бесконечно близкие) равновесные состояния. Все прочие процессы являются неравновесными.

**Равновесным состоянием** является состояние системы, при котором компоненты системы находятся в ТДР, и, как следствие, неизменны их макроскопические параметры.

**Неравновесный процесс** — процесс, на траектории (*совокупность всех промежуточных состояний*) которого встречаются неравновесные состояния.

**Неравновесное состояние** — параметры системы меняются от точки к точке с течением времени.

**Обратимым** называют процесс, который может протекать как в прямом, так и в об-

ратном направлении, причем возможно возвращение системы и ее окружения в исходное (макроскопическое) состояние. Если это неосуществимо, то процесс **необратим**. Неравновесные процессы необратимы.

**Круговой процесс** — замкнутый равновесный процесс.

## 2. Работа, внутренняя энергия, теплота. Первое начало термодинамики.

**Работа.** Бесконечно малая **элементарная работа**  $\delta A$  — это работа, совершаемая газом при бесконечно малом квазистатическом расширении, в котором его объем увеличивается на  $dV$ , рассматриваемая в модели газа под поршнем.  $F = PS$  ( $P = \text{const}$ , т.к. перемещение малое)  $\Rightarrow$  при перемещении поршня на  $dx$ :  $\delta A = Fdx = PSdx = PdV$ . Следует еще заметить, что в квазистатических процессах  $\delta A = -\delta A_{\text{внешн.}}$ .

**Работа конечного процесса:**  $A = \int_{1 \rightarrow 2} \delta A$ , она не является функцией состояния, т.к. зависит от пути перехода от 1 к 2.

**Адиабатическая оболочка** характерна тем, что при любых изменениях температуры окружающих тел состояние системы внутри оболочки неизменно. Значение всех прочих внешних параметров неизменны, например не совершается механическая работа. Изменить состояние системы можно путем механической работы.

**Внутренняя энергия.** **Внутренней энергией**  $U$  **системы** называется функция состояния, приращение которой во всяком процессе, совершенном системой в адиабатической оболочке, равно работе внешних сил над системой при переходе ее из начального равновесного состояния в конечное, также равновесное, т.е.  $U_2 - U_1 = A_{\text{внешн.}}$ .  $\rightarrow U$  — функция состояния.

**Теплота.** Пусть система заключена в жесткую теплопроводную оболочку  $\Rightarrow$  имеем чисто тепловой контакт системы с внешней средой без совершения макроскопической работы, происходит **теплообмен**, сопровождающийся обменом внутренними энергиями соприкасающихся тел, т.е. **количество теплоты** — приращение внутренней энергии в процессе чистого теплообмена.  $Q = U_2 - U_1$  — полученное тепло (не функция состояния!)

**Первое начало термодинамики.** Теплота  $Q$ , полученная системой, идет на приращение ее внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$ , и совершение системой работы

$$\int_{1 \rightarrow 2} \delta Q = \int_{1 \rightarrow 2} dU + \int_{1 \rightarrow 2} \delta A \Rightarrow Q = \Delta U + A$$

Если процесс круговой, то  $U_1 = U_2$  и  $Q = 0$ , то  $A = 0 \Rightarrow$  невозможен процесс, единственным результатом которого является производство работы без каких-либо изменений в других телах.

### 3. Идеальный газ. Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул. Уравнение состояния идеального газа.

**Идеальный газ.** Идеальный газ — газ, расстояние между молекулами которого настолько велико, что их взаимодействием можно пренебречь, а его внутренняя энергия — кинетическая энергия частиц.

**Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул.** Число молекул со скоростью  $v$  в единице объема —  $n(v)$  и импульс одной молекулы  $p_x = mv_x$ . Тогда импульс переданный стенке молекулой —  $2p_x$ . Число молекул, которые долетают до стенки за  $dt$ :  $\frac{1}{2}n(v)Sv_xdt \Rightarrow$  суммарное изменение импульса  $\Delta p = p_x n S v_x dt \Rightarrow$  полный импульс по всему группам молекул:

$$\sum_v p_x n S v_x dt = F_x dt \Rightarrow P = \frac{F_x}{S} = \sum_v p_x n v_x = n \overline{v_x p_x} = 2n \frac{\overline{mv_x^2}}{2}, n = \sum_v n(v)$$

Вследствие изотропии газа  $\overline{v_x p_x} = \overline{v_y p_y} = \overline{v_z p_z} = \frac{1}{3} \overline{v p} \Rightarrow P = \frac{2}{3} n \frac{\overline{mv^2}}{2}$ , так как  $E_{\text{кин.}} = \frac{3}{2} n k T \Rightarrow P = n k T$

**Уравнение состояния идеального газа.** Уравнение состояния вещества — соотношение, связывающее параметры, описывающие состояния термодинамического равновесия вещества.

Для идеального газа  $PV = \nu RT$ , где  $\nu = \frac{m}{\mu}$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

### 4. Работа идеального газа в равновесных изотермическом и изобарическом процессах. Внутренняя энергия идеального газа.

**Работа идеального газа в равновесных изотермическом и изобарическом процессах.** Работа  $\nu = 1$  моля идеального газа при изотермическом расширении.

$$PV = RT = \text{const} \Rightarrow A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \Rightarrow A_T = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Работа  $\nu = 1$  моль идеального газа при изобарном расширении.

$$\delta A = P dS \cdot dn = P dV_{\text{эл.}} \Rightarrow \delta A_P = \int_{V_{\text{слоя}}} P dV_{\text{эл.}} = P \int_{V_{\text{слоя}}} dV_{\text{эл.}} = P dV \Rightarrow A_P = P \Delta V$$

**Внутренняя энергия идеального газа.** Опыт Джоуля: идеальный газ с температурой  $T_1$ , давлением  $P_1$  находится в части адиабатической оболочки объемом  $V_1$ , вторая часть оболочки откачана до вакуума. Перегородку между частями убирают, в следствии расширения газа его температура не изменилась, а изменилось лишь давление и объем.

Рассмотрим это эмпирическое наблюдение с точки зрения теории. По первому началу термодинамики  $Q = \Delta U + A$ , причему  $Q = 0$ , т.к. газ находится в адиабатической оболочке и  $A = 0$ , т.к. газ расширялся в вакуум  $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U_2(T, V_2) = U_1(T, V_1) \Rightarrow$  функция  $U$  зависит лишь от второго параметра и  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  для идеального газа. Внутренняя энергия идеального газа зависит лишь от температуры, поскольку она определяется лишь кинетической энергией молекул.

Для одноатомного газа:  $U = N \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle + U_0$ , пусть для удобства  $U_0 = 0 \Rightarrow U =$   
 $= N \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \nu N_A kT = \frac{3}{2} \nu RT$

В общем случае:  $U = \frac{i}{2} \nu RT$ , где  $i$  - степени свободы газа.

## 5. Теплоемкость. Теплоемкости $C_V$ и $C_P$ . Теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и давлении, соотношение Майера.

**Теплоемкость.** Теплоемкостью тела называется отношение бесконечно малого количества теплоты  $\delta Q$ , полученного телом, к соответствующему приращению его температуры  $dT$

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

**Теплоемкости  $C_V$  и  $C_P$ .** Удельная теплоемкость  $c$  — теплоемкость в расчете на единицу массы.

**Молярная теплоемкость  $C_\mu$**  — теплоемкость в расчете на 1 моль.

**Теплоемкости идеального газа при постоянном объеме и давлении.**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow C = \frac{dU + PdV}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}$$

При постоянном **объеме**:  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

При постоянном **давлении**:  $C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$

**Соотношение Майера.** Для идеального газа  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \Rightarrow C_P - C_V = P \left(\frac{dV}{dT}\right)_P \Big|_{PV=\nu RT} = P \cdot \frac{\nu R}{P} = \nu R$$

**Соотношение Майера** —  $C_P - C_V = \nu R$



## 6. Адиабатический и политропический процессы. Уравнение адиабаты и политропы идеального газа.

**Адиабатический и политропический процессы.** Адиабатическим называется процесс, происходящий в теплоизолированной системе ( $\partial Q = 0$ )

**Политропическим** называется процесс, происходящий при постоянной теплоемкости ( $C = \text{const}$ )

Примеры политропических процессов:

1. Адиабатический:  $C = 0, n = \gamma, PV^\gamma = \text{const}$
2. Изобарический:  $C = C_p, n = 0, P = \text{const}$
3. Изохорический:  $C = C_v, n = \infty, V = \text{const}$
4. Изотермический:  $C = \infty, n = 1, T = \text{const}$

**Уравнение адиабаты и политропы идеального газа.**

$$\delta Q = C_V dT + P dV = 0; T = \frac{PV}{R} \Rightarrow dT = \frac{d(PV)}{R} = \frac{PdV + VdP}{R} = \frac{PdV + VdP}{C_P - C_V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_V \frac{PdV + VdP}{C_P - C_V} + PdV = 0 \Leftrightarrow C_V PdV + C_V VdP + C_P PdV - C_V PdV = 0$$

Введем  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ , тогда  $\gamma PdV + VdP = 0 \Leftrightarrow \gamma d(\ln V) + d(\ln P) = 0$

У идеального газа  $C_V = \text{const}, C_P = \text{const} \Rightarrow \gamma = \text{const} \Rightarrow d(\ln PV^\gamma) = 0$

В итоге получаем  $PV^\gamma = \text{const}$  — уравнение **Пуассона**.

Теперь выведем **уравнение политропы**.

$$\delta Q = C dT = C_V dT + P dV \Leftrightarrow (C - C_V) \frac{dT}{T} = R \frac{dV}{V} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow (C - C_V) \ln T = R \ln V + \text{const} \Leftrightarrow \ln T - \ln \left( V^{\frac{R}{C - C_V}} \right) + \text{const} \Leftrightarrow TV^{-\frac{R}{C - C_V}} = \text{const}$$

Введем показатель политропы  $n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$ , тогда  $TV^{n-1} = \text{const}$  — **уравнение политропы**.

## 7. Скорость звука в газах. Скорость истечения газа из отверстия.

**Скорость звука в газах.** Газы и жидкости обладают упругостью объема, но не формы. Поэтому в них могут распространяться только продольные волны. Фазовая скорость продольных волн в бесконечной упругой среде равна  $c_{\text{зв.}} = \sqrt{E_1/\rho}$ , где  $E_1$  — модуль одностороннего растяжения. Из закона Гука  $E_1 = \sigma/\varepsilon$ ,  $\varepsilon = \Delta l/l = \Delta V/V$ . Заменяя

$\sigma \rightarrow -\Delta P$ , рассматривая бесконечно малые изменения объема  $\Delta V \rightarrow dV$  и давления  $\Delta P \rightarrow dP$  и учитывая, что  $V \sim \rho^{0-1}$  получаем  $E_1 = -V\partial P/\partial V = \rho\partial/\partial\rho$ . Отсюда  $c_{зв.} = \sqrt{\partial P/\partial\rho}$

Если за время прохождения звука на расстояние порядка длины волн  $\lambda$  тепло не успевает выйти за пределы объема  $V \sim \lambda^3$ , то такой процесс адиабатический и  $c_{зв.} = \sqrt{(\partial P/\partial\rho)_{\text{адиаб.}}}$ . Для идеального газа из уравнения адиабаты  $P \sim \rho^\gamma$ , откуда  $(\partial P/\partial\rho)_{\text{адиаб.}} = \gamma P/\rho$ . Из уравнения состояния  $P = \rho RT/\mu$ . Отсюда следует выражение для скорости звука.

$$c_{зв.} = \sqrt{\gamma/\rho} = \sqrt{\gamma RT/\mu}$$

**Истечение газа из отверстия.** Исследуем адиабатическое ламинарное течение. Пусть изначально газ находился в сосуде при давлении  $P_1$  и температуре  $T_1$ , после он истекает в среду с температурой  $T_2$  и давлением  $P_2$ , известны все эти величины кроме  $T_2$ .

Уравнение Бернулли:

$$\frac{v_1^2}{2} + \frac{P_1}{\rho_1} + gh_1 + u_1 = \frac{v_2^2}{2} + \frac{P_2}{\rho_2} + gh_2 + u_2, \quad (1)$$

$gh = \text{const}$ , т.к. не меняется существенно вдоль трубки тока. Введем  $H = I = U + PV$  — энтальпия.  $i = u + Pv_{\text{уд.}}$  — удельная энтальпия. Подставим  $i$  в (1)

$$\frac{v_1^2}{2} + i_1 = \frac{v_2^2}{2} + i_2$$

Если сосуд большой, а отверстие мало, то можно принять, что скорость газа в сосуде  $v_1 = 0 \Rightarrow v_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)}$ .

В случае идеального газа ( $C_V = \text{const}$ ):  $i = u + \frac{P}{\rho} = \frac{C_V T}{\mu} + \frac{RT}{\mu} = \frac{C_P T}{\mu} \Rightarrow$

$$\Rightarrow v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P (T_1 - T_2)}$$

**Вычислительная формула:**  $\frac{P_1^{\gamma-1}}{T_1^\gamma} = \frac{P_2^{\gamma-1}}{T_2^\gamma} \Leftrightarrow T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$

Максимальная скорость достигается при истечении в вакуум:  $v_{\text{вак.}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} C_P T}$  или более

$$\text{точно } v_{\text{вак.}} = \sqrt{\frac{2}{\mu} \frac{\gamma}{\gamma-1} RT} = \sqrt{\frac{2}{\gamma-1}} c_{зв.}$$

## 8. Цикл Карно. КПД машины Карно. Теоремы Карно.

**Цикл Карно.** Тепловая машина — устройство, преобразующее теплоту в работу или обратно и действующее строго периодически.

**Машина Карно** — тепловая машина, работающая между двумя резервуарами с  $T_1$  и  $T_2$ , причем  $T_2 < T_1$ , по обратимому циклу, состоящему из двух изотерм и двух адиабат (циклу Карно).

**КПД машины Карно.** КПД тепловой машины — отношение работы, произведенной машиной за один цикл, к теплоте, поглощенной в ходе рассматриваемого цикла.

$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{н}}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$

Рассчитаем КПД машины Карно. Рабочее тело - идеальный газ.

$$Q_{12} = \delta U_{12} + A_{12} = RT_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad Q'_{34} = -Q_{34} = -A_{34} = -RT_2 \ln \left( \frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}, \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \Rightarrow Q_{34} = RT_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \text{ тогда } \eta = 1 - \frac{Q'_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

**Теоремы Карно.** На эту тему существует отличная [методичка В.С. Булыгина](#) (надпись кликабельна)

## 9. Холодильная машина. Тепловой насос. Эффективность холодильной машины и теплового насоса, работающих по циклу Карно.

**Холодильная машина и ее эффективность.** Холодильная машина — устройство, преобразующее работу в тепло, отбирая его у более холодного тела, и действующая строго периодически.

**КПД холодильной машины** — отношение отобранного у холодильника тепла к совершенной над рабочим телом работы.

$$\eta_{\text{х}} = \frac{Q_2}{A'} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{Q_2/Q_1}{1 - Q_2/Q_1} = \frac{1 - \eta}{\eta} = \frac{1}{\eta} - 1,$$

где  $\eta$  — КПД машины Карно, работающей между теми же резервуарами.

**Тепловой насос и его эффективность.** Тепловой насос — устройство, аналогичное холодильной машине, передающее тепло более нагретому телу.

**КПД теплового насоса** — отношение отданного рабочим телом тепла к совершенной над ним работой  $\eta_{\text{тн}} = \frac{Q'}{A'} = \frac{1}{1 - \frac{Q_2}{Q_1}} = \frac{1}{\eta}$

## 10. Второе начало термодинамики. Неравенство и равенство Клаузиуса. Энтропия. Закон возрастания энтропии. Энтропия идеального газа.

**Второе начало термодинамики. Формулировка Клаузиуса:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого был бы переход тепла от более холодного тела к более нагретому.

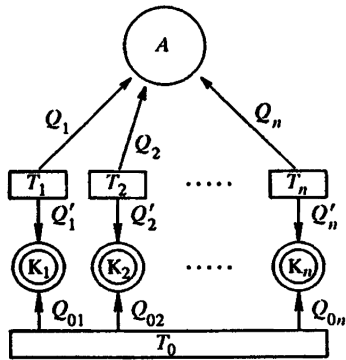
**Формулировка Томсона:** невозможен круговой процесс, единственным результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения теплового резервуара. Формулировки Клаузиуса и Томсона эквивалентны.

**Формулировка Планка:** невозможно построить периодически действующую машину, единственным результатом которой было бы поднятие груза за счет охлаждения теплового резервуара.

**Неравенство Клаузиуса.** Имеем  $n$  тепловых резервуаров  $R_1, \dots, R_n$  достаточно больших, чтобы в процесса теплообмена  $T_1, \dots, T_n \simeq const$ .

Таким образом система  $A$  совершила круговой процесс, заимствовав  $Q_1$  у  $R_1, \dots, Q_n$  у  $R_n$ , совершив  $A = Q_1 + \dots + Q_n$

После совершения цикла возьмем  $R_0$  с  $T_0$ , также достаточно большой и  $n$  машин Карно  $K_1, \dots, K_n$ , включив их как показано на рисунке. Синхронность их работы и количество не важно.



$$\text{Для } i\text{-ой машины за 1 цикл: } 1 + \frac{Q'_i}{Q_{oi}} = 1 - \frac{T_i}{T_o} \Leftrightarrow \frac{Q_{oi}}{T_o} + \frac{Q'_i}{T_i} = 0.$$

$$\text{Суммируя по } i: Q_o = \sum_i Q_{oi} = -T_o \sum_i \frac{Q'_i}{T_i}$$

$Q_o$  — общее количество теплоты, отданное  $R_o$ . Объединим все  $n$  циклов машин Карно с циклом  $A$  в один большой:  $R_o$  отдал  $Q_o$ ;  $R_1$  отдал  $Q_1 + Q'_1$ ; ...  $R_n$  отдал  $Q_n + Q'_n$ . Совершена работа  $A = Q_o + (Q_1 + Q'_1) + \dots + (Q_n + Q'_n)$ . В силу больших размеров  $R_1, \dots, R_n$  выберем в согласии с постулатом Томсона–Планка  $Q'_1, \dots, Q'_n$  так, что  $Q'_i + Q_i = 0, i = \overline{1, n} \Rightarrow$  все тепловые резервуары вернутся в исходное состояние, а  $R_o$  отдаст  $Q_o = T_o \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$

Таким образом совершается круговой процесс, за который отдано  $Q_o$  и совершена работа  $A = Q_o$ . Других изменений не произошло. Тогда  $A \leq 0$  из постулата Томсона–Планка, значит  $Q_o \leq 0$ . Переходя к пределу бесконечно большого числа тепловых резервуаров  $R_1, \dots, R_n, \dots$ , обменивающихся бесконечно малыми порциями тепла с  $A$  и  $R_o$  получаем:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \text{ — неравенство Клаузиуса}$$

$T$  — температура теплового резервуара, с которым система в данный момент обменивается теплом. В квазистатическом цикле под  $T$  можно понимать температуру окружающей среды, так как обе температуры одинаковы.

Квазистатический процесс обратим, следовательно справедливо  $\oint \frac{\delta Q'}{T} \leq 0$ , где  $\delta Q'$  — элементарное количество теплоты, получаемое системой на отдельных участках процесса. Так как процесс идет через те же состояния, то  $\delta Q = -\delta Q' \Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} \geq 0$ . А такое соотношение верно только тогда, когда

$$\oint_{\text{квазист.}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ — равенство Клаузиуса}$$

**Энтропия.** Рассмотрим 2 способа перехода из 1 в 2, каждый из которых — квазистатический процесс. Объединим их в круговой 1I2II1 и применим равенство Клаузиуса.

$$\int_{1I2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2II1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \Leftrightarrow \int_{1I2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1II2} \frac{\delta Q}{T} - \text{приведенное количество теплоты.}$$

Таким образом приведенное количество теплоты, полученное системой при любом квазистатическом круговом процессе равно нулю **или** приведенное количество теплоты, полученное системой в квазистатическом процессе, не зависит от пути перехода, а определяется лишь начальным и конечным состояниями.

Отсюда: **энтропия** — функция состояния системы, определенная с точностью до константы.

$$\Delta S \equiv \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}, \quad dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{кваз.}}$$

**Энтропия идеального газа. Для идеального газа:**

$$\delta Q = C_V dT + P dV = C_V(T) dT + R \frac{dV}{V} T \Leftrightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \nu C_V(T) \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

$$S = \int C_V(T) \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V}$$

Если  $C_V$  не зависит от  $T$ , то  $S = \nu[C_v \ln(T) + R \ln(V)] + \text{const.}$  Всякий адиабатический процесс с  $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = \text{const.}$

**Закон возрастания энтропии.** Энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать, она либо растет, либо постоянна.

Система может переходить из 1 в 2 необратимо по I. Вернем ее квазистатически по какому-либо II. Тогда  $\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ . Так как  $\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = S_1 - S_2 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$ . Если система адиабатически изолирована, то  $\delta Q = 0 \Rightarrow S_2 \geq S_1$ .

## 11. Термодинамические потенциалы. Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности).

**Термодинамические потенциалы.** Термодинамические потенциалы — функции определенных наборов термодинамических параметров, позволяющие находить все термодинамические характеристики системы, как функции этих параметров.

**Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности).** У Леша Шевцова он представлен на примере вывод одного из потенциалов. В Сивухине похожая ситуация, так что пока что опустим этот пункт, а в следующем билете вы увидите, что это за метод и в чем его суть.

## 12. Свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса. Уравнения Гиббса–Гельмгольца.

**Свободная энергия Гельмгольца.**

$$\begin{aligned}\Psi = \Psi(T, V) = U - TS &\Rightarrow d\Psi = -PdV - SdT \Rightarrow -S = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V, -P = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial T \partial V} &\Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T \Leftrightarrow \underline{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}\end{aligned}$$

Вот такой метод получения данных соотношений через двойное дифференцирование и называется **методом Максвелла**.

**Термодинамический потенциал Гиббса.**

$$\begin{aligned}\Phi = \Phi(T, P) = U - TS + PV &\Rightarrow d\Phi = VdP - SdT \Rightarrow V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T, -S = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \Leftrightarrow \underline{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}\end{aligned}$$

**Уравнения Гиббса-Гельмгольца.** Из свободной энергии Гельмгольца  $U = \Psi + TS$  подставим  $S$  полученное при частном дифференцировании, тогда  $U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V$ . Проведем аналогичные действия с термодинамическим потенциалом Гиббса:  
 $I = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P$ . Данные соотношения называются **Уравнениями Гиббса-Гельмгольца**

## 13. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал. Связь производной $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ с термическим уравнением состояния.

**Внутренняя энергия как термодинамический потенциал.**

$$\begin{aligned}U = U(S, V) &\Rightarrow dU = TdS - PdV \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Leftrightarrow \underline{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V}\end{aligned}$$

**Связь производной  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  с термическим уравнением состояния.**

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Полученное соотношение устанавливает связь между калорическим и термическим уравнениями состояния.

**14. Разность  $C_P - C_V$  для произвольной термодинамической системы.**

$$CdT = dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

Полагая  $C = C_P$ :

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

воспользуемся соотношением из п. 13.2

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left| \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \right| = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

Поскольку  $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$ , то  $C_P - C_V > 0$ .

**15. Теплофизические свойства твердых тел. Адиабатическое растяжение упругого стержня.**

**Теплофизические свойства твердых тел.** Теплофизические свойства материала – свойства, характеризующие поведение этого материала при изменении температуры, как-либо: теплоемкость, теплопроводность, коэффициенты теплового расширения, температура плавления.

**Адиабатическое растяжение упругого стержня.** Уравнение состояния –  $f = f(l, T)$ . При  $f = 0$   $l(T, 0) = l_0(1 + \alpha(T - T_0))$ , где  $l_0 = l(T_0, 0)$ ,  $\alpha$  – коэффициент линейного температурного расширения. При  $T = const$  согласно закону Гука:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{f}{ES_{\perp}} = \frac{l(T, f) - l(T, 0)}{l(T, 0)} \Rightarrow f = ES_{\perp} \left( \frac{l}{l_0(1 + \alpha[T - T_0])} - 1 \right)$$

В большинстве случаев тепловая деформация мала,  $\alpha|T - T_0| \ll 1 \Rightarrow$

$$\Rightarrow f = ES_{\perp} \left( \frac{l}{l_0}(1 - \alpha[T - T_0]) - 1 \right)$$

Предположен, что стержень окружен адиабатической оболочкой. При квазистатической деформации  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl = 0 \Rightarrow dT = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l} dl$ ;  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_l \frac{1}{T} = \frac{C_l}{T}$

$$PdV = -\sigma d(s_{\perp}l) = -\sigma S_{\perp} dl = -f dl \Rightarrow dU = TdS + f dl$$

$$\Psi = U - TS, d\Psi = -SdT + fdl \Rightarrow \text{метод Максвелла} - \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l$$

Откуда

$$dT = \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dl$$

$$\text{Используя } f: \Delta T = \int_{l_0}^l \frac{T}{C_l} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l dl = -\frac{ES_{\perp}\alpha}{2C_l l_0} T(l^2 - l_0^2) \simeq -\frac{ES_{\perp}\alpha}{C_l} T(l - l_0)$$

При адиабатическом растяжении ( $l > l_0$ ) температура стержня понижается из-за совершения работы против внутренних сил притяжения молекул. Для идеального стержня ( $E = \text{const}$ ):

$$U_{\text{деф.}} = V \frac{E\varepsilon^2}{2} = \Psi_{\text{деф.}}$$

Внутренняя энергия деформации совпадает со свободной энергией и явно не зависит от температуры.

## 16. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Фазовое равновесие «жидкость–пар». Критическая точка.

**Фазовые переходы первого рода.** Фаза — макроскопическая физическая однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так что она может быть извлечена из системы механическим путем.

**Фазовый переход** — переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий (температуры, давления, полей) при подводе или отводе тепла и т.д.

Величины, пропорциональные объему подсистемы называются **экстенсивными** ( $V, U, S$ ), а не зависящие от объема выделенной подсистемы — **интенсивными** ( $T, P, \rho$ ).

Фазовые превращения, при которых первые производные удельного термодинамического потенциала  $\varphi(T, P)$  меняются скачкообразно называются **фазовыми переходами первого рода**

$v = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T, s = - \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$  скачкообразно меняется плотность ( $\rho \simeq \frac{1}{v}$ ). Отлична от нуля теплота фазового перехода  $q_{12} = T(s_2 - s_1)$ .

Плавление, испарение, возгонка, кристаллизация сопровождаются выделением или поглощением тепла, поэтому относятся к Ф.П. I рода.

**Уравнение Клапейрона–Клаузиуса.** Условия равновесия системы:

- 1)  $P = \text{const}$  — условие механического равновесия;
- 2)  $T = \text{const}$  — условие теплового равновесия;
- 3)  $\varphi = \text{const}$  — условие фазового перехода.

Обоснование 3) :

Рассмотрим двух фазную систему в жесткой адиабатической оболочке. Проведем в системе некий бесконечно малый процесс, в ходе которого  $T = \text{const}, P = \text{const}$  в обеих подсистемах и равны между собой, тогда:

$$dU_1 = TdS_1 - PdV_1 + \varphi_1 dN_1;$$

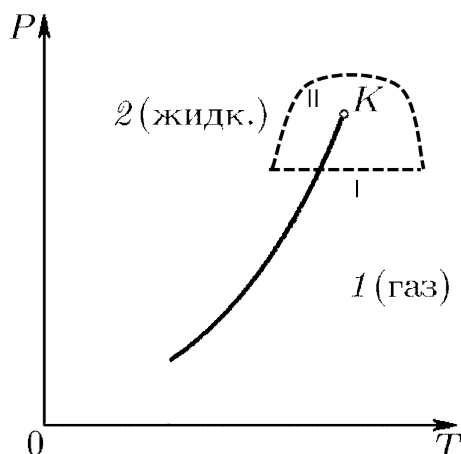
$$dU_2 = TdS_2 - PdV_2 + \varphi_2 dN_2;$$

Полная энтропия системы  $S = S_1 + S_2$ , а в следствие изолированности  $dU_1 = -dU_2 \Rightarrow$



$\Rightarrow TdS = (\varphi_1 - \varphi_2)dN_2$ . В состоянии термодинамического равновесия энтропия максимальная, значит  $dS = 0 \Rightarrow \varphi_1 = \varphi_2$   
 $d\varphi_1 = -s_1dT + v_1dP$ ,  $d\varphi_2 = -s_2dT + v_2dP$ ,  $\varphi_1 = \varphi_2 \Rightarrow d\varphi_1 = d\varphi_2 \Rightarrow$   
 $\Rightarrow (s_2 - s_1)dT = (v_2 - v_1)dP \Leftrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$ ,  $q_{12} = T(s_2 - s_1)$  — теплота фаз перехода в расчете на 1 частицу  $\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}$  — **Уравнение Клапейрона–Клаузиуса**.

**Фазовое равновесие «жидкость–пар».**



Примем  $q_{12} = q = const \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}$

Так как  $v_1 \gg v_2$ :

$$\simeq \frac{q}{Tv_1} \Big|_{Pv_1=kT} = \frac{q}{kT^2}P \Leftrightarrow \int_{P_0}^P = \frac{dP}{P} = \frac{q}{k} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P = P_0 \exp\left(\frac{q}{kT_0} - \frac{q}{kT}\right), P(T_0) = P_0$$

**Критическая точка (К)** — точка, в которой обрывается кривая фазового равновесия и исчезает разница между фазами. При наличии К всегда есть путь, в каждый момент которого вещество однородно, т.е. не возникает границ раздела.

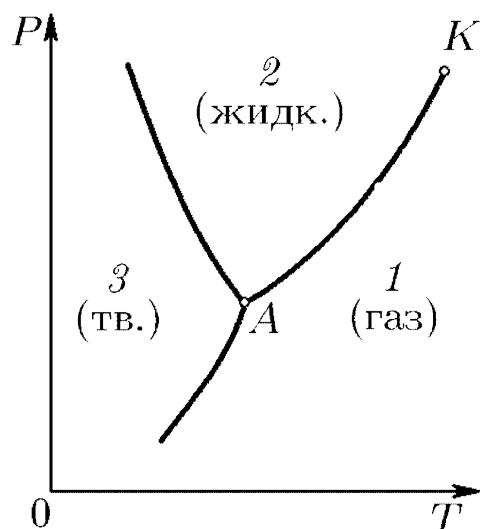
I — пересекая кривую фазового равновесия (с образованием двухфазовой системы)

II — в обход К (сохраняя пространственную однородность)

Для воды:  $T_{кр.} = 647.3$  К,  $P_{кр.} = 22.12$  МПа

## 17. Диаграмма фазового равновесия «твердое тело–жидкость–пар». Тройная точка.

**Диаграмма фазового равновесия «твердое тело–жидкость–пар».**



Рассмотрим трех фазную систему. Для равновесия необходимо:

(1)  $\varphi_1(P, T) = \varphi_2(P, T)$  — кривая испарения 12

(2)  $\varphi_2(P, T) = \varphi_3(P, T)$  — кривая плавления 23

(3)  $\varphi_1(P, T) = \varphi_3(P, T)$  — кривая возгонки 31

Все они пересекаются в т.А

**Тройная точка.** Точка А называется **тройной точкой**, три фазы могут находиться в равновесии друг с другом, лишь в этой точке, имеющей конкретные параметры. В малой окрестности тройной точки можно провести круговой изотермический процесс, для которого справедливо

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \xrightarrow{T=\text{const}} \oint \delta Q \Rightarrow q_{13} = q_{32} + q_{21}$$

## 18. Зависимость теплоты фазового перехода от температуры.

$q = T(S_2 - S_1)$  — удельная теплота фазового превращения.

## 19. Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний.

**Уравнение Ван-дер-Ваальса.**

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = RT$$

Выведем его, основываясь на  $PV = \nu RT$ :

Во-первых, учтем размеры молекул:

$\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$  — недоступный объем для второй частицы  
 $\Rightarrow$  в расчете на 1 молекулу

$$\frac{1}{2}\left(8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4V_0$$

где  $V_0 = 4\pi r^3/3$  — объем одной молекулы. В результате объем, разрешенный для движения молекул, составит

$$V_{\text{доп.}} = V - \nu b,$$

$$b \simeq 4 \cdot (\text{объем молекулы в одном моле}) = 4N_A V_0$$

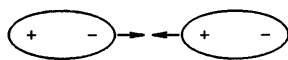


Рис. 2: Молекулы-диполи притягиваются друг к другу

Во-вторых, учтем, что молекулы притягиваются друг к другу. Одним из механизмов такого притяжения может быть перераспределение зарядов и образование диполей (см. рис 2). Давление газа определяется столкновениями молекул со стенкой. Сила, действующая на молекулу у стенки со стороны газа  $\sim n$ , где  $n$  — число частиц. Частота соударений  $\sim n$ , значит давление уменьшается на  $\Delta P \sim n^2$ . Переходя от плотности  $n$  к объему  $V$  по формуле

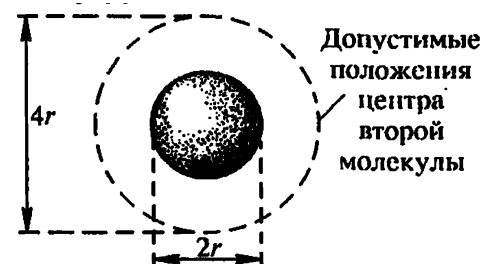


Рис. 1: Учет конечности размеров молекул

$n = \frac{\nu N_A}{V}$ , мы можем записать поправку к давлению в виде  $\Delta P = a_1 n^2 = a(\nu/V)^2$ . Окончательно это дает

$$\left(P + \frac{a\nu^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = RT$$

Величины  $a$  и  $b$  называется параметрами Ван-дер-Ваальса. Параметре  $a$  учитывает притяжение, а  $b$  — отталкивание молекул.

**Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры.** Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0$$

имеет один или три корня. В случае 1 это изотерма MN, а трех — три пересечения в точках A, C, E изотермы LABCDEG. При некоторой  $T$   $V_1 = V_2 = V_3$ . Такая температура называется **критической** (изотерма FKH). Для нахождения критических давления, температуры и объема воспользуемся уравнением:  $P_{\text{к.}}(V - V_{\text{к.}})^3 = 0$

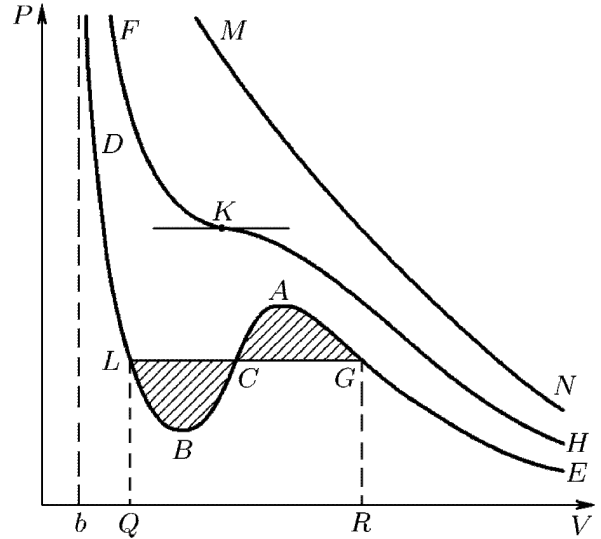


Рис. 3: Изотермы Ван-дер-Ваальса

$$\begin{cases} P_{\text{к.}} V_{\text{к.}}^3 = ab \\ 3P_{\text{к.}} V_{\text{к.}}^2 = a \\ 3P_{\text{к.}} V_{\text{к.}} = RT_{\text{к.}} + P_{\text{к.}} b \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} P_{\text{к.}} = \frac{a}{27b^2} \\ V_{\text{к.}} = 3b \\ T_{\text{к.}} = \frac{8a}{27Rb} \end{cases}$$

**Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса**  $\varphi = \frac{V}{V_{\text{к.}}}$ ,  $\pi = \frac{P}{P_{\text{к.}}}$ ,  $\tau = \frac{T}{T_{\text{к.}}}$  — приведенные параметры. Тогда  $V = 3b\varphi$ ,  $P = \frac{a\pi}{27b^2}$ ,

$T = \frac{8a}{27Rb} \tau \Rightarrow$  **приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса:**

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(\varphi - 1/3) = 8/3\tau$$

**Закон соответственных состояний.** Уравнение Ван-дер-Ваальса содержит только 3 параметра:  $a, b, R$ . Всякое уравнение, обладающее этим свойством, записанное в переменных  $\varphi, \pi, \tau$  должно быть также одинаковым для всех веществ. Это положение есть **закон соответственных состояний**.

**Соответственными** называют состояния разных веществ, которые имеют одинаковые  $\varphi, \pi, \tau$ . Следовательно: если для различных веществ из трех параметров  $\varphi, \pi, \tau$  совпадают значения каких-либо двух, то совпадут и третьи.

## 20. Метастабильные состояния: переохлажденный пар, перегретая жидкость. Устойчивость состояний. Правило Максвелла.

**Метастабильные состояния: переохлажденный пар, перегретая жидкость. Устойчивость состояний.** При специальных условиях могут быть реализованы участки AG — перенасыщенный пар и LB — перегретая жидкость (см. рис. 3). Эти состояния называют **метастабильными**. Каждое существует, пока его менее устойчивая фаза не граничит с другой — более устойчивой. Например, перенасыщенный пар переходит в насыщенный, если в него попадет капля воды.

**Правило Максвелла.** Положение горизонтального участка определяется с помощью равенства Клаузиуса  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ . Из G в L можно перейти двумя путями: по GCL двухфазного состояния и по теоретической изотерме физически однородного вещества GACBL, содержащей неустойчивый участок ACB. Применим равенство Клаузиуса к квазистатическому круговому процессу GCLBCAG:  $T = const \Rightarrow \oint \delta Q = 0$ , кроме того  $\delta Q = dU + PdV$ ,  $\oint dU = 0 \Rightarrow \oint PdV = 0$  или  $\int_{GCL} PdV + \int_{LBCAG} PdV = 0$  или  $\int_{LCG} PdV = \int_{LBCAG} PdV$ . Значит площади QLGR и QLBCAGR равны, значит LG надо проводить так, чтобы

$$S_{LBC} = S_{CAG}$$

Это и есть **правило Максвелла**.

## 21. Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде.

**Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса.** Рассмотрим  $U = U(T, V)$ , тогда  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV$ . Для  $\nu = 1$  моль, предполагая  $C_V = const$ ,  $dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$

$$U = C_V T - \frac{a}{V}$$

С ростом объема и, следовательно, расстояния между молекулами (при  $T = const$ ) внутренняя энергия газа растет.

Рассмотрим  $S = S(T, V)$ , тогда  $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$ . Для  $\nu = 1$  моль,  $C_V = const$ ,  $dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$

$$S = S_0 + C_V \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln \left(\frac{V-b}{V_0-b}\right)$$

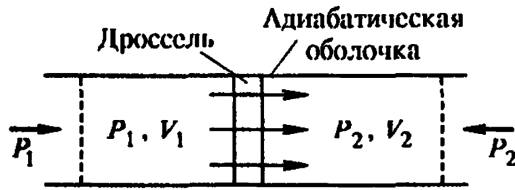
**Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде.** Рассмотрим свободное расширение газа в вакуум. Пусть в начальный момент газ Ван-дер-Ваальса находился в сосуде, занимая в нем объем  $V$ . После удаления перегородки газ получил возможность свободно расшириться до объема  $V_2 (V_2 > V_1)$ . Считая, что сосуд окружен теплоизолированной оболочкой найдем  $\Delta T$  после установления равновесия. Поскольку  $\delta Q = 0$  и  $\delta A = 0$ , то  $dU = 0$ , а для газа Ван-дер-Ваальса

$$U_{1,2} = C_V T_{1,2} - \frac{a}{V_{1,2}} \Rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) < 0 \text{ значит газ в данном процессе охлаждается.}$$

При расширении газа работа совершается против сил притяжения молекул. Эта работа производится за счет кинетической энергии и, значит, сопровождается охлаждением газа

## 22. Эффект Джоуля–Томсона (дифференциальный и интегральный). Температура инверсии.

**Дифференциальный эффект Джоуля–Томсона.** Рассмотрим процесс Джоуля–Томсона: адиабатическое стационарное течение газа через пористую перегородку, под действием разности давлений



по разные стороны от пробки. Изменение температуры в этом процессе — **эффект Джоуля–Томсона**. Течение медленное, следовательно можно пренебречь кинетической энергией. Тогда по первому началу термодинамики  $Q = 0 \Rightarrow 0 = \Delta U + A = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = I_2 - I_1 \Leftrightarrow I_1 = I_2$ . В процессе Джоуля–Томсона  $I = \text{const}$ .

Пусть теперь по разные стороны от перегородки разность давлений мала. Найдем  $\Delta T$ :

$$\Delta I = \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_T \Delta P = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial I}{\partial T} \right)_P = C_P, \quad \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_T = V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_I = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P}$$

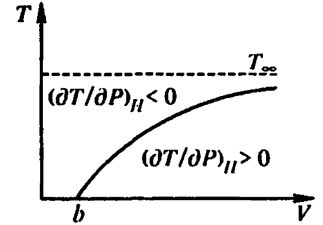
Если газ идеальный, то  $V = \frac{RT}{P}$ ,  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V \Rightarrow \Delta T = 0$ , то есть для идеальных газов эффект Джоуля–Томсона не имеет места. Повышение или понижение температуры реального газа при протекании через пробку при малых  $\Delta T$  и  $\Delta P$  (для замены их отношения на  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_I$ ) называется **дифференциальным эффектом Джоуля–Томсона**.

Так как течение происходит от большего давления к меньшему, то  $\Delta P < 0$ , значит если  $\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0$ , то эффект Джоуля–Томсона **положительный**, а если соответственно  $\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0$  — **отрицательный**.

Вычисляя  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$  из уравнения Ван-дер-Ваальса получаем:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

**Температура инверсии.** Пояснение к графику:  $T_\infty \equiv T_i$ ,  $H \equiv I$ . В случае разреженного газа можно отбросить малые поправки  $a$  и  $b$  высших порядков  $\Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}$ . При  $T_i = \frac{2a}{RB} = \frac{27}{4}T_{кр.}$  — температуре инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона  $\Delta T = 0$ . Газ ниже этой температуры охлаждается, выше — нагревается в процессе Джоуля–Томсона.



**Интегральный эффект Джоуля–Томсона.** Пусть теперь по разные стороны от перегородки  $\Delta P$  велика, тогда велика и  $\Delta T$ . Тогда мы имеем дело с **интегральным законом Джоуля–Томсона**.

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} dP \quad (2)$$

Если во всем диапазоне давлений дифференциального эффекта Джоуля–Томсона положительный, то и интегральный будет положительным. Максимальное охлаждение из начального состояния  $T_1$ ,  $P_1$ :

$$\frac{d}{dP_1}(T_2 - T_1) = \frac{dT_2}{dP_1} = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = 0 \text{ — условие максимума записанное при } P = P_1, T = T_1$$

Но  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = 0$  — уравнение кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона, следовательно, для максимального охлаждения нужна точка на кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля–Томсона.

Формула (2) интегрируется до конца в случае, когда в начальном состоянии газ под высоким давлением, а после прохода через вентиль его можно рассматривать как идеальный.

$$I_1 = I_2 \Leftrightarrow \int_{T_0}^{T_1} C_v T dT - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = \int_{T_0}^{T_2} C_v T dT - \frac{a}{V_2} + P_2 V_2 \xrightarrow{\frac{a}{V_2} \rightarrow 0} \int_{T_2}^{T_1} C_v T dT - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = RT_2$$

$$\overline{C_V}(T_1 - T_2) - \frac{2a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = RT_2,$$

где  $\overline{C_V}$  — средняя теплоемкость при  $V = const$  в диапазоне  $T_1 \leftrightarrow T_2$ . В итоге получим:

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{R + \overline{C}_V} \left( \frac{RbT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right)$$

Так как знаменатель положительный, то знак эффекта определяется знаком числителя.

1.  $T_1 < \frac{2a}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1}$  — эффект положительный (охлаждение)
2.  $T_1 > \frac{2a}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1}$  — эффект отрицательный (нагревание)
3.  $T_1 = \frac{2a}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1}$  — температура инверсии интегрального эффекта Джоуля–Томсона

$$\tau = 27/4 \frac{\varphi - 1/3}{\varphi} \text{ — в приведенном виде, } \pi = 27 - 16/27\tau^2 \Leftrightarrow \tau = 3/4\sqrt{81 - 3\pi}$$

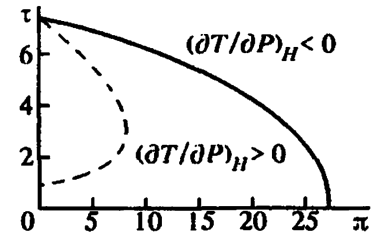
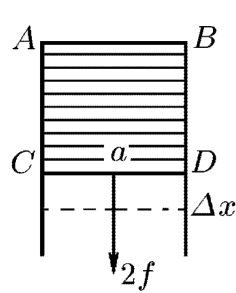


Рис. 4: штрих. линия - кривая инверсии диф. эффекта

## 23. Поверхностное натяжение: коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол, смачивание и несмачивание. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности.

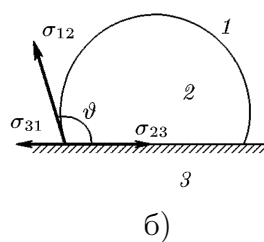
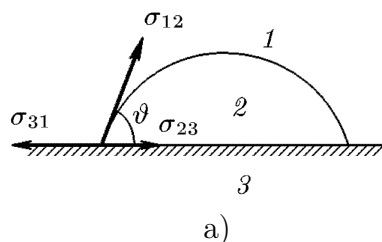
**Поверхностное натяжение: коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол, смачивание и несмачивание.** Работа, которую нужно затратить, чтобы изотермически и квазистатически увеличить поверхность жидкости на единицу при сохранении её объема неизменным называется **поверхностным натяжением жидкости**.



$$\sigma \equiv \frac{A}{\Pi} \text{ — коэффициент поверхностного натяжения,}$$

где  $\Pi$  — площадь поверхности жидкости. В изотермическом процессе работа идет на изменение  $\Psi = \Psi_{\text{об.}} + \Psi_{\text{пов.}}$ , где  $\Psi_{\text{об.}}$  — объемная энергия.  $\Psi_{\text{об.}} \sim U$ , а поверхностная энергия  $\Psi_{\text{пов.}} = \sigma\Pi$ . Пленка состоит из двух простых, значит  $\delta A = 2f dx$ .

$$\sigma = \left( \frac{\delta A}{d\Pi} \right)_T = \frac{2f dx}{2a dx} = \frac{f}{a}$$



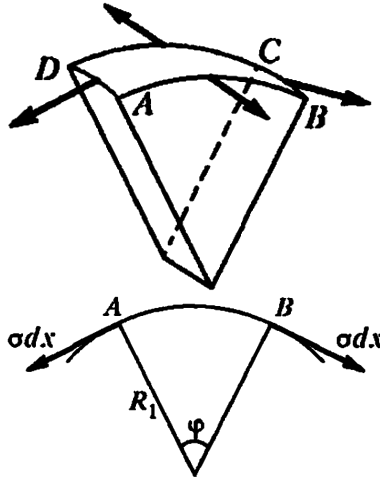
$$\text{Равновесие: } \sigma_{31} + \sigma_{23} + \sigma_{12} \cos \vartheta = 0,$$

$\vartheta$  — **краевой угол**.

$$\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1 \text{ — полное смачивание;}$$

$$\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1 \text{ — полное смачивание;}$$

Также если  $0 < \vartheta < \pi/2$ , то имеет место **частичное смачивание**, а при  $\pi/2 < \vartheta < \pi$  — **частичное не смачивание**.



**Формула Лапласа.**  $AD=dx$ ,  $AB=dy$  — стороны прямоугольника, выделенного на кривой поверхности. Равнодействующая сил, приложенных к  $AD$  и  $BC$  направлена по радиусу и равна

$$dF_1 = 2\sigma dx \sin \varphi/2 \simeq \sigma \varphi dx, \quad \varphi = \frac{AB}{R_1} = \frac{dy}{R_1} \Rightarrow \\ \Rightarrow dF_1 = \frac{\sigma}{R_1} dx = \frac{\sigma}{R_1} d\Pi; \quad dF_2 = \frac{\sigma}{R_2} d\Pi; \\ dF = dF_1 + dF_2 = \sigma (R_1^{-1} + R_2^{-1}) d\Pi \Rightarrow$$

$$P_2 - P_1 = \sigma (R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad \text{— формула Лапласа}$$

Для сферической поверхности:  $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$ , а для мыльного пузыря —  $\Delta P = (2\sigma) \frac{2}{R} = \frac{4\sigma}{R}$

**Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности.** По первому началу термодинамики:  $\delta Q = dU + \delta A = dU - \sigma d\Pi \Leftrightarrow dU = TdS + \sigma d\Pi$

$$\Psi = U - TS \Rightarrow d\Psi = -SdT + \sigma d\Pi \Rightarrow S = - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{\Pi} \Rightarrow \Psi = U + T \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{\Pi}$$

$$U = \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \Pi \quad \text{— внутренняя энергия поверхности}$$

Если расширение изотермическое, то надо сообщить  $Q = \Delta U - \sigma \Pi = -T \frac{d\sigma}{dT} d\Pi \Rightarrow$   
 $\Rightarrow q = -T \frac{d\sigma}{dT}$  — теплота образования единицы поверхности пленки.

## 24. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Кипение. Роль зародышей в образовании новой фазы.

**Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости.**

Пусть капля находится в состоянии равновесия и имеет форму шара, радиуса  $r$ .

По формуле Лапласа  $P_{ж.} - P_{п.} = \frac{2\sigma}{r}$ . В состоянии термодинамического равновесия химические потенциалы  $\left( \frac{\Phi}{N} \right)$  равны:  $\varphi_{ж.}(P_{ж.}, T) = \varphi_{п.}(P_{п.}, T)$ .

В случае плоской поверхности раздела, когда давление насыщенного пара  $P_0$ :

$$\varphi_{ж.}(P_0, T) = \varphi_{п.}(P_0, T) \Rightarrow \varphi_{ж.}(P_{ж.}, T) - \varphi_{ж.}(P_0, T) = \varphi_{п.}(P_{п.}, T) - \varphi_{п.}(P_0, T).$$

$$\text{Считая } P_{ж.} - P_0 \text{ и } P_{п.} - P_0 \text{ малыми: } (P_{ж.} - P_0) \left( \frac{\partial \varphi_{ж.}}{\partial P} \right)_T = (P_{п.} - P_0) \left( \frac{\partial \varphi_{п.}}{\partial P} \right)_T$$

$$d\varphi = -sdT + vdP \Rightarrow \left( \frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T = v \Rightarrow (P_{ж.} - P_0)v_{ж.} = (P_{п.} - P_0)v_{п.} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_{ж.} - P_0 = \frac{v_{п.}}{v_{п.} - v_{ж.}} \frac{2\sigma}{r} \simeq \frac{2\sigma}{r} \longrightarrow P_{ж.} = P_0 + \frac{2\sigma}{r} \\ P_{п.} - P_0 = \frac{v_{ж.}}{v_{п.} - v_{ж.}} \frac{2\sigma}{r} \simeq \frac{v_{ж.}}{v_{п.}} \frac{2\sigma}{r} \longrightarrow P_{п.} = P_0 + \frac{v_{ж.}}{v_{п.}} \frac{2\sigma}{r} \end{cases}$$



$P_{\text{п.}} = P_0 + \frac{v_{\text{ж.}}}{v_{\text{п.}}} \frac{2\sigma}{r}$  — давление пара над искривленной поверхностью капли в воздухе. Формальной заменой  $r$  на  $(-r)$  получаем:

$$P_{\text{ж.}} = P_0 - \frac{2\sigma}{r}$$

$$P_{\text{п.}} = P_0 - \frac{v_{\text{ж.}}}{v_{\text{п.}}} \frac{2\sigma}{r} = P_0 - \frac{\rho_{\text{п.}}}{\rho_{\text{ж.}}} \frac{2\sigma}{r}$$

$P_{\text{п.}} = P_0 - \frac{\rho_{\text{п.}}}{\rho_{\text{ж.}}} \frac{2\sigma}{r}$  — давление пара под искривленной поверхностью пузырька в жидкости.

Но  $P_{\text{п.}} - P_0$  не всегда мала, тогда считая пар идеальным газом можем получить следующую выкладку:  $v = \frac{RT}{P}$ ;  $d\varphi = -sdT + vdP$ , при  $T = \text{const}$ :  $\varphi_{\text{п.}}(P_{\text{п.}}, T) - \varphi_{\text{п.}}(P_0, T) = RT \ln \left( \frac{P_{\text{п.}}}{P_0} \right)$

$v_{\text{ж.}}(P_{\text{ж.}} - P_0) = RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \Leftrightarrow v_{\text{ж.}} \left( P_{\text{п.}} - P_0 - \frac{2\sigma}{r} \right) = RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$  и при  $P_{\text{п.}} - P_0 \ll \frac{2\sigma}{r}$ :

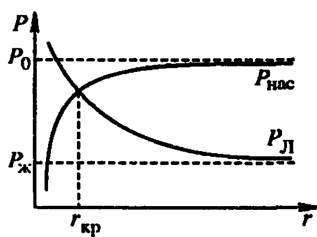
$$P_{\text{п.}} = P_0 \exp \left[ -\frac{2\sigma v_{\text{ж.}}}{RT r} \right] \Leftrightarrow P_{\text{п.}} = P_0 \exp \left[ -\frac{2\sigma}{P_0 r} \frac{v_{\text{ж.}}}{v_{\text{п.}}} \right]$$

**Кипение.** Фазовый переход, происходящий с образованием пузырьков пара по всему объему жидкости называется **кипением**, относится к фазовым переходам первого рода. Температура, при которой кипит жидкость при  $P = \text{const}$  — **температура кипения**. Кипение может начинаться при тех температурах, когда вместе могут существовать жидкая и парообразная фазы, т.е.  $P_{\text{н.п.}} = P_{\text{внеш.}} = P_0$  при этом  $P(T) = P_0 \exp \left[ \frac{q_{\text{м.}}}{RT_0} - \frac{q_{\text{м.}}}{RT} \right]$ , где  $q_{\text{м.}}$  — молярная теплота парообразования. Тогда

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{q_{\text{м.}}} \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \text{ — зависимость } T_{\text{кип.}} \text{ от } P$$

Найдем **критический размер пузырька пара в жидкости**. Пусть однородная жидкость находится в метастабильном состоянии. Будем наблюдать за пузырьком пара в ней.  $P_{\text{ж.}} = P_{\text{атм.}} + P_{\text{гидростат.}} = \text{const}$ , значит однозначно задается  $P_{\text{п.}}$  и  $r$

$$\begin{cases} P_{\text{п.}} = P_{\text{ж.}} + \frac{2\sigma}{r} \\ P_{\text{п.}} = P_0(T) - \frac{v_{\text{ж.}}}{v_{\text{п.}} - v_{\text{ж.}}} \frac{2\sigma}{r} \end{cases} \longrightarrow r_{\text{кр.}} = \frac{2\sigma}{P_0(T) - P_{\text{ж.}}} \frac{v_{\text{ж.}}}{v_{\text{п.}} - v_{\text{ж.}}}$$



$$r_{\text{кр.}} \simeq \frac{2\sigma}{P_0(T) - P_{\text{ж.}}} \text{ — критический размер пузырька}$$

При  $r < r_{\text{кр.}}$   $P_{\text{нас.}} < P_{\text{лап.}}$  → пузырек не выдерживает и схлопывается.

При  $r > r_{\text{кр.}}$   $P_{\text{нас.}} > P_{\text{лап.}}$  → пузырек начинает расти.

Аналогичный случай — капля воды в переохлажденном паре

$$r_{\text{кр.}} \simeq \frac{2\sigma}{P_0(T) - P_{\text{п.}}} \frac{v_{\text{ж.}}}{v_{\text{п.}}}$$

$r < r_{\text{кр.}}$  — капля испарится,  $r \geq r_{\text{кр.}}$  — будет расти.

**Роль зародышей в образовании новой фазы.** Если в очищенную от посторонних примесей воду, которая остается жидкой при  $t = -10^\circ\text{C}$  и ниже бросить кристаллик льда (**зародыш** кристаллической фазы) или встряхнуть сосуд, то вода быстро затвердеет и ее температура быстро поднимется до  $0^\circ\text{C}$ . Если же она не была очищена от посторонних вкраплений, способных выполнять функцию зародыша кристаллической фазы, то переохлаждение наблюдаться не будет. (Подробнее — Сивухин стр. 465-466).

## 25. Распределения Максвелла по проекциям и модулю скорости частиц. Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости.

**Распределения Максвелла по проекциям и модулю скорости частиц.** Газ состоит из большого числа  $N$  тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при  $T$ .  $\varphi(v_x)dv_x$  — вероятность попадания проекции скорости молекулы в интервал  $(v_x; v_x + dv_x)$ . Найдем  $f(v) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z)$ , предполагая, что попадание одной проекции в нужный интервал не зависит от других.

$\varphi(v) \sim e^{-\beta E}$ , где  $\beta = \frac{1}{kT}$ , а так как молекулы обладают лишь кинетической энергией в нашей модели, то энергия одной частицы  $E = \frac{mv^2}{2}$ ;  $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(v_x)dv_x = 1$  — условие нормировки.

$$\varphi(v_x) = A \exp \left\{ \frac{-mv_x^2}{2kT} \right\} \Rightarrow A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{-mv_x^2}{2kT} \right\} dv_x = 1 \Leftrightarrow A = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ \frac{-mv_x^2}{2kT} \right\} dv_x \right)^{-1}$$

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \Rightarrow I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2-y^2} dx dy (dx dy = d\Pi) = \\ &= \int_0^{+\infty} e^{-r^2} 2\pi r dr = 2\pi \int_0^{+\infty} e^{-r^2} r dr = \left| \begin{array}{l} \text{► } z = r^2, dz = 2r dr \text{ ◄} \end{array} \right| = \pi \int_0^{+\infty} e^{-z} dz = -\pi e^{-z} \Big|_0^{+\infty} = \pi \Rightarrow \\ \Rightarrow A^{-1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = \left| \begin{array}{l} \text{► } z^2 = \frac{mv_x^2}{2kT}, dz = \sqrt{\frac{m}{2kT}} dv_x \text{ ◄} \end{array} \right| = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_0^{+\infty} e^{-z^2} dz = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \end{aligned}$$

$\varphi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$  — закон распределения Максвелла по проекциям скоростей частиц.

$F(v) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \cdot 4\pi v^2 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$  — закон распределения Максвелла по абсолютным значениям скоростей.

**Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости.**

$$1. \text{ Наиболее вероятная скорость. } (F(v))' = 0 \Leftrightarrow 2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - 2v^2 \frac{mv}{2kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \Leftrightarrow v_{\text{нв}} = \frac{2kT}{m}$$

2. Средняя скорость.  $\langle v \rangle = \int_0^\infty v F(v) dv = 4\pi \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}^3 \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv$

$$I(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda z^2} z dz = \left| \lambda z^2 = x, 2\lambda z dz = dx \right| = \frac{1}{2\lambda} \int_0^\infty e^{-x} dx = \frac{1}{2\lambda} (-e^{-x}) \Big|_0^\infty = \frac{1}{2\lambda} \Rightarrow$$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v F(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

3. Среднеквадратичная скорость.  $\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 F(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv$

$$I(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda z^2} dz = \left| x^2 = \lambda z^2; dx = \sqrt{\lambda} dz \right| = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = 0.5 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

$$\frac{d^2 I}{d\lambda^2} = \int_0^\infty e^{-\lambda z^2} z^4 dz = \frac{3\pi}{8\lambda^{3/2}} \Rightarrow \langle v^2 \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{5/2} = \frac{3kT}{m} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow v_{\text{ср.кв.}} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

## 26. Распределение Максвелла по энергиям частиц. Средняя и наиболее вероятная энергии частиц.

Распределение Максвелла по энергиям частиц.  $E = \frac{mv^2}{2} \Leftrightarrow E = \sqrt{\frac{2E}{m}} \Rightarrow$   
 $\Rightarrow F(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi (kT)^3}} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \sqrt{E}.$

Средняя и наиболее вероятная энергия частиц.

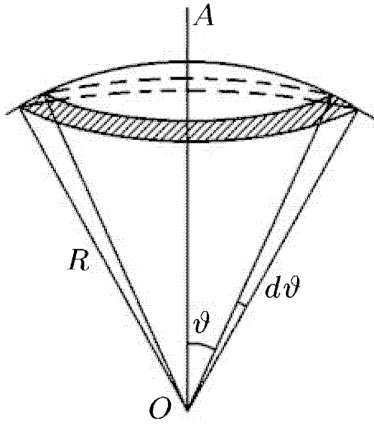
1. Наиболее вероятная энергия.

$$(F(E))' = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{2\sqrt{E}} e^{-\frac{E}{kT}} - \frac{1}{kT} e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{E} = 0 \Leftrightarrow E_{\text{н.в.}} = \frac{kT}{2}$$

2. Средняя энергия.

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E F(E) dE = \frac{2}{\sqrt{\pi (kT)^3}} \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} E^{3/2} dE = \frac{4}{\sqrt{\pi (kT)^3}} \int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{kT}} x^4 dx = \frac{3}{2} kT$$

## 27. Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой. Средняя энергия молекул, вылетающих в вакуум через малое отверстие.



**Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой.**

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \vartheta); \quad d\Omega = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta;$$

$dN = N \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{N}{2} \sin \vartheta d\vartheta$  — среднее число молекул, направления скоростей которых лежат в пределах телесного угла  $\Omega$  и образующие углы между  $\vartheta$  и  $\vartheta + d\vartheta$  с направлением ОА.

Выделим группу молекул с  $x$ -компонентами скоростей от  $v_x$  до  $v_x + dv_x$ ,  $v_x > 0$ . Пусть их число в единице объема  $dn_{\vartheta}$ , тогда число их ударов о  $1\text{см}^2$  за 1с:  $d\nu_{\vartheta} = dn_{\vartheta}v_x = 0.5n \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta v$

$$\begin{aligned} d\nu_{\vartheta,v} &= \frac{n}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta v F(v) dv = \\ &= \frac{n}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta v 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \\ &= 2\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left[v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv\right] [\sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta] \Rightarrow \\ \Rightarrow \nu &= 2\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \frac{n\bar{v}}{4} \end{aligned}$$

**Средняя энергия молекул, вылетающих в вакуум через малое отверстие.** Будем рассматривать одноатомный газ.  $dn$  — число молекул в  $1\text{ см}^3$ , обладающих скоростью в интервале  $(v, v + dv) \Rightarrow dn = nF(v)dv$ .

За 1 секунду из отверстия вылетает  $1/4 dn v$ , которые унесут  $\frac{mv^2}{2} 1/4 dn v \Rightarrow$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{полн.}} &= \int 1/4 \frac{mv^2}{2} dn v = \int_0^{\infty} \frac{m}{8} v^3 n F(v) dv \Rightarrow \overline{E_{\text{выл.}}} = \frac{E_{\text{полн.}}}{\int_0^{\infty} 1/4 n v F(v) dv} = \\ &= \frac{m/2 \int_0^{\infty} v^5 e^{-\lambda v^2} dv}{\int_0^{\infty} v^3 e^{-\lambda v^2} dv} = \frac{m}{\lambda} = 2kT \end{aligned}$$

## 28. Распределение Больцмана. Барометрическая формула.

Пусть  $\mathbf{f}$  — объемная сила в расчете на одну частицу. Выделим в газе элемент объема толщиной  $dz$  и площадью основания  $S$ . В этом элементе находится  $dN = nSdz$  частиц, где  $n$  — объемная плотность числа частиц. Условие механического равновесия слоя имеет вид:

$$f_z dN + P(z) dS - P(z + dz) S = 0 \text{ или } \frac{\partial P}{\partial z} = f_z n$$

Пусть сила  $\mathbf{f}$  — потенциальная,  $\mathbf{f} = -\text{grad } u(\mathbf{r})$ ,  $f_z = -\frac{\partial u}{\partial z}$ . Тогда для идеального газа при  $T = \text{const}$  отсюда следует

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\frac{\partial u}{\partial z} \frac{P}{kT} \Rightarrow \frac{\partial(\ln P)}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{u}{kT} \right) \Rightarrow P = P_0 \exp \left( -\frac{u}{kT} \right)$$

Для частного случая однородного поля тяжести  $\mathbf{f} = m\mathbf{g}$  потенциальная энергия равна  $u = -m\mathbf{g}\mathbf{r} = mgz$ . Тогда

$$P = P_0 \exp \left( -\frac{mgz}{kT} \right).$$

Это соотношение называется **барометрической формулой**.

Поскольку  $P = nkT$ , то распределение плотности числа частиц  $n$  идеального газа в потенциальном поле имеет вид

$$n = n_0 \exp \left( -\frac{u}{kT} \right) \quad (3)$$

Это распределение дает средние значения плотности, поскольку состояние равновесия динамическое и возможны отклонения от среднего (флуктуации) в какие-то моменты времени.

Для числа частиц  $dN = ndV$ , находящихся в элементе объема  $dV$ , из (3) следует

$$dN = n_0 \exp \left( -\frac{u}{kT} \right) dV. \quad (4)$$

Соотношения (3) и (4) называются **распределением Больцмана**.

## 29. Микро- и макросостояния. Статистический вес. Распределение Гиббса.

**Микро- и макросостояния.** **Микроскопическое состояние** — состояние системы, определяемое заданием координат и импульсов.

**Макроскопическое состояние** — состояние системы, характеризующееся небольшим числом макропараметров ( $P, V, T, \rho, \eta$  и т.д.).

Одно макросостояние может быть реализовано большим числом микросостояний за счет перестановки частиц, не меняющей наблюдаемого состояния.

**Статистический вес.** Если система состоит из  $N$  частиц, тогда  $6N$  чисел полностью характеризует её состояние ( $3N$  координат и  $3N$  импульсов). Разобьем 6-ти мерный фазовый объем фазовый объем  $V$  на  $m$  ячеек  $V_1, \dots, V_m$ . Каждая молекула находится в какой-то ячейке  $N_1, \dots, N_m$

$P_i = \frac{V_i}{V}$  — вероятность попасть в  $i$ -ую ячейку для каждой частицы, если в  $i$ -ой ячейке  $N_i$  молекул, то  $P_i = \left( \frac{V_i}{V} \right)^{N_i}$ . Все микросостояния  $P_1^{N_1} \times \dots \times P_m^{N_m}$ , а если  $V_i = v, \forall i = \overline{1, m}$ , то  $\left( \frac{v}{V} \right)^N$ . Все частицы тождественны, значит число способов реализовать данное макросостояние:  $G = \frac{N!}{N_1! \dots N_m!}$  — **Статистический вес**.

**Статистический вес** — число равновероятностных микросостояний, каждое из которых реализует данное макросостояние, то есть термодинамическая вероятность данного распределения  $P = G P_1^{N_1} \times \dots \times P_m^{N_m}$ , а в случае одинаковых ячеек  $\left( \frac{v}{V} \right)^N = \text{const} \Rightarrow P = G$  (с точностью до константы).

**Распределение Гиббса.** Он пока не зашел, если что 80-82 страницы Кириченко. Завтра перенесу.

### 30. Статистическое определение энтропии. Аддитивность энтропии. Закон возрастания энтропии.

**Статистическое определение энтропии.**  $S = k_B \ln G$ .

**Аддитивность энтропии.** Разобьем систему на 2 подсистемы со статистическими весами  $G_1$  и  $G_2$ . Если взаимодействие между ними слабое, то микросостояния у них меняются независимо, тогда  $G = G_1 \cdot G_2$  — статистический вес системы. Тогда  $S = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2$  — свойство аддитивности. В общем случае:  $S = k \ln G = k \ln N! - \sum_{i=1}^m k \ln N_i! =$   
 $= |\blacktriangleright \ln N! \simeq N \ln N - N \blacktriangleleft| = kN \ln N - kN - k \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i + k \sum_{i=1}^m N_i = kN \left( \ln N - \sum_{i=1}^m \frac{N_i}{N} \ln N_i \right) =$   
 $= kN \left( \ln N - \sum_{i=1}^m W_i \ln W_i - \ln N \sum_{i=1}^m W_i \right) = -kN \sum_{i=1}^m W_i \ln W_i$   

$$S = -kN \sum_{i=1}^m W_i \ln W_i$$

**Закон возрастания энтропии.** Среди всех направлений эволюции системы предположительным является то, при котором вероятность состояния оказывается наибольшей, тогда

1. с наибольшей вероятностью энтропия замкнутой системы не убывает:  $\frac{dS}{dt} \geq 0$ ;
2. в состоянии термодинамического равновесия (наиболее вероятное) энтропия максимальна  $S = S_{max}$ ;  $\frac{dS}{dT} = 0$

Хотя, если энтропия в какой-то момент достигла своего максимума, то почти наверняка в следующий момент времени она уменьшится. Таким образом энтропия системы, находящейся с макро- точки зрения в состоянии термодинамического равновесия, совершает небольшие колебания.

### 31. Изменение энтропии при смешении газов. Парадокс Гиббса.