

Билеты к устному экзамену  
по термодинамике и молекулярной физике

Сергей Сафронов, Б04-102  
Кузнецов Евгений, Б04-106

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

**Определение: Микроскопические параметры** - параметры, характеризующие движение отдельной молекулы.

**Определение: Макроскопические параметры** - параметры, характеризующие свойства вещества как целого(давление, объем, температура).

**Определение: Термодинамическая система** - это система из большого числа частиц, состояние и движение которой можно описать макроскопическими параметрами(Например  $P, V, T$ ).

**Определение: Уравнение состояния** - соотношение, отражающее для конкретного класса термодинамических систем связь между характеризующими ее макроскопическими физическими величинами.

Термическое уравнение состояния:  $P(V, T) \longleftrightarrow V(P, T) \longleftrightarrow T(V, P)$ , или в более общем виде:  $f(P, V, T) = 0$ .

Калорическое уравнение состояния:  $U = U(T, V)$ , где  $U$  - внутренняя энергия.

---

**Минус первое начало термодинамики:** Термодинамическая система, помещенная в постоянные и однородные внешние условия, придет в стационарное состояние - термодинамическое равновесие, в котором будет находиться сколь угодно долго.

**Определение: Квазистатический(равновесный) процесс** - это идеализированный процесс, состоящий из непрерывно следующих друг за другом состояний равновесия(Изохорный, изобарный, изотермический). Если во время процесса встречаются неравновесные состояния, то процесс называется неравновесным.

## 2. Идеальный газ. Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул. Уравнение состояния идеального газа. Идеально-газовое определение температуры.

**Определение:** Модель идеального газа - это совокупность свободных частиц, потенциальная энергия взаимодействия между которыми пренебрежимо мала.

**Вывод формулы:**  $P = \frac{2}{3}nE$ .

Рассмотрим стенку, рядом с которой находятся молекулы газа. Найдем давление газа на эту стенку:

По закону сохранения импульса:  $\Delta p_i = 2mV_i \cos \alpha_i$

Также известно, что за  $\Delta t$  до стенки успеет долететь и ударится

$\Delta N_i = n_i V_i \cos \alpha_i \Delta t S$  молекул, где  $n_i$  - концентрация молекул.

$$P_i = \frac{F}{S} = \frac{\Delta N_i \Delta p_i}{S \Delta t} = \frac{n_i V_i \cos \alpha_i \Delta t S \cdot 2mV_i \cos \alpha_i}{S \Delta t}$$

Пусть  $n_i = w_i n$ , где  $w_i$  - доля молекул, имеющих скорость  $V_i$ ,  $n$  - общая концентрация молекул.

Тогда можно записать, что

$$P = \frac{1}{2} \sum_i P_i = n \sum_i w_i (V_i \cos \alpha_i)^2 m = mn \sum_i (V_i \cos \alpha_i)^2 w_i = mn V_{\text{ср}}^2.$$

Здесь коэффициент  $1/2$  появляется из-за того, что половина молекул улетает в другую сторону.

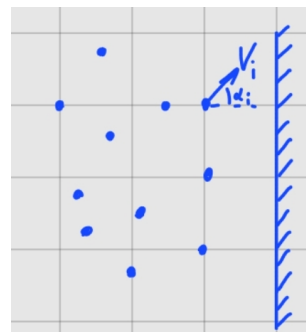
По теореме Пифагора:  $V_{\text{ср}}^2 = V_{x\text{ср}}^2 + V_{y\text{ср}}^2 + V_{z\text{ср}}^2 = 3V_{x\text{ср}}^2$ .

Отсюда при подстановке в предыдущую формулу следует, что

$$P = \frac{2}{3}n \langle E_{\text{пост}} \rangle$$

Также в выводе использовался закон Дальтона:

**Закон Дальтона:**  $P = \sum_i P_i$ .



## Уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$ .

Мы можем взять модель идеального газа как идеал, с помощью которого можно измерять температуру тела.

**Идеально-газовая температура:**  $T = \frac{2}{3k} \langle E_{\text{пост}} \rangle$ , где  $k$  - постоянная Больцмана;  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ .

При учете, что энергия на единицу объема равна  $\frac{E}{V} = N \langle E_{\text{ср}} \rangle$ , получаем что  $PV = \frac{2}{3}E = \nu RT$ .

**Уравнение состояния идеального газа:**

$$PV = \nu RT$$

### 3. Работа, внутренняя энергия, теплота. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия идеального газа.

#### Первое начало термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

где  $Q$  - это теплота,

$U$  - внутренняя энергия системы,

$A$  - работа (В большинстве случаев  $\delta A = \int P dV$ )

**Определение:** Теплота  $Q$  - это изменение внутренней энергии, несвязанное с совершением макроскопической работы.

Также важно заметить, что для величины, являющейся функцией состояния, для обозначения ее изменения используется  $dx$ . Если величина является функцией процесса (зависит от конкретного процесса и траектории), то для обозначения ее изменения используется  $\delta x$ .

---

Из уравнения Менделеева-Клапейрона следует

**Калорическое уравнение состояния (внутренняя энергия):**  $U = \frac{i}{2} \nu RT$ , где  $i$  - количество степеней свободы.

При комнатных температурах:

Для одноатомного газа  $i = 3$ ;

Для двухатомного газа  $i = 5$ ;

Для многоатомного газа  $i = 6$ ;

#### 4. Теплоемкость. Теплоемкость при постоянном объеме и давлении. Связь между $C_V$ и $C_P$ для идеального газа(Соотношение Майера).

**Определение: Теплоемкость** - это количество теплоты, необходимое для повышения температуры на 1 единицу(зависит от шкалы температуры). Эта величина зависит от процесса:  $C_{\text{процесс}} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{\text{процесс}}$ .

Чаще всего применяются теплоемкости при постоянном объеме и давлении:  $C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P$  и  $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$ .

**Соотношение Майера**  $C_P = C_V + \nu R$ .

При  $V = \text{const}$ :  $C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \frac{i}{2}\nu R$ .

При  $P = \text{const}$ :  $C_P = \frac{dU + PdV}{dT} = C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T + P\right)$ .

Для идеального газа  $U = U(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow dU = C_V dT$  (также довольно полезная формула).

$C_P = \left.\frac{C_V dT + P}{dT}\right|_P = C_V + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \left(\frac{\partial(\nu RT)}{\partial T}\right)_T = C_V + \nu R$ .

## 5. Политропический и адиабатический процессы. Уравнение адиабаты и политропы идеального газа.

**Определение: Адиабатический процесс** - это процесс, происходящий в теплоизолированной системе, то есть при  $\delta Q = 0$ .

Выведем уравнение адиабаты:

$$dU = C_V dT = -PdV \Rightarrow C_V dT = -\frac{RT}{V} dV \Rightarrow C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \Rightarrow TV^{\frac{R}{C_V}} = const.$$

Можно ввести параметр  $\gamma$  - показатель адиабаты, который равен  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  и переписать с его помощью уравнение адиабаты. Также применим уравнение идеального газа, для того чтобы выразить уравнение адиабаты через другие параметры системы:

$$TV^{\gamma-1} = PV^\gamma = P^{1-\gamma}T^\gamma = const.$$

**Определение: Политропический процесс** - это процесс, в котором теплоемкость остается постоянной  $C = const$ .

Для идеального газа:  $CdT = C_V dT + \frac{\nu RT}{V} dV$ .

Введем показатель, аналогичный показателю адиабаты: Пусть  $n$  - показатель политропы, равный  $n = \frac{C-C_P}{C-C_V}$ .

Если  $C_V = const$ , то отсюда следует, что  $PV^n = const$ .

Основные примеры политропических процессов приведены в таблице:

Название процесса	Теплоемкость	$n$	Уравнение
Адиабатический процесс	$C = 0$	$n = \gamma$	$PV^\gamma = const$
Изобарический процесс	$C = C_P$	$n = 0$	$P = const$
Изохорический процесс	$C = C_V$	$n = \inf$	$V = const$
Изотермический процесс	$C = \inf$	$n = 1$	$T = const$

## 6. Скорость звука в газах. Влияние состава газа на скорость звука.

### Вывод скорости звука в механике.

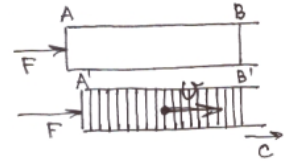
Скорость продольной волны в стержне:

$v$  - скорость вещества левее  $B$

$c$  - скорость границы  $B$

$F = \text{const}$

$m$  - масса деформированной части  $B$  в момент  $t$



$$\frac{d(mv)}{dt} = F, m = \rho S l = \rho S c t$$

где  $S$  и  $\rho$  - площадь и плотность невозмущенного стержня, так как возмущение мало

$$\frac{d(\rho S c v t)}{dt} = P S$$

$$\rho c v = P = E \frac{\Delta l}{l}, \Delta l = l_0 - l = c t - (c - v) t = v t$$

$$\rho c^2 = E \Rightarrow c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Так как звук есть волна деформации, то эта формула также описывает скорость звука.

## Скорость звука в газах, влияние состава газа на скорость звука.

Рассмотрим газ с давлением  $P_0$  и объемом  $V_0$ . Приложим дополнительное давление  $\Delta P$ , из-за этого объем газа изменится на  $\Delta V < 0$ .

Запишем по определению  $\sigma = E \frac{\Delta x}{x} \Rightarrow \Delta P = E \frac{\Delta V}{V} \Rightarrow E = \Delta P \frac{V}{\Delta V}$ .

Отсюда, подставляя в уравнение скорости звука получаем:

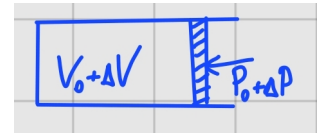
$$C_{зв} = \sqrt{\frac{V \Delta P}{\rho \Delta V}} = \sqrt{-\frac{V}{\rho} \frac{\partial P}{\partial V}}$$

Тогда окончательно:

$$c_{зв} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{\mu}},$$

где  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  - показатель адиабаты,

$\mu$  - молярная масса.



Из данной формулы видно, что скорость звука в газе зависит от его природы, а точнее, обратно пропорциональна корню из его молярной массы. Таким образом, скорость звука в различных газах будет отличаться, например, в водороде  $c_{H_2} \approx 1300$  м/с, в углекислом газе  $c_{CO_2} \approx 260$  м/с, а в воздухе  $c_{зв} \approx 330$  м/с.

## 7. Течение идеальной жидкости. Уравнение Бернулли сжимаемой и несжимаемой жидкости. Изоэнтропическое истечение газа из отверстия.

### Течение идеальной жидкости.

Проследим, что происходит с течением времени в каждой точке пространства, а точнее, укажем модули и направления скоростей различных частиц жидкости, которые в различные моменты времени проходят через одну и ту же точку пространства.

Если взять всевозможные точки пространства при фиксированном  $t$ , то получим мгновенную картину распределения скорости жидкости - поле скоростей.

Линия, касательная к которой указывает направление скорости частицы жидкости, проходит через эту точку в рассматриваемый момент времени, называется **линией тока**.

Если поле скоростей, а следовательно, и соответствующие ему линии тока, не меняются с течением времени, то движение жидкости называется стационарным.

Возьмём произвольный замкнутый контур  $C$  и через каждую его точку в один и тот же момент времени проведем линии тока. Полученная трубчатая поверхность называется **трубкой тока**. Эта трубка тока ведет себя как боковая поверхность жесткой трубки, вдоль которой течёт жидкость. Масса жидкости, протекающей за время  $dt$  через поперечное сечение трубки:

$$dm = \rho v S dt,$$

где  $\rho$  - плотность жидкости,  $S$  - поперечное сечение трубки. В случае стационарного течения  $m = const$ :

$$\rho_1 v_1 S_1 = \rho_2 v_2 S_2 \xrightarrow{\rho_1 = \rho_2} \frac{v_1}{v_2} = \frac{S_2}{S_1}$$

Рассмотрим случай идеальной жидкости, в которой при любых движениях не возникают касательные и нормальные силы внутреннего трения.

Для упрощения считаем жидкость несжимаемой. Рассмотрим стационарное течение идеальной жидкости в поле силы тяжести. Выделим в жидкости бесконечно узкую трубку тока и рассмотрим часть жидкости в объёме  $MNDC$ . Пусть эта часть переместилась в бесконечно близкое положение  $M_1N_1D_1C_1$ . Вычислим работу  $A$ , совершаемую при этом перемещении силами давления.

При перемещении границы  $MN$  в  $M_1N_1$ :

$$\Delta V = S_1 l_1, A_1 = P_1 \Delta V = P_1 \frac{\Delta m}{\rho_1}$$

где  $\Delta m$  - масса жидкости в объёме  $MNN_1M_1$ . Аналогично для  $CD \rightarrow C_1D_1$ , так как течение стационарно и изменение масс одинаково:

$$A_2 = P_2 \frac{\Delta m}{\rho_2}$$

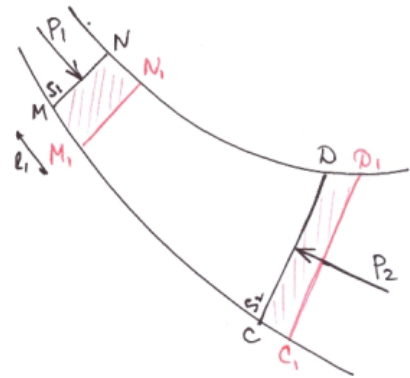
Тогда:

$$A = A_1 - A_2 = \left( \frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_1} \right) \Delta m$$

Пусть  $\Delta E$  - приращение полной энергии выделенной части жидкости.  $\varepsilon$  - полная энергия, приходящаяся на единицу массу жидкости. Тогда из ЗСЭ:

$$\varepsilon_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = \varepsilon_2 + \frac{P_2}{\rho_2}$$

Вдоль одной и той же линии тока при стационарном течении идеальной жидкости данная величина остается постоянной. Это уравнение состояния зовётся уравнением Бернулли:





$$\varepsilon + \frac{P}{\rho} = const$$

Данное уравнение состояния справедливо и для сжимаемых жидкостей, так как при выводе не использовалась сжимаемость.

## Уравнение Бернулли сжимаемой и несжимаемой жидкости.

Исследуемое движение сжимаемых жидкостей и газов опирается на законы термодинамики. Так газ считаем частным случаем сжимаемой жидкости, теплообменом между различными частями жидкости пренебрегаем, то есть исследуем адиабатическое ламинарное течение идеальной сжимаемой жидкости.

Состояние жидкости может быть охарактеризовано температурой, давлением и плотностью, т.е. уравнение состояния данной жидкости имеет вид  $f(T, P, \rho) = 0$ . Также имеет условие адиабатичности: для идеального газа  $P = const * \rho^\gamma$ . То есть из трёх параметров независимым остается только один, например  $\rho$ .

Раскроем смысл полной энергии  $\varepsilon$ , учитывая сжимаемость жидкости. Она складывается из трёх частей: кинетической энергии  $\frac{v^2}{2}$  макроскопического движения, потенциальной энергии  $\phi$  во внешнем силовом поле и внутренней энергии  $u$ . Если  $\phi = gh$ , то уравнение Бернулли принимает вид:

$$u + \frac{P}{\rho} + gh + \frac{v^2}{2} = const$$

Так как  $u + \frac{P}{\rho} = u + V_{удP=i}$  - удельная энтальпия, то:

$$i + gh + \frac{v^2}{2} = const$$

## Изоэнтропическое истечение газа из отверстия.

Вычислим скорость истечения сжатого газа из баллона через малое отверстие или сопло. Течение считаем ламинарным и установившимся.

Возьмём произвольную линию тока, один конец которой находится снаружи баллона вблизи отверстия, а другой - внутри, где скорость  $v_1$  мала.

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

$$v = v_2 = \sqrt{2(i_1 - i_2)}$$

Допустим, что газ идеальный:

$$i = u + \frac{P}{\rho} = \frac{c_v T}{\mu} + \frac{RT}{\mu} = \frac{c_p T}{\mu}$$

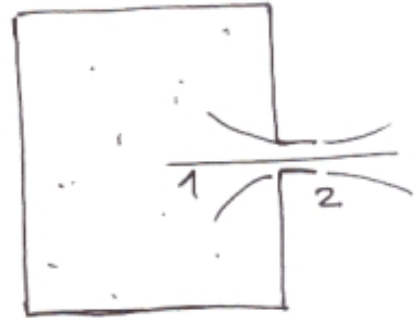
$$v = \sqrt{\frac{2}{\mu} c_p (T_1 - T_2)}$$

Температуру  $T_2$  находится из уравнения адиабаты:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2}{\mu} c_p T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]}$$

При истечении в вакуум  $P_2 = 0$ :

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2}{\mu} c_p T}$$



## 8. Тепловые машины. Цикл Карно. КПД машины Карно. Теоремы Карно. Холодильная машина и тепловой насос. Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса.

**Определение:** Тепловая машина - это устройство, которое преобразует теплоту в работу или обратно и действует строго периодически, то есть после завершения цикла возвращается в исходное состояние.

**Определение:** Машина Карно - это тепловая машина, работающая между двумя резервуарами с температурами  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_2 < T_1$ ) по обратимому циклу, состоящему из двух изотерм и двух адиабат (цикл Карно).

**Определение:** КПД тепловых машин - это отношение работы, произведенное машиной за один цикл, к теплоте, поглощенной в ходе рассматриваемого цикла:  $\eta = \frac{A}{Q}$ .

Если машина работает между двумя резервуарами и в ходе процесса тепло отбирается у резервуара 1, а отдается резервуара 2, то произведенная работа равна  $A = Q_1 - Q_2$ . Тогда формула для КПД:  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ .

**Первая теорема Карно:** КПД любых идеальных машин, работающих по циклу Карно между двумя заданными термостатами, равны и не зависят от конкретного устройства машин и вида рабочего тела.

Доказательство: Обозначим КПД машины К символом  $\eta$ , а машины К' -  $\eta'$ . Без ограничения общности будем считать, что  $\eta > \eta'$ . Запустим прямой и обратный циклы Карно, так что  $A = A'$ .

Тогда  $0 = A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q'_1 - Q'_2) = \eta Q_1 - \eta' Q'_1$  или  $Q'_1 = \frac{\eta}{\eta'} Q_1$ .

Отсюда следует, что нагреватель  $T_1$  получит количество теплоты:

$$\Delta Q_1 = Q'_1 - Q_1 = \frac{\eta - \eta'}{\eta'} Q_1 > 0.$$

Холодильник  $T_2$  теряет точно такое же количество теплоты:

$$\Delta Q_2 = Q'_2 - Q_2 = (1 - \eta') Q'_1 - (1 - \eta) Q_1 = Q'_1 - Q_1 = \Delta Q_1 > 0.$$

Таким образом, мы получили чистый перенос тепла от тела более холодного к телу более нагретому. Это противоречит второму началу термодинамики в формулировке Клазиуса. Отсюда следствие, что  $\eta \leq \eta'$ . Запустив процесс в обратном направлении получаем, что  $\eta \geq \eta'$ . Это означает, что  $\eta = \eta'$  и КПД цикла Карно не зависит от рабочего тела.

**Вторая теорема Карно:** КПД любой тепловой машины, работающей между двумя резервуарами, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же резервуарами.

Доказательство: Заставляем работать машину Карно К' в направлении  $2 \rightarrow 1$ , а произвольную тепловую машину К в направлении  $1 \rightarrow 2$ . Повторяя утверждения из доказательства Первой теоремы Карно, получаем, что  $\eta \leq \eta'$ . Так как в общем случае невозможно поменять машины местами, то это и является доказательством утверждения теоремы.

**КПД машины Карно**  $\eta = 1 - \frac{T_x}{T_n}$ .

Пусть машина Карно работает между резервуарами с температурами  $T_1$  и  $T_2$ . Возьмем в качестве рабочего вещества идеальный газ (не важно какое рабочее тело брать, по первой теореме Карно КПД от этого не зависит). Так как газ идеальный, то на изотерме  $1-2$  окажется, что  $U_1 = U_2$ .

$$Q_n = RT_n \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right), \quad Q_x = RT_x \ln \left( \frac{V_3}{V_4} \right)$$

Уравнение адиабат:

$$\frac{V_3}{V_2} = \left( \frac{T_n}{T_x} \right)^{\frac{C_V}{R}} = \frac{V_4}{V_1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

Отсюда, подставляя в уравнение КПД по определению, получаем:

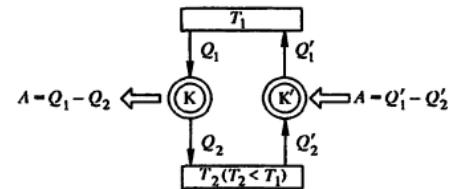
$$\eta = \frac{A}{Q_n} = \frac{Q_n - Q_x}{Q_n} = \frac{R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_n - T_x)}{R \ln \frac{V_2}{V_1} T_n} = \frac{T_n - T_x}{T_n}$$

**Определение:** Холодильная машина - это тепловая машина, потребляющая работу, чтобы отбирать тепло у холодного тела и отдавать его более нагретому.

Эффективность холодильной машины, работающей по произвольному циклу, по определению равна  $\eta_x = \frac{Q_x}{A}$ .

Холодильная машина, работающая по циклу Карно, равна  $\eta_x = \frac{T_x}{T_n - T_x}$ .

Аналогично для теплового насоса:  $\eta_n = \frac{Q_n}{A}$  и  $\eta_n = \frac{T_n}{T_n - T_x}$ .



## 9. Второе начало термодинамики. Энтродия(термодинамическое определение). Неравенство Клазиуса. Энтродия идеального газа.

**Второе начало термодинамики по Клазиусу:** Невозможен процесс, единственным результатом которого будет передача тепла от холодного тела к горячему.

**Второе начало термодинамики по Томсону(Кельвину):** Невозможен круговой процесс, единственным результатом которого будет совершение работы за счет охлаждения теплового резервуара.

Доказательство эквивалентности:

Клазиус  $\rightarrow$  Томсон: Пусть можно создать круговой процесс из условия Томсона. Тогда мы от тела с температурой  $T_1$  получаем тепло  $Q$ . Можно отдать это тепло телу с температурой  $T_2 > T_1$ . Тогда получается, что мы передали тепло от холодного тела к горячему. Противоречие.

Томсон  $\rightarrow$  Клазиус: Пусть можно передать тепло от холодного тела к горячему. Тогда во время этого кругового процесса горячее тело может совершать работу. Получаем, что это круговой процесс, единственным результатом которого будет совершение работы за счет охлаждения тела. Противоречие.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

$$1 - \frac{Q'_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} \leq 0.$$

Равенство в этой формуле достигается только для обратимой машины, работающей с двумя резервуарами.

Пусть теперь система А осуществляет произвольный круговой процесс. Рассмотрим ее контакт с набором из  $n$  термостатов, имеющих температуры  $T_i$ . Для восстановления состояния резервуаров введем вспомогательный резервуар с температурой  $T_0$  и  $n$  машин Карно, осуществляющих перекачку тепла из резервуара  $T_0$  в резервуары  $T_i$ . Для каждой машины Карно согласно равенству Клазиуса имеем:

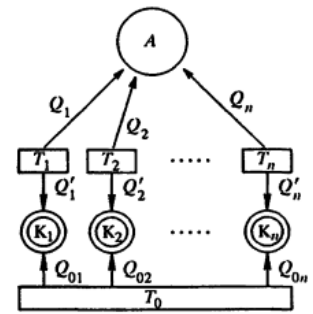
$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{Q'_i}{T_i} = 0 \Rightarrow Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q'_i}{T_i}.$$

Так как  $A = Q_0$  и согласно второму началу термодинамики в формулировке Томсона работа, полученная за счет охлаждения, не может быть положительна, то  $A \leq 0$ . Переходя к предельному случаю( $n \rightarrow \infty$ ) получаем неравенство Клазиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0,$$

где  $T$  - температура термостата, с которым в данный момент система обменивается теплом.

Равенство в формуле достигается только при условии, что в системе А протекают только обратимые процессы.



## Энтродия.

**Следствие 2-го начала термодинамики:** адиабаты не пересекаются для любой системы.

Если они пересекаются, то можно создать вечный двигатель 2-го рода.

**Определение: Энтродия** - это функция состояния  $S$  - энтропия, такая что  $S = \text{const}$  при  $Q = 0$  (У каждой адиабаты своя энтропия). Из равенства Клазиуса следует, что  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  или  $\delta Q = TdS$ .

**Энтродия идеального газа:**

Рассмотрим бесконечно малый обратимый процесс. С учетом уравнения состояния идеального газа имеем, что

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV = \nu C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V},$$

где  $C_V$  - теплоемкость одного моля газа(молярная теплоемкость).

Отсюда следует, что  $S = S_0 + \nu C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0}$ .

Можно переписать это все в виде удобных для использования формул(на 1 моль вещества):

$$S = c_V \ln T + R \ln V; \quad \Delta S = c_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$\Delta S = c_P \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}; \quad \Delta S = c_V \ln \frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}$$

## 10. Обратимые и необратимые процессы. Закон возрастания энтропии. Неравновесное расширение газа в пустоту.

**Определение: Необратимые процессы** - это процессы, которые нельзя провести в противоположном направлении через все те же самые промежуточные состояния. Все реальные процессы необратимы.

**Пример: Теплообмен(нарушение термодинамического равновесия)**

Пусть тепло переходит от более нагретого тела с температурой  $T_2$  к менее нагретому телу  $T_1$ . Так как  $V = const$ , то  $A = 0 \Rightarrow \delta Q = -dU_2 = dU_1$ .

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} = \frac{\delta Q}{T_1}, dS_2 = \frac{dU_2}{T_2} = -\frac{\delta Q}{T_2}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0$$

Чтобы вернуть тепло назад необходимо совершить  $A_{\text{внеш}} = Q \left( \frac{T_2}{T_1} - 1 \right) = T_2 \Delta S$ .

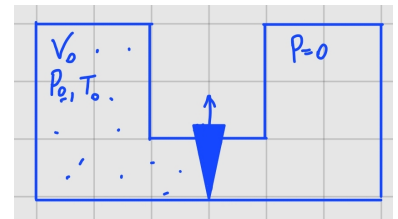
**Пример: Выравнивание давлений(нарушение механического равновесия)**

Важно заметить, что после открытия перегородки слева температура будет падать, а справа она не определена(термодинамическая температура определена только для состояния равновесия).

В конце в состоянии равновесия:  $A = 0, Q = 0, \Delta U = 0$

Так как газ идеальный, то  $\Delta T = 0 \Rightarrow T_1 = T_0$ .

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} = R \ln 2$$



Получается, что энтропия выросла. Для возвращения газа обратно необходимо совершить  $A_{\text{внеш}} = T \Delta S$ .

Из этих примеров можно понять, что смысл энтропии - это мера сложности возвращения системы в изначальное состояние(мера беспорядка в системе).

**Закон возрастания энтропии:** Энтропия замкнутой системы не убывает. В состоянии термодинамического равновесия энтропия максимальна  $\frac{dS}{dT} = 0$ .

Доказательство: Рассмотрим круговой процесс, включающий обратимый( $2 \rightarrow 1$ ) и необратимый( $1 \rightarrow 2$ ) участки.

Применим неравенство Клазиуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \oint_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + \oint_{2 \rightarrow 1} \frac{\delta Q}{T} = \oint_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T} + (S_1 - S_2) \leq 0 \Rightarrow S_2 - S_1 \geq \oint_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$$

**Расширение идеального газа в пустоту:**

Пусть вначале идеальный газ занимал объем  $V_1$ , а после свободного расширения - объем  $V_2$ . Система предполагается изолированной. Так как работа не совершается и тепло не поступает, то внутренняя энергия газа и его температура не меняются. Тогда изменение энтропии равно  $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$ . Энтропия возрастает поскольку процесс необратимый и происходит в замкнутой системе.

## 11. Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса. Метод получения соотношений Максвелла(соотношений взаимности).

**Определение:** Термодинамические потенциалы - это функции определенных наборов термодинамических параметров, позволяющие находить все термодинамические характеристики системы как функции этих параметров. Иногда говорят, что термодинамические потенциалы являются функциями обобщенных координат, а их производные это обобщенные силы.

Термодинамический потенциал	Формула	Дифф. выражение	Физ.смысл	Полезные формулы
Внутренняя энергия	$U = U(S, V)$	$dU = TdS - PdV$	$\Delta U_V = Q _V$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
Энтальпия	$H = H(S, P)$ $H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	$\Delta H_P = Q _P$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$
Свободная энергия Гельмгольца	$F = F(T, V)$ $F = U - TS$	$dF = -SdT - PdV$	$\Delta F_T = -A _T$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
Энергия Гиббса	$G = G(T, P)$ $G = U + PV - TS$	$dG = -SdT + VdP$	$\Delta G_{T,P} = 0$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$

**Жесткая адиабатическая система:**  $V = const, \delta Q = 0$

$$A = -\Delta U = U_1(S_1) + U_2(S_2) - U_3(S_3)$$

$$S_1 + S_2 = S_{нач} \leq S_3$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S_3}\right)_V = T_3 > 0 \Rightarrow A_{max} \Leftrightarrow U_{3min} \Leftrightarrow S_3 = S_1 + S_2 \Rightarrow \text{процесс обратим.}$$

**Жесткая оболочка:**  $V = const$

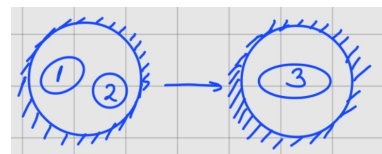
Пусть  $T_{нач} = T_{кон}$ , но в ходе процесса температура может изменяться.

$$A = -\Delta U + Q$$

$$\Delta S_{\Sigma} = \Delta S + \Delta S_{окр.среды} = \Delta S - \frac{A + \Delta U}{T_0} \geq 0 \Rightarrow A \leq -\Delta U + T_0 \Delta S \Rightarrow A_{max} = \Delta F$$

**Система в равновесии с окружающей средой:**  $T_n = T_k = T_0, P_n = P_k = P_0$

$$\Delta S_{\Sigma} = \Delta S - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \Rightarrow A_{полезная} = -\Delta U + Q - P_0 \Delta V \leq -\Delta U + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V \Rightarrow A_{max} = -\Delta G$$



### Соотношения Максвелла.

Пусть  $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = Adx + Bdy$ . Тогда отсюда следует, что  $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$ .

Применим это равенство к термодинамическим потенциалам и получим следующие формулы:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

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

### Внутренняя энергия $U(S, V)$ .

Для идеального газа  $U = C_V T$ . Поскольку энтропия идеального газа равна

$$S = S_0 + C_V \ln(T/T_0) + R \ln(V/V_0)$$

то  $T = T_0 e^{(S-S_0)/C_V} (V/V_0)^{-R/C_V}$ . Тогда

$$U(S, V) = C_V T_0 e^{(S-S_0)/C_V} (V/V_0)^{-R/C_V} \equiv \text{const} \cdot e^{S/C_V} V^{1-\gamma}$$

---

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

Запишем дифференциал внутренней энергии:  $dU = T dS - P dV$ . Отсюда следует, что  $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial S / \partial T)_V - P$ . С учётом соотношения Максвелла  $(\partial S / \partial T)_V = (\partial P / \partial T)_V$  получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

В частном случае идеального газа ( $PV = \nu RT$ ) из этой формулы следует  $(\partial U / \partial V)_T = 0$ , то есть внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема:  $U = U(T)$ .

Часто рассматривают два типа уравнений состояния: *термическое* и *калорическое*. Первое ( $f(P, V, T) = 0$ ) связывает давление, объём и температуру, а второе определяет внутреннюю энергию  $U$  как функцию какой-либо пары из трех параметров  $(P, V, T)$ . Соответственно полученное выше соотношение устанавливает связь между обоими типами уравнения состояния.

### 13. Свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса. Максимальная работа и максимальная полезная работа термодинамической системы.

Определения свободной энергии Гельмгольца и термодинамического потенциала Гиббса были введены в билете 11.

#### Максимальная работа.

Рассмотрим какую-либо термодинамическую систему в произвольном, обще говоря, в неравновесном состоянии. Пусть она граничит со средой, температура  $T_0$  которой поддерживается постоянной. Система может обмениваться теплом только с этой средой. В общем случае работа, производимая системой, складывается из работы над рассматриваемой средой и над всеми остальными телами. Обозначим эту общую работу за  $A$ . Пусть система переходит из состояния 1 в 2:

$$A = U_1 - U_2 + Q$$

Работа  $A$  и количество сообщенного тепла  $Q$  зависит от вида процесса  $1 \rightarrow 2$ . Второе начало термодинамики позволяет найти верхний предел для работы  $A$ . Из уравнения Клаузиуса:

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T_0}$$

Из постоянства температуры  $T_0$ :

$$S_2 - S_1 \geq \frac{Q}{T_0} = \frac{A - U_1 + U_2}{T_0}$$

Введём обозначение:  $Y = U - T_0 S$ . Тогда получаем:

$$A \leq Y_1 - Y_2$$

Таким образом, работа, которую может совершить система, не может превзойти убыли функции  $Y \equiv U - T_0 S$ . Равенство возникает при обратимых процессах. В частности, когда температура системы  $T$  все время равна температуре окружающей среды  $T_0$ , то:

$$Y = \Psi = U - TS \Rightarrow A \leq \Psi_1 - \Psi_2 \xrightarrow{T=T_0, 1 \leftrightarrow 2} A_{max} = \Psi_1 - \Psi_2$$

Величина  $U$  есть внутренняя, или полная, энергия системы. Но если система находится в тепловом контакте со средой, температура которой  $T = const$ , то только часть этой энергии, а именно  $U - TS$ , может быть использована для получения работы. В этом смысле величина  $\Psi = U - TS$  является свободной энергией.

#### Максимальная полезная работа термодинамической системы.

Понятие полезной работы вводится в тех случаях, когда рассматриваемая термодинамическая система помещена в среду, находящейся в равновесии и поддерживаемой при  $T_0 = const$  и  $P_0 = const$ . Предполагается, что система может производить работу не только против  $P_0$ , но и над другими телами. Эта последняя составная часть работы и называется полезной.

Работу против  $P_0$  представим выражением  $P_0(V_2 - V_1)$ .

$$A_{\pi} = A - P_0(V_2 - V_1)$$

Из предыдущего пункта:

$$A_{\pi} \leq Z_1 - Z_2, \quad Z = U - T_0 S + P_0 V$$

В частном случае при  $P = P_0, T = T_0 \Rightarrow Z = \Phi = U - TS + PV$ . Тогда:

$$A_{\pi} \leq \Phi_1 - \Phi_2 \Rightarrow A_{\pi}^{max} = \Phi_1 - \Phi_2$$

## 14. Теплофизические свойства твёрдых тел. Тепловое расширение, адиабатические деформации.

### Уравнение состояния упругого стержня.

Состояние стержня характеризуется его длиной  $L$ , температурой  $T$  и растягивающей силой  $F$ . Соответственно, уравнение состояния связывает эти характеристики и может быть представлено в форме  $L = L(T, F)$ , или, что эквивалентно,  $F = F(L, T)$ .

При малых изменениях  $T$  в отсутствии внешней нагрузки ( $F = 0$ ) длина стержня меняется по закону  $L(T, 0) = L_0[1 + \alpha(T - T_0)]$ , где  $L_0 = L(T_0, 0)$ , а  $\alpha$  - коэффициент линейного температурного расширения. При  $T = \text{const}$  удлинение стержня под действием продольного усилия  $F$  описывается законом Гука:  $\frac{\Delta L}{L} = \frac{F}{ES}$ , где  $E$  - модуль Юнга,  $S$  - площадь поперечного сечения.

$$\frac{L(T, F) - L(T, 0)}{L(T, 0)} = \frac{F}{ES}$$

Из условия отсутствия внешней нагрузки для  $L(T, 0)$ :

$$F = ES \left( \frac{L}{L_0(1 + \alpha(T - T_0))} - 1 \right) \approx ES \left( \frac{L}{L_0} (1 - \alpha(T - T_0)) - 1 \right)$$

Это есть уравнение состояния упругого стержня при малых деформациях.

### Адиабатические деформации.

Пусть стержень окружён адиабатической оболочкой. При квазистатической деформации:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_L dT + \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T dL = 0$$

$$dT = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_L} dL$$

В знаменателе:  $\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_L = \frac{c_L}{T}$ , где  $c_L$  - теплоемкость при  $L = \text{const}$ .

В числителе: для деформации растяжения стержня  $dU = TdS + fdL$ , где  $f$  - растягивающая сила, приложенная к стержню.

Вводя свободную энергию  $\Psi = U - TS$ , имеем:  $d\Psi = -SdT + fdL$ , откуда  $\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_L$ .  
Таким образом получаем:

$$dT = \frac{T}{c_L} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_L dL$$

### Тепловое расширение.

Из уравнения состояния стержня имеем:

$$f = E\Pi \left( \frac{L}{L_0(1 + \alpha(T - T_0))} - 1 \right) \approx ES \left( \frac{L}{L_0} (1 - \alpha(T - T_0)) - 1 \right)$$

где  $\Pi$  - площадь поперечного сечения.

Для идеального стержня  $E = \text{const}$ ,  $\alpha = \text{const}$ , поэтому

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_L = -E\Pi\alpha \frac{L}{L_0}$$

Пусть  $c_L = \text{const}$  и  $|L - L_0| \ll L_0$ . Находим изменение температуры при конечной деформации:

$$\Delta T = \int_{L_0}^L \frac{T}{c_L} \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_L dL = - \frac{E\Pi\alpha}{2c_L L_0} T(L^2 - L_0^2) \approx - \frac{E\Pi\alpha}{c_L} T(L - L_0)$$

Таким образом, при растяжении ( $L > L_0$ ) температура стержня понижается, так как при адиабатическом растяжении совершается работа против внутренних сил притяжения молекул.



## 15. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клазиуса. Фазовое равновесие "жидкость - пар", зависимость давления насыщенного пара от температуры.

**Определение:** Химический потенциал - это величина, определяющая изменение энергии системы при добавлении одной частицы вещества.

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \Rightarrow \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T}$$

Из этих соотношений следует, что химический потенциал - это термодинамический потенциал на одну частицу.

**Определение:** Фаза - это физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других частей и отделенная от них четко выраженной границей.

Условиями фазового равновесия являются:  $P = const$ ,  $T = const$ ,  $\mu = const$ .

**Определение:** Фазовые переходы первого рода - это переходы, при которых скачком меняются первые производные химического потенциала (плотность вещества и энтропия). Также необходим подвод/отвод тепла.

Примеры: плавление/кристаллизация, испарение/конденсация.

---


$$\text{Уравнение Клапейрона-Клазиуса: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{q_{12}}{T\Delta V}.$$

В состоянии равновесия двух фаз выполняется равенство  $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$ . Отсюда также следует, что  $P = P(T)$ .

$$d\mu_1 = -s_1dT + v_1dP, \quad d\mu_2 = -s_2dT + v_2dP$$

$$(s_2 - s_1)dP = (v_2 - v_1)dT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$$

Введем обозначение  $q_{12} = T(s_2 - s_1)$  - теплота фазового перехода 1-2. Тогда с учетом этого получим, что:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}.$$

Также можно выразить  $P(T) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$ .

---

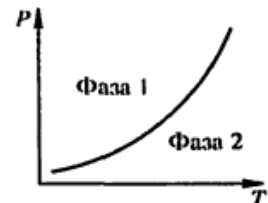
### Кривая фазового равновесия "жидкость - пар" и зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Пусть фаза 1 - жидкость, а фаза 2 - пар, тогда получается, что  $v_2 \gg v_1$ . Также будем считать, что  $q_{12} = q = const$ .

Для фазы 2 применим уравнение состояния идеального газа  $PV_2 = RT$ . Подставив это в уравнение Клапейрона-Клазиуса получаем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{RT^2}P \Rightarrow P(T) = P_0 \exp\left(-\frac{\mu q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

Также важно отметить, что экспоненциальный множитель аналогичен тому, который входит в распределение Гиббса. Это объясняется тем, что в состоянии равновесия отношение вероятностей обнаружить молекулу в газообразной и конденсированной фазах экспоненциально.



## 16. Фазовые диаграммы "твердое тело-жидкость-пар". Тройная точка, критическая точка.

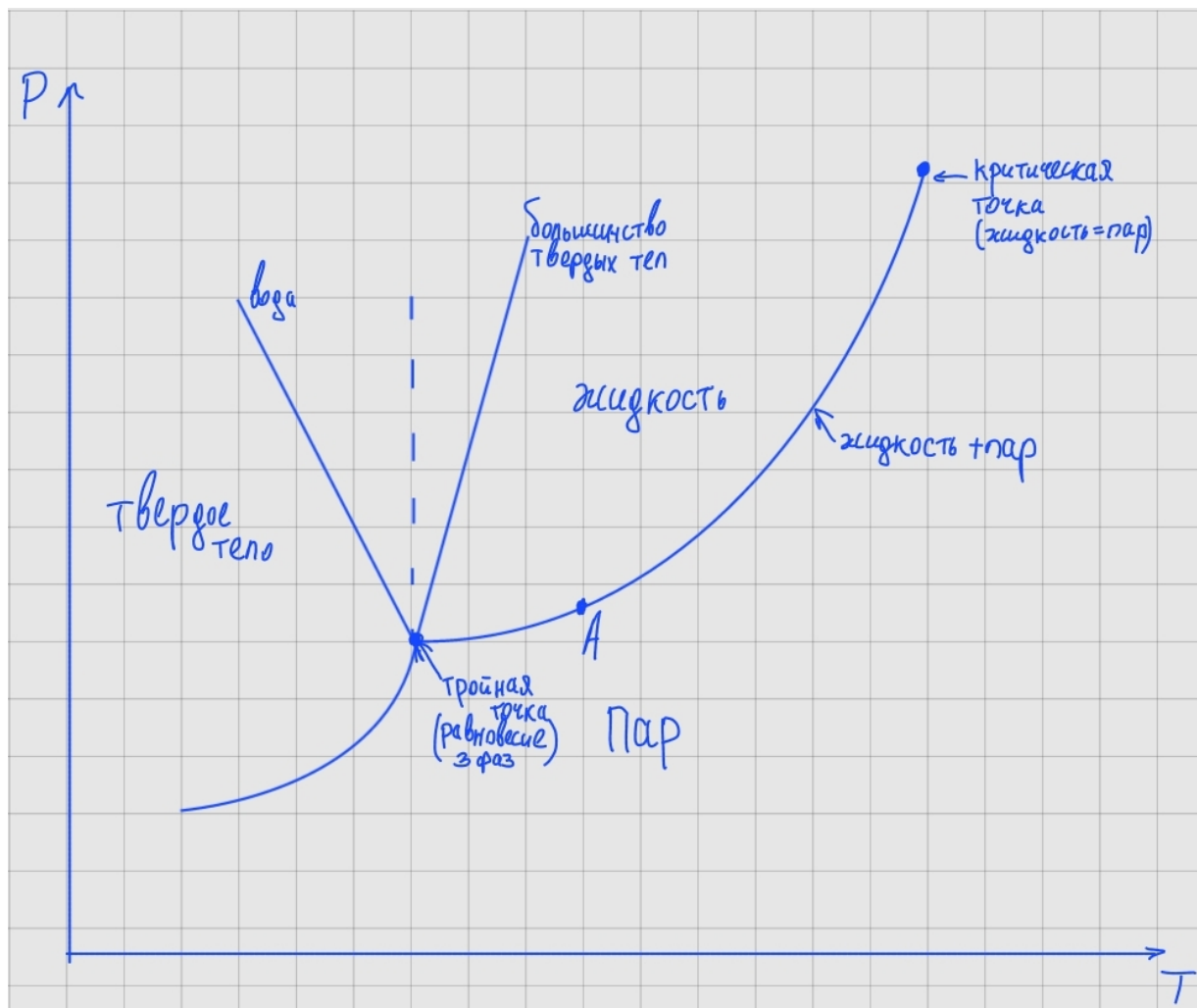


Рис. 1: Фазовая диаграмма "твердое тело-жидкость-пар"

**Определение: Критическая точка** - точка, в которой кривая фазового равновесия обрывается и пропадает различие между фазами.

$$T_{кр} = 647.3\text{K}, \quad P_{кр} = 221.2 \cdot 10^5 \text{Па}, \quad \rho_{кр} = 0.32 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

**Определение: Тройная точка** - точка, в которой вещество находится во всех трех состояниях одновременно.

$$T_{тр} = 273.16\text{K}, \quad P_{тр} = 609\text{Па}, \quad q_{тп} = q_{тж} + q_{жп}$$

Рассмотрим бесконечно малый обратимый цикл, окружающий тройную точку. Для этого цикла справедливо равенство Клазиуса:  $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ . Так как цикл бесконечно мал, то за температуру можно взять  $T_{тр}$ . Это означает, что  $\oint \Delta Q = 0$ .

Так как поглощаемая и отдаваемая теплота малы вследствие малости длины соответствующих участков, то в результате получаем равенство:

$$q_{пт} + q_{тж} + q_{жп} = 0 \Rightarrow q_{тп} = q_{тж} + q_{жп}.$$

## 17. Поверхностное натяжение. Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол. Смачивание и несмачивание. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности.

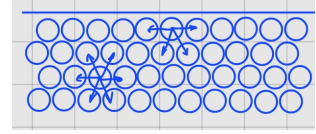
Вблизи поверхности жидкости у молекулы в сфере молекулярного действия находится меньше молекул, к которым она притягивается, и возникает сила, стремящаяся втянуть ее с поверхности внутрь жидкости.

**Определение: Коэффициент поверхностного натяжения** - это изотермическая работа по созданию единичной поверхности.  $\delta A_T|_T = \sigma d\Pi$ , где  $\Pi$  - площадь поверхности, а  $\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения.

**Свободная энергия:** Для поверхностного натяжения вводится понятия поверхностной энергии  $F_{\text{пов}} = \sigma \Pi$ , где  $\sigma$  - поверхностное натяжение.

**Внутренняя энергия поверхности:** Для работы в изотермическом процессе можно записать выражение  $\delta A = -\sigma d\Pi$ . При  $T = \text{const}$  величина  $\delta A$  дает приращение свободной энергии. Тогда полный дифференциал свободной энергии можно записать в виде  $dF = -SdT + \sigma d\Pi$ .

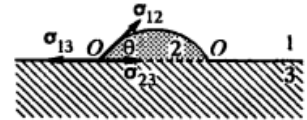
По соотношению Гиббса-Гельмгольца  $U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$  можно записать выражение для поверхностной внутренней энергии:  $U = \left( \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \Pi$ .



### Краевой угол $\theta$ .

Рассмотрим каплю, лежащую на твердой поверхности. Запишем баланс сил по Второму закону Ньютона:  $\sigma_{13} = \sigma_{12} \cos \theta + \sigma_{23}$ . Отсюда получаем формулу для краевого угла:

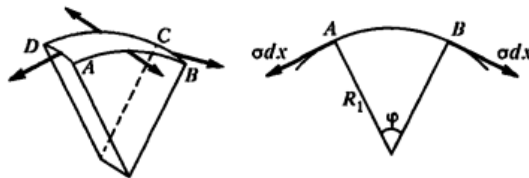
$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}.$$



Проанализировав данную формулу можно понять, что возможны несколько случаев:

- 1)  $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1 \Rightarrow$  жидкость растекается по поверхности твердого тела. Этот случай называется полным смачиванием.
- 2)  $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1 \Rightarrow$  жидкость принимает эллипсообразную форму. Этот случай называется полным несмачиванием.
- 3)  $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$  - частичное смачивание.
- 4)  $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$  - частичное несмачивание.

### Формула Лапласа $\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ .



Пусть жидкость находится под кривой поверхностью. Выделим на поверхности прямоугольник  $ABDC$  со сторонами  $AD = dx$ ,  $AB = dy$ . Равнодействующая сил, приложенных к сторонам  $AD$  и  $BC$ , направлена по радиуса и равна:

$$dF_1 = 2\sigma dx \sin \frac{\varphi}{2} \approx \sigma \phi dx, \quad \varphi = \frac{AB}{R_1} = \frac{dy}{R_1},$$

где  $R_1$  - радиус кривизны поверхности, направленный вдоль дуги  $AB$ .

$$dF_1 = \frac{\sigma}{R_1} dx dy = \frac{\sigma}{R_1} d\Pi.$$

Аналогично для сил, приложенных к сторонам  $AB$  и  $DC$  получаем:

$$dF_2 = \frac{\sigma}{R_2} dx dy = \frac{\sigma}{R_2} d\Pi.$$

Полная сила равна  $dF = dF_1 + dF_2 = \sigma K d\Pi$ , где  $K$  - общий радиус кривизны,  $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ .  
Отсюда следует формула Лапласа:

$$P_{\text{ж}} - P_{\text{г}} = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где  $P_{\text{ж}}$  - давление под поверхностью(в жидкости),

$P_{\text{г}}$  - давление над поверхностью(в газе).

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

Рассмотрим жидкость и её насыщенный пар в сосуде, изображенном на рисунке. Поверхность  $AB$  можно считать плоской. Кривизна поверхности  $CD$ :

$$K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}.$$

Условие механического равновесия:

$$P_0 - P' = \rho_{\text{ж}}gh = \frac{gh}{v_{\text{ж}}}$$

По формуле Лапласа:

$$P' - P = \sigma K, gh = v_{\text{ж}}(P_0 - P - \sigma K)$$

Из барометрической формулы:

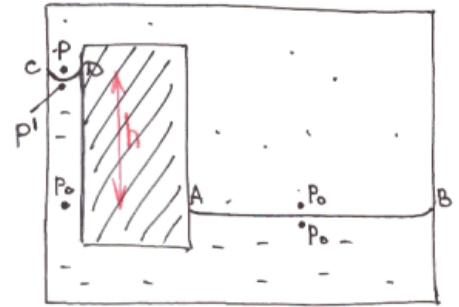
$$P = P_0 \exp\left(-\frac{\mu gh}{RT}\right)$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\mu v_{\text{ж}}}{RT} (P_0 - P - \sigma K)$$

Если  $P_0 - P = \Delta P \ll P$ , то с учётом  $v_{\text{п}} = \frac{RT}{\mu P}$ , получаем:

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta P}{P}\right) = \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}}P} (\Delta P - \sigma K)$$

$$P = P_0 + \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \sigma K$$



### Кипение.

**Кипение** - это фазовый переход "жидкость - пар" происходящий с образованием пузырьков пара в объёме жидкости. Кипение является фазовым переходом первого рода.

Температура кипения жидкости повышается при увеличении внешнего давления, при понижении, соответственно, понижается.

Из уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$P(T) = P_0 \exp\left(\frac{q_{\text{м}}}{RT_0} - \frac{q_{\text{м}}}{RT}\right)$$

где  $q_{\text{м}}$  - молярная теплота парообразования. Тогда

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT}{q_{\text{м}}} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

### Критический размер пузырька пара в жидкости.

В действительности, при достижении температуры  $T_0$  и давления  $P_0$  кипение может не наблюдаться.

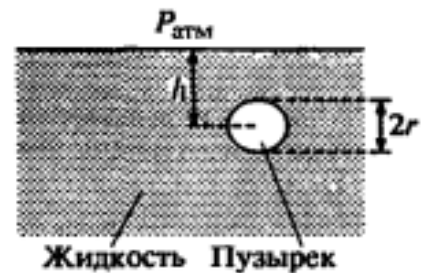
$$P = P_0 - \frac{v_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \frac{2\sigma}{r_{\text{кр}}}$$

Из формулы Лапласа для равновесия:

$$P = P_{\text{ж}} + \frac{2\sigma}{r_{\text{кр}}}$$

Тогда:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma}{P_0 - P_{\text{ж}}} \frac{v_{\text{п}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} \frac{v_{\text{ж}} \ll v_{\text{п}}}{\approx} \frac{2\sigma}{P_0 - P_{\text{ж}}}$$



При  $r < r_{кр}$  происходит схлопывание пузырька, при  $r > r_{кр}$  - рост.

Если в жидкости имеются неоднородности с размерами  $r > r_{кр}$ , то кипение начнется вовремя. Иначе пузырьки с меньшим радиусом будут схлопываться и вещество будет оставаться в виде однородной перегретой жидкости. Аналогична ситуация переохлажденного пара. Эти метастабильные состояния можно наблюдать на изотерме Ван-дер-Ваальса.

В действительности вещество в метастабильном состоянии существует лишь в конечном промежутке времени, даже если оно тщательно очищено от примесей, так как зародыши новой фазы могут возникнуть в результате флуктуаций.

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

В модели идеального газа возникает следующая проблема: Он настолько идеален, что не предусматривает фазовые переходы. Из-за этого необходимо создать более точную модель газа.

Построим модель газа Ван-дер-Ваальса, учитывая что у молекул есть конечные размеры и тот факт, что они притягиваются друг к другу.

Рассмотрим энергию, с которой все молекулы притягиваются к себе одну. Проведем довольно грубую оценку, считая что если молекулы находятся на расстоянии дальше чем  $r_{min}$ , то вклад в взаимодействие они уже не дают.

$$E_{пот}^1 \sim -E_{min} \frac{4}{3} \pi r_{min}^3 n \propto -n \propto -\frac{N}{V}$$

$$U_{пот} \propto -NE_{пот}^1 \propto -\frac{N^2}{V}$$

Очевидно, что  $U = U_{пот} + U_{кин}$ . Внутреннюю энергию поступательного движения возьмем такую же, как и для идеального газа:  $U_{кин} = \nu C_V T$ .

Тогда, подставляя записанные выражения в формулу, получим калорическое уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса:

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2}{V} a,$$

где  $a$  - коэффициент пропорциональности (учитывает притяжение молекул). Отсюда сразу следует термическое уравнение состояния:

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

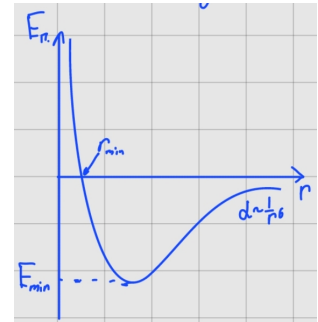


Рис. 2: Потенциальная энергия взаимодействия молекул

### Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.

**Определение: Бинодаль** - граница существования устойчивых двухфазных состояний.

**Определение: Спинодаль** - граница метастабильных состояний. Задаётся уравнением  $P_{экстр} = \frac{(V-2b)a}{V^3}$ .

Рассмотрим типичные изотермы газа Ван-дер-Ваальса для  $\nu = 1$ .

Положение их экстремумов определяется условием  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ . Тогда воспользуемся уравнением газа Ван-дер-Ваальса и выразим оттуда давление:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \Rightarrow \frac{P + \frac{a}{V^2}}{V-b} + \frac{2a}{V^3} = 0 \Rightarrow P_{экстр} = \frac{(V-2b)a}{V^3}.$$

**Определение: Критическая точка** - точка, в которой две фазы находятся в термодинамическом равновесии. Экстремумы изотерм в ней сливаются, также она совпадает с максимумом спинодали.

Запишем условие на максимум спинодали:  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$ . Тогда получаем важные соотношения для параметров в критической точке:

$$V_{кр} = 3b \quad P_{кр} = \frac{a}{27b^2} \quad T_{кр} = \frac{8a}{27bR}$$

$$P_{кр} V_{кр} = \frac{3}{8} RT_{кр}$$



Приведем некоторые свойства критической точки:

- 1) В критической точке нет никакой разницы между паром и жидкостью.  $V_{\text{п}} = V_{\text{ж}}$ , поверхностное натяжение  $\sigma = 0$ .
  - 2) изотермическая сжимаемость  $\beta_T \rightarrow \infty$
  - 3)  $C_P \rightarrow \infty$ . Это означает, что изобара совпадает с изотермой.
- 

### Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса.

Пусть  $\varphi = \frac{V}{V_{\text{кр}}}$ ,  $\pi = \frac{P}{P_{\text{кр}}}$ ,  $\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}}$ .

Тогда сделав эти подстановки уравнение газа Ван-дер-Ваальса можно записать в приведенном виде:

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

**Закон соответственных состояний:** Для различных веществ одинаковым значениям приведенных объема  $\varphi$  и давления  $\pi$  отвечает одно и то же значение приведенной температуры  $\tau$ . Этот закон хорошо выполняется при высоких температурах, когда квантовые эффекты пренебрежимо малы.



## 20. Метастабильные состояния: переохлажденный пар, перегретая жидкость(на примере модели Ван-дер-Ваальса). Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага.



Рассмотрим два рисунка: На левом показана теоретическая изотерма, описываемая уравнением Ван-дер-Ваальса при  $T < T_{кр}$ . На правом - реальная изотерма, наблюдаемая в экспериментах.

У изотермы Ван-дер-Ваальса есть нюанс, который необходимо рассмотреть подробнее: На участках LB и DG выполняется необходимое условие устойчивости процесса  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$ , но на участке BCD выполнено  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T > 0$ . Это означает, что состояния, описываемые BCD не являются термодинамически устойчивыми и они не могут быть получены в равновесном процессе и существовать неограниченно долго. Получается, что все состояния лежащие ниже спинодали

Найдем соотношение между количествами жидкости и газа для состояний на участке AE(правый рисунок - реальная изотерма).

Пусть  $m$  и  $V$  - полные масса и объем вещества,  $m_{ж}$  и  $m_{п}$  - массы жидкой и парообразной фаз, так что  $m = m_{ж} + m_{п}$ . Если бы все вещество находилось в состоянии жидкости, то оно занимало бы объем  $V_{ж}$ , в парообразном -  $V_{п}$ . В состоянии когда вещество занимает промежуточный объем  $V$ , объемы жидкой и парообразной фаз равны, следовательно:

$$\frac{m_{ж}}{\rho_{ж}} = \frac{m_{ж}}{m} V_{ж} \quad \frac{m_{п}}{\rho_{п}} = \frac{m_{п}}{m} V_{п}$$

$$V = \frac{m_{ж}}{m} V_{ж} + \frac{m_{п}}{m} V_{п}$$

Учтем, что  $m = m_{ж} + m_{п}$  и получим искомое правило рычага Максвелла:

$$\frac{m_{ж}}{m_{п}} = \frac{V_{п} - V}{V - V_{ж}} = \frac{y}{x},$$

где  $y$  и  $x$  - участки прямой AE на реальной изотерме.

Заметим, что участок изотермы Ван-дер-Ваальса AB отвечает "перегретой жидкости а участок DE "переохлажденному пару". Эти состояния называются метастабильными. Обе фазы обладают ограниченной устойчивостью - каждая из них существует до тех пор, пока она не граничит с другой, более устойчивой фазой. Пересыщенный пар переходит в насыщенный при попадании в него капли жидкости, а перегретая жидкость моментально закипает, если вступает в контакт с воздухом.

### Правило Максвелла $\int_{v_{ж}}^{v_{п}} P dv = P_{ж}(v_{п} - v_{ж}).$

Найдем положение горизонтального участка AE реальной изотермы. Так как присутствует равновесие двух фаз, то необходимо равенство их химических потенциалов. Вспомним, что  $d\mu = -sdT + vdP$ . Тогда при  $T = const$  получаем, что  $d\mu = vdP$ .

$$d(\mu - Pv) = -Pdv \Rightarrow \mu = PV - \int Pdv.$$

При изменении объема смеси в условиях постоянства температуры и давления меняется лишь соотношение между массами вещества в различных фазах, но не их химические потенциалы. Значит в начале и конце AE химический потенциал вещества одинаков  $\mu_{ж} = \mu_{п}$ .

Тогда распишем последнее равенство, используя формулу выше, и получим искомое правило Максвелла:

$$\int_{v_{ж}}^{v_{п}} Pdv = P_{ж}(v_{п} - v_{ж}).$$

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

Рассмотрим внутреннюю энергию как функцию температуры и объема  $U = U(T, V)$ . Тогда

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV.$$

Будем считать, что  $C_V = \text{const}$ . Вспомним, что для газа Ван-дер-Ваальса  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ . Тогда окончательная формула внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса принимает вид:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}.$$

Аналогично поступим для энтропии. Пусть  $S = S(T, V)$ . Тогда, используя соотношение Максвелла  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ , получаем:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV.$$

Используя выше приведенную формулу давления, получаем выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV \Rightarrow \Delta S = C_V \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{V-b}{V_0-b} \right).$$

Заметим, что из последней формулы вытекает уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса. Пусть  $S = \text{const}$  и  $k = \frac{C_V + R}{C_V}$ , тогда

$$T(V-b)^{k-1} = \text{const}.$$

### Расширение газа Ван-дер-Ваальса в вакуум.

Пусть в начальный момент газ Ван-дер-Ваальса находился в теплоизолированном сосуде, занимая в нем объем  $V_1$ . После удаления перегородки газ получает возможность свободно расширяться до объема  $V_2$ . Поскольку теплота в систему не поступает и при свободном расширении газ не совершает работу, то внутренняя энергия постоянна  $U_1 = U_2$ . Тогда

$$\begin{cases} U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} \\ U_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2} \end{cases} \Rightarrow T_2 - T_1 = -\frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) < 0.$$

Получается, что газ в этом процессе охлаждается. Это можно объяснить тем, что при расширении газа совершается работа против сил притяжения молекул. Она производится за счет кинетической энергии молекул и сопровождается охлаждением газа.

## 22. Эффект Джоуля-Томсона. Дифференциальный эффект Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса, температура инверсии.

Эффектом Джоуля-Томсона называется изменение температуры газа при медленном протекании газа под действием постоянного перепада давления сквозь пористую перегородку. Эффект называется положительным, если газ охлаждается ( $\Delta T < 0$ ), и отрицательным, если газ нагревается ( $\Delta T > 0$ ). Так как при прохождении через пористую перегородку давление понижается, то знак эффекта совпадает со знаком  $\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H$ .

Запишем закон сохранения энергии, учитывая что  $A_1 = P_1 V_1$  и  $A_2 = P_2 V_2$ :

$$A_1 - A_2 = \left( U_2 + \frac{M v_2^2}{2} \right) - \left( U_1 + \frac{M v_1^2}{2} \right),$$

где  $M$  - масса перемещенной через перегородку порции газа,

$v_1$  и  $v_2$  - скорости газа до и после прохождения через перегородку.

Вспомним функцию энтальпии газа  $H = U + PV$  и перепишем полученное уравнение с ее использованием:

$$H_1 - H_2 = \frac{M v_2^2}{2} - \frac{M v_1^2}{2}$$

Так как процесс прохождения через пористую перегородку предполагается медленным, то можно пренебречь изменением кинетической энергией газа и значит  $H_1 = H_2$ .

Важно заметить, что для идеального газа  $dH = C_p dT$ , а значит при  $dH = 0$  получаем, что  $dT = 0$ , следовательно в модели идеального газа эффект Джоуля-Томсона отсутствует. Из-за этого в дальнейших выкладках будет использоваться модель газа Ван-дер-Ваальса.

### Дифференциальный эффект Джоуля-Томсона.

Дифференциальный эффект Джоуля-Томсона - это эффект, реализующийся при малых перепадах давления  $\Delta P$  по разные стороны перегородки.

Рассмотрим энтальпию как функцию от давления и температуры  $H = H(P, T)$ . Тогда в процессе, в котором энтальпия постоянна:

$$\Delta H = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Delta P = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}.$$

Также, используя следующие соотношения, перепишем полученное выражение в более удобном виде:

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \\ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \\ \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_T} \end{cases} \Rightarrow \left( \frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left( T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right) = - \frac{1}{C_P} \frac{T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}.$$

Тогда для газа Ван-дер-Ваальса получаем:

$$\left( \frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \frac{1}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \left( \frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} \right).$$

Знак эффекта меняется при температуре инверсии (получается из приравнивания формулы дифференциального эффекта Джоуля-Томсона к 0):

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \frac{(V-b)^2}{V^2}$$

Требование термодинамической устойчивости означает, что  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ . Это означает, что при  $T < T_{\text{инв}}$  эффект Джоуля-Томсона положителен ( $\Delta T < 0$ ), а при  $T > T_{\text{инв}}$  эффект отрицателен ( $\Delta T > 0$ ).

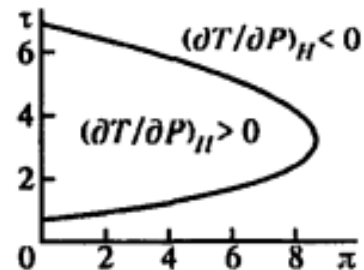


Рис. 4: Кривая инверсии

## Полезные понятия при изучении статистической физики.

В различных распределениях или нормировках часто встречаются интегралы, описываемые гамма-функцией:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt.$$

Ниже приведены некоторые частные случаи и их решения:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\gamma x^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} & \int_0^{+\infty} x e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{2\gamma} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{2\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} & \int_0^{+\infty} x^3 e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{2\gamma^2} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{3}{4\gamma^2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} & \int_0^{+\infty} x e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{1}{\gamma^3} \\ \int_0^{+\infty} x^{2n} e^{-\gamma x^2} dx &= \frac{(2n-1)!}{2^{n+1}\gamma^n} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} \end{aligned}$$

Также часто встречается необходимость подсчета различных факториалов. Для  $N \gg 1$  хорошую аппроксимацию факториала дает формула Стирлинга:

$$\begin{aligned} N! &\approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}, \\ \ln(N!) &\approx N \ln N - N. \end{aligned}$$

## 23. Распределение Максвелла. Наиболее вероятная, средняя и средне- квадратичная скорости. Распределение Максвелла по энергиям.

Пусть  $dW$  - это вероятность того, что  $v_x$  находится в диапазоне  $(v_x, v_x + dv_x)$ . Тогда  $dW(v_x) = \varphi_1(v_x)dv_x$ . Очевидно, что из-за произвольного выбора направлений, то аналогичные выражения можно записать для  $dW(v_y)$  и  $dW(v_z)$ . Тогда вероятность некоторого значения вектора скорости  $v$ :

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \varphi_1(v_x)\varphi_1(v_y)\varphi_1(v_z)dv_x dv_y dv_z.$$

С другой стороны,

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \frac{dn_v}{n} = f(v)dv_x dv_y dv_z,$$

где  $dn_v = n f(v)dv_x dv_y dv_z$  - число молекул в единице объема, имеющих скорости в диапазоне  $(v_i, v_i + dv_i)$ ,  $n$  - общее число частиц, а  $f(v)$ -функция плотности вероятности.

Тогда из двух этих равенств можно выразить  $f(v)$ :

$$f(v) = \varphi_1(v_x)\varphi_1(v_y)\varphi_1(v_z)$$

Составим систему уравнений и решим ее относительно  $x$ . Из-за того, что оси выбраны произвольны решения будут аналогичными для  $y$  и  $z$ .

$$\begin{cases} \ln f(v) = \ln \varphi_1(v_x) + \ln \varphi_1(v_y) + \ln \varphi_1(v_z) \\ v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \end{cases}$$

Продифференцируем верхнее уравнение по  $v_x$ :

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\varphi_1'(v_x)}{\varphi_1(v_x)} \Rightarrow \frac{1}{v} \frac{f'(v)}{f(v)} = \frac{1}{v_x} \frac{\varphi_1'(v_x)}{\varphi_1(v_x)}.$$

Правая часть этого равенства не зависит от  $v_y$  и  $v_z$ , а левая часть содержит их (так как  $v$  - это вектор). Это означает, что обе стороны равенства должны быть постоянными:

$$\frac{1}{v_x} \frac{\varphi_1'(v_x)}{\varphi_1(v_x)} = -2\alpha \Rightarrow \varphi_1(v_x) = A \exp(-\alpha v_x^2)$$

Вспомним, что  $dn_v = n f(v)d^3v$  и запишем решения относительно всех 3 осей:

$$\begin{cases} \varphi_1(v_x) = A \exp(-\alpha v_x^2) \\ \varphi_1(v_y) = A \exp(-\alpha v_y^2) \\ \varphi_1(v_z) = A \exp(-\alpha v_z^2) \end{cases} \Rightarrow f(v) = \varphi_1(v_x)\varphi_1(v_y)\varphi_1(v_z) = A^3 \exp(-\alpha v^2) \Rightarrow dn_v = n A^3 \exp(-\alpha v^2) d^3V$$

Константу  $A$  можно найти из условий нормировки (в интеграле сделаем замену  $d^3v = 4\pi v^2 dv$ , которая является приращением сферического слоя в пространстве скоростей):

$$\int dn_v = n \int f(v) d^3v = n \int_0^\infty f(v) 4\pi v^2 dv = 4\pi n A^3 \int_0^\infty v^2 \exp(-\alpha v^2) dv = \frac{4\pi n A^3}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = n \Rightarrow A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}.$$

Тогда для вектора скорости  $dn_v = n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha v^2) d^3v$ .

Известно, что средняя кинетическая энергия молекул  $\overline{E_{кин}} = \frac{3}{2} kT$ . Тогда запишем следующее выражение:

$$\overline{E_{кин}} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = \int \frac{mv^2}{2n} dn_v = \frac{1}{n} \int \frac{mv^2}{2} n \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha v^2) d^3v = \frac{4\pi m}{2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int v^4 \exp(-\alpha v^2) dv = \frac{3m}{4\alpha} = \frac{3}{2} kT \Rightarrow \alpha = \frac{m}{2kT}.$$

Окончательно, в однородном по пространству идеальном газе со средней плотностью  $n$  в равновесном состоянии число молекул, обладающих скоростями в интервале  $(v, v + dv)$  определяется распределением Максвелла:

$$dn_v = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2}\right) d^3v.$$

В некоторых случаях удобно перейти от распределения частиц по скоростям к распределению по кинетическим энергиям. Тогда необходимо сделать замену  $v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$  и  $dv = \frac{dE}{\sqrt{2mE}}$ . Тогда получим следующие выражения для распределения Максвелла по энергиям:

$$dn(E) = nF(E)dE, \quad F(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sqrt{E}, \quad \int_0^{\infty} F(E)dE = 1.$$


---

## Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости.

**Определение:** Наиболее вероятная скорость - это скорость при которой функция распределения  $F(V)$  максимальна, где  $F(V) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$ .

$$\frac{d}{dv^2} F(v^2) = \left(1 - \frac{mv^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0 \Rightarrow v_v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Средняя арифметическая (сокращенно средняя) скорость определяется стандартным соотношением:

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int v dN = \int_0^{\infty} v F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{4k^2 T^2}{2m^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Также найдем среднеквадратичную скорость молекулы:

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

Запишем еще раз окончательные выражения для различных скоростей:

$$v_v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

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

Рассмотрим столкновения молекул газа с неподвижной стенкой. Выделим молекулы, имеющие скорость  $v$ , их плотность обозначим  $dn(v)$ . Рассмотрим телесный угол  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ . Так как полный телесный угол равен  $4\pi$ , то в  $d\Omega$  влетает доля молекул  $\frac{d\Omega}{4\pi}$ . Тогда плотность этих молекул составляет  $dn(v) \frac{d\Omega}{4\pi}$ . Учтем, что за время  $dt$  до поверхности долетят только молекулы, находящиеся на расстоянии не более  $v \cos \theta dt$ . Тогда в площадку  $dS$  попадут молекулы, находящиеся в цилиндре объемом  $v \cos \theta dt dS$ , содержащем  $v \cos \theta dt dS dn(v) \frac{d\Omega}{4\pi}$ . Просуммируем результат по  $(0 < \theta < \pi/2)$  и  $(0 < v < \infty)$ . И получим:

$$j = \int dn(v) v \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi} = n \int_0^\infty v \Phi(v) dv \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \theta 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{1}{4} n \bar{v},$$

где  $j$  - плотность потока частиц газа или, другими словами, число частиц, пересекающих единичную площадку в единицу времени  $[j] = \frac{\text{шт}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ .

### Средняя энергия вылетающих через малое отверстие молекул $\bar{E} = 2kT$ .

Пусть в большом теплоизолированном сосуде находится идеальный газ при температуре  $T$ . В стенке сосуда проделано очень маленькое отверстие, через которое молекулы могут свободно вылетать в вакуум.

Число молекул в единице объема, имеющих скорости  $(v, v+dv)$  равно  $dn = n\Phi(v)dv = 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$ . Также запишем, что через единичную площадку из сосуда вылетает  $dj = \frac{1}{4} v dn$  молекул, которые унесут с собой энергию  $dE = \frac{1}{4} v dn \frac{mv^2}{2}$ .

При помощи интегрирования найдем среднюю энергию, приходящуюся на одну вылетевшую молекулу:

$$\bar{E} = \frac{E}{j} = \frac{\int_0^\infty \frac{mv^2}{2} \frac{1}{4} \Phi(v) dv}{\int_0^\infty \frac{1}{4} v \Phi(v) dv} = \frac{m \int_0^\infty v^5 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv}{2 \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv} = 2kT.$$

Получили, что  $\bar{E} = 2kT$ . Эта величина превышает среднюю кинетическую энергию молекул  $\frac{3}{2}kT$ . Это означает, что из сосуда вылетают более быстрые молекулы, а газ остающийся в сосуде охлаждается.

## 25. Распределение Больцмана в поле внешних сил. Барометрическая формула.

Рассмотрим следующую ситуацию: 1 моль идеального газа находится в неограниченном сверху цилиндре, помещенном в поле тяготения  $g$ . Пусть  $f$  - объемная сила, приходящаяся на одну частицу. Выделим в этом газе элемент объема толщиной  $dz$  и площадью основания  $S$ . Тогда в этом слое находится  $dN = nSdz$  частиц, где  $n$  - концентрация.

Запишем условие механического равновесия слоя:

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

Будем считать, что сила  $f$  - потенциальная. Тогда  $f_z = \frac{\partial u}{\partial z}$ . Перепишем для идеального газа  $P = nkT$  при  $T = \text{const}$  условие механического равновесия:

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

Рассмотрим частный случай, когда  $f = mg$  и  $u = mgz$ . Тогда получим барометрическую формулу:

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

Распределение плотности числа частиц  $n$  (концентрации) идеального газа в потенциальном поле имеет похожий вид:

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

Для числа частиц  $dN = n dV$ , находящихся в элементе объема  $dV$  получаем:

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

Последние 2 соотношения принято называть распределением Больцмана в поле внешних сил.



## 26. Статистика классических идеальных систем. Микросостояния и макросостояния. Статистический вес. Распределение Гиббса для идеального газа.

**Определение: Микросостояние** - это состояние системы, определяемое одновременным заданием координат и импульсов всех составляющих систему частиц. Знание микросостояния в некоторый момент времени позволяет однозначно предсказать эволюцию системы во все последующие моменты.

**Определение: Макросостояние** - это состояние системы, характеризующееся небольшим числом макроскопических параметров.

**Определение: Фазовое пространство** - это  $6N$ -мерное пространство, координаты в котором это координаты и импульсы всех частиц, образующих систему ( $3N$  координат +  $3N$  импульсов). Текущее состояние системы описывается точкой в фазовом пространстве, называемой фазовой точкой системы. Перемещение фазовой точки называется фазовой траекторией, которая не имеет самопересечений и занимает некоторую область в фазовом пространстве.

Статистическое описание больших систем опирается на следующие постулаты:

**Первый постулат:** все разрешенные микросостояния равновероятны.

**Второй постулат:** термодинамически равновесным является то макросостояние, которое реализуется наибольшим числом микросостояний, то есть является наиболее вероятным состоянием.

$$\text{Статистический вес макросостояния } G = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Элемент объема фазового пространства равен  $d\Gamma = d^{3N}q \cdot d^{3N}p$ . Если разбить все фазовое пространство на ячейки объемом  $\Gamma_0$ , полагая, что на одну ячейку приходится одно микросостояние, то число состояний в объеме  $d\Gamma$  окажется равным  $dG = \frac{d\Gamma}{\Gamma_0}$ . Устремим элементарный объем к  $\Gamma_0 = (2\pi\hbar)^{3N}$  и получим, что  $dG = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}$ .

Одной ячейке соответствует одно микросостояние, но необходимо учесть, что различные микросостояния могут отвечать одному макросостоянию, если получаются перестановками одинаковых частиц. Пусть суммарный объем ячеек, отвечающих некоторому макросостоянию есть  $\Gamma$ .

Тогда число микросостояний, реализующих данное макросостояние равно:

$$G = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}},$$

где  $G$  называется статистическим весом рассматриваемого макросостояния или термодинамической вероятностью.

### Распределение Гиббса.

Пусть  $N_i$  - число частиц в ячейке фазового пространства  $\Gamma_i$ , а  $N$  - общее число частиц. Тогда статистический вес, то есть число микросостояний, отвечающих рассматриваемому макросостоянию, равен:

$$G = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_m!}.$$

Если  $p_i$  - вероятность попадания частицы в  $i$ -ю ячейку,  $\sum_{i=1}^m p_i = 1$ , то вероятность рассматриваемого макросостояния есть

$$W = G \prod_{i=1}^m p_i^{N_i}$$

Поскольку по предположению попадание каждой частицы в любую из ячеек равновероятно,  $p_i = p$ , то  $W$  отличается от  $G$  лишь постоянным множителем  $p^N$ .

Для нахождения термодинамически равновесного (наиболее вероятного) состояния нужно найти условия, при которых величина  $G$  достигает максимума. При этом должны быть учтены дополнительные условия:

- 1)  $\sum_{i=1}^m E_i N_i = E$  - суммарная энергия молекул газа постоянна и равна  $E$ .
- 2)  $\sum_{i=1}^m N_i = N$  - число молекул в газе неизменно и равно  $N$ .

Из формулы Стирлинга  $N! \simeq (N/e)^N$  (при  $N \gg 1$ ) следует  $\ln N! \simeq N \ln N - N + o(N)$ . Поэтому с учетом условия 2 получаем

$$\ln G \simeq N \ln N - N - \sum_{i=1}^m (N_i \ln N_i - N_i) = N \ln N - \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i = - \sum_{i=1}^m N_i \ln(N_i/N)$$

$$d \ln G = - \sum_{i=1}^m dN_i \ln N_i$$

Экстремальность  $G$  означает, что

$$dG = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^m dN_i \ln N_i = 0$$

Тогда перепишем условия 1 и 2 в виде

$$3) \sum_{i=1}^m E_i dN_i = 0, \quad 4) \sum_{i=1}^m dN_i = 0$$

Из этих условий следует, что в сумме можно считать произвольными все  $dN_i$ , кроме двух (например,  $dN_1$  и  $dN_2$ ). Применим метод множителей Лагранжа: умножая уравнение 3 на  $\beta$ , а уравнение 4 на  $\alpha$  и складывая эти уравнения с суммой, получим

$$\sum_{i=1}^m (\ln N_i + \alpha + \beta E_i) dN_i = 0$$

Выберем множители Лагранжа  $\alpha$  и  $\beta$  так, чтобы обратились в нуль коэффициенты при  $dN_1$  и  $dN_2$ . Тогда ввиду произвольности всех остальных  $dN_i$  коэффициенты при них должны обратиться в нуль:  $\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$  или  $N_i = \exp(-\alpha - \beta E_i)$ . Обозначим  $\beta = 1/kT$ ,  $\alpha = -\ln A$ . Тогда

$$N_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Данное распределение называется распределением Гиббса. Константа  $A$  определяется из условия нормировки:

$$\sum_{i=1}^m N_i = N \Rightarrow A = N \left( \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right)^{-1}$$

Распределение Гиббса допускает следующую интерпретацию. Выделим в системе некоторую подсистему, которая представляет собой одну частицу или совокупность частиц. Тогда распределение Гиббса дает вероятность того, что данная подсистема имеет энергию  $E_i$ ,  $A_i$  - является нормировочной константой, определяемая из равенства  $\sum_i W_i = 1$ :

$$W_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

## 27. Статистические определения энтропии и температуры. Аддитивность энтропии. Закон возрастания энтропии. Третье начало термодинамики.

В статистической физике энтропия определяется через формулу Больцмана:

$$S = k \ln G$$

Разобьем систему на две подсистемы. Статистические веса подсистем обозначим  $G_1$  и  $G_2$  соответственно. Если подсистемы слабо взаимодействуют друг с другом, то почти независимо меняются и их микросостояния. Поэтому статистический вес системы  $G = G_1 G_2$ . Тогда

$$S = k \ln G = k \ln G_1 + k \ln G_2 = S_1 + S_2.$$

Это тривиальное утверждение доказывает свойство аддитивности энтропии (энтропия системы равна сумме энтропий ее частей).

Среди всех направлений эволюции системы предпочтительным является то, при котором вероятность конечного состояния оказывается наибольшей. Это означает, что

- 1) С наибольшей вероятностью энтропия замкнутой системы не убывает:  $\frac{dS}{dt} \geq 0$ .
- 2) В состоянии термодинамического равновесия энтропия максимальна:  $S = S_{max}, \frac{dS}{dt} = 0$ .

Важно понимать, что эти утверждения носят не абсолютный характер, с некоторой вероятностью энтропия замкнутой системы может и убывать, но чаще всего приведенные выше утверждения верны.

### Статистическая температура и ее эквивалентность термодинамической.

В статистической физике температура подсистемы определяется следующим соотношением:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}.$$

Здесь предполагается, что при изменении энергии подсистемы ее объем  $V$  остается неизменным.

Для доказательства эквивалентности термодинамической и статистической температур вспомним тот факт, что в распределении Гиббса использовалась именно термодинамическая температура.

Вспомним выражения для статистического веса  $G = \frac{N!}{N_1! \dots N_m!}$  и формулу Стирлинга:  $\ln(N!) \approx N \ln(N)$ . Тогда статистическую энтропию можно записать, как

$$S = k \ln G \approx k \left( N \ln N - \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i \right)$$

Подставив выражение из распределение Гиббса ( $W_i = N_i$ ) получим следующее:

$$dS = -k \sum_{i=1}^m dN_i \ln N_i = -k \sum_{i=1}^m dN_i \left( \ln A - \frac{E_i}{kT} \right) = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^m E_i dN_i \Rightarrow dS = \frac{dE}{T}.$$

Получается, что исходя из термодинамической температуры в распределении Гиббса мы получили статистическое определение температуры. Тогда оба этих определения являются эквивалентными.

### Третье начало термодинамики (Теорема Нернста).

Третье начало термодинамики содержит в себе 2 утверждения:

- 1) При приближении к абсолютному нулю энтропия стремится к конечному предельному значению  $S^{(0)}$ .
- 2) Все процессы при абсолютном нуле температур, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии.

Последнее утверждение показывает нам, что  $S^{(0)}$  можно положить равной 0 и считать, что  $S \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

Третье начало термодинамики является экспериментальным фактом, верным для всех чистых кристаллических веществ, квантовых жидкостей и газов.

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

Рассмотрим два идеальных газа 1 и 2 в закрытом сосуде с жёсткими адиабатическими стенками. Газы отделены непроницаемой перегородкой и имеют общую температуру  $T$ . Затем перегородка убирается и начинается необратимый процесс смешивания газов. В итоге система переходит в равновесное состояние, в котором оба газа равномерно перемешаны и имеют температуру  $T$ .

Чтобы посчитать изменение энтропии, рассмотрим следующий квазистатический процесс, переводящий систему из начального в конечное состояние:

Пусть газы 1 и 2 не тождественны. Пусть перегородка состоит из двух полупроницаемых перегородок  $a$  и  $b$ , сложенных вместе:

Перегорodka  $a$  беспрепятственно пропускает газ 1, но абсолютно непроницаема для газа 2.

Перегорodka  $b$  беспрепятственно пропускает газ 2, но абсолютно непроницаема для газа 1.

Приведём систему в тепловой контакт с термостатом,  $T = \text{const}$ . Перемещением перегородки  $b$  заставим газ 1 квазистатически расширяться от  $V_1$  до  $V$ . Так как газ 1 совершает работу, то для поддержания постоянной температуры необходимо подводить тепло.

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1}$$

Аналогично с перегородкой  $a$  и газом 2:

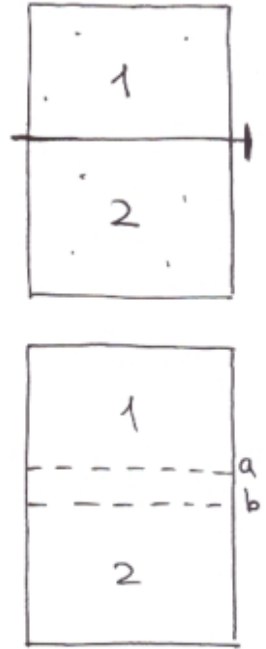
$$\Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V}{V_2}$$

В результате получим то же конечное состояние, что и в неравновесном процессе. Тогда приращение энтропии:

$$\Delta S = R \left( \nu_1 \ln \frac{V}{V_1} + \nu_2 \ln \frac{V}{V_2} \right) > 0$$

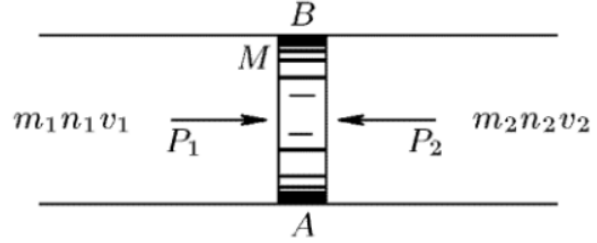
Парадокс Гиббса заключается в том, что для тождественных газов данная формула не работает, так как конечное состояние в этом случае макроскопически не отличается от начального, то есть энтропия возросла, но состояние не изменилось.

Данной формулой можно пользоваться только если атомы или молекулы смешиваемых газов различны. Теоретически допустим предельный переход, в котором свойства молекул одного газа неограниченно приближены к свойствам молекул другого газа, при этом все же энтропия увеличивается. В этом трудность классического описания природы явления. В квантовой физике такой непрерывный переход невозможен, так как состояния физической системы дискретны.



## 29. Классическая теория теплоемкостей. Закон равномерного распределения энергии теплового движения по степеням свободы. Теплоемкость кристаллов (закон Дюлонга-Пти).

Рассмотрим цилиндр с поршнем АВ, который может свободно без трения перемещаться вдоль цилиндра. По разные стороны поршня находятся различные идеальные газы. Будем считать, что газы настолько разрежены, что в каждый момент времени с поршнем сталкивается всего лишь одна молекула. Поршень может двигаться только вдоль оси цилиндра X. Пусть  $u$  - скорость поршня до удара, а  $u'$  - скорость после удара. Также примем  $M$  за массу поршня.



Запишем закон сохранения импульса и закон сохранения кинетической энергии, который верен из-за упругости удара:

$$\begin{cases} m_1 v_{1x} + Mu = m_1 v'_{1x} + Mu' \\ \frac{m_1 v_{1x}^2}{2} + \frac{Mu^2}{2} = \frac{m_1 v'^2_{1x}}{2} + \frac{Mu'^2}{2} \end{cases} \Rightarrow v'_{1x} = \frac{2Mu - (M - m_1)v_{1x}}{M + m_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{m_1 v'^2_{1x}}{2} = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2 u^2 - 4M(M - m_1)uv_{1x} + (M - m_1)^2 v_{1x}^2}{(M + m_1)^2}.$$

Напишем такое соотношение для каждой из молекул первого газа, сталкивающейся с поршнем, и произведем усреднение по всем столкновениям. Если состояние всей системы установилось, то средняя скорость поршня равна 0, а значит  $\overline{uv_{1x}} = 0$ . Также учтем, что теплообмена между газами не будет, когда средняя кинетическая энергия молекулы в результате отражения от поршня не меняется. Тогда в установившемся режиме  $\overline{v_{1x}^2} = \overline{v'^2_{1x}}$ . Тогда для средней кинетической энергии молекулы получаем:

$$\frac{m_1 \overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{m_1 \overline{v'^2_{1x}}}{2} = \frac{m_1}{2} \frac{4M^2 \overline{u^2} + (M - m_1)^2 \overline{v_{1x}^2}}{(M + m_1)^2} \Rightarrow \frac{m_1 \overline{v_{1x}^2}}{2} = \frac{Mu^2}{2}$$

Получается, что из-за симметрии аналогичные рассуждения можно провести для 2 газа и аналогичные рассуждения можно провести вдоль осей Y и Z.

Мы доказали, что в состоянии теплового равновесия средние кинетические энергии всех молекул газа одинаковы.

$$\frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2}$$

Если вернуться к рассмотрению случая вдоль оси X, то можно заметить, что мы рассмотрели систему с одной степенью свободы. Молекула же имеет 3 поступательных степени свободы, но ввиду хаотичности теплового движения все направления скорости молекулы равновероятны. Получается, что в состоянии теплового равновесия на каждую поступательную степень свободы молекулы и поршня приходится одна и та же средняя кинетическая энергия. Вспомним, что полная кинетическая энергия молекулы  $\overline{E_{\text{пост}}} = \frac{3}{2}kT$ , которая равномерно распределяется по трем степеням свободы, а значит на одну поступательную степень свободы молекулы в среднем приходится  $\overline{E_{\text{кин}}} = \frac{1}{2}kT$ .

Найдем теперь среднее значение потенциальной энергии на одну поступательную степень свободы. Для этого рассмотрим поршень, к которому добавлена пружина. Пусть  $\kappa$  - жесткость пружины. Свободные колебания поршня будут гармоническими:  $x = a \cos(\omega t + \delta)$ , где  $\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{M}}$ .

Запишем кинетическую и потенциальную энергии поршня:

$$\begin{cases} E_{\text{пот}} = \frac{1}{2} \kappa x^2 = \frac{1}{2} \kappa a^2 \cos^2(\omega t + \delta) \\ E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 = \frac{1}{2} \kappa a^2 \sin^2(\omega t + \delta) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} E_{\text{пот}} = \frac{1}{4} \kappa a^2 (1 + \cos(2(\omega t + \delta))) \\ E_{\text{кин}} = \frac{1}{4} \kappa a^2 (1 - \cos(2(\omega t + \delta))) \end{cases}$$

Теперь необходимо усреднить полученные значения. При усреднении учтем, что синус и косинус обращаются в 0 и поэтому получается, что  $\overline{E_{\text{пот}}} = \overline{E_{\text{кин}}} = \frac{1}{4} \kappa a^2$ . Из этого простого равенства следует, что  $\overline{E_{\text{пот}}} = \frac{1}{2}kT$ .

Таким образом, средние значения, приходящиеся на одну поступательную степень свободы, кинетической и потенциальной энергий одинаковы.

## Классическая теория теплоемкостей и закон Дюлонга-Пти.

Простейшей моделью кристалла является правильно построенная кристаллическая решетка, в узлах которой помещаются атомы, принимаемые за материальные точки. Атомы совершают тепловые колебания около положений равновесия. Если колебания малы, то они будут гармоническими. Тогда среднее значение полной энергии, приходящейся на одну колебательную степень свободы, равно  $\overline{E_{\text{кол}}} = \overline{E_{\text{кин}}} + \overline{E_{\text{пот}}} = kT$ . Тогда из знания о том, что каждый атом обладает 3 колебательными степенями свободы, получаем среднюю энергию атома  $3kT$ .

Из классической теории теплоемкости следует экспериментально установленный закон Дюлонга-Пти: произведение удельной теплоемкости химического элемента в твердом состоянии на его атомную массу приблизительно одинаково для всех элементов и составляет около  $24.9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Доказательство этого факта заключается в том, что  $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}(3kTN_A) = 3R \approx 24.9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

### 30. Зависимость теплоемкости $C_V$ газов от температуры. Возбуждение и замораживание степеней свободы, характеристические температуры.

Законы классической механики утверждают, что на каждую степень свободы молекулы приходится теплоемкость  $\frac{R}{2}$ . К примеру, для двухатомных молекул теплоемкость складывается из поступательной, вращательной и колебательной частей и равна  $C_V = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + (\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}R) = \frac{7}{2}R$ . Получается, что классическая теория предсказывает постоянную теплоемкость, но эксперименты показывают, что это не верно и присутствует зависимость от температуры. Такое поведение может быть описано только с привлечением квантовой теории теплоемкости, предложенной Эйнштейном. Она говорит, что при росте температуры различные степени свободы "размораживаются".

Согласно квантовой механике энергия гармонического осциллятора может принимать только дискретный набор значений  $E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ , где  $n$  - целое неотрицательное число.

Согласно распределению Гиббса вероятность того, что молекула обладает энергией  $E_n$  равна  $W_n = \frac{1}{Z} \exp(-\frac{E_n}{kT})$ . Тогда, введем стандартное обозначение  $\beta = 1/kT$  и найдем статистическую сумму:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta E_n) = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\omega) = \frac{\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)}.$$

Тогда средняя энергия молекулы равна:

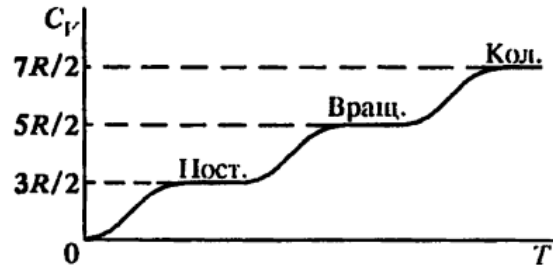
$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n W_n = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right) = \frac{1}{2}\hbar\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right).$$

Очевидно, что энергия для 1 моля вещества составит  $E = N_A \bar{E}$ . Тогда найдем выражение для молярной теплоемкости:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = R \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}.$$

Из полученных соотношений следует, что при высоких температурах ( $kT \gg \hbar\omega$ )  $C_V \rightarrow 3R$ , что согласуется с законом Дюлонга-Пти.

Также вводится величина  $T_{\text{кол}} = \frac{\hbar\omega}{k}$ , которая называется характеристической температурой, определяющей условие возбуждения колебательных степеней свободы. При  $T \gg T_{\text{кол}}$  колебательные степени активны, а при  $T \ll T_{\text{кол}}$  эти степени свободы "заморожены".



### 31. Флуктуации в термодинамических системах. Влияние флуктуаций на чувствительность измерительных приборов(на примере пружинных весов).

**Определение: Флуктуации** - это случайные отклонения физических величин от их средних значений. Флуктуация  $\Delta f = f - \bar{f}$ . Очевидно, что  $\overline{\Delta f} = 0$ .

Величина  $\sigma = \sqrt{(\Delta f)^2}$  называется среднеквадратичной флуктуацией. Также  $\sigma^2$  является дисперсией случайной величины(мера разброса случайной величины относительно ее математического ожидания).

Величина  $\delta_f = \frac{\sqrt{(\Delta f)^2}}{\bar{f}}$  называется относительной среднеквадратичной флуктуацией.

Во многих случаях флуктуации физических величин имеют нормальное гауссово распределение вероятностей:

$$dW(\Delta f) = \sqrt{1\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\Delta f)^2}{2\sigma^2}\right) dx$$


---

#### Влияние флуктуаций на пружинные весы.

Тепловые флуктуации внешней среды и механизма весов приводят к тому, что груз будет совершать хаотические колебания. Пусть  $\kappa$  - упругость пружины, а  $\Delta x$  - ее удлинение. Тогда рассчитаем изменение потенциальной энергии среднеквадратичное удлинение пружины из-за флуктуаций:

$$\begin{cases} U = \frac{1}{2}\kappa(\Delta x)^2 \\ \bar{U} = \frac{1}{2}kT \end{cases} \Rightarrow \overline{(\Delta x)^2} = \frac{kT}{\kappa}.$$

Измерение массы  $m$  возможно, если растяжение пружины  $x = \frac{mg}{\kappa}$  много больше, чем флуктуация длины  $\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ . Поэтому минимальная масса, которая может быть измерена при однократном взвешивании составляет

$$m = \frac{\kappa}{g} \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} = \frac{\sqrt{kT\kappa}}{g}.$$



## 32. Зависимость флуктуаций от числа частиц, составляющих систему. Флуктуация числа частиц в выделенном объеме.

Пусть  $F$  - аддитивная термодинамическая величина. Тогда если для  $i$  - й подсистемы ее значение равно  $f_i$ , то для всей системы  $F = \sum f_i$ . Величины  $f_i$  являются случайными, тогда и величина  $F$  является случайной. Будем считать, что все частицы тождественные, а значит  $\overline{f_i} = \overline{f}$  и  $\overline{f_i^2} = \overline{f^2}$ . Тогда  $\overline{F} = \sum \overline{f_i} = N\overline{f}$ , где  $N$  - полное число частиц в системе.

Найдем теперь средний квадрат величины  $F$ :

$$\overline{F^2} = \overline{\left(\sum_i f_i\right)^2} = \sum_i \overline{f_i^2} + \sum_{i \neq k} \overline{f_i f_k} = N\overline{f^2} + N(N-1)(\overline{f})^2.$$

Тогда для среднеквадратичной флуктуации величины  $F$  находим:

$$\overline{(\Delta F)^2} = \overline{(F - \overline{F})^2} = \overline{F^2} - (\overline{F})^2 = N\overline{f^2} + N(N-1)(\overline{f})^2 - N^2(\overline{f})^2 = N(\overline{f^2} - (\overline{f})^2) = N\sigma_f^2.$$

Запишем еще раз полученные результаты для аддитивной термодинамической величины  $F$ :

$$\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}} = \sqrt{N}\sigma, \quad \delta_F = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}}{\overline{F}} = \frac{\delta_f}{\sqrt{N}},$$

где  $\delta_f = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\overline{f}} = \frac{\sigma_f}{\overline{f}}$ .

Таким образом, флуктуация  $\sqrt{\overline{(\Delta F)^2}}$  аддитивной термодинамической величины зависит от числа частиц в системе как  $\sqrt{N}$ .

Рассмотрим теперь интенсивную термодинамическую величину  $G$ . Это означает, что ее значение не зависит от объема выделенной подсистемы (например температура или давление). Если  $g_i$  - это значение  $G$ , отнесенное к одной подсистеме, то среднее значение  $G$  для всей системы равно  $G = \frac{1}{N} \sum g_i$ .

Найдем средний квадрат величины  $G$ :

$$\begin{aligned} \overline{(G - \overline{G})^2} &= \frac{1}{N^2} \overline{\left(\sum_i g_i\right)^2} - (\overline{G})^2 = \frac{1}{N^2} \left( \sum_i \overline{g_i^2} + \sum_{i \neq k} \overline{g_i g_k} \right) - (\overline{g})^2 = \\ &= \frac{1}{N^2} \left( N\overline{g^2} + N(N-1)(\overline{g})^2 \right) - (\overline{g})^2 = \frac{1}{N} \left( \overline{g^2} - (\overline{g})^2 \right) = \frac{\sigma_g^2}{N}. \end{aligned}$$

Таким образом получаем, что

$$\sqrt{\overline{(\Delta G)^2}} = \frac{\sigma_g}{N}, \quad \delta_G = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta G)^2}}}{\overline{G}} = \frac{\delta_g}{\sqrt{N}}.$$

Таким образом, флуктуации  $\sqrt{\overline{(\Delta G)^2}}$  интенсивной термодинамической величины зависят от числа частиц в системе, как  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ .

---

## Флуктуации числа частиц в выделенном объеме.

Пусть газ содержит  $N$  молекул и занимает объем  $V$ . Выделим мысленный объем  $v$ . Тогда вероятность попадания молекулы в этот объем равна  $p = \frac{v}{V}$ . Если выделенный объем мал по сравнению с объемом всей системы, то  $p \ll 1$  и мы приходим к нормальному распределению Гаусса:

$$w(n)dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-\frac{(n - \bar{n})^2}{2\bar{n}}\right) dn,$$

где  $\bar{n} = N \frac{v}{V} = pN$  - среднее число молекул в объеме  $v$ . Тогда легко отсюда найти среднеквадратичную флуктуацию числа частиц:

$$\sigma = \sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} = \sqrt{\overline{(n - \bar{n})^2}} = \sqrt{\bar{n}}, \quad \delta_n = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}.$$

### 33. Связь вероятности флуктуации и энтропии системы. Флуктуации температуры в заданном объеме. Флуктуация объема в изотермическом и адиабатическом процессах.

Пусть подсистема отделена от внешней среды жесткой теплопроводящей оболочкой. Тогда дисперсия энергии подсистемы задается формулой:

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 \frac{d\bar{E}}{dT},$$

где  $\bar{E}$  - средняя энергия подсистемы. При фиксированном объеме  $V = const$  получаем, что  $C_V = \frac{d\bar{E}}{dT}$ . Тогда

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V.$$

Пусть в результате случайных флуктуаций в подсистему поступило некоторое количество теплоты  $\delta Q$ . Тогда температура изменилась на  $\Delta T = \frac{\delta Q}{C_V}$ . Отсюда получаем, что

$$\overline{(\Delta T)^2}_V = \frac{\overline{(\delta Q)^2}}{C_V^2}.$$

Величину  $\sqrt{\overline{(\delta Q)^2}}$  можно интерпретировать, как среднеквадратичную флуктуацию энергии подсистемы, то есть  $\sqrt{\overline{(\delta Q)^2}} = \sqrt{\overline{(\Delta E)^2}}$ .

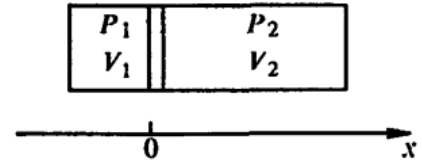
Окончательное выражение для флуктуации температуры:

$$\overline{(\Delta T)^2}_V = \frac{\overline{\Delta E^2}}{C_V^2} = \frac{kT^2}{C_V}.$$

#### Флуктуации объема.

Пусть порция газа, имеющая объем  $V_1$  отделена от остального газа поршнем. Трением при движении поршня пренебрегаем, а стенки сосуда и поршень считаем идеально теплопроводящими. Получается, что мы имеем дело с изотермическим процессом.

В состоянии равновесия давления в левой и правой частях одинаковы и равны  $P_0$ . При смещении поршня на  $x$  объем левой части изменяется на  $\Delta V_1 = Sx$ . Тогда запишем изменение давлений в обеих частях:



$$\begin{cases} P_1 = P_0 + \Delta P_1 \\ P_2 = P_0 + \Delta P_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \Delta P_1 = \left(\frac{\partial P_1}{\partial x}\right)_T x = \left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T Sx \\ \Delta P_2 = \left(\frac{\partial P_2}{\partial x}\right)_T x = -\left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T Sx \end{cases}$$

Из-за появившейся разницы давлений возникает сила, стремящаяся вернуть поршень в начальное положение:

$$F = ((P_0 + \Delta P_1) - (P_0 + \Delta P_2))S = S^2 x \left( \left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T \right) = -\kappa x \Rightarrow \kappa = -S^2 \left( \left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T \right).$$

При смещении на  $x$  поршень приобретает потенциальную энергию  $U = \frac{\kappa x^2}{2}$ . Вспомним также, что энергию равномерно распределяется по степеням свободы:  $\bar{U} = \frac{\kappa \bar{x}^2}{2} = \frac{1}{2} kT \Rightarrow \bar{x}^2 = \frac{kT}{\kappa}$ . Из этих соображений мы получаем, что среднеквадратичная флуктуация объема равна:

$$\overline{(\Delta V)^2} = S^2 \bar{x}^2 = S^2 \frac{kT}{\kappa} = \frac{-kT}{\left(\frac{\partial P_1}{\partial V_1}\right)_T + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V_2}\right)_T}$$

Можно выделить особый случай, когда  $V_1 \ll V_2$ . Тогда давлений в правой части сосуда меняется незначительно и формула для флуктуации объема принимает вид:

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT \left( \frac{\partial V_1}{\partial P_1} \right)_T.$$

## Связь вероятности флуктуации и энтропии системы.

Пусть тело находится в большой замкнутой системе, которую можно рассматривать как термостат. В состоянии равновесия температуры и давления у тела и термостата совпадают:  $T = T_0, P = P_0$ . Обозначим энтропию, объем, внутреннюю энергию тела, как  $S, V, U$ , а те же величины для термостата -  $S_0, V_0, U_0$ . Очевидно, что  $\Delta V_0 = -\Delta V, \Delta U_0 = -\Delta U$ . При малом отклонении от равновесия изменение энтропии термостата равно:

$$\Delta S_0 = \frac{\Delta U_0 + P_0 \Delta V_0}{T_0}.$$

Изменение полной энтропии системы складывается из изменений энтропии термостата и энтропии тела:  $\Delta S_{\text{полн}} = \Delta S_0 + \Delta S$ . Тогда

$$\Delta S_{\text{полн}} = \frac{\Delta U_0 + P_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S}{T_0} = \frac{-\Delta U - P_0 \Delta V + T_0 \Delta S}{T_0} = -\frac{\Delta Z}{T_0},$$

где  $\Delta Z = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S$  - полезная работа, производимая подсистемой над сторонними телами в процессе 1-2 или минимальная работа, производимая над подсистемой в ходе процесса 2-1.

Запишем вероятность флуктуации в виде:

$$W \sim \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{полн}}}{k}\right) = \exp\left(-\frac{A_{\min}}{kT_0}\right).$$

Будем считать отклонения от термодинамического равновесия малыми. Тогда разложим  $\Delta U$  в ряд по степеням  $\Delta S$  и  $\Delta V$ :

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \Delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \Delta V + \frac{1}{2} \left( \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\Delta S)^2 + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\Delta V)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V \right) + \dots$$

Вспомним два термодинамических тождества:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = P.$$

Поскольку в основном состоянии тело находится в термодинамическом равновесии со средой и полная энтропия максимальна, то в  $\Delta S_{\text{полн}}$  линейные слагаемые  $\frac{P-P_0}{T_0} \Delta V - \frac{T-T_0}{T_0} \Delta S$  должны обратиться в 0. Это означает, что  $P = P_0$  и  $T = T_0$ .

Рассмотрим теперь квадратичные члены. Преобразуем смешанную производную, используя термодинамические тождества:

$$2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) + \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V.$$

В результате преобразований получаем:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{полн}} &= -\frac{1}{2T} \left( \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V (\Delta S)^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta V \Delta S - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \Delta S \Delta V - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S (\Delta V)^2 \right) = \\ &= -\frac{1}{2T} \left( \left( \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \Delta V \right) \Delta S - \left( \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \Delta S + \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \Delta V \right) \Delta V \right) = -\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2T}. \end{aligned}$$

Таким образом, для вероятности флуктуации находим формулу:

$$W \sim \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{полн}}}{k}\right) = \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}\right).$$

### 34. Столкновения. Эффективное газокинетическое сечение. Длина свободного пробега. Частота столкновений молекул между собой.

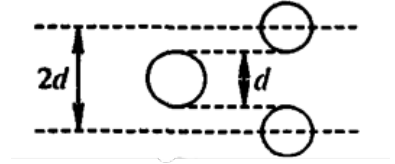
Будем считать, что частицы являются твердыми шариками диаметра  $d$ .

**Определение:** Эффективное газокинетическое сечение молекулы - это площадь поперечного сечения цилиндра радиусом, равным максимальному расстоянию между центрами, сталкивающихся молекул.

В случае когда диаметры частиц совпадают их газокинетическое сечение  $\sigma = \pi d^2$ . Молекулы взаимодействуют, если центр какой-либо молекулы попадает в этот цилиндр.

Если диаметры частиц не совпадают, то  $\sigma_{12} = \pi(r_1 + r_2)^2$ , где  $r_1$  - радиус первой частицы, а  $r_2$  - радиус второй.

За время  $\tau$  молекула, обладающая скоростью  $\bar{v}$ , пролетит путь  $l = \bar{v}\tau$ . Объем цилиндра с поперечным сечением  $\sigma$  равен  $V = \sigma l$ . Тогда при плотности частиц  $n$  в этом цилиндре находится  $n\sigma l$  частиц. Хотя бы одно столкновение произойдет, если  $n\sigma l = 1$ . Тогда получаем, что длина цилиндра



$$\lambda = l = \frac{1}{n\sigma},$$

где  $\lambda$  называется длиной свободного пробега молекулы, а  $\tau = \frac{l}{\bar{v}}$  - временем свободного пробега.

При выводе данной формулы учитывалось движение только одной молекулы, в то время как все остальные считались неподвижными. Для уточнения формулы необходимо перейти к модели, где все молекулы совершают хаотическое движение. Вспомним, что средняя относительная скорость двух молекул выражается через среднюю скорость молекулы  $\bar{v}_{\text{отн}} = \sqrt{2}\bar{v}$ . Тогда будем считать, что одна молекула движется со скоростью  $\bar{v}_{\text{отн}}$ , а остальные покоятся. Это изменит формулы длины и времени свободного пробега:

$$\lambda = l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}, \quad \tau = \frac{1}{\sqrt{2}n\bar{v}\sigma}.$$

Оценим также число столкновений, испытываемых молекулами газа в единице объема за единицу времени. За единицу времени молекула испытывает  $1/\tau$  соударений, но так как в единице объема находится  $n$  молекул, то всего за единицу времени все они испытают число столкновений, равное

$$f = \frac{1}{2} \frac{n}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \bar{v} \sigma,$$

где множитель  $1/2$  возникает из-за того, что в столкновении участвуют 2 молекулы.

Вспомним, что для идеального газа  $P = nkT$ ,  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ ,  $\sigma = \pi d^2$ . Тогда получим искомое выражение для частоты столкновений молекул газа:

$$f = 2\sqrt{\frac{\pi}{m}} \frac{P^2 d^2}{(kT)^{\frac{3}{2}}}.$$

## 35. Диффузия: закон Фика, коэффициент диффузии. Дифференциальное уравнение одномерной диффузии. Коэффициент диффузии в газах.

**Определение: Диффузия** - это процесс пространственного перераспределения компонент смеси, обусловленный случайным(тепловым) движением молекул.

Вспомним, что средняя скорость течения газа  $u$  определяется формулой:

$$u = \frac{1}{n} \sum_i v_i,$$

где суммирование выполняется по всем молекулам газа в единице объема. Плотность потока частиц равна  $j = nu$ .

Рассмотрим случай двухкомпонентных(или бинарных) смесей. Пусть имеется бинарная смесь с плотностью  $n = n_1 + n_2$ , где  $n_1$  и  $n_2$  - плотности компонентов. Тогда относительные концентрации компонентов определяются как

$$c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \quad c_1 + c_2 = 1.$$

Пусть средняя скорость течения газа  $u = 0$ , а диффузия осуществляется только вдоль оси  $x$ . Тогда плотности потоков компонентов даются Законом Фика:

$$j_1 = -Dn \frac{dc_1}{dx}, \quad j_2 = -Dn \frac{dc_2}{dx},$$

где  $D$  - называется коэффициентом диффузии ( $[D] = \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ ).

Из закона Фика получается, что  $j_1 + j_2 = 0$ , а значит диффузия не меняет плотности среды, но приводит к изменению относительных концентраций компонент.

Если  $n = n_1 + n_2 = \text{const}$ , то закон Фика принимает вид:

$$j_1 = -D \frac{dn_1}{dx}, \quad j_2 = -D \frac{dn_2}{dx}.$$

Также если скорость течения газа ненулевая, то необходимо добавить в выражения слагаемые, учитывающие течение газа как целого:

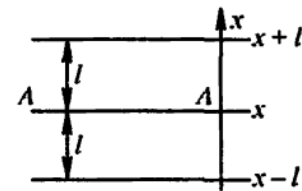
$$j_1 = -Dn \frac{dc_1}{dx} + nc_1 u, \quad j_2 = -Dn \frac{dc_2}{dx} + nc_2 u.$$

Тогда  $j_1 + j_2 = nu$ .

### Коэффициент диффузии.

Вспользуемся следующим трюком: будем считать, что вдоль каждой из 3 осей (X,Y,Z) движется  $\frac{1}{3}$  всех молекул,  $\frac{1}{6}$  - в положительном направлении и  $\frac{1}{6}$  в отрицательном.

Рассмотрим число молекул, проходящих вверх/вниз за время свободного пробега  $\tau$  через единицу площади в плоскости с координатой  $x$ , равно



$$N^+ = \frac{1}{6} n(x - \lambda) \bar{v} \tau$$

$$N^- = \frac{1}{6} n(x + \lambda) \bar{v} \tau.$$

По определению диффузионного потока:

$$j = \frac{N^+ - N^-}{\tau} \simeq -\frac{1}{3} \bar{v} \lambda \frac{dn}{dx} \Rightarrow D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda.$$

Вспомним, что  $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ ,  $n \sim \frac{P}{T}$ ,  $\bar{v} \sim \sqrt{\frac{T}{m}}$ . Тогда легко определить зависимости коэффициента диффузии:

$$D \sim \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P\sqrt{m}}.$$

### 36. Теплопроводность: закон Фурье, коэффициент теплопроводности. Дифференциальное уравнение одномерной теплопроводности. Коэффициент теплопроводности в газах.

**Определение: Теплопроводность** - это один из видов переноса тепла от более нагретых частей вещества к менее нагретым, путем непосредственной передачи энергии от частиц с большей энергией к частицам с меньшей энергией и приводит к выравниванию температуры во всем веществе. Теплопроводность - это неравновесный процесс.

Введем следующие физические величины:

**Определение: Плотность потока тепла**  $q$  - это количество тепловой энергии, пересекающей единичную площадку за единицу времени,  $([q] = \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}})$ .

Для одномерного переноса тепла вдоль оси  $x$  плотность потока тепла устанавливает закон Фурье:

$$q = -\kappa \frac{dT}{dx},$$

где  $\kappa$  называется коэффициентом теплопроводности  $([\kappa] = \frac{\text{эрг}}{\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}})$ .

**Определение: Коэффициент температуропроводности**  $a$  - физическая величина, характеризующая скорость выравнивания температуры в неравновесных тепловых процессах.  $a = \frac{\kappa}{C_V}$  Иногда этот коэффициент определяется немного по-другому  $\frac{\kappa}{C_P} = \frac{\kappa}{\gamma C_V}$ ,  $([a] = \frac{\text{см}^2}{\text{с}})$ .

### Коэффициент теплопроводности.

Вспомним, что

$$N^+ = \frac{1}{6}n(x - \lambda)\bar{v}\tau$$

$$N^- = \frac{1}{6}n(x + \lambda)\bar{v}\tau.$$

Будем считать, что перемещения газа как целого вдоль оси  $x$  нет. Тогда  $N^+ = N^-$ . Пусть  $E(x) = c_V T(x)$  - энергия молекулы в точке  $x$ , а  $c_V$  - теплоемкость одной молекулы. Тогда по определению теплового потока:

$$q = \frac{E(x - \lambda)N^+ - E(x + \lambda)N^-}{\tau} = -N^+ \frac{2\lambda}{\tau} \frac{dE(x)}{dx} = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c_V \frac{dT}{dx} \Rightarrow \kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c_V = C_V D.$$

Вспомним, что  $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ ,  $C_V \sim n$ ,  $\bar{v} \sim \sqrt{\frac{T}{m}}$ . Тогда получаем зависимости коэффициента теплопроводности:

$$\kappa \sim \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

### 37. Вязкость: закон Ньютона, коэффициенты динамической и кинематической вязкости. Коэффициент вязкости в газах.

Сила вязкого трения, действующая по площади  $S$  на слой жидкости(газа), параллельный скорости течения  $u$ , со стороны нижележащего слоя, дается законом Ньютона:

$$F_z = -\eta S \frac{du}{dx},$$

где  $\eta$  называется динамической вязкостью ( $[\eta] = \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}$ ).

Также вводится понятие кинематической вязкости  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$  ( $[\nu] = \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$ ).

С молекулярно-кинетической точки зрения вязкость - это перенос тангенциальной компоненты импульса в направлении, перпендикулярном скорости течения. Пусть  $u(x)$  - средняя скорость упорядоченного движения молекул. Тогда импульс, переносимый снизу в верхний слой газа/сверху в нижний слой газа(в расчете на единицу площади слоя), равен

$$\begin{aligned} p_z^+ &= mu(x - \lambda)N^+ \\ p_z^- &= mu(x + \lambda)N^-, \end{aligned}$$

где  $N^+ = \frac{1}{6}n(x - \lambda)\bar{v}\tau$ ,  $N^- = \frac{1}{6}n(x + \lambda)\bar{v}\tau$ .

Результирующий импульс, приобретаемый верхним слоем за время  $\tau$  составляет  $\Delta p_z = p_z^+ - p_z^-$ . Будем считать, что переноса газа как целого вдоль оси  $x$  нет, тогда  $N^+ = N^-$ .

Соответственно сила трения, действующая на верхний слой газа со стороны нижнего, равна

$$\frac{F_z}{S} = \frac{\Delta p_z}{\tau} = -N^+ \frac{2\lambda m}{\tau} \frac{du(x)}{dx} = -\frac{1}{3}mn\bar{v}\lambda \frac{du}{dx}.$$

Такая же сила, но противоположного знака действует на нижний слой жидкости со стороны верхнего слоя. Тогда отсюда легко найти:

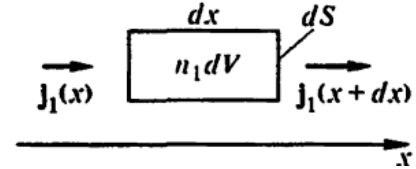
$$\eta = \frac{1}{3}mn\bar{v}\lambda = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda = \rho D, \quad \nu = \frac{\eta}{\rho} = D.$$

### 38. Дифференциальное уравнение одномерной диффузии и теплопроводности. Коэффициент температуропроводности. Скорость расплывания облака частиц и распространения тепла при теплопроводности (качественно).

#### Уравнение одномерной диффузии.

Рассмотрим поток одинаковых частиц, движущегося вдоль оси  $x$ . В объеме  $dV = dSdx$  число этих частиц равно  $dN_1 = n_1dV$ , где  $n_1 = n_1(x, t)$  - их концентрация в единичном объеме. Пусть  $j_1 = j_1(x, t)$  - плотность потока частиц. Тогда число частиц, поступивших в объем  $dV$  за единицу времени равно:

$$(j_1(x, t) - j_1(x + dx, t))dS = -\frac{\partial j_1}{\partial x}dV.$$



Фактически, мы записали скорость изменения числа частиц в объеме  $dV$ . Тогда перепишем это уравнение в виде уравнения баланса:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial j_1}{\partial x} = 0.$$

Для начала рассмотрим случай, когда средняя скорость течения газа равна 0,  $u = 0$ . Тогда веем закон Фика  $j_1 = -Dn \frac{dc_1}{dx}$ , где  $n_1 = nc_1$ .

Если подставить закон Фика в уравнение баланса, то получаем уравнение диффузии:

$$\frac{\partial(nc_1)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( nD \frac{\partial c_1}{\partial x} \right).$$

Если плотность числа частиц  $n = const$ , то уравнение диффузии принимает вид:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n_1}{\partial x} \right).$$

Теперь рассмотрим случай, когда скорость течения газа ненулевая,  $u \neq 0$ . Это означает, что в законе Фика необходимо добавить одно слагаемое:

$$j_1 = -Dn \frac{\partial c_1}{\partial x} + nc_1u.$$

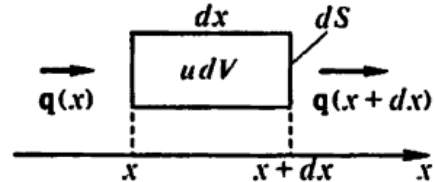
Тогда подставляя это в уравнение баланса получаем следующее выражение:

$$\frac{\partial(nc_1)}{\partial t} + \frac{\partial(nc_1u)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( Dn \frac{\partial c_1}{\partial x} \right).$$

#### Уравнение одномерной теплопроводности.

Рассмотрим перенос тепловой энергии вдоль оси  $x$ . В объеме  $dV = dSdX$  количество энергии, содержащейся в данный момент времени  $t$  равно  $dU = udV$ , где  $u = u(x, t)$  - объемная плотность энергии. Пусть  $q = q(x, t)$  - плотность потока тепла. Тогда количество энергии, поступившей в объем  $dV$  в единицу времени равно

$$(q(x, t) - q(x + dx, t))dS = -\frac{\partial q}{\partial x}dV.$$



Фактически мы записали скорость изменения количества энергии в выделенном объеме  $dV$ , тогда перепишем это уравнение в виде уравнения баланса:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial x} = 0.$$

Преобразуем это уравнение для случая идеального газа. Вспомним, что  $du = C_V dT = \rho C_V^{(m)} dT$ , где  $C_V^{(m)}$  - удельная теплоемкость, а  $\rho$  - массовая плотность среды. Тогда применяя закон Фурье получим уравнение теплопроводности в одномерном случае:



$$\rho C_V^{(m)} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right).$$

Это уравнение в трехмерном случае записывается в виде

$$\rho C_V^{(m)} \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\kappa \operatorname{grad} T)$$

Если характеристики вещества  $\kappa$ ,  $\rho$ ,  $C_V^{(m)}$  можно считать постоянными, то уравнение теплопроводности принимает более простую форму:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T$$

где величина  $a$  - коэффициент температуропроводности, а символ  $\Delta$  обозначает лапласиан.

---

### Скорость расплывания облака частиц и распространения тепла при теплопроводности (качественно).

По своему смыслу диффузия эквивалентна броуновскому движению частиц. Это означает, что за время  $t$  частицы благодаря диффузии переносятся на расстояния

$$L \sim \sqrt{Dt}$$

Аналогично, молекулярная теплопроводность есть перенос тепла в процессе случайных блужданий частиц, т.е. по механизму диффузии. В этой связи теплопроводность иногда называют *диффузией тепла*. Поэтому за время  $t$  тепло переносится на расстояния

$$L \sim \sqrt{at}$$

### 39. Диффузия как процесс случайных блужданий. Закон смещения частицы при диффузии(закон Эйнштейна-Смолуховского). Скорость передачи тепла при теплопроводности.

**Определение: Броуновское движение** - это беспорядочное движение малых частей, находящихся в жидкости или газе, вызванное случайными ударами молекул окружающей среды.

Пусть маленькая частица движется в среде. На нее действуют 2 типа сил:

- 1) Сила торможения за счет вязкого трения  $F_{тр} = -\frac{v}{B}$ , где  $B$  - подвижность частицы. В частном случае для частиц сферической формы подвижность определяется формулой Стокса  $B = \frac{1}{6\pi R\eta}$ .
- 2) Флуктуационная(случайная) сила  $X$  со стороны молекул среды,  $\overline{X} = 0$ .

Запишем тогда уравнение движения частицы(подобные уравнения называются уравнениями Ланжевена):

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = X - \frac{1}{B} \frac{dr}{dt}.$$

Домножим его на  $r$ , усредним по большому числу различных частиц и воспользуемся тождеством  $r \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 r^2}{dt^2} - \left( \frac{dr}{dt} \right)^2$ . Тогда получим следующее выражение:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \overline{r^2}}{dt^2} + \frac{1}{2B} \frac{d\overline{r^2}}{dt} = \overline{mv^2} + \overline{rX}.$$

Из-за случайного характера силы  $X$  будем считать, что  $\overline{rX} = 0$ . И также вспомним про закон о распределении энергий по степеням свободы  $\frac{\overline{mv^2}}{2} = \frac{3}{2}kT$ . Подставляем это в уравнение и получаем:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \overline{r^2}}{dt^2} + \frac{1}{2B} \frac{d\overline{r^2}}{dt} = 3kT.$$

Решение этого уравнения имеет следующий вид:

$$\overline{r^2} = r_0^2 + 6kTBt + C \exp\left(-\frac{t}{mB}\right) \Rightarrow \text{при } t \gg mB \Rightarrow \overline{r^2} = r_0^2 + 6kTBt.$$

Последнее соотношение называется законом Эйнштейна-Смолуховского. Величину  $r_0$  можно интерпретировать, как среднеквадратичное расстояние от частиц, находящихся в "облаке", до центра, в начальный момент времени.

### Диффузия как процесс случайных блужданий.

Броуновское движение частицы аналогично процессу диффузии. Установим тогда связь между коэффициентом диффузии  $D$  и подвижностью  $B$ .

Пусть  $u$  - средняя скорость дрейфа молекул под действием силы  $F$ . Тогда  $u = BF$ . Получается, что под действием силы  $F$  возникает поток  $j_x^F = nu_x = nBF_x$ .

Пусть сила  $F$  является потенциальной. Тогда  $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$ .

Согласно распределению Больцмана получаем:

$$n(r) = n_0 \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) \Rightarrow j_x^D = -D \frac{\partial n}{\partial x} = \frac{D}{kT} n_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{\partial U}{\partial x} = -n \frac{D}{kT} F_x.$$

В состоянии равновесия сумма потоков от силы  $F$  и диффузионного равна 0:  $j_x^D + j_x^F = 0$ . Отсюда получаем формулу Эйнштейна, демонстрирующую связь между коэффициентом диффузии и подвижностью:

$$D = kTB.$$

Тогда закон броуновского движения можно переписать в виде:

$$\overline{r^2} = r_0^2 + 6Dt.$$

Так как диффузия по смыслу эквивалентна броуновскому движению, то за время  $t$  частицы благодаря диффузии переносятся на расстояние  $L \sim \sqrt{Dt}$ . Аналогично молекулярная теплопроводность есть перенос тепла в процессе случайных блужданий частиц, следовательно за время  $t$  тепло переносится на расстояние  $L \sim \sqrt{at}$ .

#### 40. Броуновское движение. Подвижность макрочастицы. Связь подвижности частицы и коэффициента диффузии облака частиц(соотношение Эйнштейна). Закон Эйнштейна-Смолуховского для броуновской частицы.

Рассмотрим одномерные случайные движения частицы. Будем предполагать, что за один шаг частица смещается на расстояние  $h$  от своего начального положения, причем независимо от предыдущего направления шага, сдвиг в положительном направлении имеет вероятность  $p$ , а в отрицательном  $q = 1 - p$ .

Найдем величину смещения частицы за  $N$  шагов. Сместение за один шаг - это случайная величина  $\xi$ , принимающая значения  $+h$  или  $-h$ . Для нахождения суммарного смещения частицы за  $N$  шагов возьмем 2 ящика. При значении  $\xi = +h$  будем помещать метку в правый ящик, а при  $\xi = -h$  - в левый ящик. Пусть за  $N$  шагов в правом ящике набралось  $n$  меток, а в левом  $(N - n)$ . Тогда суммарное смещение частицы составляет

$$x = nh + (N - n)(-h) = (2n - N)h \Rightarrow \begin{cases} \bar{x} = (2\bar{n} - N)h, \\ \overline{x^2} = (2n - N)^2 h^2 = (N^2 - 4N\bar{n} + 4\overline{n^2})h^2. \end{cases}$$

Величины  $\bar{n}$  и  $\overline{n^2}$  найдем следующим способом: мы имеем дело с биномиальным распределением вероятности попадания метки в левый или правый ящик. Вероятность набрать в правом ящике  $n$  меток равна

$$W_N(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} p^n (1 - p)^{N - n}.$$

Пользуясь свойствами биномиального распределения получаем, что  $\bar{n} = Np$ ,  $\overline{n^2} - (\bar{n})^2 = Np(1 - p)$ . Подставляем в изначальные формулы для  $\bar{x}$  и  $\overline{x^2}$  и получаем следующие равенства:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= (2p - 1)Nh, \\ \overline{x^2} &= (N^2 - 4N^2p + 4N^2p^2 + 4Np(1 - p))h^2. \end{aligned}$$

Рассмотрим случай, когда шаги влево и вправо равновероятны. Тогда  $q = p = \frac{1}{2}$  и наши выражения принимают вид:

$$\bar{x} = 0, \quad \overline{x^2} = Nh^2.$$

Перепишем теперь выражения для среднеквадратичного смещения в несколько иной форме. Пусть промежуток времени между последовательными шагами равен  $\tau$ . Тогда  $N$  шагов будут сделаны за  $t = N\tau$ . Введя обозначения  $D = \frac{h^2}{2\tau}$  получаем закон случайных блужданий, который совпадает с законом Эйнштейна-Смолуховского для одномерного броуновского движения частицы:

$$\overline{x^2} = 2Dt.$$

Рассмотрим случай, когда шаги вправо более предпочтительны и  $p > \frac{1}{2}$ . Тогда среднее смещение не равно 0 и растет со временем(имеется дрейф с постоянной скоростью):

$$\bar{x} = Vt, \quad V = (2p - 1)\frac{h}{\tau}.$$

Рассматривая среднеквадратичное смещение при таких условиях, получаем:

$$\overline{x^2} = (Vt)^2 + 2D_1t, \quad D_1 = 4p(1 - p)\frac{h^2}{2\tau}.$$

Если перейти в систему отсчета, движущуюся с постоянной скоростью  $V$ , то в этой системе имеет место случайное блуждание:

$$\overline{(x - Vt)^2} = \overline{x^2} - 2Vt\bar{x} + (Vt)^2 = 2D_1t.$$

## 41. Явления переноса в разреженных газах: эффузия(эффект Кнудсена), зависимость коэффициента теплопроводности газа от давления.

**Определение:** Эффузия - это медленное течение газа через малые отверстия. Истечение газа характеризуется числом Кнудсена  $Kn = \frac{\lambda}{L}$ , где  $L$  - характерный размер отверстия. При  $Kn \gg 1$  столкновениями между молекулами в окрестности отверстия можно пренебречь. Такое течение называется свободным молекулярным течением.

Если газ с плотностью  $n$  находится в сосуде, в стенке которого имеется малое отверстие площадью  $S$ , то эффузионный поток через отверстие равен

$$jS = \frac{1}{4}Sn\bar{v} = Sn\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

Пусть сосуд разделен на 2 секции(А и В) перегородкой с отверстием, диаметр которого мал по сравнению с длиной свободного пробега( $Kn \gg 1$ ). Тогда поток молекул из секции А в секцию В и обратный из В в А равны:

$$j_{AB} = \frac{1}{4}n_A\bar{v}_A,$$

$$j_{BA} = \frac{1}{4}n_B\bar{v}_B.$$

В состоянии равновесия число молекул, покидающих секцию А, совпадает с числом молекул, возвращающихся в нее  $j_{AB} = j_{BA}$ . Вспомним, что  $P = nkT$  и  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$ . Тогда получаем следующее соотношение

$$\frac{P_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{P_B}{\sqrt{T_B}},$$

которое показываем нам, что при разных температурах в секциях устанавливается разное давление(Эффект Кнудсена).

Вспомним теперь, что  $\kappa \sim \sqrt{\frac{T}{m}}$ . Тогда воспользовавшись соотношением для эффекта Кнудсена получаем, что  $\kappa \sim \frac{P}{\sqrt{m}}$  при течении разреженных газов.