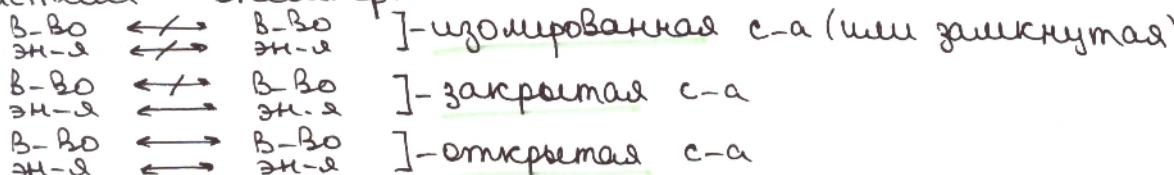


1) Термодинамическая система. Микроскопические и макроскопические параметры. Уравнение состояния (термическое и канорическое). Равновесные и неравновесные состояния и процессы.

1) Системой наз. совокупность расши-х тел (г-и), кот. могут взаимодействовать между собой и с др. телами (внешней ср) посредством обмена вен. и эн. Быльшие сист-ы наз. термодинамическими.

система Внешн. ср.



2) Микроскопическое состояние (или микросостояние) — это сос-е сист, определяемое заданием координат и импульсов тек. состав-х частич. Макроскопическое состояние (или макросостояние) — это сос-е сист, характеризующее небольшими числовыми величинами ( $P, V, T$  и др., нек. др) величины, харак-щие макросостояние, наз. макроскопическими параметрами.

3) Равновесные и неравновесные состояния и процессы.

Общее начало т/г:

Предоставленная самой себе, изолированная с-а приходит в состояния термодинамического равновесия, харак-ое тем, что в ней все макропроцессы прекращаются, скорости прямых и обратных реакций сравниваются,  $P$  и  $T$  принимают постоянные по общему сист. значения. Если параметры сист-ы меняются от точки к точке и с течением времени, то её состояние наз. неравновесным.

Стационарным состоянием сист-ы наз. такое сос-е, в кот. определяющие его параметры не мен. со врем.

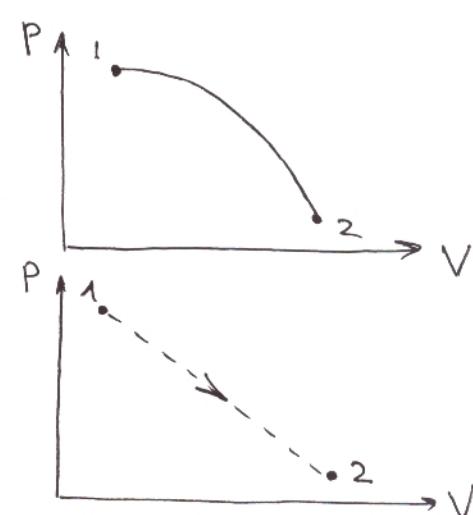
Пусть в ре-те внешнему возд-ю сист. выведена из с. р-я. Процесс перехода в новое равновесное с-е наз. релаксацией.

В случае чистого воздействия нач. и кон. состояния сист. мало различаются. Осуществим большое число малых возд-й, можно перевести сист-у в нек. конечное сос-е, значим. отлич. от нач.

Если по ходу процесса рассматриваемая сист. в каждый мом. вр. как бы из-за нек. сист. т/г р-я, отвечающего стационарному ре-ту, произведенного на неё возд-ю, то такой процесс наз. изодинамическим (или равновесным)

Если в траектории встречаются неравновесные с-е, то процесс наз. неравновесным

+ см. пример с песком (Сивухин 44)



4) Уравнение состояния В-ва наз. состоянию, связывающему параметры, определяющие состояния т/г р-я В-ва.

Пусть сист-е В-ва полностью харак-са треща пар-рами: об.  $V$ , давл.  $P$  и темп-ой  $T$ , т.е. эти велич. заданы ур. состоян.  $f(P, V, T) = 0$

$$df = \frac{\partial f}{\partial P} dP + \frac{\partial f}{\partial V} dV + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$$

$$\text{При } dP=0 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \frac{\partial f / \partial T}{\partial f / \partial V}$$

$$\text{При } dV=0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = - \frac{\partial f / \partial P}{\partial f / \partial T}$$

$$\text{Therm } dT = 0 \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = - \frac{\partial f / \partial V}{\partial f / \partial P}$$

## Message

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1}$$

Пуск сопла сухим паром с температурой  $T_0$ . Определить термические коэффициенты

$d = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  — козп. об. расшир.

$$f = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \text{negativer. Koeffiz. gasf.}$$

$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  — изометрический коэффициент

Чтобы из общих m/g состоян. можно было получать конкретные раз-бр.,  
нас згамъ, 80-первых, ур. сост

$f(P, V, T) = 0$ , наз. термическое ур. состояния;

Bo-Bmopelix, кого звати Бумп. Эк. мела как оп-то напали, спр. ею со см.,

$U = U(V, T)$ , наз. калориметрическим ур. со см.

Формальдегид m/g замещает этил ур. из спектра

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

Идеально-газовое определение температуры.

1) Идеальный наз. такой газ, у кот. взаимодействие между собой можно пренебречь. Иначе газ, это газ, сред. кин. эн-я гасит кот. между боями энергии их взаимодействия.

2) Связь давления и температуры из. газа с кин. энергией его молекул.

Рассл. статич. молекул из. газа с неподвиж. статич. Рассл. давл., оказываемое этими газами на поршень выдвинутой молекул со скор.  $v$

за время  $\Delta t$  упадут на поршень молекулы из единица  $S$ , т.е. число молекул:  $\frac{1}{2}v_x \Delta t S n$ , где  $n$ -число мол в един. об.

( $\frac{1}{2}$  из-за того, что ч-цы с  $v_x < 0$  не упадут)

будем считать, что мол. ударяется об стенку обр. упр., поэтому идет. инцидента един. мол:

$$dp = 2m v_x$$

Полное упр. мол.

$$dp = \underbrace{\left(\frac{1}{2}v_x \Delta t S n\right)}_{\text{число ударов}} \cdot 2m v_x = m n v_x^2 S \Delta t$$

$$F_{x_0} = \frac{dp}{dt} = n m v_x^2 S$$

$$P_{x_0} = \frac{F_{x_0}}{S} = n m v_x^2$$

Продолжим по всем скр.

$$P = n m \overline{v_x^2}$$

$$\text{T.к. } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v^2} = 3 \overline{v_x^2}$$

$$P = \frac{1}{3} n m \overline{v^2}$$

$$\boxed{P = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{m v^2}{2} \right\rangle}, n = \frac{N}{V}$$

ср. кин. эн  
един. ч-цы

$$\text{Полная кин. эн: } E = N \cdot \left\langle \frac{m v^2}{2} \right\rangle$$

$$PV = \frac{2}{3} E$$

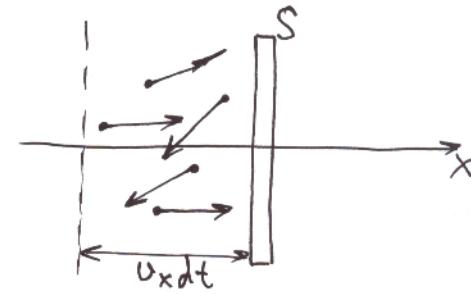
$$\boxed{E = \frac{3}{2} \gamma R T}$$

3) Уравнение состояния идеального газа:  $PV = \gamma R T$  - ур. Менделеева-Клапейрона

4) Идеально-газовое определение температуры.

Понятие температуры вводится для характеристики различной степени нагревости тел.

Для качественного определения степ. нагр. тела нужно использовать какой-то стандартный, или эталонный, прибор, с тепловыми системами



ком. сравнивается тепловое сост. изучаемого тела.

Исторически важную роль сыграл идеально-газовая модель. Она строится на основе з. Бойль-Мариотта, но ком. в изотермическом процессе где небыло разреж. газа:

$PV = \text{Const}$ , где Const зав. темпко от стенд. напр. газа.

Тогда темп-ра  $T$  опр. состоянием

$\text{Const} = PRT$ , где  $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$  — универс. газ. пост.

знач. коэф  $R$  связано с выбранн масштаба ед. изм.  $T$  и опред. из алг. усл:

Темп-ра тройной точки льда приема равной  $T = 273,16 \text{ К}$

Это определяет шкалу Кельвина (абс. темп-ру)

Таким обр., где фикс. порции разреж. газа ( $V=1 \text{ моль}$ ) величина  $T = PV/R$  есть конк. хар-ка стенд. напр. темп-ра по идеально-газовой модели.

+ Сивухин 36

[3] Работа, внутренняя энергия, теплота. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия и энталпия идеального газа.

1) Работа, совершил целой системой при измнж. её объема на  $dV$ , равна  $\delta A' = P_{\text{внеш}}(-dV)$ , где  $P_{\text{внеш}} - \text{давл. окн. внеш. с-у}$ .

Работа, совершил системой при измнж. её объема на  $dV$ , равна  $\delta A' = PdV$ , где  $P - \text{давл. в с-е}$ .

В общем случае неравновесного процесса  $\delta A' \neq \delta A''$ .

Однако в квазистат. пр.  $P_{\text{внеш}} = P$ , поэтому  $\delta A' = \delta A''$

Работа не зви ф-ей состояния и может зависеть не только от нач. и кон. сост., но и от пути перехода между ними

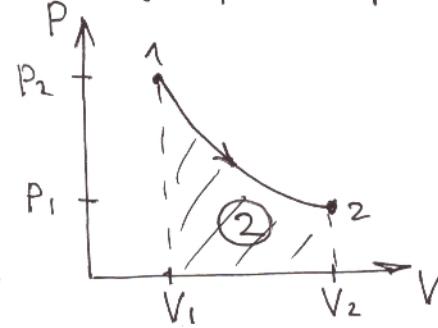
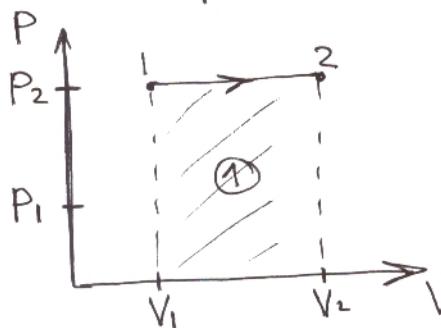
Пример 1 (изобар. расш.)

$$A_{1 \rightarrow 2} = \int_{(1)}^{(2)} P dV = P \int_{(1)}^{(2)} dV = P(V_2 - V_1)$$

Пример 2 (изотерм. расш.)

$$A_{1 \rightarrow 2} = \int_{(1)}^{(2)} P dV = \nabla R T \int_{(1)}^{(2)} \frac{dV}{V} = \nabla R T \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Более наглядно это можно видеть на диаграмме  $(P, V)$ , где работа системы равна площади под траекторией процесса от  $V=V_1$  до  $V=V_2$ .



2) Пусть с-ма окружена оболочкой. Если при любых изменениях темп-ра окр. темп. с-са системы внутри оболочки не мен., то оболочка наз. адабатической.

Таким обр., изменить сост. сист в ад. обол. можно либо путем сверш. над ней механ. работы, либо с помощью внешней полн. (но не расш.)

Если сост. замкн. В ад. обол., то работа внеш. сил не зависит от траект. процесса, а опред. только нач. и кон. сост. сист:

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1$$

Внешние и наз. внутренней энергии и зви. ф-ей состояния.

3) Пусть с-ма заключена в жесткую, но теплопроводящую оболочку.

Приращение внутр. эн. в процессе чистого теплообмена наз. кошесъем теплоты, назнч. сист. В этом процессе:

$$Q' = U_2 - U_1$$

Теплота, отданная с-мой при чистом теплообмене:

$$Q' = -Q' = U_1 - U_2$$

4) Первое начало м/g выражает закон сохр. энергии

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

Теплота, поступившая в сист-му, расходуется на измнж. вн. эн. сист и на совер. работы  $\Rightarrow$  зви. с-мой.

X 5-4) с-у  
субъект 49-60

5) Внтур. эн. идеального газа есть ф-я только темп-ры:  $U=U(T)$ , поскольку она опред-ся только им. эн. моментом (пометка, эн. вз-я пренебр)

Пусть Cv - теплоёмкость газа при  $V=\text{const}$

$$dU = Cv dT$$

+ сув. Сибирь Гео-  
68 (онлайн Ассамбл.)

6) Введем новую величину  $I = U + PV$

Очевидно, I - ф-я состояния, т.к. величины U, P, V сами это ф-я состояния.

При  $P=\text{const}$

$$A = P(V_2 - V_1) = \Delta(PV)$$

$$Q = \Delta U + \Delta(PV) = I_2 - I_1 = \Delta I$$

$$Q = \Delta I \quad (P=\text{const})$$

Рассмотрим I наз. энтальпий - ф-я состояния, приравн. к ней в изобар. процессе дает температуру, получаемую в изотермии.

4) Температура. Температура при постоянном объеме и давлении.

Связь между  $C_V$  и  $C_P$  для идеального газа (составление Майера)

5) Температура тепла С наз. отнесение бесконечно малого кол-ва тепла  $\delta Q$ , получ. теплои, к соотв. приращению  $dT$  его темп-ры:

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

(1)

Темп-ть не эл-ти ф-р. сост и зависит от процесса.

Рассл. физ. однородное тело, сост. конст. теплоноситель  
Опред. физич. параметры (напр.,  $V$  и  $T$ )

В процессах MR, MN и MS одинак. кол-во тепла  $dT$ ,  
но разные знач. объемов, т.е. кол-ва тепла  $\delta Q$   
различны.

Поэтому темп-ты в таких переходах разн.

Таким обр., темп-ть не есть ф-я сост. систем, а  
эл-ти. хар-кст  $\delta Q/dT$  процесса

2) С учетом 1) ИМТ/г. формула (1) принимает вид:

$$C = \frac{dU + PdV}{dT}$$

т.к.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \text{ mo}$$

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

Особое знач. имеет темп-ты при  $V=\text{const}$  и  $P=\text{const}$  ( $C_V$  и  $C_P$  const)

При  $V=\text{const}$  ( $dV=0$ )

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

При  $P=\text{const}$

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2)$$

т.к при  $P=\text{const}$   $\delta Q = dI$ , mo

$$C_P = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P$$

3) Применение к угл.газу.

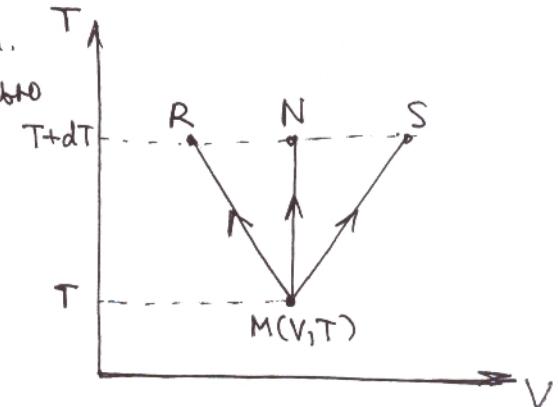
Для угл.газа вн.эн. не зав. от объема, т.е.  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$$\text{Из ур. Менг-Кл. } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Поэтому из (2) принимаем вид

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + P \cdot \frac{R}{P} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + R = C_V + R$$

$$C_P - C_V = R$$



5 Адиабатический и полиморфический процессы. Уравнение адиабаты и показатель изобарного газа.

1) Процесс, происходящий без подвода и отвода теплоты, наз. адиабатическим. Рассл. изотерм. адиаб. пр на примере идеального газа.

$$dQ = dU + PdV$$

Поскольку  $dQ = 0$ ;  $dU = C_V dT$ , получаем

$$C_V dT + PdV = 0$$

$$C_V dT + \frac{RT}{V} dV = 0$$

$$C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} dV = 0$$

$$C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = 0$$

(1)

После интегрир-я (1):

$$TV^{\delta-1} = \text{const}, \text{ где } \delta = 1 + \frac{R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V}$$

Из ур. со см.

$$\boxed{PV^{\delta} = \text{const}} \rightarrow \text{адиаб. Пуассона (ур. адиаб в кваз. пр)} \quad (2)$$

Т. к.  $\delta = \frac{C_P}{C_V} > 1$ , то при адиаб. сж. газ нагр., а при ади. расш. — охлажд.

Замечание: Для неравновесного адиаб. пр. ф-я (2) неприменим

Пример: адиаб. расш. в вакуме.

В ходе процесса газ не совершил работу, а тепло не подводилось.

т.е.  $dU = 0$ , тепло-ра газа не идет.

Но объем идет, и ф-я  $TV^{\delta-1} \neq \text{const}$ .

2) Полиморфический наз. процесс, в кот. темпёрткость постоянна:  $C = \text{const}$ .

Для уг. газа

$$CdT = C_V dT + \frac{RT}{V} dV$$

Если  $C_V = \text{const}$ , то

$$\boxed{PV^n = \text{const}}, \text{ где } n = 1 - \frac{R}{C - C_V} = \frac{C - C_P}{C - C_V} \rightarrow \text{ показ. полиморфы.}$$

Примеры:

① Адиаб. ( $C = 0$ ):  $PV^{\delta} = \text{const}$

② Изобар ( $C = C_P$ ):  $PV^0 = P = \text{const}$

③ Изохор ( $C = C_V$ ):  $PV^{\infty} = V = \text{const}$

④ Истотрии ( $C = \infty$ ):  $PV^n = PV^1 = T = \text{const}$

$$CdT = C_V dT + PdV$$

$$CVdp + Cp dV = C_V V dp + C_P pdV + PRdV$$

$$(C - C_V) \frac{dp}{p} = (C_P + R - C_V) \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{C - C_P}{C - C_V} \ln \frac{V_0}{V}$$

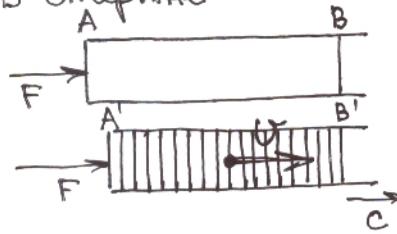
$$\frac{C - C_P}{C - C_V} = n = \log_{V_0} \frac{P}{P_0}$$

$$\frac{P}{P_0} = \left( \frac{V_0}{V} \right)^n \Rightarrow PV^n = \text{const}$$

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

1) Вспомним вывод о том что скорости звука (продольной волны воздуха)

в струне



v-скор. волны в струне

c-скор. звука в струне

F=const

m-масса дейст. части в моли t

$$\frac{d(mv)}{dt} = F$$

$$m = \rho S l = \rho S c t \quad (\rho, S, l - \text{постоян. и конст. независимо от времени})$$

$$P = \frac{F}{S} \Rightarrow F = P S$$

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

$$\rho S c v t = P S$$

$$\rho c v t = P = E \frac{\Delta l}{l}$$

$$\Delta l = l_0 - l = c t - (c - v) t = v t$$

$$\rho c v t = E v t$$

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

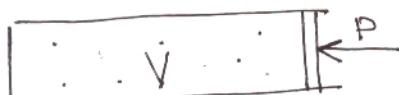
Т.к. звук - это волны деформации, то  $c$  - скор. зв.

$$c_{\text{зв}} = \sqrt{E/\rho}$$

(1)

2) Используем (1) для получения формулы скор. зв в газе.

Рассм. сосуд



$$P = -E \epsilon = -E \frac{\Delta l}{l} = -E \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Delta P_x = \underbrace{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_x}_{\substack{\text{нек. пост.} \\ \text{процесс}}} \Delta V_x \cdot \frac{-V}{V} = \underbrace{\left[ -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_x \right]}_E \cdot \frac{-\Delta V_x}{V}$$

Две единицы массы

$$M = V \rho ; \frac{dV}{V} + \frac{d\rho}{\rho} = 0 \quad (M = \text{const})$$

$$E = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_x = \rho \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_x$$

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_x} \quad (\text{это при любом изотроп. в-ве})$$

(Процесс адаб., т.к. при большой скор. расп-я звука температура не успевает происходить)

Для идеального газа

$$PV^{\frac{1}{\gamma}} = \text{const}$$

$$P = g^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \text{const}$$

$$\frac{\partial P}{\partial g} = f g^{\frac{1}{\gamma}-1} \text{const} = f \frac{P}{g}$$

$$C_{SB} = \sqrt{f \frac{P}{g}} = \sqrt{f \frac{RT}{\mu}}$$

$$(P\mu = gRT) \nearrow$$

$$C_{SB} = \sqrt{f \frac{RT}{\mu}}$$

(2)

для воздуха  $\approx 330 \text{ м/с}$  ( $T = 273 \text{ K}$ )

3) Влияние состава газа на скорость звука

Из пр. (2) видно, что скорость звука в газе зависит от его природы (точнее, обратно пропорц. корню из молекулной массы)

Так, скорость звука в водороде  $\approx 1300 \text{ м/с}$  ( $t^\circ = 0^\circ \text{C}$ ), в уране  $\approx 260 \text{ м/с}$  ( $t^\circ = 0^\circ \text{C}$ )

## 7 Термовые машины. Цикл Карно. КПД машины Карно. Теорема Карно.

### 1) Рассм. схематически работу термовой машины

В цилиндре маш. помещается газ  
который какое-то др. в-во, наз. рабочим телом  
(или опр-тие рабочее газ)

Пусть нач. сост 1

Приведем дно цилиндра в термовой контакт  
с нагревателем, т.е терм. конт. ком. Внешне  
терм-ры газа.

Газ нагр. и расшир. (1a2)

Раб. В-во получит от нагрев. тепл.  $Q_1$  и совершил раб.  $A_1 > 0$ .

$$U_2 = U_1 + A_1 \quad (1)$$

Теперь вернем горизонт в исх. положение, т.е сожмем газ. Нужно, чтобы  
работа  $A_2$ , затрач. на сжм., была меньше  $A_1$ .

Приведем дно цилиндра в терм. конт. с хладоильником, т.е терм. конт.  
ком. ком. ниже темп-ры газа. Сжмем газ (2b1). В рез-те газ  
вернется в исх. сост. 1.

При этом он отдаст хлад-ку к-во тепл.  $Q_2$ .

$$-Q_2 = U_1 - U_2 - A_2 \quad (2)$$

$U_2$  (1) и (2):

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2$$

Таким обр, терм. маш. совершила круговой процесс, в рез-те ком.  
наг-ка отдал к-во тепл.  $Q_1$ , хлад-к получил к-во тепл.  $Q_2$ ,  
 $Q = Q_1 - Q_2$  потрачено на произв-во работы  $A_1 - A_2$ .

Отношение

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \text{ наз коэффициентом полезного действия} \quad (3)$$

(КПД) термовой машины.

2) Возникает вопрос, можно ли построить периодич. действ. терм. маш.  
без хладоильника (т.е.  $Q_2 = 0$  и  $\eta = 1$ )

Опытные факты гов. против возможности построения такой терм. маш.  
(наз. вечный фундамент второго рода).

Этот факт подтвержден в постулате — второе начало м/г.

Исторически сформировались три фундамент-ки:

① Томсон:

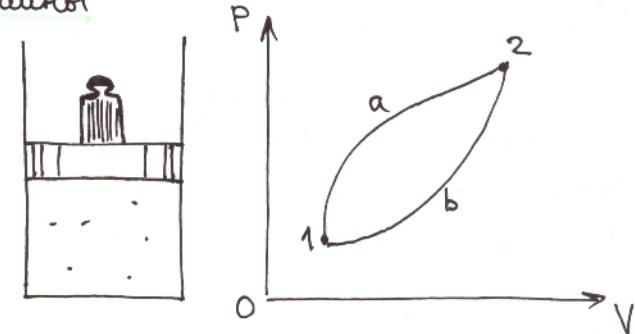
“Невозможен круговой процесс, единственным рез-том ком. было бы  
произведение работы за счет охлажд. тепл. резервуара”

② Планк:

“Невозможно построить периодически действ. маш., един. рез-том ком.  
было бы поднятие груза за счет охлажд. тепл. резервуара”

③ Клаузис:

“Теплота не может самопроизв-ство переходить от тепла менее нагр  
к теплу более нагр”



3) Из разног. крив. процесса освоб. знако. имеем процесс Карно  
Это изохористич. процесс, в кот. сист. можно приводить в тепл. кот.

с разн. темп. рез., именуемыми пост. темп.  $T_1$  и  $T_2$  (здесь опр.  $T_1 > T_2$ )

Тепл. рез. с более выс. темп.  $T_1$  наз. нагреватель, Р  
а с более низкой  $T_2$  - холодильником.

Число Карно заканч. в снег.

① Сначала с-а, ии. темп.  $T_1$ , приводится в тепл. кот. с нагрев.

Затем, деск. здеш. ум. Внеш. давл., её заставляют изохористич. расшир. по изотермии (12)

При этом она заимствует темп.  $Q_1$  от нагр-ки и производит раб.  $A_{12}$  против внеш. давл.

② После с-у адиабатически изотермия и заставляют изохористич. расшир. по адиабате (23), пока её темп. не достигнет темп. хол-ка  $T_2$ .

При адиаб. расшир. сист. максим. совер. раб.  $A_{23}$  против внеш. давл.

③ В сист 3 с-у приводят в тепл. кот. с хол. и непрерывным циркул. давл. изотермии. снимают её до нек. состоян. 4.

При этом над сист. произв. работы (т.е. сист совер. отриц. р.  $A_{34}$ , отдаёт хол. нек. хол-ко темп.  $Q_2$ )

④ Сист. 4 возвращ. макс. темп. и/б изохористич. системы по адиабате (4)

вернувшись сист. в исх. состоян. 1.

После этого над сист. надо соб. раб. (т.е. сама сист. должна беспроизв. спресс. раб.  $A_{41}$ ).

В результате криволинейного процесса Карно фн. эн. сист не изм., поэтому сум. раб.

$$A = \underbrace{A_{12}}_{>0} + \underbrace{A_{23}}_{>0} + \underbrace{A_{34}}_{<0} + \underbrace{A_{41}}_{<0} = Q_1 - Q_2$$

КПД и К.  $\eta$  опр. соотн. (3):

$$Q_2 = (1 - \eta) Q_1$$

(4)

$$Q_1' = A_{12} = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{помр. р. м})$$

$$Q_2' = -Q_1' = -A_{34} = -RT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (\text{помр. хол. от р. м})$$

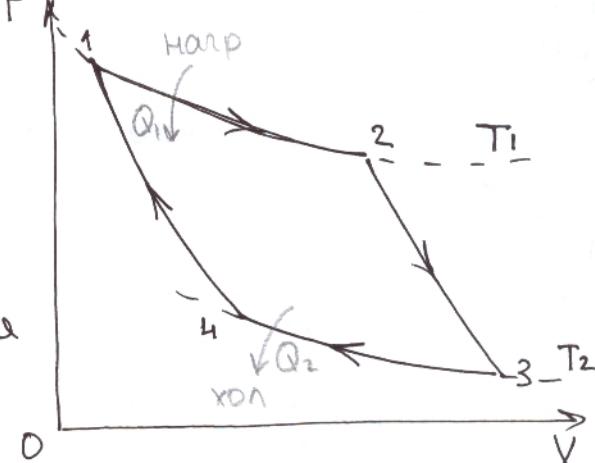
Из упр-й адиаб:

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

$$Q_2' = RT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_1}\right)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad \text{— КПД цикла Карно}$$



#### 4) Теорема Карто

Теорема 1 КПД любых изотермических машин, раб. по циклу Карто между двумя задан. термостатами, работы и не зависят от конкретного устройства и вида раб. тепл.

□ Обозн КПД и.К  $\eta$ ; КПД К'  $\eta'$ .

Пусть  $\eta > \eta'$

Задавши "более эар" К раб. в напр. 1→2,  $A = Q_1 - Q_2$

а "мен. эар" К' - в напр. 2→1

Тогда и К производит р. А, а и К' не производят р. А.

Организуем процесс так, что  $A = A'$ . Тогда

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

$$Q'_1 = \frac{\eta}{\eta'} Q_1$$

$$\text{Напр. } (T_1) \text{ получим к.м. } \Delta Q_1 = Q'_1 - Q_1 = \frac{\eta}{\eta'} Q_1 - Q_1 = \frac{\eta - \eta'}{\eta'} Q_1 > 0.$$

Хен. (T<sub>2</sub>) при этом теряем только такое же количество тепл.

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

Так. об, мы получили чистый перенос тепла от. тепла более ходог. к теплу более накр. Это противоречит 2НТ/г (в ор. Кирхгофа)

След-но,  $\eta \leq \eta'$ .

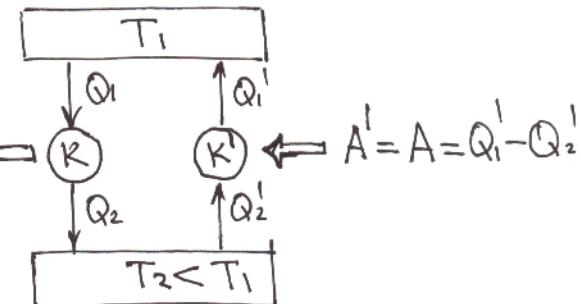
Поменяв местами и.К и К', получим  $\eta \geq \eta'$ . Т.е.  $\eta = \eta'$ .  $\blacksquare$

Теорема 2 КПД любой тепловой маши, раб. между двумя резерв., не может превышать КПД машины Карто, раб. между теми же резерв.

□ Задавши раб. "мен. эар", но обратимую и. Карто К'. В напр 2→1, а "более эар" и.К - в напр 1→2.

Повторяя доказ. т.1, устанивши, что  $\eta \leq \eta'$ .

Поскольку выполнить и. решения в общем случае невозможно, то  $\eta \leq \eta'$ .  $\blacksquare$



8) Холодильная машина и тепловой насос. Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса.

### 1) Холодильные машины.

Тепл. маш. может работать по холод. циклу, т.е., потребляя работу, отбирает тепло у более хол. тепла и передает его теплу более нагр.

Идеальная хол. маш. работает по обрат. ц. Карно  
Эффективность хол. маш., раб по приводимому циклу,  
но спр. равна

$$\eta_x = \frac{Q_x}{A}; Q_x - \text{к.т. отобранные у хол. тепла}; A - \text{затрат. раб.}$$

Найдем эф-ть хол. маш, раб по ц. Карно.

$$\eta_x = \frac{Q_x}{Q_r - Q_x}$$

Пусть  $Q^<$  и  $Q'$  - получ. и отдав. к.т. тепл. маш  
В приведенном цикле К

$$Q_x = -Q^<$$

$$Q_r = -Q'$$

$$\eta_x = 1 - \frac{Q'}{Q^<} = 1 - \frac{T_x}{T_r}$$

$$\frac{Q_x}{Q_r} = \frac{Q'}{Q^<} = \frac{T_x}{T_r}$$

Представим (2) в (1)

$$\boxed{\eta_x = \frac{T_x}{T_r - T_x}}$$

(Чем больше темп  $T_x$  и  $T_r$ , тем больше  $\eta_x$ , т.е. треб. меньше затрат эн-и на рабочую А)

2) Чем холод. маш: отбирает тепло у хол. тепла

Чем теплового насоса: передает тепло более нагр. теплу

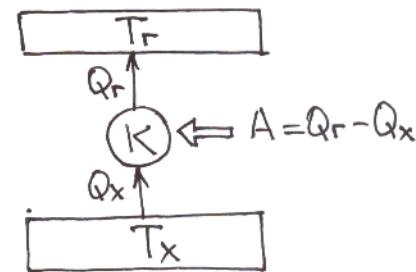
Эффективность теплового насоса по спр.

$$\eta_{\text{нас}} = \frac{Q_r}{A}$$

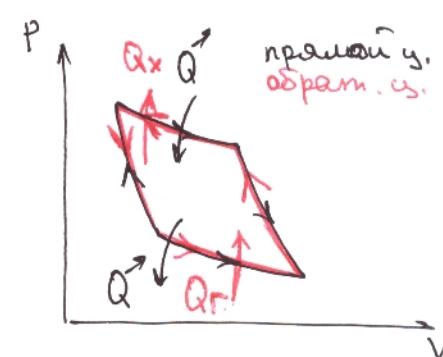
$$\eta_{\text{нас}} = \frac{Q_r}{Q_r - Q_x} = \frac{T_r}{T_r - T_x}$$

Справедливо соотн.

$$\boxed{\eta_{\text{нас}} = \eta_x + 1}$$



(1)

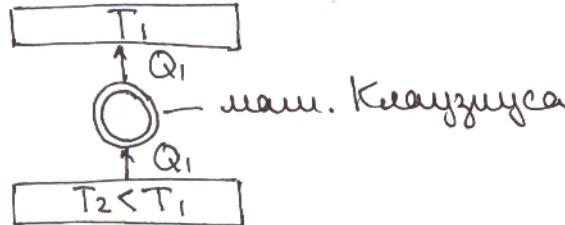


(2)

9) Второе начало термодинамики. Энтропия ( $m/g$  определение). Неравенство Клаузуса. Энтропия идеального газа.

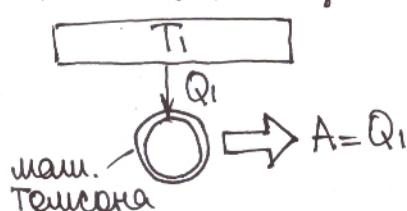
10) Второе начало  $m/g$ :

Форсированка Клаузуса: невозможен круговой процесс, единственный раз-таки ком. бы был бы перекод темпер от тепл бывш. к тепл бывш. капр. Иначе гов, невозможна маш. Клаузуса:



Форсированка Томсона (Кельвина): невозможен круговой процесс, единственный раз-таки ком. было бы совершил работы за счет температуры, взятой от единого какого-либо тепла

Иначе гов, невозможна маш. Томсона



Теорема Ф-ки Ку. и Том. эквив-ны.

т.е., если допустить существование какой-либо единой маш (Ку или Том), то должна существовать и другая маш.

1) Пусть существует маш Томсона.

Тогда производящую этой маш. работу можно членами превратить в тепло и передать термостату с более высокой темп-рой, т.е. получим маш Ку.

2) Пусть существует маш Клаузуса К.

Возьмем обратившую тепло маш M, раб. между разд. с тепл T1 и T2 < T1 и производ. работу A = Q1 - Q2.

Парал-но ей будет и К, так, чтобы она отбирала тепло маш. Q2, передает раб. резервуару маш. M, и возвр. её в разд. T1.

В итоге ост. разд. T2 не зеврил, чистка не мен, а вся сист. "K + M" превр. раб за счет тепла, взятое у единой раз-ра.

Таким образом реализуется маш. Томсона. ■

2) Неравенство Клаузуса.

Согл. 2-ой теор Карно  $\eta \leq \eta_K$ , где  $\eta_K$  — КПД и. Карно.

$$1 - \frac{Q_2'}{Q_1'} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

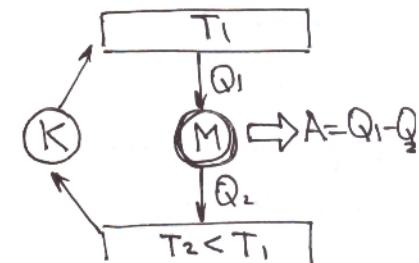
Поскольку  $Q_2' = -Q_2$

$$\left| \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} \leq 0 \right| \text{ — частный сл. нер-ва Клаузуса.} \quad (1)$$

Она обратимой маш. раб. только с фикс. разд., спр. равенство Клаузуса:

$$\left| \frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = 0 \right| \quad (2)$$

Величина  $Q'/T$  наз. приведенной температурой.

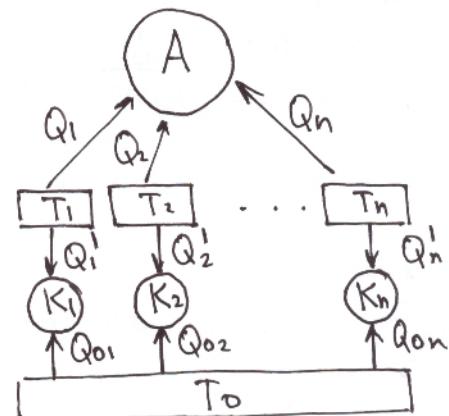


Пусть сист. A осуществляет произ. круговой процесс. Рассмотрим её контакты с набором n переходов с темп.  $T_i$

Две восстановительные составляющие рез-ов Веден  
вспомогательный рез-р с т.  $T_0$  и в шин. карто,  
осущ. перекачку тепла из р.  $T_0$  в р-ы  $T_i$   
Две каждой шин. К сист (2) имеют

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q'_i}{T_i} = 0$$

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_0i = -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q'_i}{T_i}$$



Подберем т-ры  $Q'_i$  так, чтобы они полностью компенс. расходы рез-ов  $T_i$ :

$$Q'_i = -Q_i$$

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \text{ - как-то меньше, чем } T_0.$$

В рез-те сист. A совместно с шин. карто  $K_i$  соверши. круг. нр, практически обнуляется тепловой с един. рез.  $T_0$ .

Поскольку этот рез-р отдаёт к.т.  $Q_0$ , то соверши. эквив. работа  $A = Q_0$ .  
Сум 2НТ/г  $A \leq 0$

Отсюда след. нер-во Клаузуса (один из способов):

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Переход к пред при  $n \rightarrow \infty$

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0} \quad (3)$$

Пусть в сист. A протекают только обрат. нр. Тогда процесс можно перевести в обр. напр. через те же промеж. сост., изменив лишь знак. постул. В сист. теплового и совер. раб.

Тогда справ-во рав-во Клаузуса:

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} = 0} \quad (4)$$

### 3) Энтропий

Пусть сист. может переходить из 1 в 2 несколькии взвисим. способами.

Эти процессы можно об'ед. в один извз. круг. нр. 1I2II1:

Применим (4):

$$\int_{1I2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2II1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{1I2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1I2} \frac{\delta Q}{T}$$

т.е. приведенное к-во тепл., извзисм. поток. сист., не зависит от пути перехода, а опред. лишь нач. и кон. сост. сист.



Этот результат называем вспомогательно формулою состояния, наз. энтропией.  
(обозр. S).

Но еще

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{\delta Q}{T}$$

Две дифференциации для S имеем

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{KBCT}}$$

4) Вычислим энтропию S в нач. разе.

$$\delta Q = C_v dT + P dV = C_v(T) dT + RT \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$S = \int C_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln V$$

Если Cv не зависит от T

$$S = C_v \ln T + R \ln V + S_0$$

Две I меры

$$S = \gamma(C_v \ln T + R \ln \frac{V}{\gamma} + S_0)$$

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

1) Процесс наз. обратимым, если он  $\rightarrow \delta$  преведет в обратном направлении через те же промежуточные состояния, что и прямой процесс, причем во всех промежуточных точках никаких измененияй произойти не должно. Если это осуществить невозможно, то процесс наз. необратимым.

Равновесный (кваз) пр. всегда обратим, т.к. любое промеж. сост. есть сист.  $m/g$  р-я, а это не забыть, идет пр. В прямом или обр. напр.

### 2) Закон возраст. энтропии.

Пусть сис.-а переходит из равнов. сост 1 в равнов. сост 2, но процесс перехода необратим

Вернем с-у из 2 в 1 квазистатически по к-и пути.

Из н-ва Клаудзуса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{I}} \frac{\delta Q}{T} + \int_{\text{II}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

↑ к кваз.  
 $= S_1 - S_2$

$$S_2 - S_1 \geq \int_{\text{I}} \frac{\delta Q}{T}$$

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

Если сист. адаб. иди, то  $S_2 \geq S_1$

Закон возрастания энтропии: энтр. адаб. идиодр. сист не может убывать; она либо возраст., либо ост. пост.

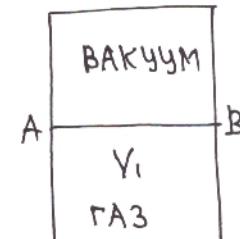
### 3) Расширение ид. газа в пустоту.

Пусть в начале ид. газ занимал об.  $V_1$ , а после своб. расшир - об.  $V_2$ .

Сист. иди-Т.к работа не соверши, а тепло не поступ.,  
то  $\Delta U = 0$ ;  $\Delta T = 0$

Тогда иди. энтр.:  $\Delta S = V R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$

Энтр.  $\uparrow$ , поскольку процесс необр. и прошл в едини. сист



III Термодинамические понятия: внутренняя энергия, энталпия, свободная энергия, энергия Гиббса. Метод получения соотношений Планкена.

1) Если np. изважим, то  $dQ = TdS$ .

$$dQ = TdS = dU + PdV$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\text{Введен энталпия } I = U + PV$$

$$dI = dU + PdV + Vdp$$

$$dI = TdS + Vdp$$

Энталпия есть такое пр-е сост. прирдн. ком. В изважим. изобарном процессе дает к-во тепл. получ. в-стей.

Введен так же свободную энергию Гельмгольца:  $\Psi = U - TS$  ; и термодинамический понятие Гиббса:  $\Phi = \Psi + PV$

$$\Phi = U - TS + PV$$

Две диф-лаб:

$$d\Psi = dU - TdS - SdT = - SdT - PdV ; \quad d\Psi = - SdT + PdV$$

$$d\Phi = d\Psi + PdV + Vdp = - SdT + Vdp ; \quad d\Phi = - SdT + Vdp$$

Свободная энергия есть пр-е сост. систем, удобн. ком в изважим. изотерм. процессе дает работу, предл. систем.

Рассен ф-и:

$$U = U(S, V) ; I = I(S, P) ; \Psi = \Psi(T, V) ; \Phi = \Phi(T, P) \quad (\text{изв. канонические ур. сост B-Ba})$$

Из ур (1)-(4) и (5) получ:

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-P} dV$$

$$dI = \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S}_{V} dP$$

$$d\Psi = \underbrace{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T}_{-P} dV$$

$$d\Phi = \underbrace{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T}_{V} dP$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ; & P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \\ T = \left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_P ; & V = \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_S \\ S = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V ; & P = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_T \\ S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P ; & V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T \end{cases}$$

Из опр:  $U = \Psi + TS ; I = \Phi + TS$

$$\text{Из (6): } \begin{cases} U = \Psi - T \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_V \\ I = \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \end{cases} \quad \text{- ур. Гиббса - Гельмгольца}$$

2) Вторичными диф-лами (6) находим (из к-той стп)

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

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

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

(8)

Анализично

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (11)$$

(8)-(11) наз. соотношениями Марселя.

12) Свободная энергия Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса  
Максимальная и минимальная работа.

1) Оп. своб.энт и м/г пост си в III

2) Расси какую-либо м/г сист в произвольном (бесконечн. темп., неравнов. состоян.)

Пусть она граничит со средой, темп-ра  $T_0$  кот погдерн. пост.  
Система может обмени теш. только с этой средой.

В общем случае работа, произв. сист, складется из работы над расси. средой и над всеми ост. тешами. Обозн. эту работу разд за A.

Пусть сист перекодит из с. 1 в с 2. Из 1НТ/г:

$$A = U_1 - U_2 + Q$$

Работа A и кал-во сведен. тепл. Q заб. от среды процесса 1-2.

2НТ/г подразумевает указать верхний предел для р. А. Из кер-ва Клаузуса:

$$S_2 - S_1 \geq \int_{1-2} \frac{dQ}{T_0}$$

Из кал-ва темп-ра  $T_0$

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

Введем обозн.  $Y = U - T_0 S$

Получаем:

$$A \leq Y_1 - Y_2$$

( $\leq$  "при обратимых пр.)

Такие обр. работы, кот. может совершить сист, не может превзойти  
удел ф-и  $Y = U - T_0 S$

В частности, когда темп-ра сист Т все ~~рас~~ время равна темп. окр ср. Т<sub>0</sub>  
то

$$Y = \Psi = U - T S.$$

В этом случае

$$[A \leq \Psi_1 - \Psi_2]$$

Такие обр. при обратимом пр  $T = T_0$

$$[A_{\max} = \Psi_1 - \Psi_2]$$

Вещество U есть внутр. или внешн, эн-я системы. Но если сист. нах B.  
контакте со средой, темп-ра кот  $T = \text{const}$ , то только част  
энергии, а именно  $U - TS$ , и/б использована для неизр. работы. В этом  
случае величина  $\Psi = U - TS$  и наз. свободной энергией.

3) Понятие полезной работы вводится в тех случаях, когда расси. м/г  
системы перемещена в среду, нач. в равновесии и погдерн при  $T_0 = \text{const}$ ,  $p_0 = \text{const}$ .

Предполаг, что сист может произв. работу не только против  $P_0$ , но и  
против давл. кот др. тешами. Эта последняя составная часть раз и наз.  
ненулевой.

Работа против  $P_0$  представ. выраж.  $P_0(V_2 - V_1)$

$$\Delta \text{ненул} = A - P_0(V_2 - V_1)$$

$U_2(1)$ :

$$\Delta \text{ненер} \leq Z_1 - Z_2,$$

$$\text{также } Z = U + P_0 V = U - T_0 S + P_0 V$$

В част. когда  $P = P_0$  и  $T = T_0$ ,  $Z = \Phi = U - TS + PV$ . В этом случае:

$$\Delta \text{ненер} \leq \Phi_1 - \Phi_2$$

Максим. ненер. разд:

$$\max \Delta \text{ненер} = \Phi_1 - \Phi_2$$

13 Термодинамические свойства твёрдых тел. Термическое расширение, адиабатический дегидратации

1) Уравнение состояния упругого стержня

Сос-е стержня хар-са его длиной  $L$ , темп.  $T$  и растягивающей силой  $F$ .

Согласно, ур. сост. выражаем эти хар-ки и в/б представлена в форме  $L=L(T, F)$  или, что экв-но,  $F=F(L, T)$

При малых изм  $T$  в отсум. внешней нагрузки ( $F=0$ ) длина стержня линейно

$$L(T, 0) = L_0 [1 + \alpha(T - T_0)], \text{ где } L_0 = L(T_0, 0), \alpha - \text{коэф. лин. темп. расш.} \quad (1)$$

При  $T=\text{const}$  упруг. стержня под действием продольного усилия  $F$  опр. з. Гука:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{F}{ES}, \text{ где } E - \text{м.Юнга}, S - \text{мл. напр. си.}$$

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

Из (1) имеем  $L(T, 0)$ :

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

$$\boxed{F = ES \left( \frac{L}{L_0} (1 - \alpha(T - T_0)) - 1 \right)} - \text{ур. сост. упр. си. при малых дефр.} \quad (2)$$

2) Пусть стержень окружен адиаб. обол. При изотерм. дегидратации:

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

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

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

В числителе:

Две деформ. расстан.-си.  $dU = TdS + f dL$ , где  $f$  - растяг. сила, прел. к стер.

Вторая обол. энтр.  $\Psi = U - TS$ , имеем  $d\Psi = -SdT + f dL$ , откуда

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

Таким обр.,

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

3) Из (2):

$$f = E \Pi \left( \frac{L}{L_0} (1 - \alpha(T - T_0)) - 1 \right), \text{ где } \Pi - \text{мл. напр. си.}$$

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  $|L-L_0| \ll L_0$

Найдем измн. темп-ры при конкретной gear-и:

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

Таким обр, при расматривании ( $L > L_0$ ) темп смертных возрастает.  
(т.к при адекв. расчестн. сопр. резиста против внуц син. приема. элек.)

14) Радовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона - Клаузуса. Радовое равновесие "жидкость-пар", зависимость давления насыщенного пара от температуры.

1) Рада - это физически однородная часть сист., ограниченная certainими физическими яв-вами от др. частей и отделенная от них четко выраженной границей.

Радовые переходы наз. переход в-ва из одной фазы в др. при измен. внешних усл ( $T, P$ , электр и мал. конц), при подводе или отводе тепла и т.д. величины, пропорциональные объему подсистемы, наз. экстенсивными ( $V, U, S$ ) величины, не зав. от объема выделенной подсистемы, наз. интенсивными ( $T, P, \mu$ )

2) Химический потенциал  $\mu$  - это величина, определяющая изменение эн-и систем при добавлении одной частицы в-ва:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}, \quad \text{где } N - \text{число ч-ц в сист.}$$

Справедл. также

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

$$d\Psi = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Интенсивные велич. не зав. от  $N$  в сист., а экстенсивные пропорц.  $N$ . В част-ти, это означает, что:

$$U = U(S, V, N) = N f_1 \left( \frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right)$$

$$I = I(S, P, N) = N f_2 \left( \frac{S}{N}, P \right)$$

$$\Psi = \Psi(T, V, N) = N f_3 (T, \frac{V}{N})$$

$$\Phi = \Phi(T, P, N) = N f_4 (T, P)$$

Из последнего след

$$\mu = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N} \right)_{P, T} = \frac{\Phi}{N}$$

Так. обр, хим. пот.  $\mu = \mu(P, T)$  есть m/g потенц. в расчете на 1 част.

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dN = d(\mu N)$$

$$d\mu = -SdT + Vdp, \quad \text{где } S = \frac{\delta U}{\delta T}, \quad V = \frac{\delta U}{\delta P} - \text{эн. и об. в расчете на 1 част.}$$

3) Радовые переходы первого рода наз. такие переходы, при кот. скажком меняются первые производ.  $\mu(P, T)$ .

Поскольку  $V = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T, \quad S = -\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P > 0$  то при этих перек. скажко обратно мен. пот-ть в-ва  $\mu \approx V^{-1}$

Примеры: плавление, испарение, взрывчатка и обратные им.

4) Условия равновесия фаз.

$$P = \text{const} - \text{уст. механ. р-я}$$

$$T = \text{const} - \text{уст. темп. р-я}$$

$$\mu = \text{const} - \text{уст. равн. по отнек к переходу ч-ц между разн. фазами.}$$

Рассмотрим несколько условий:

Рассмотрим систему "1+2" в аг. обеи.  
Приведем в систему нек. фазы процесс, в ходе кот. фазы меняются и мех. р-и:

$$T_1 = T_2 = T$$

$$P_1 = P_2 = P$$

Тогда имеем. Вн. эн-и:

$$\begin{aligned} \delta U_1 &= T dS_1 - PdV_1 + \mu_1 dN_1 \\ \delta U_2 &= T dS_2 - PdV_2 + \mu_2 dN_2 \end{aligned}$$

$$\underbrace{\delta U_1 + \delta U_2}_{=0, \text{м.к}} = T dS - \underbrace{PdV_1 - PdV_2}_{=0, \text{м.к}} + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

суммируя.  $dV_1 = -dV_2$

$$T \cdot K \quad dN_1 = -dN_2, \text{ но}$$

$$TdS = (\mu_1 - \mu_2) dN_2$$

В с-и м/g равн.  $S = S_{\max}$ , м.е.  $dS = 0$

$$\text{След-но, } \mu_1 = \mu_2$$

### 5) Ур. Капенгера - Клаузуса.

В системе  $p$ - $\sigma$  двух фаз вин  $p$ - $T$   $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$

Отсюда  $P = P(T)$ , м.е. фазы имеют одинак. состоян-ие, если только  $P$  и  $T$  в с-и удеи. чрезв. состоян., м.е. лежат на кривой фазового равновесия.

Найдем диф-ное ур. кр. оп.  $p$ - $\sigma$ .

При одном  $T$  и  $P$

$$d\mu_1 = -s_1 dT + v_1 dP$$

$$d\mu_2 = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$T \cdot K \quad \mu_1(R, T) = \mu_2(R, T), \text{ но } d\mu_1 = d\mu_2$$

$$(s_2 - s_1) dT = (v_2 - v_1) dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

Представим обозн.  $q_{12} = T(s_2 - s_1)$

$$\left| \frac{dP}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)} \right| - \text{ур. Капенгера - Клаузуса}$$

Вине  $q_{12}$  наз. ~~коэффициентом~~ фазового перехода  $1 \rightarrow 2$  (в ре. на 1-й-ый)

### 6) Кривая фазового равновесия "неравн-сть - пар"

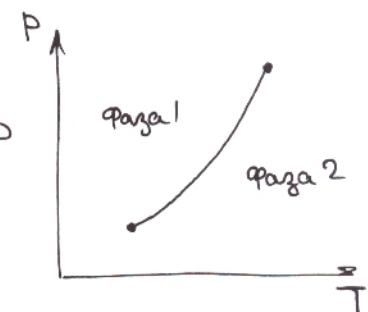
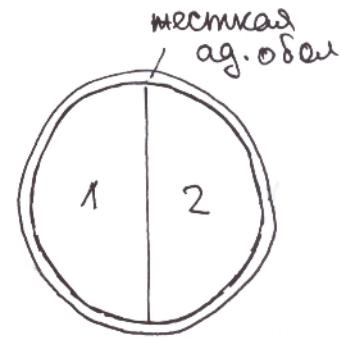
Форма 1-нег, 2-пар;  $v_2 > v_1$ ;  $q_{12} = q = \text{const}$

Из ур. Кап-Кап и ур. Менг-Кн.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)} \approx \frac{q}{Tv_2} = \frac{q}{kT^2} P$$

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

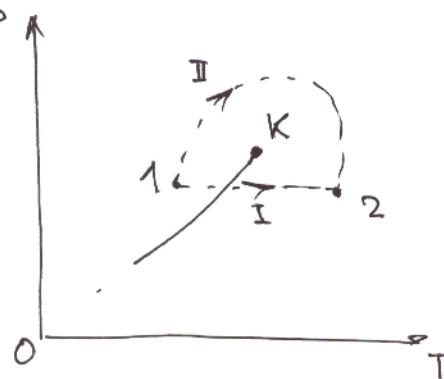
Если  $q_M$ -мин. м.оп  $p$ - $\sigma$ , но



$$\boxed{P = P_0 \exp\left(\frac{q_M}{RT_0} - \frac{q_M}{RT}\right)}$$

15) Разобьем диаграмму „твёрдое тело-жидкость-пар“ (на примере Воды). Тройная точка, критическая точка.

### 1) Критическая точка



При высоких тем-рах, где исчезают различия между фазами, кр. дав р-а имеет образование.

Крит. т образ. имеется на крив. р-а „жид-пар“ это связано с тем, что оба состояния: жидк. и газ - изотропны и характеризуют одинаковой структурой строение.

В кр. т нет-ть жидк. и её нас. пара сравнив, поэтому исчезает граница раздела.

Нап. Воды:

$$T_{kp} = 647,3 \text{ K}; P_{kp} = 22,12 \text{ МПа}; V_{kp} = 56,3 \text{ см}^3/\text{моль};$$

$$\varrho_{kp} = 0,32 \text{ г/см}^3$$

### 2) Тройная точка

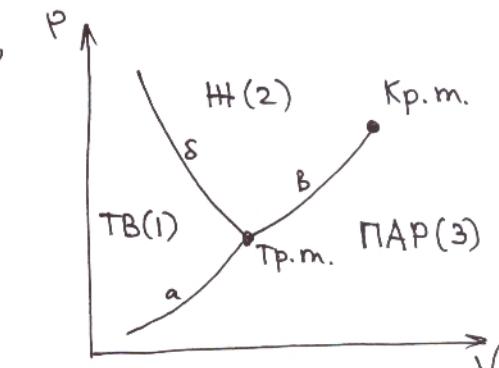
Если коэффиц. три фазы: тв (1), жидк (2) и парооб (3), то ун. ф. р-а имеет вид:

a)  $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$  опред. кривую плавления

( $U_{\text{пл}} > 0$ , если  $U_{\text{пл}} > U_{\text{ж}} + U_{\text{п}}$ ,  $< 0$ , если  $U_{\text{пл}} < U_{\text{ж}} + U_{\text{п}}$ )

б)  $\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$  опред. кривую испарения

в)  $\mu_3(P, T) = \mu_1(P, T)$  опред. кривую возгонки (сублимации)



Из ур а)-в) незав. темпко 2, а 3-я вытекает из них.

Это значит, что т. пересеч. (a) и (б) принадл. также и кр (в)

Точка пересеч. (a), (б) и (в) наз. тройной точкой

Нап. Воды в тр. т

$$T_{Tr} = 273,16 \text{ K} \text{ (точно, но опр)}, P_{Tr} = 610 \text{ Па}.$$

3) Рассм  $\delta Q$  обратимый цикл, окружа. тройную точку, в котором находят  $\delta Q$  в тв, ж и парооб. фазах.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

т.к.  $T = T_{Tr}$ , то

$$\oint \delta Q = 0$$

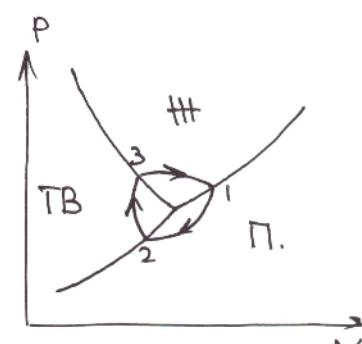
В т. 1, 2 и 3, нач. на кр. ф. р-а, произв. фаз. переходы и конечн. темп., равн. состоян.  $q_{Th\pi}$ ,  $q_{Pi\pi}$  и  $q_{Ti\pi}$

Помен. и отдав тепл. на 1-2, 2-3, 3-1 шах, т.к. шах состоян. фазы траектории

$$q_{Ti\pi} + q_{Th\pi} + q_{Pi\pi} = 0$$

или

$$\boxed{q_{Ti\pi} = q_{Th\pi} + q_{Pi\pi}}$$



16 Поверхностное напряжение. Коэффициент поверхностного напряжения, краевой угол. Слияние и кипение. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности.

1) На мол. жидкости действ. силы притяжения со стороны окр. мол.

Если мол. находятся внутри жидкости, то в среднем эти силы уравновешены.

Если мол. находятся в приграничном слое, то проявляется разделяющая сила, напр. винт. жидкости.

Последнее при извлечении молекул из внутр. частей жидк. на её пов-ть треб. затраты работы

Работа, кот. надо затратить, чтобы извлечь молекулы из жидкости. увеличить пов-ть жидк-ти на единицу при сокр. её объема называется поверхностью напряжением жидкости.

2) Чисмеры. работа равна удвоенному свобод. эн. силам (см. №2)

Своб. эн. жидк-ти, на кот. не действ. винт. силы, можно представить в виде:

$$\Psi = \Psi_{\text{св}} + \Psi_{\text{пов}}, \text{ где } \Psi_{\text{св}} - \text{общая составляющая св. эн., а} \\ \Psi_{\text{пов}} - \text{поверхностная}$$

$$\Psi_{\text{св}} \sim V; \Psi_{\text{пов}} \sim \text{пов-ть жидк.}$$

$$\Psi_{\text{пов}} = \delta \Gamma, \text{ где } \Gamma - \text{показ. пов. жидк.}, \delta - \text{пов. напрям.}$$

Таким обр., поверхн. напр. можно также определить как своб. показ. эн. жидк-ти, приходящий на единицу ее пов-ти.

3) Для выяснения смысла величины  $\delta$  рассеял. опт. опыт. Возьмем проволочный каркас, имеющий форму прям-ка. Сторона каркаса CD может свободно скользить вдоль проволок AB и BD.

Затемните мол. ABCD линзой пленкой

Опыт показывает, что пленка стремится скривиться, при удержании в равн. перешейке CD к ней ~~рабо~~ приходит опред. силы

Т.к. пленка обрывается, то общ. модуль этой силы за  $2f$  найдем  $f$ .

При смещ. CD вправо на  $\Delta x$  над пленкой совершил. работа  $\Delta A = 2f \Delta x$

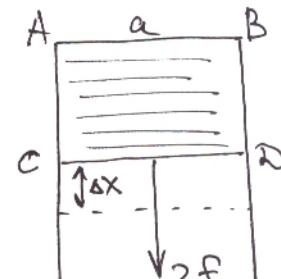
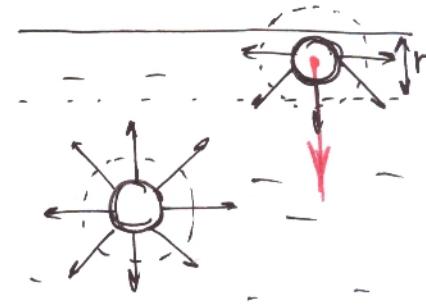
При этом мол. пов-ти изб. на  $2a \Delta x$ , где  $a$  — длина CD.

По опр. пов. напр.

$$\Delta A = 2\delta \Delta \Gamma = 2\delta a \Delta x$$

$$2f \Delta x = 2\delta a \Delta x \Rightarrow \boxed{\delta = \frac{f}{a}}$$

Следует, коздр. пов. напр. есть сила, приходящая един. един. гранич. пов-ти.



#### 4) Краевой угол.

Пусть на поверхне жидкости 3 плавает камень жидкости 2

Водяной поток ОО проходит границу раздела трёх сред: газ (1), жидкость (2) и жидкость (3)

Обозн. козер. ноб. нап. при контакте сред  $\delta_{13}, \delta_{12}, \delta_{23}$

Проектируем, получим

$$\begin{cases} \delta_{13} = \delta_{12} \cos \theta_1 + \delta_{23} \cos \theta_2 \\ \delta_{12} \sin \theta_1 = \delta_{23} \sin \theta_2 \end{cases}$$

$$\cos \theta_1 = \frac{\delta_{13}^2 + \delta_{12}^2 - \delta_{23}^2}{2\delta_{13}\delta_{12}}; \cos \theta_2 = \frac{\delta_{13}^2 + \delta_{23}^2 - \delta_{12}^2}{2\delta_{13}\delta_{23}}$$

При  $\delta_{13} > \delta_{12} + \delta_{23}$  рабочий краевый угол  $\theta$  и камень расплываются по поверхности 3. В этом случае наз. чисто расплывающимся угл. 2.

Равенство раб. к ноб. твёрдого тела.

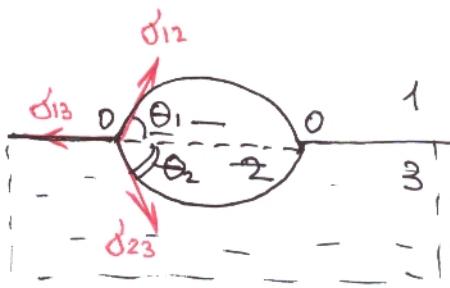
$$\delta_{13} = \delta_{12} \cos \theta + \delta_{23}$$

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

Угол  $\theta$  наз. краевым углом.

Если  $\frac{\delta_{13} - \delta_{23}}{\delta_{12}} > 1$ , то жидк. растирается по поверхности 3.

Если  $\frac{\delta_{13} - \delta_{23}}{\delta_{12}} < -1$ , то камень притянут копытом опущ.



5) По ИКТ/г:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU - \delta d\Pi$$

$$dU = TdS + \delta d\Pi$$

$$\text{OB. эти. } \Psi = U - TS$$

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

$$\Psi = U + T\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_\Pi$$

Т.к.  $\Psi = \delta \Pi$ , то

$$U = \left(\delta - T \frac{d\Psi}{dT}\right) \Pi$$

6) Пусть краев. нап под кривой ноб. места. Возгл. на ноб. месте прям-к ABCD со стоянкой AD=dx, AB=dy.

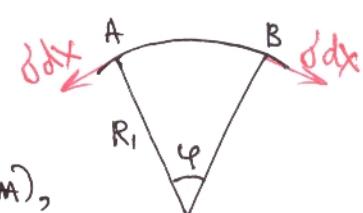
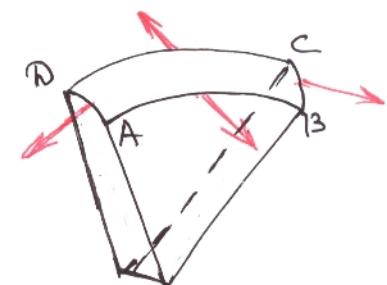
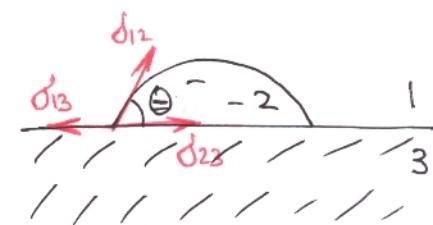
$$dF_1 = 2\delta dx \sin \frac{\Psi}{2} \approx \delta \Psi dx, \Psi = \frac{AB}{R_1} = \frac{dy}{R_1}$$

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

$$\text{Аналогично, } dF_2 = \frac{\delta}{R_2} dx dy = \frac{\delta}{R_2} d\Pi$$

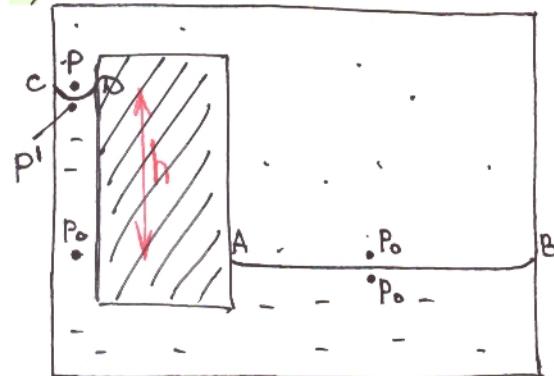
$$\text{Полная сума } dF = dF_1 + dF_2 = \delta d\Pi \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$\text{Ф-ва Лапласа: } \left| P^{(i)} - P^{(e)} \right| = \delta \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad \begin{aligned} P^{(i)} &\text{- давл. под ноб. (B1),} \\ P^{(e)} &\text{- давл. над ноб. (B2)} \end{aligned}$$



1) Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Роль зародышей в образовании фазы. Кипение.

1)



Рассл. жидк. и её наст. пар в сосуде, изобр на рис  
Пов-ть AB можно считать плоской  
Кривизна пов-ти CD:  $K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

Усл. линии  $p-\delta$ :

$$P_0 - P' = \rho g h = \frac{gh}{V_m} \quad (1)$$

$$\text{По ур. Лапласа } P' - P = \delta K \quad (2)$$

$$gh = V_m (P_0 - P - \delta K)$$

Из баромет. ф-ии:

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

$$\ln \frac{P_0}{P} = \frac{\mu V_m}{RT} (P_0 - P - \delta K)$$

Если  $\Delta P \ll P$ , то с учетом  $V_n = \frac{RT}{\mu P}$ , получаем

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta P}{P}\right) = \frac{V_m}{V_n P} (\Delta P - \delta K)$$

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{V_m}{V_n P} \Delta P - \delta K \cdot \frac{V_m}{V_n P}$$

$$\Delta P \left(1 - \frac{V_m}{V_n}\right) = -\delta K \frac{V_m}{V_n}$$

$$P - P_0 = \frac{V_m}{V_n - V_m} \delta K$$

$$\boxed{P = P_0 + \frac{V_m}{V_n - V_m} \delta K}$$

2) Кипение — это фазовый переход "жидк-пар", происходящий с образ. пузырьков пара в объеме жидкости

Температура кипения жидкости повышается при увелич. внеш. давл., пониж. — при уменьшении:

Из ур. Кн-Кн:

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

Отсюда

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

3) Критический размер пузырька пара в жидкости.

В действ-ти, при достич. темп.  $T_0$  и давл.  $P_0$  кипение может не нач.

$P_0 : \vdots \vdots \vdots$

$- - -$

$- P_m \text{ (P)} \uparrow r_{kp}$

$- - -$

$$P = P_0 - \frac{U_H}{U_H - U_M} \frac{2\delta}{r_{kp}} \quad (\text{из n. 17})$$

Из ур-ия Пашаева при равновесии керни

$$P = P_m + \frac{2\delta}{r_{kp}}$$

$$r_{kp} = \frac{2\delta}{P_0 - P_m} \frac{U_H}{U_H - U_M} \approx \frac{2\delta}{P_0 - P_m}$$

$\uparrow$   
 $U_H$

$r_{kp} > r$  — склонывание

$r_{kp} < r$  — рост.

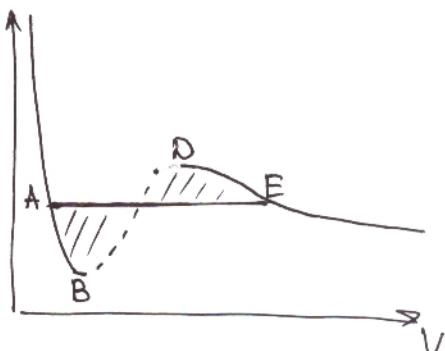
Если в шах-ти имеются неоднородности с радиусами  $r > r_{kp}$ , то кипение начнется вовремя

Иные образ. пузырьки с  $r < r_{kp}$  будут склоняться, а в-во будет оставаться в виде однородной перегретой жидкости.

Аналогично в системах переокисленного пара.

Эти нестабильные состояния можно наблюдать на изотерме Ван-дер-Вальса:

В действ-ти в-во в нестаб. сос. суд. лишь конечное время, дальше если это температурно отвечает определенным, т.к. зарождению новых фазам могут возникнуть в результате дробления



18 Уравнение Ван-дер-Ваальса. как модель кипящего газа. Изотерма газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса, закон состояния Ван-дер-Ваальса.

### 1) Ур. Ван-дер-Ваальса

$$\text{Для 1 мол: } \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

член  
член  
или притяж.  
межд. мол

член  
стрем  
к нулю  
важный

(1)

$$\text{Для 2 молей: } \left( P + \frac{2^2 a}{V^2} \right) (V - 2b) = 2RT$$

(2)

К этому ур можно прийти на основе след. рассужд.

Возьмем за основу ур. состояния  $PV = RT$  и модифицируем его в 2 направл.

а) учтем конечные размеры молекул.

Пусть  $r$  - радиус молекул.

Расстояние между центрами 2-х мол не м/б меньше  $2r$ .

Иными словами, для 2-й мол. нек. объем они заняли.

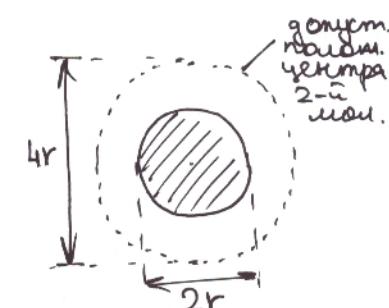
из-за конечных  $r$ -и мол (точнее,  $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$ )

Аналогичные рассужд. применимы и к 1-й мол.

т.е ограничение объема, прих к одн мол:

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

об одн. мол.



Допустимый объем:  $V_{\text{доп}} = V - 7b$  ( $b \approx 4 \cdot (\text{общий объем 2 молей}) = 4NA V_0$ )

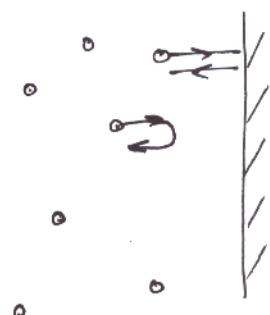
б) учтем силы притяжения между мол.

Давление газа опред. статистически мол. со стеккой.

Сила, действ. на 1 мол у стекки со стер. газа  $\sim$  концент. числа  $n$  в леze  $H$ . Эта сила стрем. втянуть мол. изнутр. газа, приводя к ул. молекул, передав. стекке мол.

Частота сущ  $\sim n$ .

Так как сущ. сущ. числа передав. стекке в ед. времени, т.е  $P$   
уменьш. на  $\Delta P \propto n^2 \propto \frac{1}{V^2}$



Основательно получаем ур Ван-дер-Ваальса:

$$\boxed{\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - 7b) = RT}, \text{ где } a, b - \text{параметры B-g-B; } a - \text{чл. притяж.}; \\ b - \text{чл. отталк.}$$

2) Наиболее содержат. рез-ты получ. из ур. B-g-B путем анализа изотерм.

$$\text{Из (1): } P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0 - \text{ур. 3 степ. (3)} \text{ с параметром } P.$$

В м., где все 3 корни ур (3) сообр. изотерма притяж. передав. Это наз. критический темпер.

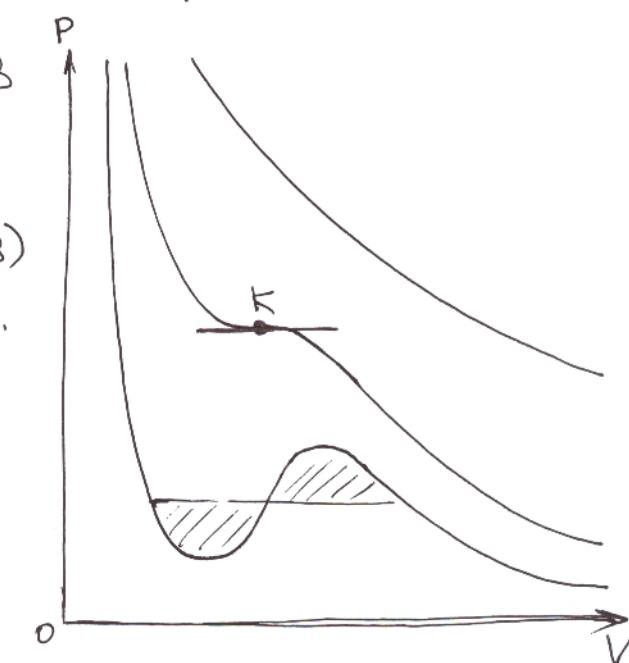
Найдем крит. параметры  $P_K, V_K, T_K$ .

$$P_K V^3 - (RT_K + P_K b)V^2 + aV - ab = 0$$

Если три корня совп. и равны  $V_K$ , то

$$P_K (V - V_K)^3 = 0$$

$$\text{т.е. } P_K V_K^3 = ab; 3P_K V_K^2 = a; 3P_K V_K = RT_K + P_K b$$



Отсюда

$$V_K = 3b$$

$$P_K = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_K = \frac{8a}{27Rb}$$

(то же можно получить из усн  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  и  $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0$ )

3) Приведем безразмерные, т.е. приведенные, параметры через  $P_K, V_K, T_K$ :

$$\varphi = \frac{V}{V_K}; \quad \pi = \frac{P}{P_K}; \quad \tau = \frac{T}{T_K}$$

$$V = 3b\varphi; \quad P = \frac{a\pi}{27b^2}; \quad T = \frac{8a\tau}{27Rb}$$

Ур  $B-g-B$  принимает вид

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

Приведенные ур. одинаковы для всех  $B-B$ , т.к. не содержит. конст  $a$  и  $b$ .

Отсюда следует

закон соответственных состояний:

для разн.  $B-B$  одинаковые знач. привед. об.  $\varphi$  и давл  $\pi$  отвечают одни и то же знач. прив. темп.  $\tau$ .

19) Неметастабильные состояния: переходящий пар и перегретая жидкость (на примере уравнения Ван-дер-Ваальса). Изотермы реального газа, правило Максвеля (правило рягана)

1) Условие m/g устойчивости газа Вангенх. н-ва

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0,$$

т.е при изотерме, пр. при const. Р объем должен ул.

Поэтому участок ВА в изотерме В-г-В не может реализован

Таким обр., реальная изотерма распад. на две ветви EGA и BLD

Ветвь EA сист. газодобр. сист. В-Ва, а ветвь BD — жидкому сист. В-Ва

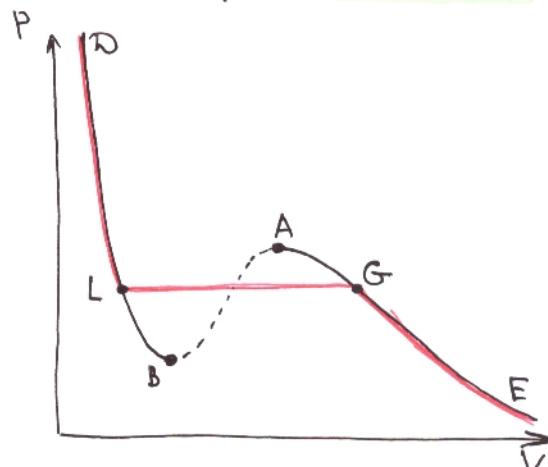
Реальную изотерму обозн. красным (2)

Участок LB сист. неметастабильному сист. перегретой жидкости, ч. AG — переходящего пара (см. 18)

Участок LG (пар. прене) сист. равн. фаз  $\rightarrow$  жидк. и пар

2) Расшиф. семейство реальных изотерм

Области, сист. равн. сист. В-Ва изображены на диаграмме



3) Наиболее состояния, между которыми жидк. и пары при сист не участвуют АЕ

Пусть  $m$  и  $V$  — полные масса и об. В-Ва;  $m_m$  и  $m_n$  — м. м. и пар. фаз (  $m_m + m_n = m$  )

В сист, когда В-Во занимает общий между  $V_m$  и  $V_n$ , об. жидк. и пар. фаз равны сист

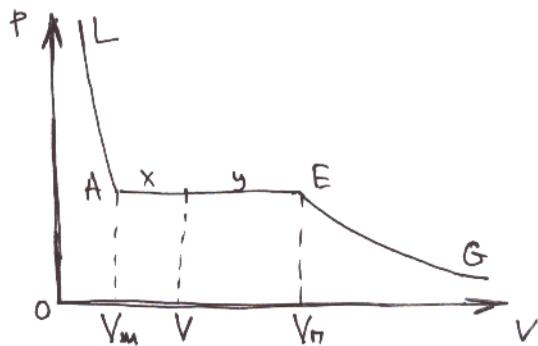
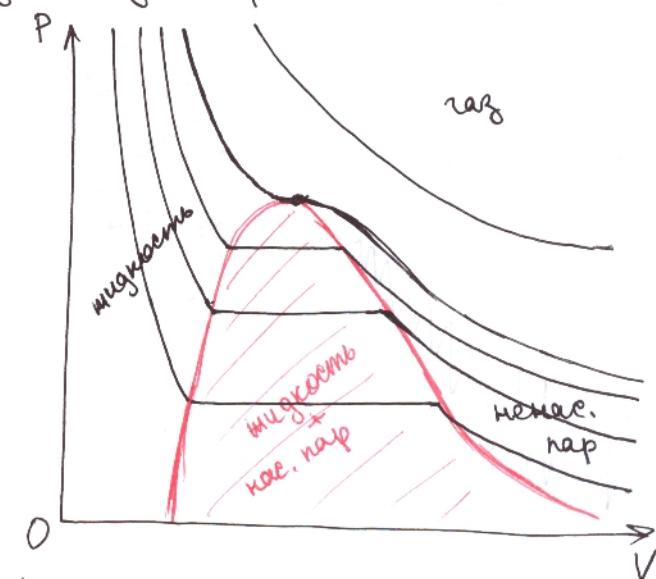
$$\frac{m_m}{\rho_m} = \frac{m_m}{m} V_m ; \quad \frac{m_n}{\rho_n} = \frac{m_n}{m} V_n$$

Тогда

$$V = \frac{m_m}{m} V_m + \frac{m_n}{m} V_n$$

т.к.  $m = m_m + m_n$ ,  $m_m$

$$\frac{m_m}{m_n} = \frac{V_n - V}{V - V_m} = \frac{y}{x} \quad - \text{правило рягана}$$



4) Найдем начн. гориз. уч. GL реальной изом.

По р-рв Клаудеуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Из  $F \rightarrow L \rightarrow B$ -го можно перевести фазы изотерм.  
np: по изом. GCL фазообразного состояния и по теореме  
изотермии фаз. состояния  $B \rightarrow A \rightarrow G \rightarrow C \rightarrow B$ , содержит неуст. уч.  $ACB$ .

Применение к квазистат. цикл. проц.  $GCLBCAG$

$T, k, T = \text{const}, m$

$$\oint \delta Q = 0$$

$$\oint P dV = 0$$

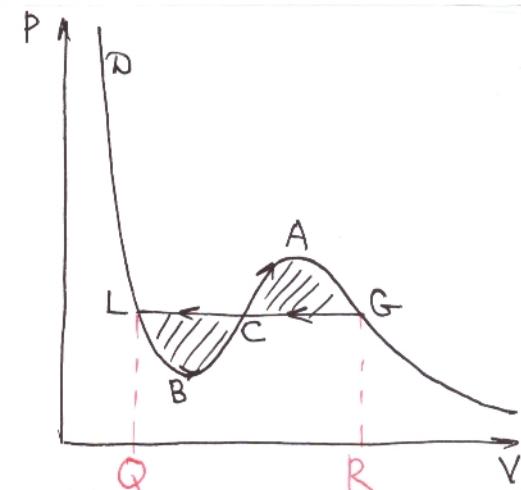
$$\int_{GCL} P dV + \int_{LBCAG} P dV = 0$$

$$\int_{LCG} P dV \pm \int_{LBCAG} P dV$$

t.e. нач. притка  $QLGR$  равна нач. фигуры  $QLBCAGR$

значит, приток  $LG$  разделяет фигуру  $LBCAG$  на две фиг. разных нач.

$S_{LBC} = S_{ACD}$  — правило Максвелла



[20] Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Вальса. Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Вальса в температуроизменяющем сосуде.

### 1) Внутр. эн.

$$dU = TdS - PdV$$

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

$$T \cdot K \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \text{ но } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Рассм. был эти как оп-то от  $T$  и  $V$

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

$$\text{из уп} \quad (P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

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

$$dU = C_V dT + \left(T \cdot \frac{R}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}\right) dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

При  $C_V = \text{const}$

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

### 2) Энтропия

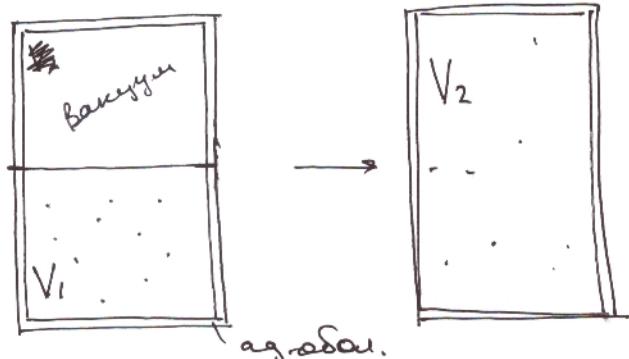
$$S = S(T, V)$$

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

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$$

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

### 3) Водородное расширение газа в вакуум.



$$dU = 0; U = \text{const}$$

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}$$

$$T_2 - T_1 = - \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) < 0$$

Т.е. газ охлаждается.

(T.k при расшир. газа совершил превышение при темп. мен.)

2) Течение идеальной жидкости. Уравнение вертикальных сечений и нестационарное течение жидкости. Изотермическое изменение состояния из отверстий.

1) Проследим, что происходит с теч. врем. в каждой точке про-ва. Течение, упавшим изотерм и напр. скор. различ ч-ч. жидкости, как в различных мест. Вр. проходит через сужу и туда же т. пр-ва.

Если вдоль осевого. т. пр-ва при ораке  $t$ , то появление изотермического кернита расп. скор. ч-ч. — новые скорости.

Лишь, как к ком. указываем направл. скор. ч-ч. жидкости, проход. через эту точку в рассе. мест. Вр, наз. нижней токи.

Если нове скор., а след-но, соотв. ему линии тока не меняются с тек. Вр., то здесь ч-ч. неизменяющимися.

2) Возможен производственный заслк. контур С и через контур его токи в сужу и туда же мест. Вр. проходят нижней тока.

Причины турбулент. поб-ть наз. турбулентной токи.  
Эти турбулентные токи ведут себя как боковая поверхность жесткой трубы, вдоль ком. текут жидкость.

Масса ч-ч., промек. за вр  $dt$  через попереч. сеч. тр:

$$dm = \rho V S dt, \text{ где } \rho - \text{плотн. ч-ч.}, S - \text{попер. сеч.}$$

В сущ. стаци. мест.  $m = \text{const}$

$$\rho_1 V_1 S_1 = \rho_2 V_2 S_2$$

Две нестаци. жидк.  $\rho_1 = \rho_2$  и

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{S_2}{S_1}$$

3) Рассе. сущай идеальной жидкости, в ком. при любых форм. не возникают касат. и перп. силы внутреннего трения.

Но упражнение ч-ч. нестаци.

Рассе. стаци. тек. идеальной жидк. В поле ч-ч. нестаци.

Выделим в ч-ч. беск. ч-ч. токи и рассе.  $l_1$  — часть ч-ч. в об. MNDC

Пусть эта часть перемещ. В беск. близкое поин.

$M_1 N_1 D_1 C_1$

Возьмем раз. A, соверши. при этом сущими сущими.

При перемещ. гр. MN В M<sub>1</sub>N<sub>1</sub>:

$$A_1 = P_1 S_1 l_1$$

$$\Delta V = S_1 l_1$$

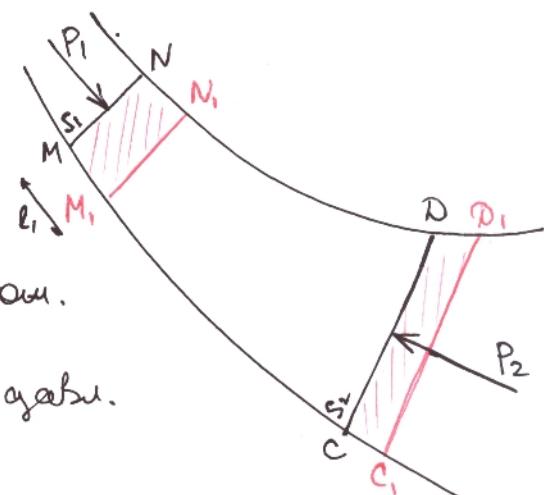
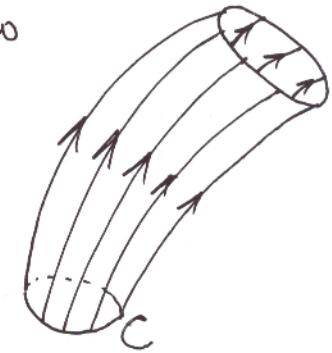
$$A_1 = P_1 \Delta V = P_1 \frac{\Delta m}{\rho_1}, \text{ где } \Delta m - \text{ масса ч-ч. в об. MNN_1M_1.}$$

Аналогично для CD → C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>:

$$A_2 = P_2 \frac{\Delta_2 m}{\rho_2}$$

При стаци. гр.  $\Delta_1 m = \Delta_2 m = \Delta m$

$$A = A_1 - A_2 = \left( \frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} \right) \Delta m$$



Пусть  $\Delta E$  — приращ. полной эн. Выдел. части тока;

$\varepsilon$  — пол. эн., прих. на единицу единиц массы

из ЗСЭ:

$$\varepsilon_1 + \frac{P_1}{g_1} = \varepsilon_2 + \frac{P_2}{g_2}$$

Выдел. единиц и токи же линии тока при стат. тем. из. пол. эн. Величина  $\varepsilon + P/g$  ост. пост:

$$\boxed{\varepsilon + \frac{P}{g} = \text{const}} \quad \text{— ур. Бернулли}$$

(1)

т.к. при выделе не исп. нестаци. эн., то для сущн. это тоже справедл.

ii) Исслед-е физм. стаци. жидк. и газов существ. опирается на законы м/г.

Газ считают частичные адр. стаци. жидк.-ми.

Теплообменом между разн. частичами пол. эн. пренебрегаем.

Т.е исслед-е адиабатическое пневматическое течение идеальной стационарной жидкости.

Сост. жидк. и/б характер-ко тепл-кою, давл. и плот-ю:

$$\text{ур. со ст: } f(T, P, g) = 0$$

Так же имеют числ. адиабатичности (для из. газа  $P = \text{const} \cdot g^{\gamma}$ )

Т.е из парам.  $T, P, g$  незав. остается только один (напр.,  $g$ ).

$$\varepsilon + \frac{P}{g} = \text{const}$$

Раскроем сущн. полной энергии  $\varepsilon$ , чист. стаци-ю эн.

(здесь  $\varepsilon$  — полн. эн. единиц массы)

Она складывается из трёх частей: кин. энергии  $\frac{v^2}{2}$  макроскопич. физм, потенц. эн. вв. внеш. силовых поле и внутр. эн. и.

Если  $\Phi = gh$ , то ур. Берн. принимает вид.

$$\boxed{u + \frac{P}{g} + gh + \frac{v^2}{2} = \text{const}}$$

т.к.  $u + \frac{P}{g} = u + \frac{1}{g} P = u + V_{bg} P = i$  (удельная энталпия), то

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

5) Скорость истеч. газа из отверстия

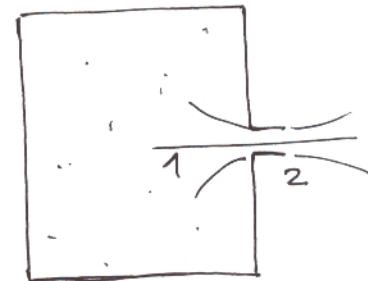
Вычислим скор. истеч. стацио. газа из баллона через малое отверстие или сопло

Стат. тем. газов. и устаков.

Возьмём произвольную линию тока, один кон. ком. нач. спираль баллона входит отверст., а другой — внутри баллона, где скор.  $v_1$  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 раз идеальный

$$i = u + \frac{P}{\rho} = \frac{C_V T}{\mu} + \frac{RT}{\mu} = \frac{C_P T}{\mu}$$

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

Тогда  $T_2$  можно найти из ур. адиабаты:

$$\frac{P_1^{\frac{1}{\gamma}-1}}{T_1^{\frac{1}{\gamma}}} = \frac{P_2^{\frac{1}{\gamma}-1}}{T_2^{\frac{1}{\gamma}}}$$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-1/\gamma}{1/\gamma}}$$

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

При истечении в вакуум ( $P_2=0$ ):

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

22 Эффект Джоуля-Томсона (дифференциальный и интегральный). Температура изверши

1) Эффектом Джоуля-Томсона наз. изменение темп-ры газа при адиабатическом дросселировании — мед. пропускании газа под действием постоянного перепада давл. сквозь дроссель, не имеющие привнесение газовому потоку.  
(напр, паристую перегородку)

$\Delta T < 0$  — паден. эф

$\Delta T > 0$  — отриц. эф.

Т.к  $P_2 < P_1$ , то знак эф. суб. со знаком велич.  $\frac{\Delta T}{\Delta P}$

При  $P_1 = \text{const}$ ,  $P_2 = \text{const}$  работа по выделн. газа суб. от суб:  $A_1 = P_1 V_1$   
После суб. газ суб. раб.  $A_2 = P_2 V_2$

Т.к температура отсутствует, то

$$A_1 - A_2 = \Delta U = (U_2 + \frac{mv_2^2}{2}) - (U_1 + \frac{mv_1^2}{2})$$

$m$  — масса перемещ. паристого газа,  $v_1$  и  $v_2$  — скор. газа до и после

Т.к  $v_1$  и  $v_2$  малы, то

$$A_1 - A_2 = U_2 - U_1$$

$$P_1 V_1 - P_2 V_2 = U_2 - U_1$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$I_1 = I_2$$

2) Пусть по разн. стор. пробки подд. малое разн. давл.  $\Delta P$   
Течение газа считаем устремленным.

Задача: зная  $\Delta P$  и ур-сост, найти изм. темп  $\Delta T$ .

$$\Delta I = \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P}_{C_p} \Delta T + \underbrace{\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T}_{+} \Delta P = 0$$

$$dI = T dS + V dP$$

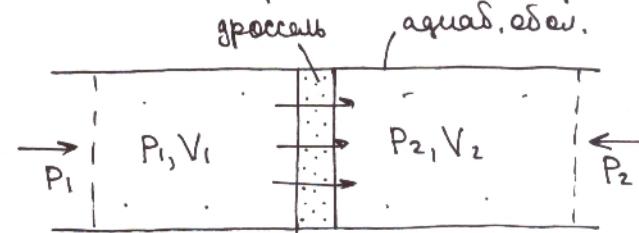
$$\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}_{+} + V = V - T \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{= - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$$C_p \Delta T + (V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P) \Delta P = 0$$

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

Для идеального газа  $V = \frac{RT}{P}$ ;  $T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V$  и  $\Delta T = 0$ , т.е. при н.з. эфф.  $\Delta T = 0$

При малых  $\Delta P$  и  $\Delta T$  изм. темп. наз. дифференциальный эффект Джоуля-Томсона.



3) Если  $\Delta P$  знаком, то энр. Днн-Т наз. интегрируемый.

В этом случае  $T = \text{const}$ , но дробь не одн. рациональная.

Однако как и конс. состоян. одн. равновесий.

При вычислении  $\Delta T$  реальный при можно заменить идеал., т.е. рассчитывают так, как если бы имел энр. состоян. из квадр. носил-ми дифр. энр.

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

Но такая замена возможна только при вычисл. конс. нап-реф.

4) Рассчи. дифр. энр. Днн-Т для газа B-g-B.

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

$$\text{из } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

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

Для B-g-B:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Отсюда

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

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

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = - \frac{\frac{TR}{V-b} - \frac{VRT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2}}{C_P \left( - \frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right)} = \frac{\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}$$

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

Рассчи. случай разрежн. газа.

Ограничиваются инт. приближ., считают  $a$  и  $b$  малыми.

В этом прибл.  $V-b \approx V$ ,  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \approx - \frac{RT}{V^2}$

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

При  $\frac{2a}{RT} - b > 0 \quad \frac{\Delta T}{\Delta P} > 0$ , газ охлажд.

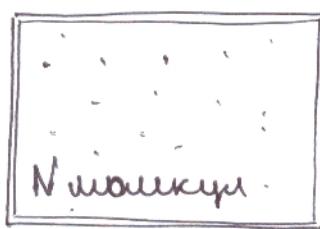
При  $\frac{2a}{RT} - b < 0 \quad \frac{\Delta T}{\Delta P} < 0$ , газ нагрев. ( $H_2, He$ )

При  $\frac{2a}{RT} - b = 0 ; T = \frac{2a}{Rb}$  изменение темпер. равно 0.

Темп-ра  $T_i = \frac{2a}{Rb}$  наз температура инверсии

23 Распределение частичного газа по проекциям и модулю скорости (распределение Максвеля). Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости. Распределение Максвеля по энергии.

### 1) Постановка задачи



В закрытом сосуде большое число  $N$  молекул газа. Внешние силы не действуют.

Прием прям. токку пр-ва

О за НК. Отсчеты от нее в некотором мгновен.  $t$  вект. скор-тий всех молекул. Концы

вект. наз. изображающие точки.

Проделан прицельные оси, начиная пр-во ск-ей.

Задание ск-ей всех мол. эквив. задано первым.

их скор. м. в пр-ве  $v_x v_y v_z$ .

Требуется найти число молекул в ед.об., имеющих скор. в диапазоне

$(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z)$ , т.е. в зад. объеме пр- скор

$$dv = dv_x dv_y dv_z$$

поэтому оп-и расп-я:  $dn = n f(v) dv_x dv_y dv_z$ ,  $n$  - полное число час

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

Статистич. задача о расп-и скор. мол. ведущая к определению функции  $f(v)$ .

### 2) Расп-е Максвеля по проекциям скорости.

$$dW(v_x) = \varphi_1(v_x) dv_x \quad - \text{вероятность того, что } v_x \in (v_x, v_x + dv_x)$$

$$dW(v_y) = \varphi_1(v_y) dv_y$$

$$dW(v_z) = \varphi_1(v_z) dv_z$$

Предполагая, что  $\{v_x, v_y, v_z\}$  независ. симм. величины, запишем вероятн. некот. знач. вект.  $\vec{v}$ :

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

След. спос:

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

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

$$\ln f(v) = \ln \varphi_1(v_x) + \ln \varphi_1(v_y) + \ln \varphi_1(v_z) \quad (1)$$

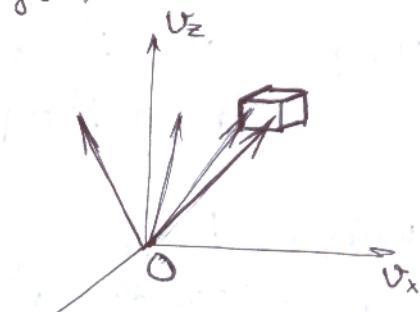
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Продифр. (1) по  $v_x$ :

$$\frac{f'(v)}{f(v)} \cdot \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{\varphi_1'(v_x)}{\varphi_1(v_x)}$$

$$= \frac{\partial}{\partial v_x} \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \frac{v_x}{v}$$

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



Т.к. правиль чисто не заб. от  $U_x$  и  $U_z$ , а забава забыванием, то оде  
стор. заб-ва норм:

$$\frac{1}{U_x} \frac{\partial \varphi_1(U_x)}{\partial U_x} = -2\omega \Rightarrow \varphi_1(U_x) = A \exp(-2\omega U_x^2)$$

Аналог:  $\varphi_1(U_y) = A \exp(-2\omega U_y^2)$   
 $\varphi_1(U_z) = A \exp(-2\omega U_z^2)$

Тогда  $f(U) = A^3 \exp(-2\omega U^2)$

$$dn = n A^3 \exp(-2\omega U^2) \underbrace{dU_x dU_y dU_z}_{\text{объем. } d^3 U}$$

Найдем  $A$  из усн. норм-ки:

$$\int dn = n \int f(U) d^3 U = n \int_0^\infty f(U) \cdot 4\pi U^2 dU = n \Rightarrow A = \sqrt{\frac{d}{\pi}} \quad (2)$$

Найдем  $d$  из спр. кин. энг:

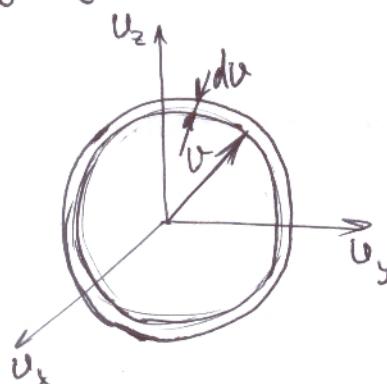
$$\bar{E}_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{h} \int \frac{mv^2}{2} n \left( \frac{d}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-2\omega U^2) d^3 U =$$

$$= \frac{1}{h} \int_0^\infty \frac{mv^2}{2} n \left( \frac{d}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-2\omega U^2) 4\pi U^2 dU = \frac{3m}{4d} = \frac{3kT}{2} \Rightarrow d = \frac{m}{2kT} \quad (3)$$

$$\boxed{dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d^3 U} \quad \begin{array}{l} \text{распред. Марковиче} \\ \text{но неприводим скоп.} \end{array}$$

3) Распределение Марковиче по энергии скоп-ми.

Из узкополосного зона:  $d^3 U = 4\pi U^2 dU$



$$dn(U) = n f(U) d^3 U = n \underbrace{f(U) \cdot 4\pi U^2 dU}_{F(U)} = n F(U) dU$$

$$F(U) = 4\pi U^2 f(U) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} U^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

$$\boxed{dn = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi U^2 dU} \quad \begin{array}{l} \text{распред.} \\ \text{Марковиче} \\ \text{по энерг. ск.} \end{array}$$

4) Распределение Марковиче по энергии.

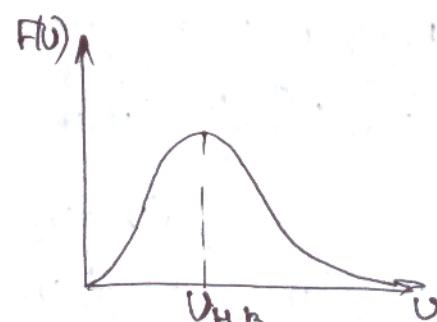
Замена:  $\frac{mv^2}{2} = \varepsilon \Rightarrow U = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}; dU = \frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}}$

$$\boxed{dn = n \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}$$

5) Наиболее вероятная скоп- скоп при  $F(U) = F_{max}(U)$

Из усн.  $F'(U) = 0$ :

$$\boxed{U_{HB} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$



6) Средняя скорость:

$$v_{cp} = \frac{1}{n} \int v dn = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \Rightarrow v_{cp} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

7) Средняя квадратичная скорость

$$\frac{m \bar{v}^2}{2} = \frac{m v_{kb}^2}{2} \Rightarrow v_{kb} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

24) Среднее число молекул, стекивающихся в единицу времени с единичной поверхностью. Среднее энергия молекул, вылетающих в вакуум через малое отверстие.

1) Оценка.

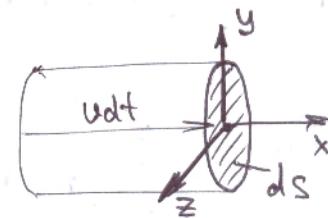
Пусть  $n$  - средн. число мол. в единице объема на стекке сосуда радиуса  $r$ , толщ.  $ds$ .

Пусть а) скор. всех мол. един. по линии  
б) мол. един. только параллельно оси

Тогда с числом  $ds$  стекки.  $\frac{1}{6}$  всех молек. ( $n_x = \frac{n}{6}$ )

За время  $dt$  число стекки:  $dz = n_x \cdot v_s dt$

Среднее число мол., стекк в eq. bp с eq. числу.



2)

Найдем среднее число  $N_r$  мол. направл. скор. ком. лежат в пределах конусного угла  $\Omega$

Из изотропии:  $N_r = \frac{N}{4\pi} \Omega$ ,  $N$ -общее число мол.

$$dN = \frac{N}{4\pi} d\Omega$$

Опред. ср. число мол. скор. ком. образующим с нек. пучк. направл. OA угол  $(v, v+dv)$

$$dS = 2\pi \cdot (R \sin \vartheta) \cdot R d\vartheta = 2\pi R^2 \sin \vartheta d\vartheta$$

$$No \text{ опр. мере. угла } d\Omega = dS/R^2 = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta$$

$$dN = \frac{N}{2} \sin \vartheta d\vartheta$$

Найдем  $z$ .

$$\text{Угол между } OX \text{ и } v = \varphi$$

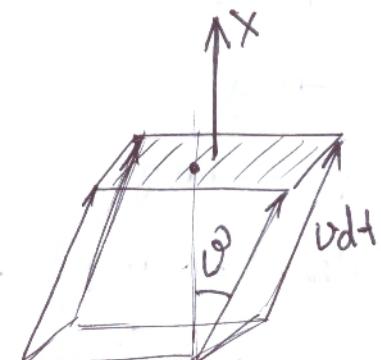
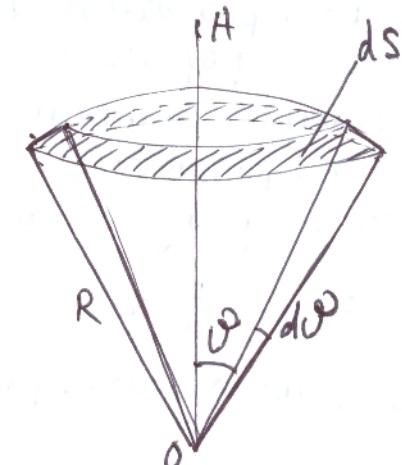
Водящий группу мол. с  $x$ -коорд.  $(v_x, v_x + dv_x)$

$$dz = dN \cdot v_x \frac{S dt}{= 1} = dN \cdot v \cdot \cos \varphi$$

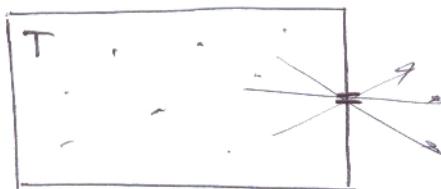
$$dz = v \cos \varphi \cdot \frac{N}{2} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{2} N v \sin \vartheta \cos \varphi d\vartheta$$

$$z = \int_0^{\pi/2} dz = \frac{N v}{4}$$

$$| z = \frac{N v}{4} |$$



3) Сред. кин. энергия, вычитающаяся из вакуума через малое объёме



$dN$  - число мол в един. объёме со скор.  $(v, v+dv)$

$$dN = n F(v) dv$$

За 1 с через  $1 m^2$  вылетят  $dZ = \frac{dN}{4} v$  мол.

$$\text{Учесенное эн-э } dE = \frac{mv^2}{2} \cdot dZ = \frac{mv^3}{2} \frac{dN}{4}$$

$$E = \int_0^\infty \frac{1}{8} mv^3 n F(v) dv ; Z = \int_0^\infty \frac{1}{4} nv F(v) dv$$

$$\overline{E}_{\text{возд}} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{8} mv^3 n F(v) dv}{\int_0^\infty nv F(v) dv} = \frac{m}{2} \frac{\int_0^\infty v^5 e^{-\delta v^2} dv}{\int_0^\infty v^3 e^{-\delta v^2} dv} = \frac{m}{2} \cdot \frac{1/\delta^3}{1/2\delta^2} = \frac{m}{8} =$$

$$= \frac{m}{\frac{m}{2kT}} = 2kT \quad (\text{здесь 1-ам})$$

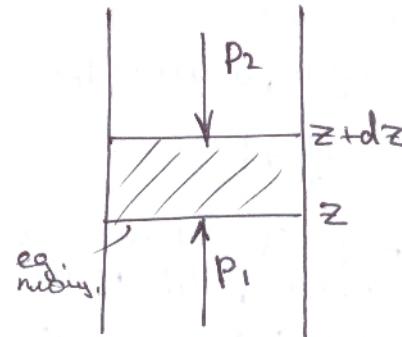
25) Распределение бозонов в поле внешних сил. Барометрическая формула.

В отсум. внешних сил сред. конц. мол. вага  $n$   
в состояниях равновесия единакова.

Рассл. изог. разр в поле тяжести Земли.

$$P_1 - P_2 = - \frac{dP}{dz} dz$$

Из условия мех. рав-ва:  $dP = -nmgdz$ ,  
м - масса мол.



Т.к.  $P = nkT$ ,  $T = \text{const}$

$$\frac{dP}{dz} = -nmg$$

$$kT \frac{dn}{dz} = -nmg$$

$$kT d(\ln n) = -mg dz = -dE_p$$

$\left| n = n_0 \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right) \right|$  — расп. бозонов (здесь природа самого потенциала неизвестна, но это  $g/\delta$  потенциал)

В однор. поле тяжести:  $\left| P = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{RT}\right) \right|$  — барометр. ф-я

26] Статистика классических идеальных систем. Микро- и макросостояния. Статистический вес. Распределение Гиббса для идеального газа.

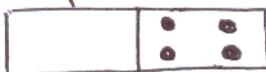
1) Микросостояние — это сост. сист., опред. одновременными заданными коорд. и импульсами всех состав-щих сист. частиц.  
Макросостояние — это сост. сист., характеризующее набором макроск. параметров.

Пример: система из 4 частиц

Макросостояние

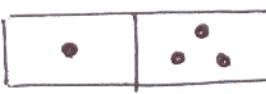
Сост. микросостояния

N1



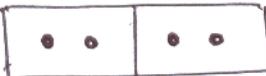
$$C_4^0 = 1$$

N2



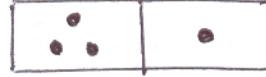
$$C_4^1 = 4$$

N3



$$C_4^2 = 6$$

N4



$$C_4^3 = 4$$

N5



$$C_4^4 = 1$$

Одно макро-е и/б реализ. большим числом микро-заг. чем перестановок частиц, не имея наблюд. сост-я.

2) Статистический вес ( $G$ ) — это число микро-й, реализ. данного макро-е

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

$$W = G p_1^{N_1} \dots p_m^{N_m}$$

$$p_i = p$$

$$W = G p^N \text{ const}$$

$$\begin{matrix} N_{\text{шар}} \\ \text{(макро-е)} \\ V \end{matrix}$$

Сост-е сист-точка в  $GN$ -шар.  
Нр-вс.  
Разберем это пр-ко на случаи  
(1, 2, 3, ..., m)

1	2	3	4	5	$\dots$	$m$
A	B	D E		G	$\dots$	

Число способов размещ. шар.:  $N!$   
 $N_i!$  из них ( $i=1, m$ ) не являются макро-й

3) Постулаты: ① Все разрешенные микро-я равновер.

②  $T/g$  равновес. авт. то макросост., кот. реализ. наиб. числом микро-й (т.е. наиб. вер.)

4) Для находж. м/г равновес. сост. нужно найти усл, при кот  $G$  макс. учтев доп. усл: ①  $N_1 + N_2 + \dots + N_m = N = \text{const}$

$$② N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \dots + N_m \varepsilon_m = E = \text{const}$$

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

расп-е Гиббса

( вывод основан на ф-ии Стирлинга и методе Лагр. при условном экстремуме )

5) Перенесем рас-е Гиббса в виде:

$$W_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Норм-ка:

$$\sum_i W_i = 1 \Rightarrow Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) - \text{статистическая сумма}$$

2) Статистические определения энтропии и температуры.  
Аддитивность энтропии. Закон Возрастания энтропии. Третье начало термодинамики.

1) В стат. физике энтропия опр:

$$S = k \ln G \quad - \text{оп-ка Больцмана}$$

$$G = \exp\left(\frac{S}{k}\right)$$

Левые большие энтр., меньшие стат. вес. состоян.  
Т.к. по постулату ② из 1261 m/g равновесие достигн. при  $G=G_{\max}$ ,  
то: ① С наиб. вер. энтр. замкн. истм. раствор  
② В сост m/g рав-а  $S=S_{\max}$

2) Аддитивность энтропии

Разобьем систему на две подсист. (стат. веса  $G_1$  и  $G_2$ )

Если сист не взаим-на, то  $G=G_1 G_2$

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

3) Ищем место  $S=S(E)$

Статистическая температура  $T$  подсист. опр:  $\left[ \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \right] (V=\text{const})$

4) Третье начало термодинамики

I. при приближ. к abs. нулю энтропия стрем к предельному знач.  $S^{(0)}$

II. все процессы при abs. нуле, перевод. сист. из одного равнов. сост в друг., происх. при  $S=\text{const}$

Можно понять  $S^{(0)}=0$ .

Тогда  $S \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

+Кирж. 86 и далее (2.10)  
Слайды 313

28] Изменение энтропии при смешении газов, парадокс Гиббса.

1) Рассмотрим из. газа 1 и 2 в закр. сосуде с конст. атм. давл. статич. Газы открыты непротек. перегородкой и имеют темп.  $T$ .

Затем перегородка убирается, и начин. неизбр. процесс смеш. газов. В итоге система переключит в равнов. состоян., в кот. оба газа равномерно перемешаны и имеют темп.  $T$ .

Чтобы посчитать измен. энтропии, рассмотрим квантитативный процесс, переведший систему из нач. в кон. состоян.

Пусть газы 1 и 2 не тождественны.

Пусть перегородка состоит из двух непрониц. перегор. а и б, движущихся вместе.

Пер. а беспредметно пропускает 1. 1, но обе непрониц для 1. 2.

Пер. б беспредметно пропускает 2. 2, но обе непрониц для 2. 1.

Приведем сист. в темп. конст. с термоизолем ( $T=\text{const}$ )

Перемещ. пер. б заставит 2. 1 квантитат. расшир. от  $V_1$  до  $V$ .

(Г1 совер. работу, и для поддер.  $T=\text{const}$  к нему надо подводить тепло)

$$\Delta S = \gamma_1 R \ln \frac{V}{V_1}$$

Аналогично с перегор. а и 2. 2

$$\Delta_2 S = \gamma_2 R \ln \frac{V}{V_2}$$

В результате получим то же конечн. состоян., что и в первонач. пр.

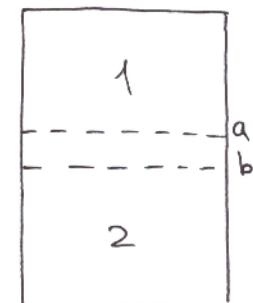
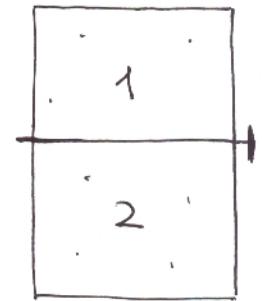
$$\Delta S = R(\gamma_1 \ln \frac{V}{V_1} + \gamma_2 \ln \frac{V}{V_2}) > 0 \quad (1)$$

Парадокс Гиббса заключается в том, что для тождественных газов пр. (1) не работает, т.к. конечное состоян. в этом случае микроскоп. не одинак. (т.е.  $\Delta S > 0$ , то состоян. не одно)

Ф-ций (1) можно назвать только если атомы/молекулы газов различны.

Теоретически допустим предельный перекос, в кот. оба мол. одного газа перешли в оба мол. другого газа, при этом все же  $\Delta S > 0$ .

В этом трудность квантов. сплош. явл. прир. В квантовой среде такой непр. перекос невозможен, т.к. состоян. физ. систем дискретны.



[29] Классическая теория тепловых констант. Закон равномерного распределения энергии теплового движения по степеням свободы. Температура кристаллов (закон Франка-При)

1) Если макроскоп. сист. подчин. кин. мех., то на каждое степ. в энергии квадратично завис. От коор. или скор. или, пред. эн-я  $kT/2$  и темп-та  $k^2/2$ .

Примеры:

1-ам из. раз (3 см. об)

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow C_V = N_A \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} = \frac{3R}{2}$$

2-ам из. раз (5 см. об)

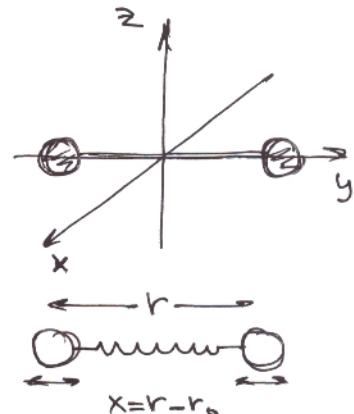
$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} + \bar{\epsilon}_{\text{БР}} = \frac{mU_x^2}{2} + \frac{mU_y^2}{2} + \frac{mU_z^2}{2} + \frac{I_x\omega_x^2}{2} + \frac{I_z\omega_z^2}{2} = \frac{5}{2}kT$$

$$C_V = \frac{5R}{2}$$

2-ам мол. можно рассм. как осциллятор:

$$\bar{\epsilon}_{\text{кин}} = \underbrace{\frac{\mu U_{\text{кин}}}{2}}_{\text{кин. эн.}} + \underbrace{\frac{\mu \omega^2 X^2}{2}}_{\text{кин. эн.}} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

(На одну кин. ст. прик. эн.  $kT$ )



$$\text{Полная эн. атома мол.: } \bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} + \bar{\epsilon}_{\text{БР}} + \bar{\epsilon}_{\text{кин}} = \frac{7}{2}kT$$

$$C_V = \frac{7}{2}R$$

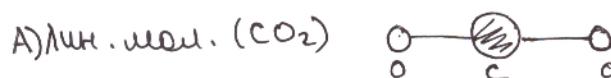
Многодат. мол.

N-ам. мол. имеем  $3N$  степ. об:

a) 3 пост. ст. мол. как цепь

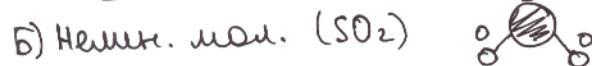
б) 3 вращ. ст. мол. как цепь (2 для лин.)

в)  $3N-6$  кин. ст., связ. с цепью рас-я между ат. ( $3N-5$  для лин.)



$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} + \bar{\epsilon}_{\text{БР}} + \bar{\epsilon}_{\text{кин}} = 3 \cdot \frac{kT}{2} + 2 \cdot \frac{kT}{2} + (3 \cdot 3 - 5) \cdot kT = \frac{13}{2}kT$$

$$C_V = \frac{13}{2}R$$



$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_{\text{кин}} + \bar{\epsilon}_{\text{БР}} + \bar{\epsilon}_{\text{кин}} = 3 \cdot \frac{kT}{2} + 3 \cdot \frac{kT}{2} + (3 \cdot 3 - 6) kT = 6 kT$$

$$C_V = 6R$$

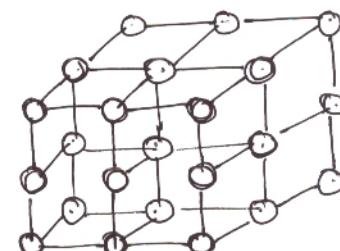
Однако показываем, что темп-та заб. от мол-ры. Классич. теор. не всегда правильн.

2) Закон Франка-При

Твердое тело — совокупность ат. наход. в опре-тии опре-ни. ради.

Атомы имеют кинет. в трёх напр., называемую кинетикой ат. обл. эн-я  $3kT$ .

$$C_V = (N_A \cdot 3kT)_{\text{т}} = 3R \quad (\text{наибольш. эн-я при твёрд.})$$



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

1) По классич. теории для 2-ам. мол.

$$C_V = \underbrace{\frac{3}{2}R}_{\text{пост}} + \underbrace{\frac{2}{2}R}_{\text{бр}} + \underbrace{\left(\frac{1}{2}R + \frac{1}{2}R\right)}_{\text{кои}} = \frac{7}{2}R$$

Но классич. теор. не дает общей оценки расчету зв-ти теплоемкости от тем-ры

Недостаток клаc. теории в том, что она не учит. внутр. структуру атомов и считает степени свободы равнoprавными, игнорируя их переходы

На основе опытных фактов:

Энергетический вклад в тепло-ть вносит не все, а только нек. степ. сб.

С некот. степ. сб. "замораживаются"

Это значит, что классический закон равнодопределения нуждается в корректировке.

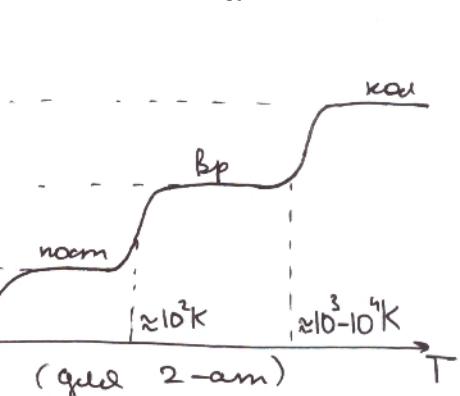
2) Согласно квантовой теории Втум. эн. атомных систем можно принимать лишь дискретные значения.

Расс. 2-ам. мол как гармонич. осциллятор.

Возможные знач. колеб. эн. такой системы:

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\nu, \text{ где } \nu\text{-част. ссы, } n=0, 1, 2, \dots, \\ \hbar - \text{ун. пост Планка} \\ (= 6,63 \cdot 10^{-34} \text{Дж.с})$$

Таким обр, энерг. спектр гарм. осцил. состоит из дискр. эн.-ва равностоящих уровней.



$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\nu}{2} - \text{нулевая энергия}$$

Рассмотрим в сист. с некот. степ. колеб. эн. не прекращ. Такое колебание наз. нагреванием.

3) В сист с распр. Гибса, вер-ть того, что мол. эн. эн.  $\varepsilon_n$ , равна

$$W_n = \frac{1}{Z} \exp(-\frac{\varepsilon_n}{kT})$$

$$\text{Пусть } \beta = \frac{1}{kT}$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n) = \exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\nu) \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\beta\hbar\nu) = \frac{\exp(-\frac{1}{2}\beta\hbar\nu)}{1 - \exp(-\beta\hbar\nu)}$$

с q =  $\exp(-\beta\hbar\nu)$

Средняя энергия молекул:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n W_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \exp(-\beta\varepsilon_n)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\varepsilon_n)} = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} =$$

$$= -\frac{d}{d\beta} \left( -\frac{1}{2}\beta\hbar\nu - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\nu}) \right) = \frac{1}{2}\hbar\nu + \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\nu}} \cdot (-e^{-\beta\hbar\nu}) \cdot (-\hbar\nu) =$$

$$= \frac{\hbar\nu}{2} + \frac{\hbar\nu e^{-\beta\hbar\nu}}{1-e^{-\beta\hbar\nu}} = \frac{\hbar\nu}{2} \frac{1+e^{-\beta\hbar\nu}}{1-e^{-\beta\hbar\nu}} = \frac{\hbar\nu}{2} Cth(\beta\hbar\nu/2) = \frac{1}{2}\hbar\nu Cth(\frac{\hbar\nu}{2kT})$$

$$\text{Энергия 1 мол. } E = N_A \bar{\varepsilon}$$

$$Cth x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \\ = \frac{e^x(1 + e^{-2x})}{e^x(1 - e^{-2x})}$$

Монодромные мешки

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = N_A \cdot \frac{1}{2} h\nu \left( \frac{1}{\sin^2(h\nu/2kT)} \right) \cdot \frac{h\nu}{2k} \cdot \left( -\frac{1}{T^2} \right) = R \left( \frac{h\nu}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sin^2 \left( \frac{h\nu}{2kT} \right)} \quad (\text{на 1 мол. см. в})$$

Ряд трёхмоментного выражения:

$$\boxed{C_V = 3R \left( \frac{h\nu}{2kT} \right)^2 \frac{1}{\sin^2(h\nu/2kT)}}$$

При высоких темп. ( $kT \gg h\nu$ ):

$$C_V \approx 3R \left( \frac{h\nu}{2kT} \right)^2 \frac{1}{(h\nu/2kT)^2} = 3R$$

При низких темп. ( $kT \ll h\nu$ ):

$$C_V \approx 3R \left( \frac{h\nu}{2kT} \right)^2 \cdot \frac{4}{\exp(h\nu/kT)} = 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \exp(-h\nu/kT) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Величину  $T_{\text{Kон}} = \frac{h\nu}{k}$  наз. характеристической температурой, опред. усл. подобия колеб. стн. с вол.

Аналогично можно рассмотреть брауз. стн. в, эн-я ком. зданий ср-вой  $E_{\text{бр}} = Bl(l+1)$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ , где  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$

Чем выше темп-ра, тем лучше оправдывается классич. теор. о равнораспред. эн-я по стн. вол.

- 31 Флуктуации. Влияние флуктуаций на чувствительность измерительных приборов (на примере пружинных весов и газового термометра)
- Флуктуации наз. случайные отклонения физических величин от их ср. знач.

Пусть  $f$  - нек. случ. велич.;  $\bar{f}$  - её ср. зн. (такие же  $\langle f \rangle$ )

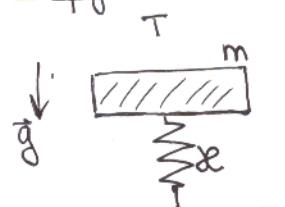
Тогда флуктуация:  $\Delta f = f - \bar{f}$

Согласно опр.,  $\overline{\Delta f} = 0$ .

Величина  $\delta = \sqrt{\langle \Delta f^2 \rangle}$  наз. среднеквадратичной флуктуацией.

Величина  $\delta_f = \frac{\sqrt{\langle \Delta f^2 \rangle}}{f}$  наз. относительной среднеквадратичной флуктуацией

## 2) Пружинные весы



Тепловые флукт. взвешей ср. и механических весов приводят к тому, что измер-й груз будет соверш. хаот. колеб.

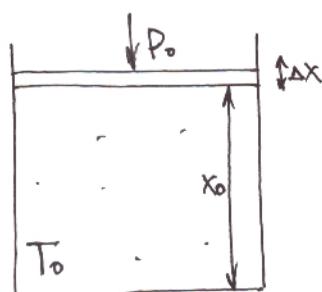
Вспомог. теор о равнорасп. эн. по стеч. сл.

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{m v^2}{2} \right\rangle &= \frac{kT}{2} \quad (\text{l. сн. в.}) \\ \left\langle \frac{\delta e \Delta x^2}{2} \right\rangle &= \left\langle \frac{m v^2}{2} \right\rangle \quad \Rightarrow \underbrace{\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}}_{\delta_x} = \sqrt{\frac{kT}{2e}} \end{aligned}$$

Измер-е массы  $m$  оказыв. возможным, если воздействие его растяж. пруж.  $x = mg/\lambda l$  больше, чем флукт. длина  $\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}$ . Поэтому min масса, ком. ит. найдена при однократ. измер., опр. из ур  $x = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}$ :

$$m = \frac{\delta e}{g} \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} = \frac{\sqrt{kT \delta e}}{g}$$

## 3) Газовый термометр



Рассл. газ. терм-р, заполн. из. газом, содержит  $N$  ч-ч и имеет общим  $V$ .

Измер-е тем-ра максим терм-ра произв. по измер. объема газа при  $P = \text{const}$  (равномер. давл. окр. ср.)

Рассл. флука. позит. поршня из-за тепловых окр. ср.

Сдел. ком. нужно приклад. к поршню:

$$F = PS = \frac{NkT}{V} S = \frac{NkT}{x_0 + \Delta x}$$

и-ки. равномер. флукац-ое  
поз. порш.

Сумма энрг. миним, разделенная на Тейлору

$$F = \frac{NkT}{x_0(1 + \frac{\Delta x}{x_0})} \approx \frac{NkT}{x_0} \left(1 - \frac{\Delta x}{x_0}\right) = F_0 - \frac{NkT}{x_0^2} \Delta x$$

Так можно заменить энрг. пруж. с жесткостью  $\lambda = \frac{NkT}{x_0^2}$

Аналогично  $n$  ч-ч:

$$\sqrt{\frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{x_0}} \equiv \frac{\delta_x}{x_0} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Т.е. флукац. в такой сист. опр. исключит. члены ч-ч. в соде.

4) Рассл. макс. единич. метод, перво. рассл. флукут в прибл. В производственной  
м/г сист.

Вспомогающее стат. суммирование энтропии

Вероятн. нек пар-р  $X$ .

Вероятн. отклон. его на  $\Delta X$ :

$$W(\Delta X) \propto G(\Delta X) = \exp\left(\frac{\Delta S(\Delta X)}{k}\right)$$

Т.к. отклон. малы, то

$$\Delta S(\Delta X) \approx \Delta X \frac{\partial S}{\partial X} + \frac{\Delta X^2}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} = \frac{\Delta X^2}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial X^2}$$

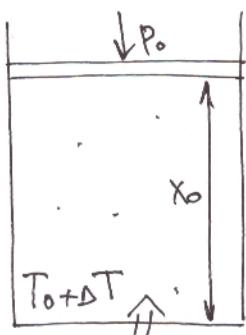
$= 0$ , т.к.  $S$  паст.

при  $S = S_{\max}$   $\frac{\partial S}{\partial X} = 0$

$$W(\Delta X) \propto \exp\left(-\frac{\Delta X^2}{2\sigma_x^2}\right), \quad \sigma_x = \sqrt{\frac{k}{\partial^2 S / \partial X^2}}$$

рас-е Гаусса (1)

5) Рассл. флукут. методы разд. В схоже из н. 3) при  $V = \text{const}$



Вспомог. п. (1)

Рассл. адиаб. изм. энтроп. сист. (разд. и окр. сп.)

$$\Delta S_{\Sigma} = \underbrace{N C_V \ln \frac{T_0 + \Delta T}{T_0}}_{\text{раз}} - \underbrace{\left( N C_V \frac{\Delta T}{T_0} \right)^{\delta Q}}_{\text{окр. сп}} \approx -\frac{NC_V}{2} \left( \frac{\Delta T}{T_0} \right)^2$$

$$\delta Q = N C_V \Delta T \quad (V = \text{const})$$

$$\frac{\sigma_T}{T_0} = \sqrt{\frac{k}{C_V N}}$$

Т.к. максим.  $C_V$  (в рассл. на 1 мол) —  $\frac{3}{2}k, \frac{5}{2}k, \dots, nk$ ,  
то  $\sigma_T \approx 1$

$$\frac{\sigma_T}{T_0} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Т.е. флукут. методы мало не покажут, что и анти-флукут.

[32] Зависимость фрактурации от числа частей, составляющих систему.  
Фрактурации числа частей в выделенном объеме.

1) Рассм. под. сист, состоящую из  $N$  незав. единич. частей.

Пусть  $f_i$  — предел. вероятн., характеризующий  $i$ -ю подсист. (например, если  $i$ -я подсист.)  
в системе предложен. агрегативности состояния вероятн. выше всего сист.

$$F = \sum f_i$$

Возьмем средний квадрат фракт. В. F через аналог. квадр. для В.  $f_i$ .

$$\bar{F} = \sum f_i = N \bar{f}$$
 (т.к. все единич. части сист. тождественны)

$$F^2 = (\sum f_i)^2 = \sum f_i^2 + \sum_{i \neq j} f_i f_j$$

$$\text{Из незав-тии: } \bar{f}_i \bar{f}_j = \bar{f}_i \bar{f}_j = (\bar{f})^2$$

$$\bar{F}^2 = N \bar{f}^2 + (N^2 - N)(\bar{f})^2 = N \bar{f}^2 + N(N-1)(\bar{f})^2$$

$$(\Delta F)^2 = \bar{F}^2 - (\bar{F})^2 = N \bar{f}^2 + N(N-1)(\bar{f})^2 - N^2(\bar{f})^2 = N(\bar{f}^2 - \bar{f}^2) = N \Delta f^2 \quad [\delta_F = \sqrt{N} \delta_f]$$

$$\frac{\sqrt{\Delta F^2}}{F} = \frac{\sqrt{N} \sqrt{\Delta f^2}}{N \bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sqrt{\Delta f^2}}{\bar{f}}$$

$$\boxed{\delta_F = \frac{\delta_f}{\sqrt{N}}}$$

С учетом  $N$  единич. фракт. величины обратно пропорц.  $\sqrt{N}$ .

Этот вывод качественно верен и для неаггр. велич.

2) Применение конст. рег-та к единич. фракт. числа  $n$ -ы в выделенном объеме

Пусть изг. содержит  $N$  мол. и занимает об.  $V$ .

Выделен об.  $v \ll V$ .

Вер-ть нахождения молекул в  $v$  равна  $p = \frac{v}{V}$ . Поэтому сп. число мол. в нем  $\bar{n} = Np$

Вер-ть найти  $n$  мол. в данном об. дается бином. расп-ем:

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

При  $v \ll V, n \ll N \rightarrow p \ll 1$  по чистр. пред. теор. это приведет к расп. Гаусса:

$$w(n) dn = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{n}} \exp\left(-\frac{(n-\bar{n})^2}{2\bar{n}}\right) dn, \text{ где } \bar{n} = N \frac{v}{V} = Np — \text{ср. число мол в об. } v.$$

$$\text{Отсюда } \sigma = \sqrt{(\Delta n)^2} = \sqrt{(n-\bar{n})^2} = \sqrt{\bar{n}}$$

$$\delta_n = \frac{\sqrt{(\Delta n)^2}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}$$

$$\boxed{\delta_n = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}}$$

Рассм. другой метод реш. данной задачи:

Пусть в об.  $v$  есть  $n$   $n$ -ы; в об.  $V-v$  —  $N-n$   $n$ -ы.

Эквивалентность всей сист.

$$S_{\Sigma} = k n \ln\left(\frac{v}{n}\right) + k(N-n) \ln\left(\frac{V-v}{N-n}\right) + f(T)$$

В сечн. p-е:

$$\frac{n}{V} = \frac{N - \bar{n}}{V - v}$$

$$S = S_{\max}, \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{n=\bar{n}} = 0$$

Пусть  $\Delta n = n - \bar{n}$ . Разложение  $S_{\Sigma}$  по смен. можно отнести.  $\Delta n$

$$S_{\Sigma} = S_{\max} - \frac{k}{2} \left( \frac{1}{\bar{n}} + \frac{1}{N - \bar{n}} \right) (\Delta n)^2$$

Поскольку

$$W \sim G \sim \exp\left(-\frac{S}{k}\right), \text{ но при } v \ll V, n \ll N \quad \text{Вероятн. оценка разн. p-e:}$$

$$\frac{W(\Delta n)}{W(0)} = \exp\left(-\frac{(\Delta n)^2}{2\bar{n}}\right)$$

$$\text{Отсюда } \overline{(\Delta n)^2} = \bar{n}$$

Еще один способ:

Вероятн. максимум в об. V макс. n или, а оцен N-n макс в (V-v):

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} P^n q^{N-n}$$

$$\text{Из CB-B бином. p-e: } \bar{n} = Np; \quad \overline{(\Delta n)^2} = Npq = Np(1-p)$$

$$\text{Далее } v \ll V, \text{ т.е. } p = \frac{v}{V} \ll 1$$

$$\overline{(\Delta n)^2} \approx Np = \bar{n}$$

$$\boxed{\sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} = \sqrt{\bar{n}}}$$

33 Столкновения. Эффективное газокинетическое сечение. Длина свободного пробега. Частота столкновений между молекулами между собой. Распределение частиц по длинам свободного пробега.

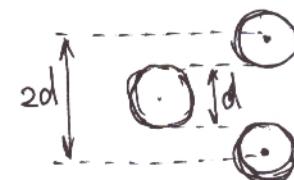
1) Во многих процессах частицы можно считать тверд. шариками диам.  $d$ .

Число столкновений с др. такой же ч-цей, если попр. расст-е между их центрами не превыш.  $d$ .

Эффективное газокинетическое сечение — площадь попр. сеч. частицы радиусом  $r$  между центрами стик-сяшей, т.е.

$\delta = \pi d^2$ : молек. взаимод., если центр какой-либо мол. попадет в этот участок

Несколько мол. разных размеров газокин. сеч. отред. аналогично



2) За время  $\tau$  молекула, облад. ск.  $\bar{v}$ , проходит путь  $l = \bar{v}\tau$

Объем цилиндра с поп. сеч  $\delta$  равен  $V = \delta l$

При конц-и мол. в газе  $n$  в этом цил. наход  $n\delta l$  частиц.

Хотя бы одно столкновение произойдет, если  $n\delta l = 1$ , т.е если

$$l = \frac{1}{n\delta} \quad (1)$$

Эта величина наз. длиной свободного пробега молекулы, а соотв. время  $\tau = \frac{1}{n\bar{v}\delta}$  — временем свободного пробега.

Приложенная пр-да (1) может быть уточнена, если учтеть, что в газе все мол. движутся:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n\delta}$$

3) Частота столкновений молекул газа.

Число столкновений, испыт. молекулами газа в един. об. за един. вр.

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n\delta}; \tau = \frac{1}{\sqrt{2} n\bar{v}\delta}$$

За единичную время испыт.  $\frac{1}{\tau} = \sqrt{2} n\bar{v}\delta$  столкновений

Т.к в ед. об. наход  $n$  мол, то всего за един. вр. эти все испыт. число столк., равное

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

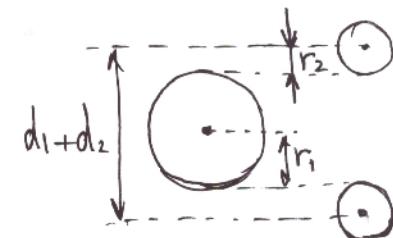
м.к в столк.  
усл. 2 столк.

$$\text{Из ур. состояния газа } n = \frac{P}{kT}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}; \delta = \pi d^2$$

$$f = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{P^2}{k^2 T^2} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \pi d^2 = 2 \sqrt{\frac{\pi}{m}} \frac{P^2 d^2}{(kT)^{3/2}} ; \boxed{f = 2 \sqrt{\frac{\pi}{m}} \frac{P^2 d^2}{(kT)^{3/2}}}$$

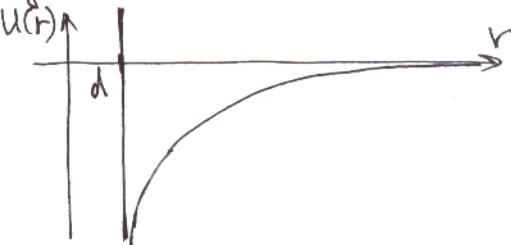
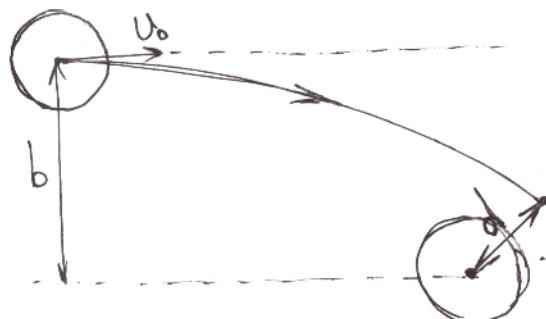
(т.е.  $\sim 10^9 \text{ c}^{-1}$  столк. на 1 мол.)



4) В учете реальных законов взаимодействия сеч. окн. завис. отм. скор. мол (m.e om T). В нек. сущ. этом заб-тии удобн. передает ф-я Садерленда:

Предположим, что мол. явл. тв. маркированы, ком, однако, применяющееся дрр. к др.

Типичный вид соотн. ном. зн. В заб-тии от рас-а:



Считая ядра притяж. четырех-ми, не остав.

$$v_0 b = v d$$

v - относ. скор. мол. В мол. стоятн.

$$v_0^2 b^2 = v^2 d^2$$

$$\delta = \pi b^2; \delta_0 = \pi d^2$$

$$\delta U_0^2 = \delta_0 \frac{v^2}{2}$$

из ЗСЭ:

$$\frac{\mu v_0^2}{2} + A = \frac{\mu v^2}{2}, \quad \mu - \text{прив. масса}$$

$A$  - радиус притяж.

$$\delta \varepsilon_0 = \delta_0 (\varepsilon_0 + A)$$

$$\delta = \delta_0 \left(1 + \frac{A}{\varepsilon_0}\right)$$

Усредненный по всем возмож. скор., с уч. моло, что  $\left(\frac{1}{\varepsilon_0}\right) \sim \frac{1}{T}$ :

$$\boxed{\delta = \delta_0 \left(1 + \frac{S}{T}\right)} \quad \text{- ф-я Садерленда, где } S \text{- коэф. Садерленда}$$

##### 5) Осаждение помока частиц в газе

Плотность помока молекул ( $j$ ) - это число мол. пересек. един. плош. (по нормали) за ед. вр.

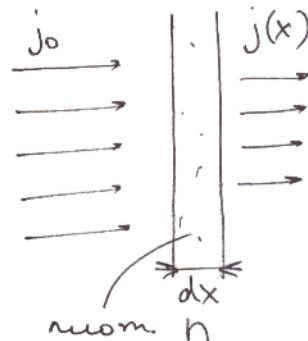
$$[j] = \frac{\text{числ.}}{\text{кв. с}}$$

В един. плош.  $dx$  одна мол. помока встретит на всем пути  $n S dx$  частиц газа (м.е. иском  $n S dx$  смол.)

Будем за ед. вр. через плош.  $S$  будем  $j S$  мол. помока, ком иском  $j S n S dx$  смол. с  $r$ -удален. газа.

В раз-ме за ед. вр. на пути  $dx$  из помока уйдем число мол., равное  $-d(j S) = j S n \delta dx = j S dx / l$

$$\frac{dj}{dx} = -\frac{j}{l} \quad \text{или} \quad \boxed{j(x) = j_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right)}$$



6) Наиболее распространённый разновидность гнезд, нулю, прок. мелко зернистые, в виде макушек, dx одна мел. кисть из которых состоит из мел. сростков

Проверки № именем, т.е. заменены в среду № имен.

Пусть число мал  $N$  не кратно единицам, наименее  $X$ .

Torga yobiss ux chesia na noceeg. qm-ke dx cocmabum Nndx, m.e.

$$dN = -N n \sigma dx = -N \frac{dx}{\ell}$$

$$N(x) = N_0 \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right)$$

Число мол., рассеян. на ун-ке  $(x; x + dx)$

$$dN_{\text{pace}} = -dN = N_0 \exp\left(-\frac{x}{l}\right) \frac{dx}{l}$$

Позитив зер-тү мөн, чо мөн таңдам бөг таңк макән нұт (м.е бүгем шемде же. С.нр X), пәнде .

$$dW(x) = \frac{dN_{\text{part}}}{N_0} = \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right) \frac{dx}{\ell}$$

(Маршуп-ка  $\int dW(x) = 1$  bben)

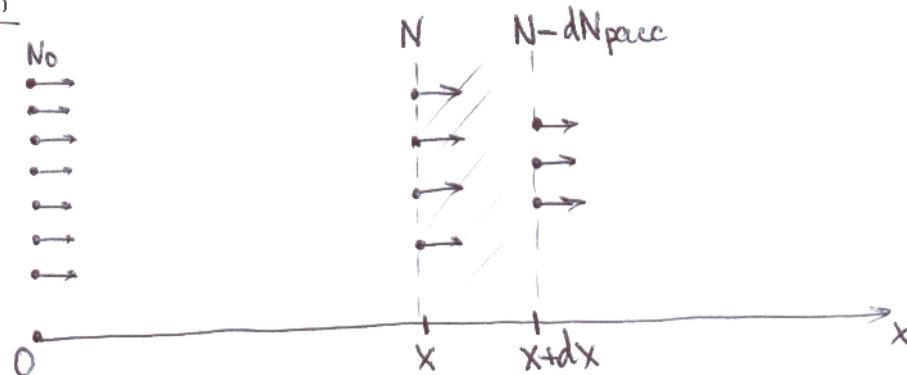
$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x dW(x) = \int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-\frac{x}{\ell}) \frac{dx}{\ell} = \ell$$

$$\bar{x}^2 = \int_0^\infty x^2 dW(x) = \int_0^\infty x^2 \exp(-\frac{x}{\ell}) \frac{dx}{\ell} = 2\ell^2$$

$$Dx = \overline{(x - \bar{x})^2} = \bar{x^2} - \bar{x}^2 = l^2$$

Т.е. физическая величина имеет смысл среднегр. в. пробела, а распределение по времени — среднегр. гранич. в. пробела:

$$\boxed{dW(x) = \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right) \frac{dx}{\ell}}$$



34 Диффузия: закон Фика, коэффициент диффузии, уравнение диффузии. Коэффициент диффузии в газах.

1) Понятие движения газа как целого сущ. процесс пространственного перераспред. концентр. числе отк-ко друг друга, обусловл. супраколм (тенизом) движением мол. Это неравновесный процесс, кот. наз. диффузией.

Если конц. числе однаковы, то имеет место само диффузия — диффузия частичек в среде, состоящ. из частиц того же сорта.

Макроскопически само диффузию наблюдать нельзя, но этот процесс можно изучать, если часть ч-иц "перемешаны" (напр., число молекул, число газов типа CO и N<sub>2</sub>, мол. кот. одинак. по массе и разм.)

Рассм. одномерную само диффузию:



$$j \left[ \frac{m}{cm^2 \cdot s} ; \frac{mol}{cm^2 \cdot s} ; \frac{mass}{cm^2 \cdot s} \right] - \text{плотность потока}$$

$$\boxed{j_z = -D \frac{\partial n}{\partial z}} \quad \begin{array}{l} \text{— первый закон Фика (1-мер. сл)} \\ \text{козор. диффузии} \\ \text{[cm}^2/\text{s}] \end{array}$$

↑  
град. конс.  
↑

2) Рассм. бинарную смесь с конст.  $n = n_1 + n_2$ , где  $n_1$  и  $n_2$  — конст. конц.;  $[n] = \text{ч-иц}/\text{см}^3$ .

Концентрации (или относительные концентрации) конц. определяют как

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

Пусть средн. скор. газа  $\bar{u} = 0$ , а диф. осущ. только вдоль оси OZ.



Закон Фика:

$$j_1 = -Dn \frac{dc_1}{dz}; j_2 = -Dn \frac{dc_2}{dz}$$

$$j_1 + j_2 = -Dn \frac{d(c_1 + c_2)}{dz} = 0$$

$$j_1 + j_2 = 0$$

Т.е. диф-я не меняет плотности среды, но приводит к измн. конц. конс. конен.

Если  $n = n_1 + n_2 = \text{const}$

$$j_1 = -D \frac{dn_1}{dz}; j_2 = -D \frac{dn_2}{dz}$$

3) Уравнение диффузии

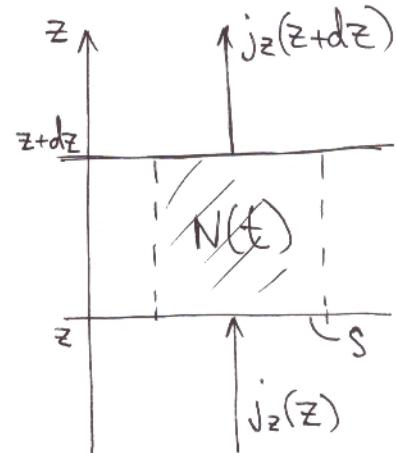
Рассм. нестационарную диффузию (воздвиж. поток)

Число ч-иц, наход. в объеме  $Sdz$ :  $N(t) = n_1 Sdz$

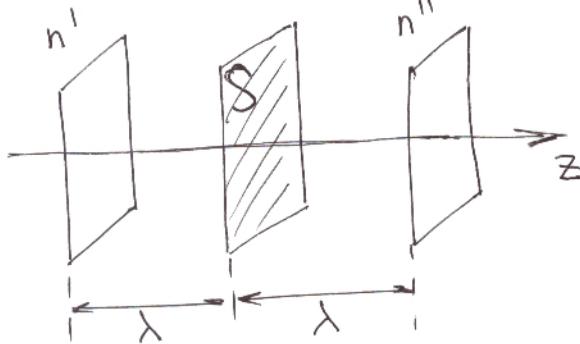
$$\frac{\partial (n_1 Sdz)}{\partial t} = S j_z(z) - S j_z(z+dz)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = - \frac{j_z(z+dz) - j_z(z)}{dz} = - \frac{\partial j_z}{\partial z} = - \frac{\partial}{\partial z} \left[ -D \frac{\partial n_1}{\partial z} \right] = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}$$

$$\boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}} \quad \begin{array}{l} \text{— второй закон Фика для нестаци. диф.} \\ \text{(1-мер. сл)} \end{array}$$



4) Оптический коэф. групп.  $D$ .



$$\frac{\partial n}{\partial z} = \frac{\Delta n}{\Delta z} = \frac{n'' - n'}{2\lambda}$$

За время  $dt$  перем  $S$  в направлении  $OZ$  пройдёт

$$\frac{1}{6}(n' - n'') \bar{v} S dt$$

$$j_z = \frac{1}{6}(n' - n'') \bar{v} = -D \frac{n'' - n'}{2\lambda}$$

$$\boxed{D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}}$$

35) Технороводность: закон Фурье, коэффициент теплопроводности, уравнение теплопроводности. Коэффициент теплопроводности в газах.

1) Технороводность — это один из видов переноса тепла от более нагр. частей в-ва к менее нагр.

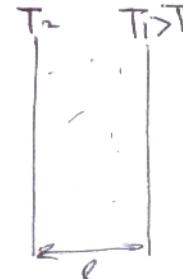
Теплопроводство — это передача тепла непосредств., перед. эти-и от ч-и с большей энергией к ч-и с меньшей энергией и приводит к выравн. темп-ри по всем в-вам.

Плотность потока теплоты наз. вектор  $j$ , соотв. по напр. с напр. распредел. тепла и численно равный кон-ву теплоты, проход. В 1 с через 1 см<sup>2</sup>, перенес. к напр. потока тепл.

2) Доказываем, что поток тепл. пропорц. разности темп.  $T_1 - T_2$  и обратно проп. масс. часм.  $\lambda$ .

$$j = \lambda \frac{T_1 - T_2}{l}, \lambda - \text{коэффициент теплопроводности} \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2 \cdot \text{С}} \right]$$

$$\boxed{j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}} - \text{закон Фурье}$$

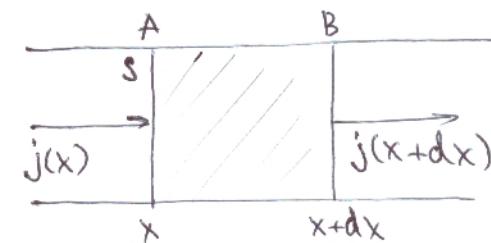


3) Находим диф-ное ур, как устан. вект.  $j$  в одномерных задачах

$$j = j(x, t)$$

Рассмотрим в основу поб-мо цилиндра  $Sdx$  тепло не пост.

$$(j(x) - j(x+dx))Sdx = dM \cdot C_v dT; \quad dM - \text{масса цилиндра}; \\ C_v - \text{угл. теплоемкость}; \\ dT - \text{изменение темп.}$$



$$(j(x) - j(x+dx))Sdt = gSdx C_v dT$$

$$gC_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{j(x) - j(x+dx)}{dx} = - \frac{\partial j}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right]$$

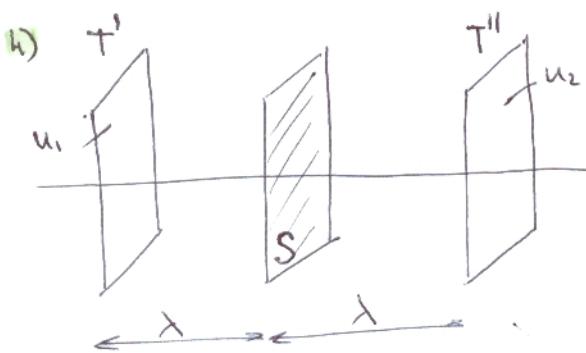
$$gC_v \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right]$$

$$\boxed{gC_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right]} - \text{ур. теплопроводности.}$$

$$\text{Если } \lambda \text{ не заб. от темп.: } gC_v \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Если в среge есть источники теплоты (эл.ток, радиоак. радиоак.):

$$gC_v \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right] + q, \quad \text{где } q - \text{конт. тепло, выд. источник. В эл. об. в огнуш. сен.}$$



$$u_1 = \frac{i}{2} k T'; \quad u_2 = \frac{i}{2} k T''$$

$$j_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} u_1; \quad j_2 = \frac{1}{6} n \bar{v} u_2$$

слева направо справа направо

$$j = \frac{1}{6} n \bar{v} (u_1 - u_2) = \frac{1}{6} n \bar{v} \frac{i}{2} k (T' - T'') = - \lambda \frac{T'' - T'}{2 \lambda}$$

$$\frac{i}{2} k = C_v$$

$$\lambda = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda C_v$$

C<sub>v</sub>

$$\frac{n}{m} = \frac{1}{3} \lambda g \bar{v} C_v$$

$$|\lambda = \frac{1}{3} \lambda g \bar{U} C_{\lambda}^{gg}|$$

$$\Delta E \propto \frac{1}{n\delta} \cdot m \propto \sqrt{T} \cdot \frac{ik}{2m} \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \quad n \propto T \text{ const}$$

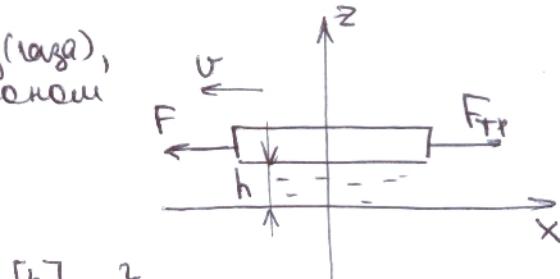
$$\Delta E \propto \sqrt{T} \quad n \propto T \quad m = \text{const}$$

36 Воздействие: закон Ньютона, коэффициенты динамической и кинематической Воздействий, коэффициент вязкости в газах.

1) Сила вязкого трения, действ. по норм. к плоск. S на сий плоск (газ), паралл. скор. мет.  $v$ , со стоян. кинемат. силой давления законом Ньютона:

$$F_{Tr} = F_x = -\frac{1}{2} \frac{v}{h} S$$

коэф. динамики, градиент скорости  $\frac{du_x}{dz}$



$$[h] = \frac{m}{c \cdot cm}$$

Введем так же кинематическая вязкость  $\tau = h/g$   $[\tau] = \frac{cm^2}{c}$

2) С мех-кин. м. зр. вязкость — это перенос тангенциальной силы, изменяющейся в направлении скор. мет.

Сред. каск. силы, передаваемой через  $1 \text{ см}^2$  на высоту  $z$  от верх:

$$\frac{1}{6} n \bar{v} m u_x(z-\lambda)$$

Верху выше:

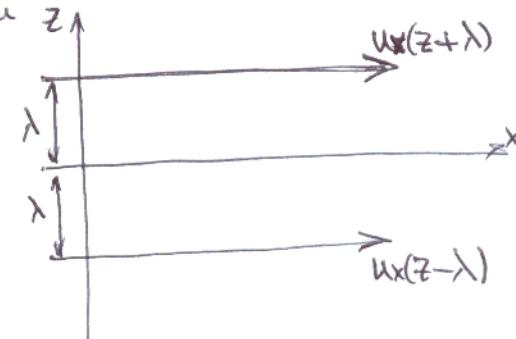
$$\frac{1}{6} n \bar{v} m u_x(z+\lambda)$$

Результирущая сила, приобрет. верхним слоем за 1с

$$P_{zx} = \frac{1}{6} n \bar{v} (m u_x(z-\lambda) - m u_x(z+\lambda)) \cdot \frac{2\lambda}{2\lambda} = \frac{1}{6} n \bar{v} m \left( -\frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \cdot 2\lambda = -\frac{1}{2} \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

$$\boxed{\eta = \frac{1}{3} \lambda g \bar{v}}$$

$$\boxed{\tau = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}}$$



3) Диффузия как процесс случайных движений. Закон смещения частиц при диффузии (закон Эйнштейна-Смолуховского). Скорость передачи тепла при теплопроводности.

### 1) Рассл. одномерные случайные движения ч-цы

Число за 1 шаг ч-ца смещ. на рас-е  $h$  от своего нач. полож. пропорционально от пред. шага сдвиг в пол. напр. ох. имеет вер.  $P$ , в отриц. —  $q = 1 - P$ .

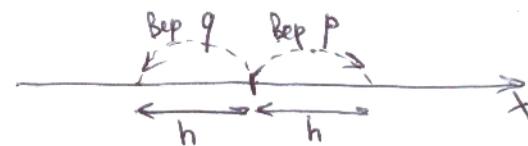
Найдем величину смещ. за  $N$  шагов

Смещ. за 1 шаг есть сумм. велич.  $\xi$ :  $\begin{pmatrix} -h & +h \end{pmatrix}$

Он же называет. сумм. смещ. за  $N$  шагов вектором афа длины.

При  $\xi = +h$  конечное число  $\xi$  в правой ячейк,

$\xi = -h$  — в левой



Число за  $N$  шагов вправо набралось  $n$  шагов, влево  $N-n$ .

Случайное смещение:

$$X = nh + (N-n)(-h) = (2n-N)h$$

$$\bar{X} = (2\bar{n} - N)h$$

$$\bar{X^2} = \frac{(2\bar{n}-N)^2}{(2\bar{n}-N)} h^2 = (\bar{n}^2 - 4\bar{n}N + 4\bar{n}^2)h^2$$

Из об-в биномиального расп-я  $[W_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}]$

$$\bar{n} = Np; \bar{n}^2 - (\bar{n})^2 = Np(1-p)$$

Отсюда

$$\bar{X} = (2p-1)Nh$$

$$\bar{X^2} = (N^2 - 4N^2p + 4N^2p^2 + 4Np(1-p))h^2$$

При  $p = \frac{1}{2}$

$$\bar{X} = 0$$

$$\bar{X^2} = Nh^2$$

(1)

Число перем. вр. между сосед. шагами  $\tau$ .

Тогда  $N$  шагов будут сделаны за время  $t = N\tau$ .

Из (1):

$$\bar{X^2} = \frac{t}{\tau} h^2 = \frac{h^2}{\tau} t$$

(если присоединять эту модель к теории проц. переноса)  
 $h^2$  — квадрат дли. сбоя, np,  $\tau$  — врем. сбоя, np

Введем обозн.  $D = \frac{h^2}{2\tau}$  (из (1):  $\bar{l}^2 = \int l^2 \exp(-\frac{l}{\lambda}) \cdot \frac{dl}{\lambda} = 2\lambda^2$ )

$\boxed{\bar{X^2} = 2Dt}$  — закон случайных движений (собр. с зак ЗС для 1-мер др. ф.)

(2)

2) Скорость диффузии и теплопроводности.

Из (2):

За время  $t$  частицы благодаря диффузии переносят рас-е  $L \sim \sqrt{Dt}$

Из схожести механизмов np. дифр. и тепл-тии след., что за время  $t$  тепло переносят на рас-е  $L \sim \sqrt{at}$ , где  $a = \chi = \frac{\lambda}{C_v}$  — коэф. теплопередачи по температуре

коэф.

138) Броуновское движение. Подвижность. Связь подвижности частицы и коэффициентом диффузии единичной частицы (коэффициент Эйнштейна). Закон Эйнштейна — Смолуховского для броуновской частицы.

1) Броуновское движение наз. беспорядочное движение малых частиц, наход. в жидкости или газе, вызванное случ. ударения молекул о края ср.

Пусть броун. ч-цы имеет форму шарика рад.  $a$ . Рассм. винт. её в жидкости.

При равномерном вр. со скор.  $v$  на него действ. сила сопротивления  $F$ , проп. скор.:

$$v = BF, \text{ где } B - \text{подвижность частицы.}$$

(для шарообраз. ч-цы справ. ур-я Стокса:  $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$ , где  $\eta$  — вязк. инд.,  $a$  — рад. и.)

Ур. физ. броун. ч-цы в напр.  $Ox$ :

$$M\ddot{x} = -\frac{1}{B}\dot{x} + X$$

$\underbrace{\dot{x}}_{\substack{\text{рёштёрная} \\ \text{сила трения}}} + \underbrace{X}_{\substack{\text{беспорядочно} \\ \text{действ. молекул} \\ \text{со ст. ср.}}}$

1. x

$$\left[ M \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{1}{B} \frac{dr}{dt} + X \right] \text{ — ур. Ланже Венна}$$

(стochasticеское диф. ур.)

$$M\ddot{x} = -\frac{1}{B}\dot{x} + X$$

$$\left[ \frac{d}{dt}\dot{x}^2 = 2\dot{x}\ddot{x}; \frac{d^2}{dt^2}\dot{x}^2 = 2\dot{x}^2 + 2\ddot{x}\dot{x} \right]$$

$$2M\ddot{x} = -\frac{2}{B}\dot{x}^2 + 2\dot{x}X$$

$$M\frac{d^2}{dt^2}\dot{x}^2 - 2M\dot{x}^2 = -\frac{1}{B}\frac{d}{dt}\dot{x}^2 + 2\dot{x}X$$

$$M\frac{d^2}{dt^2}\dot{x}^2 + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}\dot{x}^2 - 2M\dot{x}^2 = 2\dot{x}X$$

Усредним по всем бр. ч-зам:

$$M\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - \underbrace{2M\langle v^2 \rangle}_{= 2kT} = \underbrace{2\langle x \dot{x} \rangle}_{= 0 \text{ (из-за хаотичн.)}}$$

(теор. рав-я по ст. в.)

$$M\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - 2kT = 0$$

В трёхмерном вр-бе:

$$M\frac{d^2}{dt^2}\langle \vec{r}^2 \rangle + \frac{1}{B}\frac{d}{dt}\langle \vec{F}^2 \rangle = 6kT$$

Реш. имеем для  $\langle \vec{r}^2 \rangle$ :

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = r_0^2 + 6kTBt + C \exp\left(-\frac{t}{MB}\right)$$

(здесь  $r_0$  и  $C$  опред из нач. ус.)

При  $t \gg mB$

$$\boxed{\langle \vec{F}^2 \rangle = \vec{F}_0^2 + 6kTBt} \quad \text{— ур. Эйнштейна — Смолуховского.} \quad (1)$$

2) Броуновское физ. ч-цы аномально превосходит диффузию. Эта связь между велич.  $B$  и  $D$  и/б установлена. след. обр.

Средняя скор.  $\bar{v}$  зернца молекул под действ. силы  $\vec{F}$  равна

$$\bar{v} = B\vec{F}$$

Алг-ко, ког деіст сиыр  $\vec{F}$  берилсаң номок,  $x$ -келн. ком.

$$j_x^{(F)} = n U_x = n B F_x$$

Пүрсүл сиыр  $\vec{F}$ -номеги, м.е.  $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$

Тогда нөрәе барыны:

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{kT}\right)$$

Пәннендеу  $x$ -келн. дип номок

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

Баасынан, пәннендеу номоктары равна 0:

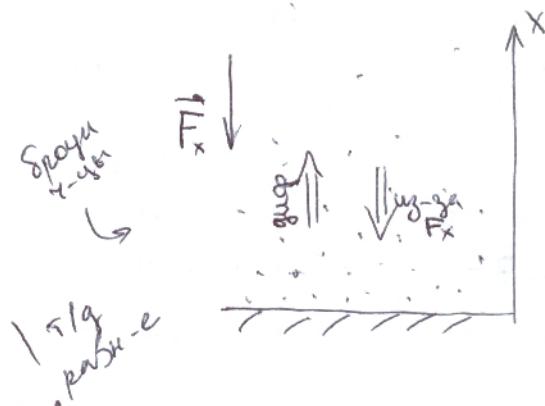
$$j_x^{(D)} + j_x^{(F)} = 0$$

$$n B F_x = n \frac{D}{kT} F_x$$

$$\boxed{D = kTB} \quad \text{— ғ-да Эйнштейн}$$

Тогда үп. (1) замен. в бүре

$$\boxed{\langle \vec{F}^2 \rangle = r_0^2 + 6Dt}$$



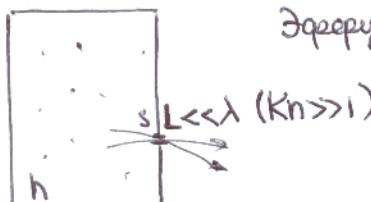
[39] Явления переноса в разреженных газах: эфузия (эффект Кнудсена), зависимость коэффициента теплопроводности газа от давления.

1) Эфузия — это ламиентное течение газа через малые отверстия.

Испарение газа хар-с с числом Кнудсена  $Kn = \lambda / L$ , где  $\lambda$  — дли. в. пр.,  $L$  — хар. размер препятствия (отверстие)

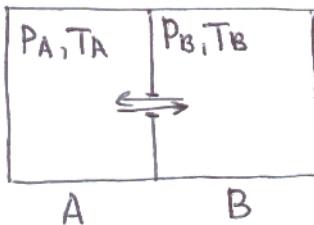
При  $Kn \gg 1$  стацин. темп. в окр. отверс. между собой можно пренебречь.  
Такое тек. наз. воздушным молекулярным течением.

2)



$$\text{Эфуз. поток: } jS = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot S = Sn \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

3)



$$j_{A \rightarrow B} = \frac{1}{4} n_A \bar{v}_A$$

$$j_{B \rightarrow A} = \frac{1}{4} n_B \bar{v}_B$$

В сист. равн. число мол. покид. А, соизнаг. с числом мол. возвращ. в А

$$j_{B \rightarrow A} = j_{A \rightarrow B}$$

$$n_A \bar{v}_A = n_B \bar{v}_B$$

$$\frac{P_A}{k T_A} \sqrt{\frac{8k T_A}{\pi m}} = \frac{P_B}{k T_B} \sqrt{\frac{8k T_B}{\pi m}}$$

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

(1)

Из (1) след. что при  $T_A \neq T_B$  в сосудах част. разное давл. (эффект Кнудсена)

Если первонач. давл. в сос. А и В были равны, то газ начн. будет перемещаться в направл. от более низкой к более высокой темп-ре.

4)  $Kn \ll 1$  (гидродин. режим)

перенос  
механический  
и тепловой



↑  
работает закон Фурье

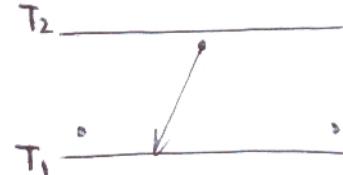
$$\cancel{j} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$\lambda = \frac{1}{3} n m c_v \bar{v} \lambda =$$

$$= \frac{1}{3} n m c_v \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{1}{nS} \sim \sqrt{T}$$

(Не заб. ом газу!)

$Kn \gg 1$  (возд-мол. режим)



Перенос тепла осуществляется не стацин. мол. между собой, а стацин. их непосредств. соприкосновением

Энергия, передав. стенкам, заб. от тепла молекул, т.е. от давления

#### 40 Течение разреженного газа по прямолинейной трубе. Формула Кнудсена.

1) Если газ чисто разреженный, то стоки его мол. добр с другом можно пренебр. Теч. такого газа подчиняется общ. стокам. его мол. со стоками трубы.

Общ. мол. постул. в тру. с однол. конца, не заб. от общ. мол. постул. в тру с др. конца.

Если для мол. отдаляться от стенок трубы зеркально, то все чист., находящиеся в трубе с однол. конца, вышли бы в др. Но в действ. так не проходит.

Предположим, что между стенкой толст. и радиусом трубы газа.

Общ. мол. в трубе можно рассчитать процессом диффузии с эллиптической гранич. конд. напр., примерно равной радиусу трубы.

$$\lambda_{\text{эф}} \approx 2R$$

$$D = \frac{1}{3} \lambda_{\text{эф}} \bar{v} \approx \frac{2}{3} R \bar{v}$$

Пример. помеха  $n_1$ - $n_2$  в трубе

$$j = -D \frac{dn}{dx} \approx -\frac{2R}{3} \bar{v} \frac{dn}{dx}, \quad n - \text{общая конц. мол. мол. в тру.}$$

При const. темп.  $j = \text{const}$

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_2 - n_1}{L}$$

$$j_1 = \frac{n_1 \bar{v}}{4}; \quad j_2 = \frac{n_2 \bar{v}}{4}$$

$$j = -\frac{2R}{3} \frac{n_2 \bar{v} - n_1 \bar{v}}{L} = \frac{8R}{3L} (j_1 - j_2)$$

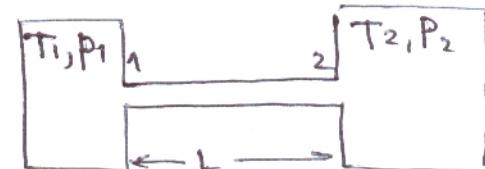
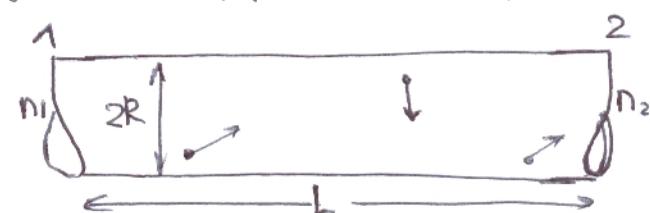
Расход газа

$$Q = m j S = \frac{8R^3}{3L} \sqrt{\frac{m\pi}{2k}} \left( \frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right),$$

$$\text{из ур. состояния } \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{и} \quad P = NkT$$

$$\boxed{Q = \frac{8R^3}{3L} \sqrt{\frac{m\pi}{2k}} \left( \frac{P_1}{\sqrt{T_1}} - \frac{P_2}{\sqrt{T_2}} \right)} - \text{Ф. Кнудсена.}$$

т.е. для безраз. темп.  $Q \sim R^4$   
для кнудс. темп.  $Q \sim R^3$



4.1 Стационарное ламинарное течение вязкой жидкости по трубе. Рейнольдс. Пуазейль. Число Рейнольдса.

1) Пусть вязкая нестационарная жидкость течет вдоль прямолинейной трубы радиуса  $R$ .

Из-за сил Вязкого тр. скор. тек. и сил. инерц.  $V$  авт. фундаментальный радиуса трубы  $r$  (у стенок равна нулю, вдали от максимума)

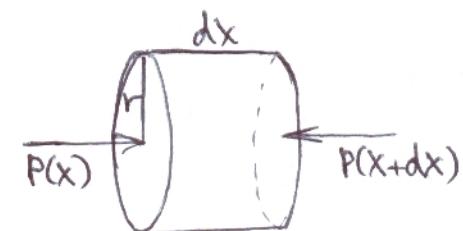
Воздействие в трубе проявляется в виде сопротивления движению частицы  $dx$  в радиусе  $r$ .

На боковую поверхность и нормальную силу действует сила сопротивления жидкости:

$$dF = 2\pi r h \frac{dv}{dr} dx$$

На основании член. в том же напр. движ. сила равна давл.

$$dF_i = \pi r^2 [P(x) - P(x+dx)] = -\pi r^2 \frac{dP}{dx} dx$$



При смык. мер.

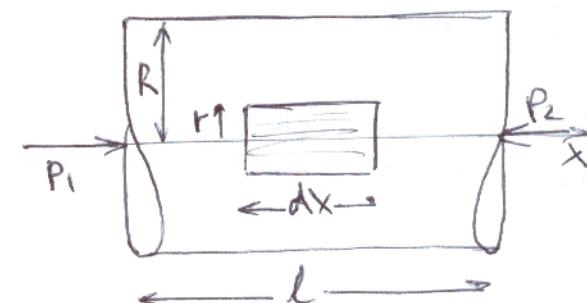
$$dF + dF_i = 0$$

$$2\eta \frac{dv}{dr} = r \frac{dP}{dx}$$

$$2\eta \frac{dv}{dr} dx = r dP$$

Интегр. по  $x$  (члены, кроме  $V$  не зависят от  $x$ )

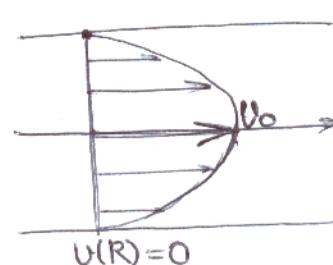
$$2\eta \frac{dv}{dr} = \frac{P_2 - P_1}{l} r, \text{ где } P_1 \text{ и } P_2 \text{ - давление на входе и выходе трубы, } l \text{ - длина трубы}$$



$$\frac{dv}{dr} = \frac{P_2 - P_1}{2\eta l} r$$

$$\int_v^0 du = \frac{P_2 - P_1}{2\eta l} \int_r^R r dr$$

$$v = \frac{P_1 - P_2}{4\eta l} (R^2 - r^2)$$



2) Поступательный расход жидкости, т.е. количество её, проходящее через попереч. сечение трубы.

Масса изогр. единич. промеж. через попереч. сечение (радиусы  $(r, r+dr)$ ):

$$dQ = 2\pi r dr \cdot \rho v = 2\pi r dr \cdot \rho \cdot \frac{P_1 - P_2}{4\eta l} (R^2 - r^2) = \frac{\pi \rho}{2\eta l} (P_1 - P_2) (R^2 - r^2) r dr$$

$$Q = \pi \rho \frac{P_1 - P_2}{2\eta l} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr$$

$$Q = \pi \rho \frac{P_1 - P_2}{8\eta l} R^4 - \text{формула Пуазейля (только при ламинарном потоке)}$$

Ламинарные теч. трех ком. частичек жидкости одинак. Вдоль прямолинейных траекторий, паралл. оси трубы.

3) Число подобия и размерностей во многих случ. позволяет привести предварительно полученные числа, если известны основные параметры опи. сист и их един. измер.

На основе этого вводится безразмерная характеристика:

$$Re = \frac{\rho l V_0}{\eta} - \text{число Рейнольдса}$$

По порядку величины число Рейнольдса есть отнош. кин. эн. жидкости к её инерции, обусловленной работой сил вязкости на характерной длине

$$K \sim \frac{1}{2} \rho l^3 V_0^2$$

$$F_{\text{вяз}} = \underbrace{\eta}_{\substack{\text{без} \\ \text{нас} \\ \text{попр}}} \frac{V_0}{l} \cdot \underbrace{l^2}_{\substack{\text{хар.} \\ \text{длинн}}} ; A = F_{\text{вяз}} \cdot l \sim \eta V_0 l^2$$

$$\frac{K}{A} \sim \frac{\rho l V_0}{\eta}$$

число Рейн. опред. относит. роль инерции и вязкости жидк. при тек.  
При больших числах Р. основ. роль инерции, при малых — вязкость