

## Содержание

<b>1</b>	<b>Термодинамическая система. Микроскопические и макроскопические параметры. Уравнение состояния (термическое и калорическое). Равновесные и неравновесные состояния и процессы</b>	<b>5</b>
1.1	Термодинамическая система . . . . .	5
1.2	Микроскопические и макроскопические параметры . . . . .	5
1.3	Уравнение состояния (термическое и калорическое) . . . . .	5
1.4	Равновесные и неравновесные состояния и процессы . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа. Идеально-газовое определение температуры. Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул</b>	<b>5</b>
2.1	Идеальный газ . . . . .	5
2.2	Уравнение состояния идеального газа . . . . .	5
2.3	Идеально-газовое определение температуры . . . . .	5
2.4	Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Работа, внутренняя энергия, теплота. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия идеального газа</b>	<b>6</b>
3.1	Работа, внутренняя энергия, теплота . . . . .	6
3.2	Первое начало термодинамики . . . . .	6
3.3	Внутренняя энергия идеального газа . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Теплоёмкость. Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении. Связь между <math>c_V</math> и <math>c_P</math> для идеального газа (соотношение Майера)</b>	<b>6</b>
4.1	Теплоёмкость . . . . .	6
4.2	Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении . . . . .	6
4.3	Связь между $c_V$ и $c_P$ для идеального газа (соотношение Майера) . . . . .	6
<b>5</b>	<b>Политропический и адиабатический процессы. Уравнение адиабаты и политропы идеального газа. Скорость звука в газах</b>	<b>6</b>
5.1	Политропический и адиабатический процессы . . . . .	6
5.2	Уравнение адиабаты и политропы идеального газа . . . . .	7
5.3	Скорость звука в газах . . . . .	7
<b>6</b>	<b>Тепловые машины. Цикл Карно. КПД машины Карно. Теоремы Карно. Холодильная машина и тепловой насос. Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса</b>	<b>7</b>
6.1	Тепловые машины . . . . .	7
6.2	Цикл Карно . . . . .	7
6.3	КПД машины Карно . . . . .	7
6.4	Теоремы Карно . . . . .	7
6.5	Холодильная машина и тепловой насос . . . . .	8
6.6	Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса . . . . .	8
<b>7</b>	<b>Второе начало термодинамики. Энтропия (термодинамическое определение). Неравенство Клаузиуса. Энтропия идеального газа</b>	<b>8</b>
7.1	Второе начало термодинамики . . . . .	8
7.2	Энтропия (термодинамическое определение) . . . . .	8
7.3	Неравенство Клаузиуса . . . . .	8
7.4	Энтропия идеального газа . . . . .	8
<b>8</b>	<b>Обратимые и необратимые процессы. Закон возрастания энтропии. Неравновесное расширение газа в пустоту</b>	<b>9</b>
8.1	Обратимые и необратимые процессы . . . . .	9
8.2	Закон возрастания энтропии . . . . .	9
8.3	Неравновесное расширение газа в пустоту . . . . .	9

<b>9 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса. Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности)</b>	<b>9</b>
9.1 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса . . . . .	9
9.2 Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности) . . . . .	9
<b>10 Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Фазовое равновесие «жидкость—пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры</b>	<b>9</b>
10.1 Фазовые переходы первого рода . . . . .	9
10.2 Уравнение Клапейрона—Клаузиуса . . . . .	10
10.3 Фазовое равновесие «жидкость – пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры . . . . .	10
<b>11 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар». Тройная точка, критическая точка</b>	<b>10</b>
11.1 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар» . . . . .	10
11.2 Тройная точка, критическая точка . . . . .	10
<b>12 Поверхностное натяжение. Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол. Смачивание и несмачивание. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности</b>	<b>10</b>
12.1 Поверхностное натяжение . . . . .	10
12.2 Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол . . . . .	10
12.3 Смачивание и несмачивание . . . . .	11
12.4 Формула Лапласа . . . . .	11
12.5 Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности . . . . .	11
<b>13 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Роль зародышей в образовании фазы. Кипение</b>	<b>11</b>
13.1 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости . . . . .	11
13.2 Роль зародышей в образовании фазы . . . . .	11
13.3 Кипение . . . . .	12
<b>14 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний</b>	<b>12</b>
14.1 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа . . . . .	12
14.2 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса . . . . .	12
14.3 Критические параметры . . . . .	12
14.4 Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний . . . . .	12
<b>15 Метастабильные состояния: переохлаждённый пар, перегретая жидкость (на примере модели Ван-дер-Ваальса). Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага</b>	<b>13</b>
15.1 Метастабильные состояния: переохлаждённый пар, перегретая жидкость (на примере модели Ван-дер-Ваальса) . . . . .	13
15.2 Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага . . . . .	13
<b>16 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде</b>	<b>13</b>
16.1 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса . . . . .	13
16.2 Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде	13
<b>17 Течение идеальной жидкости. Уравнение Бернулли сжимаемой и несжимаемой жидкости. Изоэнтропическое истечение газа из отверстия</b>	<b>14</b>
17.1 Течение идеальной жидкости . . . . .	14
17.2 Уравнение Бернулли сжимаемой и несжимаемой жидкости . . . . .	14
17.3 Изоэнтропическое истечение газа из отверстия . . . . .	14

<b>18 Эффект Джоуля—Томсона. Дифференциальный эффект Джоуля—Томсона для газа Ван-дер-Ваальса, температура инверсии</b>	<b>14</b>
18.1 Эффект Джоуля—Томсона . . . . .	14
18.2 Дифференциальный эффект Джоуля—Томсона для газа Ван-дер-Ваальса, температура инверсии . . . . .	14
<b>19 Распределение частиц идеального газа по проекциям и модулю скорости (распределение Максвелла). Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости. Распределение Максвелла по энергиям</b>	<b>15</b>
19.1 Распределение частиц идеального газа по проекциям и модулю скорости (распределение Максвелла) . . . . .	15
19.2 Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости . . . . .	15
19.3 Распределение Максвелла по энергиям . . . . .	15
<b>20 Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой. Средняя энергия молекул, вылетающих в вакуум через малое отверстие</b>	<b>15</b>
20.1 Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой . . . . .	15
20.2 Средняя энергия молекул, вылетающих в вакуум через малое отверстие . . . . .	15
<b>21 Распределение Больцмана в поле внешних сил. Барометрическая формула</b>	<b>15</b>
21.1 Распределение Больцмана в поле внешних сил . . . . .	15
21.2 Барометрическая формула . . . . .	16
<b>22 Статистика классических идеальных систем. Микро- и макросостояния. Статистический вес. Распределение Гиббса для идеального газа (без вывода)</b>	<b>16</b>
22.1 Статистика классических идеальных систем . . . . .	16
22.2 Микро- и макросостояния . . . . .	16
22.3 Статистический вес . . . . .	16
22.4 Распределение Гиббса для идеального газа (без вывода) . . . . .	16
<b>23 Статистические определения энтропии и температуры. Аддитивность энтропии. Закон возрастания энтропии. Третье начало термодинамики</b>	<b>16</b>
23.1 Статистические определения энтропии и температуры . . . . .	16
23.2 Аддитивность энтропии . . . . .	17
23.3 Закон возрастания энтропии . . . . .	17
23.4 Третье начало термодинамики . . . . .	17
<b>24 Изменение энтропии при смешении газов, парадокс Гиббса</b>	<b>17</b>
<b>25 Классическая теория теплоёмкостей. Закон равномерного распределения энергии теплового движения по степеням свободы. Теплоёмкость кристаллов (закон Дюлонга—Пти)</b>	<b>17</b>
25.1 Классическая теория теплоёмкостей . . . . .	17
25.2 Закон равномерного распределения энергии теплового движения по степеням свободы . . . . .	18
25.3 Теплоёмкость кристаллов (закон Дюлонга — Пти) . . . . .	18
<b>26 Зависимость теплоёмкости <math>c_V</math> газов от температуры. Возбуждение и замораживание степеней свободы, характеристические температуры</b>	<b>18</b>
26.1 Зависимость теплоёмкости $c_V$ газов от температуры . . . . .	18
26.2 Возбуждение и замораживание степеней свободы, характеристические температуры . . . . .	18
<b>27 Флуктуации в термодинамических системах. Влияние флуктуаций на чувствительность измерительных приборов (на примере пружинных весов)</b>	<b>18</b>
27.1 Флуктуации в термодинамических системах . . . . .	18
27.2 Влияние флуктуаций на чувствительность измерительных приборов (на примере пружинных весов) . . . . .	18
<b>28 Зависимость флуктуаций от числа частиц, составляющих систему. Флуктуация числа частиц в выделенном объёме</b>	<b>19</b>
28.1 Зависимость флуктуаций от числа частиц, составляющих систему . . . . .	19
28.2 Флуктуация числа частиц в выделенном объёме . . . . .	19

<b>29 Связь вероятности флуктуации и энтропии системы. Флуктуации температуры в заданном объёме. Флуктуация объёма в изотермическом и адиабатическом процессах</b>	<b>19</b>
29.1 Связь вероятности флуктуации и энтропии системы . . . . .	19
29.2 Флуктуации температуры в заданном объёме . . . . .	19
29.3 Флуктуация объёма в изотермическом и адиабатическом процессах . . . . .	19
<b>30 Столкновения. Эффективное газокинетическое сечение. Длина свободного пробега. Частота столкновений молекул между собой</b>	<b>20</b>
30.1 Столкновения. Эффективное газокинетическое сечение . . . . .	20
30.2 Длина свободного пробега . . . . .	20
30.3 Частота столкновений молекул между собой . . . . .	20
<b>31 Диффузия: закон Фика, коэффициент диффузии. Дифференциальное уравнение одномерной диффузии. Коэффициент диффузии в газах</b>	<b>20</b>
31.1 Диффузия: закон Фика, коэффициент диффузии. Дифференциальное уравнение одномерной диффузии . . . . .	20
31.2 Коэффициент диффузии в газах . . . . .	20
<b>32 Теплопроводность: закон Фурье, коэффициент теплопроводности. Дифференциальное уравнение одномерной теплопроводности. Коэффициент теплопроводности в газах</b>	<b>20</b>
32.1 Теплопроводность: закон Фурье, коэффициент теплопроводности . . . . .	20
32.2 Коэффициент теплопроводности в газах . . . . .	21
<b>33 Вязкость: закон Ньютона, коэффициенты динамической и кинематической вязкости. Коэффициент вязкости в газах</b>	<b>21</b>
33.1 Вязкость: закон Ньютона, коэффициенты динамической и кинематической вязкости . . . . .	21
33.2 Коэффициент теплопроводности в газах . . . . .	21
<b>34 Диффузия как процесс случайных блужданий. Закон смещения частицы при диффузии (закон Эйнштейна—Смолуховского). Скорость передачи тепла при теплопроводности</b>	<b>21</b>
34.1 Диффузия как процесс случайных блужданий. Закон смещения частицы при диффузии (закон Эйнштейна—Смолуховского) . . . . .	21
34.2 Скорость передачи тепла при теплопроводности . . . . .	22
<b>35 Подвижность макрочастицы. Броуновское движение. Связь подвижности частицы и коэффициента диффузии облака частиц (соотношение Эйнштейна). Закон Эйнштейна—Смолуховского для броуновской частицы</b>	<b>22</b>
35.1 Подвижность макрочастицы . . . . .	22
35.2 Броуновское движение . . . . .	22
35.3 Связь подвижности частицы и коэффициента диффузии облака частиц (соотношение Эйнштейна) . . . . .	22
35.4 Закон Эйнштейна—Смолуховского для броуновской частицы . . . . .	22

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

## 1.1 Термодинамическая система

**Опр Система, термодинамическая система** Совокупность рассматриваемых тел ...

**Опр Изолированная, закрытая и открытая термодинамическая система** Обмен ...

## 1.2 Микроскопические и макроскопические параметры

**Утв Существуют микроскопические и макроскопические состояния** + их другие имена

**Опр Микроскопическое и макроскопическое состояния** Состояние системы,

**Опр Микроскопические параметры** Величины, характеризующий макросостояние

## 1.3 Уравнение состояния (термическое и калорическое)

**Опр Уравнение состояния** Состояние, отражающее для конкретного класса величин ...

**Опр Термодинамическое, калорическое уравнение состояния**  $f(P, V, T) = 0, j(\dots)$

## 1.4 Равновесные и неравновесные состояния и процессы

**Опр Термодинамическое равновесие** Все макроскопические процессы прекращаются, ...

**Закон Основное (общее) начало термодинамики**

**Предоставленная самой себе ...**

**Закон -I начало ТД**

**Три условия на любую изолированную систему**

**Опр Неравновесное состояние** Предоставленная самой себе ...

**Опр Релаксация, время релаксации** Переход из состояния, в котором система ...

**Опр Траектория процесса** Состояния системы и переходы между ними

**Опр Равновесный (квазистатический) процесс** По ходу процесса система ...

**Опр Неравновесное состояние** На траектории процесса встречаются ...

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

## 2.1 Идеальный газ

**Опр Идеальный газ** Газ, у которого взаимодействием молекул между собой можно ...

## 2.2 Уравнение состояния идеального газа

**Закон Бойля – Мариотта**

**$PV = const, const$  однозначно определяется количеством газа и степенью его "нагретости"**

**Опр Газовая постоянная** Определяется из тройной точки воды. Измеряется в ...

**Опр Постоянная Больцмана**  $k_{NA} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{moles}$

**Закон Уравнение состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона**

**$PV = \mu RT = NkT = \frac{m}{\mu} RT$**

## 2.3 Идеально-газовое определение температуры

Отсюда можно определить температуру по идеально-газовой шкале  $T = \frac{PV}{\mu R}$

## 2.4 Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул

В результате перехода от микрорассмотрения к макро, получим  $P = \frac{1}{3}nvp = \dots \Rightarrow U = N\frac{3}{2}kT$

Из полной кинетической энергии газа в воздухе  $E = N\bar{\epsilon}$  можно получить  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow P = nkT$

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

#### 3.1 Работа, внутренняя энергия, теплота

**Опр** *Функция состояния* Величина, принимающая определённое значение в каждом ...

**Опр** *Работа, совершённая системой и над ней*  $PdV, P \in \{P_{in}, P_{out}\}$

Для квазистатического процесса  $\delta A_{in} = -\delta A_{out}$ .

Заметим, что работа не является функцией состояния

**Опр** *Адиабатическая оболочка* При любых изменениях температуры окружающих ...

Если система заключена в адиабатическую оболочку, то работа внешних сил не зависит от траектории процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы:  $A_{12} = U_2 - U_1, U$  – внутренняя энергия, функция состояния

**Опр** *Количество теплоты* Если система заключена в жёсткую ...

$$Q_{in} = U_2 - U_1 = -Q_{out}$$

Первое начало термодинамики

#### 3.2 Первое начало термодинамики

**Закон** *Первое начало термодинамики*

ЗСЭ, записываемый как  $\delta Q_{in} = dU + A_{in} \Rightarrow dU = \delta Q - PdV$

#### 3.3 Внутренняя энергия идеального газа

**Опр** *Внутренняя энергия ИГ* Функция только температуры, так как определяется ...

$$dU = c_V dT, U = \int c_V dT = \nu N_A \bar{\epsilon} = \frac{i}{2} \nu RT$$

### 4 Теплоёмкость. Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении. Связь между $c_V$ и $c_P$ для идеального газа (соотношение Майера)

#### 4.1 Теплоёмкость

**Опр** *Теплоёмкость*  $c = \frac{\delta Q_{in}}{dT}$

#### 4.2 Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении

Для получения указанных формул, достаточно записать I начало ТД и после преобразований записать определение теплоёмкости, не забыв, что  $H = U + PV$  есть энтальпия

#### 4.3 Связь между $c_V$ и $c_P$ для идеального газа (соотношение Майера)

$$c_P dT = dU = d(U + PV) = (c_V + \nu R) dT \Rightarrow c_P = c_V + \nu R$$

### 5 Политропический и адиабатический процессы. Уравнение адибаты и политропы идеального газа. Скорость звука в газах

#### 5.1 Политропический и адиабатический процессы

**Опр** *Политропический процесс* Процесс, в котором теплоёмкость остаётся ...

**Опр** *Адиабатический процесс* Процесс, происходящий в теплоизолированной ...

## 5.2 Уравнение адиабаты и политропы идеального газа

**Опр Показатель адиабаты, политропы**  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ ,  $n = \dots$

Из уравнения состояния ИГ можно вывести уравнение адиабатического и политропического процессов

Существует четыре основных политропических процесса: адиабата, изохора, -бара, -терма. У каждого из них свои теплоёмкости, показатели политропы  $n$  и уравнения

## 5.3 Скорость звука в газах

**Опр Скорость звука** Фазовая скорость продольных волн в бесконечной ...

Скорость звука можно запросто вывести из соответствующего уравнения механики

**Опр Адиабатическая скорость звука** За время прохождения звука на ...

Адиабатическую скорость звука выражается через ту же конечную формулу, с использованием уравнения адиабаты и  $\rho = \frac{P\mu}{RT}$

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

### 6.1 Тепловые машины

**Опр Тепловая машина** Устройство, которое преобразует теплоту в работу или ...

### 6.2 Цикл Карно

**Опр Машина Карно** Тепловая машина, работающая по циклу Карно

**Опр Цикл Карно** Обратимый цикл из двух изотерм и адиабат

### 6.3 КПД машины Карно

**Опр КПД тепловой машины** Отношение работы, произведённой машиной за один цикл ...

### 6.4 Теоремы Карно

**Th Первая теорема Карно**

КПД любой тепловой машины, работающей между двумя заданными термостатами, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же резервуарами

1. от противного: пусть у необратимой машины КПД больше. Рассмотрим работу этих двух машин в разных направлениях на одних и тех же резервуарах
2. Подберём  $Q_{+1}, Q_{+2} : Q_{+1} = Q_{+2}$ . Тогда рассмотрим суммарные теплоты и работы за цикл (ведь две тепловые машины всё равно что одна многофункциональная)
3. Итого, получилось что единственным результатом цикла большой машины есть производство работы за счёт охлаждения холодильника,  $w$  со II началом ТД

**Th Вторая теорема Карно**

КПД любых идеальных машин, работающих по циклу Карно между двумя заданными термостатами, равны и не зависят от устройства машин и рабочего тела

1. Это следствие первой теоремы: надо применить её к двум конкретным машинам Карно и поменять их местами.
2. Система двух неравенств эквивалентна равенству. Независимость от параметров достигнута за счёт рассмотрения общего случая
3. Чтобы найти точное значение КПД машины Карно, работающей с телами с температурами  $T_1, T_2$ , надо рассмотреть идеальный газ как рабочее тело
4. Затем достаточно вспомнить определение цикла Карно, модифицированное уравнение адиабаты и работу на изотерме

## 6.5 Холодильная машина и тепловой насос

**Опр Холодильный цикл** Имеет в результате потребление работы через отбирание ...

**Опр Холодильная машина** Машина, работающая по холодильному циклу

**Опр Тепловой насос** Машина для передачи тепла к более нагретому телу от ...

## 6.6 Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса

**Опр Эффективность холодильной машины** Отношение тепла холодильника к работе ...

Чтобы найти эффективность идеальной холодильной машины, надо воспользоваться теоремами Карно. Аналогично для идеального теплового насоса

## 7 Второе начало термодинамики. Энтропия (термодинамическое определение). Неравенство Клаузиуса. Энтропия идеального газа

### 7.1 Второе начало термодинамики

**Опр Машина Клаузиуса** Машина, работающая по круговому циклу, в результате ...

**Закон Второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса**

**Машина Клаузиуса невозможна**

**Опр Машина Томсона** Машина, работающая по круговому циклу, в результате ...

**Закон Второе начало термодинамики в формулировке Томсона (лорда Кельвина)**

**Машина Томсона невозможна**

**Th Формулировки Клаузиуса и Томсона эквивалентны**

⇐: производимую мТ работу можно целиком передать нагревателю, создав мК

⇒: рассмотрим две машины между заданными термостатами: обыкновенную и мК. Результат одновременной работы этих двух машин есть мТ

### 7.2 Энтропия (термодинамическое определение)

**Опр Термодинамическая энтропия**

1. Рассматривается произвольный обратимый круговой процесс, проходящий через фиксированные точки, интеграл по циклу  $\oint \frac{\delta Q}{T}$
2. Путём преобразований (и, возможно, неравенства Клаузиуса) доказывается, что его величина не зависит от пути между точками
3. Тогда перед нами функция состояния по определению. Назовём её энтропией и будем обозначать как  $S$

### 7.3 Неравенство Клаузиуса

**Утв Неравенство Клаузиуса**

$$\oint \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

Иногда данное неравенство записывают в дискретной форме.

1. По второму началу термодинамики получим, что данный интеграл в обратимых процессах эквивалентен  $-\delta S = 0$  в силу того, что обратимыми являются лишь машины, работающие по циклу Карно, а для них данное равенство выполнено из выражения для КПД цикла Карно
2. В случае неравновесного процесса, запишем его КПД и сравним с КПД цикла Карно
3. Тогда получим, что интеграл Клаузиуса процесса будет меньше, чем интеграл Клаузиуса цикла Карно, то есть  $\leq 0$

### 7.4 Энтропия идеального газа

Из I начала ТД и определения энтропии, получаем её выражение для ИГ



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

### 8.1 Обратимые и необратимые процессы

**Опр** (Не)обратимые процессы Процесс (не)мб проведён в обратном направлении ...

### 8.2 Закон возрастания энтропии

**Закон Неубывания энтропии**

Для его доказательство достаточно рассмотреть круговой процесс с обратимой и нет частью, воспользоваться определением энтропии и неравенством Клаузиуса

**Утв** Постулат Гиббса

Энтропия максимальна в состоянии равновесия

### 8.3 Неравновесное расширение газа в пустоту

$\Delta Q = 0$  в силу теплоизолированности, а  $A = 0$ , потому что не над чем совершать работу, поэтому и  $\Delta T = 0$  по I началу ТД. Из выражения энтропии для ИГ  $\Delta S = \nu R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0$ . По-другому, возрастание энтропии можно объяснить необратимостью процесса в замкнутой системе

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

### 9.1 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса

**Опр** Термодинамические потенциалы Функции определённых наборов ТД параметров, ...

Всего есть четыре основных ТД потенциала: внутренняя энергия, энтальпия ( $+PV$ ), свободная энергия ( $-TS$ ) и потенциал Гиббса (совокупность двух предыдущих). У каждого есть свой набор параметров, полный дифференциал, а также, конкретные частные производные. При желании, для их вычисления в случае ИГ можно указать явные формулы через его энтропию

### 9.2 Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности)

В силу того, что все ТД функции непрерывны, верна теорема Шварца о равенстве смешанных частных производных. Это позволяет получить четыре новых равенства, называемых соотношениями взаимности Максвелла

## 10 Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Фазовое равновесие «жидкость—пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры

### 10.1 Фазовые переходы первого рода

**Опр** Фаза Физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими ...

**Опр** Химический потенциал Величина, определяющая изменение энергии системы ...

Химический потенциал можно приписать каждому из известных до этого ТД потенциалов

**Опр** Экстенсивные и интенсивные параметры Величины, пропорциональные и не- ...

**Утв** Условия равновесия фаз

В состоянии равновесия во всём веществе выполнены условия

- Механического равновесия ( $P = const$ )
- Теплового равновесия ( $T = const$ )
- Равновесия по отношению перехода частиц между различными фазами ( $\mu = const$ )

Притом можно показать, что из выполнения первых двух условий следует третье  
В случае отсутствия равновесия частицы переходят в фазу с меньшим химическим потенциалом

## 10.2 Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

Фазы могут существовать, если только давление и температура лежат на кривой фазового равновесия  
**Опр Фазовая диаграмма** Координаты  $(P, T)$ , на которой нанесены различные ...

Из равенства химических потенциалов следует равенство их дифференциалов из потенциала Гиббса. Преобразуя равенство и введя теплоту фазового перехода в расчёте на одну частицу (энергозатраты на осуществление перехода), получим уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Также можно показать, что введённая теплота смены фазы есть разница энтальпий

## 10.3 Фазовое равновесие «жидкость – пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры

Уравнение кривой равновесия «жидкость – пар» может быть получено с помощью уравнения ИГ, факта, что  $v_2 \gg v_1$  и в предположении  $q = \text{const}$ . В таком случае зависимость выражается в экспоненциальной форме в двух случаях задания  $q$  (удельно или молярно)

**Опр Насыщенный пар** Пар, находящийся в равновесии с собственной жидкостью

## 11 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар». Тройная точка, критическая точка

### 11.1 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар»

Запишем уравнения кривых плавления, испарения и возгонки (сублимации). Данные уравнения есть равенства соответствующих химических потенциалов, притом только два уравнения независимых. То есть точка пересечения двух кривых принадлежит третьей.

### 11.2 Тройная точка, критическая точка

**Опр Тройная точка** (Изолированная) точка пересечения трёх кривых, в которой ...

**Опр Критическая точка**

Кривая фазового равновесия может оборваться при высоких температурах, где исчезает различие между фазами. Точка данного события и есть критическая, притом она обязательно существует на кривой «жидкость – пар»

Для воды  $T_{cr} = 647,3K, T_3 = 273,16K$

Каждая кривая равновесия характеризуется своим значением теплоты фазового перехода. Если рассмотреть бесконечно малый цикл вблизи тройной точки, то из равенства Клаузиуса получим  $q_{sb} = q_m + q_v$

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

### 12.1 Поверхностное натяжение

Все молекулы жидкости испытывают притяжение со стороны других молекул. Вблизи поверхности жидкости у молекулы в сфере молекулярного действия находится меньше молекул, к которым она притягивается, поэтому возникает сила, стремящаяся втянуть её с её поверхности внутрь жидкости

**Опр Поверхностное натяжение** Работа, необходимая для увеличения поверхности ...

### 12.2 Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол

1. Заметим, что в изотермическом процессе работа идёт на изменение свободной энергии:  $F = F_V + F_s$ , где первое слагаемое пропорционально объёму плёнки, а второе – площади её поверхности
2. Тогда коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma = \frac{F_s}{\Pi}$

3. Другое выражение для  $\sigma$  даётся через механическую работу силы  $2f$  (двойка, потому как у плёнки есть две поверхности – внешняя и внутренняя)
4. Получим, что  $\sigma$  есть сила приходящаяся на единицу длины границы поверхности

**Опр Краевой угол смачивания** Угол между касательной, проведённой к ...

Если рассмотреть участок на границе трёх сред (газа, плёнки и поверхности), то из равенства сил на этот участок получим выражение из определения коэффициента поверхностного натяжения получим выражение для краевого угла смачивания

### 12.3 Смачивание и несмачивание

Проанализируем выражение для данного угла  $\frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{gl}}$ :

- $> 1$  : жидкость растекается по поверхности ТТ – полное смачивание
- $< -1$  : жидкость принимает эллипсообразную форму капли – полное несмачивание
- $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$  : частичное смачивание
- $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$  : частичное несмачивание

### 12.4 Формула Лапласа

Если рассмотреть небольшую часть сферической поверхности жидкости и используя определения коэффициента поверхностного натяжения, радиуса кривизны, площади и воспользоваться малостью угла, то можно получить формулу Лапласа, дающей численное выражение разности давления жидкости и газа над поверхностью

### 12.5 Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности

Запишем выражение для свободной энергии поверхности, воспользовавшись смыслом частных производных и коэффициента поверхностного натяжения. Получим выражение для поверхностной внутренней энергии

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

### 13.1 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости

1. Рассмотрим хитрый сосуд с плоской частью и капилляром
2. Используя формулы Торичелли, удельного объёма, Лапласа и барометрическую, получим выражение для логарифма отношения давлений через давление.
3. Данная формула неявная, поэтому чтобы получить аналитичность в случае малой разности, разложим логарифм в ряд и получим более простую формулу  $P = P_0 + \frac{\nu_l}{\nu_s - \nu_l} \sigma K$
1. Пусть в толще жидкости образовался пузырёк. Тогда запишем его давление через новую формулу и через формулу Лапласа (условие равновесия). Равенство достигается в случае критического радиуса пузырька
2. Если радиус пузыря меньше, то он схлопнется, а если больше – продолжит расти

### 13.2 Роль зародышей в образовании фазы

1. Аналогично выражению для радиуса пузырька, можно получить критический радиус капли в процессе конденсации. Он будет в  $\frac{\nu_l}{\nu_s}$  больше
2. И вновь, если радиус капли меньше критического, то она схлопнется, а если больше – то начнётся её рост
3. Подобные пузырьки и капли могут образовываться около песчинок, взвеси, трещинок и других неровностей поверхностей и среды.

### 13.3 Кипение

Если такие неровности достаточно большие, то начнётся кипение

**Опр Кипение** Фазовый переход «жидкость – пар», происходящий с образованием ...

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

### 14.1 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа

Модель Ван-дер-Ваальса учитывает две особенности реального газа: это наличие объёма у молекул и их взаимное притяжение друг к другу. Отсюда следует необходимость введения двух новых параметров-констант  $a$  и  $b$

1. Учтём запрещённый объём для каждой молекулы введя  $b$ :  $V' = V - \nu b$
2. Чтобы учесть притяжение между ними, рассмотрим нейтральную молекулу газа
3. При сближении с другой нейтральной, они начинают ориентироваться разнонаправленно; между ними возникает сила ВдВ
4. Выразим давление из промежуточного уравнения ВдВ. Конечное давление на стенки сосуда будет меньше давления в случае ИГ, потому как часть частиц притягивается и сталкивается между собой
5. Оценим эту разницу через череду пропорциональностей:  $\Delta P \sim F \sim n \cdot n \sim n^2 \sim \frac{1}{V^2}$
6. Чтобы записать равенство, введём  $a$ :  $\Delta P = \frac{a\nu^2}{V^2}$
7. Приведя промежуточное равенство с учётом поправок к нормальному виду, получим уравнение ВдВ

### 14.2 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

1. Начнём изображать изотермы Ван-дер-Ваальса в координатах  $P - V$ : они имеют вид кубического трёхчлена
2. Найти координаты точек экстремумов можно из уравнения  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$ , а если приравнять эту производную к давлению, то можно получить уравнение кривой, соединяющей все такие точки – спинодаль
3. При увеличении температуры минимум и максимум сольются в одну точку перегиба, а после данной точки будут походить на изотермы ИГ (гипербола)

### 14.3 Критические параметры

Чтобы найти эту критическую точку и её параметры  $(P, V, T)$  мы имеем три уравнения:

1. первая производная равна нулю (минимум и максимум – экстремум – слились в ней)
2. вторая производная равна нулю (точка перегиба)
3. уравнение Ва-дер-Ваальса

Другой способ получения параметров – записать куб разности через формулу сокращённого умножения

### 14.4 Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний

Если ввести новые переменные – отношения текущих параметров к критическим и подставить их в уравнение ВдВ, а затем подставить выражения для критических параметров и выполнить преобразования, то получим приведённое уравнение ВдВ. Из него следует

**Закон Соответственных состояний**

Для различных веществ одинаковым значениям  $\varphi$  и  $\pi$  соответствует лишь одно (и то же) значение  $\tau$

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

### 15.1 Метастабильные состояния: переохлаждённый пар, перегретая жидкость (на примере модели Ван-дер-Ваальса)

1. Из уравнения ВдВ и вида изотерм такого газа можно сделать вывод, что одному значению давления могут соответствовать разные значения объёма
2. То есть существуют термодинамически неустойчивые состояния (действительно, мы расширяем газ, а он греется)
3. Таким образом, на изотермах ВдВ можно различить четыре вида состояний: стабильные, метастабильные, термодинамически неустойчивые, а также, устойчивую смесь жидкой и парообразной фазы

### 15.2 Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага

Изотермы реального газа имеют две фазы на участке бинодали и одну выше критической точки

**Утв Правило Максвелла**

Кривая термодинамически неустойчивого участка пересекает прямую устойчивой смеси так, чтобы полученные площади были равны

1. Рассмотрим квазистатический цикл через эти точки. Из равенства Клаузиуса следует, что  $\delta Q = 0$
2. Из возврата в ту же точку следует, что  $dU = 0 \Rightarrow A = 0$ .
3. Так как в данном цикле мы проходим два круговых участка, притом один по часовой (работа положительна), а второй против (отрицательна), то суммарная работа есть ноль только в случае равенства площадей (работа есть ориентированная площадь под графиком)

Найдём соотношение между количеством жидкости и газа для их устойчивой смеси. Для этого запишем объём жидкой и газообразной части через значения плотности на концах участков и воспользуемся ЗСМ. Получим, что массы жидкости и пара соотносятся по правилу рычага

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

### 16.1 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса

Для начала рассмотрим внутреннюю энергию как  $U(T, V)$ . Запишем её полный дифференциал и воспользуемся соотношением Максвелла. В итоге получим термическое уравнение состояния

Теперь получим выражение для внутренней энергии газа ВдВ как  $U(T, V)$  через её полный дифференциал. Воспользуемся определениями  $c_V$ , только термическим уравнением состояния, выражением для  $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$ , уравнением ВдВ. Подставляя все выкладки, получим требуемое выражение. Заметим, что внутренняя энергия газа ВдВ определена с точностью до константы

Найдём энтропию газа ВдВ как  $S(T, V)$  вновь через её полный дифференциал. Распишем каждый частичный дифференциал (частную производную), используя выкладки для внутренней энергии и I начало ТД. Вновь получим функцию, определённую с точностью до константы

### 16.2 Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде

1. Рассмотрим свободное расширение газа в вакуум в неравновесном процессе и найдём изменение температуры такого газа.
2.  $\Delta Q = 0$  в силу теплоизолированности, а  $A = 0$ , потому что не над чем совершать работу, поэтому и  $\Delta U = 0$  по I началу ТД
3.  $\Rightarrow U_i = c_V T_i - \frac{a}{V_i}$ . Выразим из  $U_1 = U_2$  разность температур и получим её отрицательность, то есть газ охладился.

Теперь рассмотрим равновесное адиабатическое расширение газа ВдВ, записав изменение его энтропии. Получим псевдо ЭДТ

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

### 17.1 Течение идеальной жидкости

Идеальная жидкость течёт без трения и теплопередач

### 17.2 Уравнение Бернулли сжимаемой и несжимаемой жидкости

1. Для каждого сечения  $\rho v S = \text{const}$  в силу ЗСМ
2. Записав работу по смещению как разность энергий, получим константную сумму (энтальпия)
3. Перейдя к удельным величинам и раскрыв состав удельной энергии, получим уравнение Бернулли:

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

4. Уравнение для несжимаемой жидкости не будет иметь слагаемого с плотностью (она не изменяется)

### 17.3 Изоэнтропическое истечение газа из отверстия

1. Найдём скорость истечения газа из отверстия в условиях малого перепада высот  $\iota_i + \frac{v^2}{2} = \text{const}$
2. Считая скорость внутри сосуда пренебрежимой, получим выражение через удельную энтальпию
3. Вспомнив определение энтропии и формулу Майера, получим более конкретную формулу; при желании из-под корня можно вынести скорость звука
4. При адиабатическом истечении ИГ можно переписать отношение температур как отношение давлений и получить немного другую запись. Из неё видно, что скорость газа максимальна при расширении в вакуум  $P_2 = 0$ , притом  $v > c_{\text{sound}}$

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

### 18.1 Эффект Джоуля—Томсона

**Опр Дроссель** Местное препятствие газовому потоку ...

**Опр Дросселирование** Медленное протекание газа под действием постоянного ...

**Опр ЭДТ** Изменение температуры газа при адиабатическом дросселировании

Существует положительный и отрицательный ЭДТ (напомним, разность давлений всегда отрицательна). Данный процесс называют изоэнтальпическим (его можно описать с помощью уравнения Бернулли) из-за его медленности. Для ИГ он не наблюдается, потому как из постоянства энтальпии следует постоянство температуры. Таким образом, ЭДТ позволяет определить степень неидеальности газа

### 18.2 Дифференциальный эффект Джоуля—Томсона для газа Ван-дер-Ваальса, температура инверсии

**Опр Дифференциальный ЭДТ** ЭДТ при малых перепадах давления (т.е. ещё и изобарный)

1. Представим энтальпию как  $I(T, P)$  и выразим её  $(\frac{\partial T}{\partial P})_I$  через формулу  $3 = -1$
2. Числитель выразим через стандартное определение энтальпии и с помощью соотношений Максвелла, а знаменатель — по определению
3. Далее выразим  $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$  через формулу  $3 = -1$  и получим общий вид ЭДТ

4. В случае газа ВдВ, подставим значения соответствующих частных производных
5. Найдём температуру инверсии, приравняв  $(\frac{\partial T}{\partial P})_I$  к нулю. При меньших температурах имеем охлаждение, а при больших – нагрев газа при дросселировании

## 19 Распределение частиц идеального газа по проекциям и модулю скорости (распределение Максвелла). Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости. Распределение Максвелла по энергиям

### 19.1 Распределение частиц идеального газа по проекциям и модулю скорости (распределение Максвелла)

Число молекул в ИГ со средней плотностью  $n$ , обладающими скоростями в интервале  $[v, v + dv]$ , определяется распределением Максвелла

Интегрированием по направлениям скорости сводится к замене третьего дифференциала, что приводит к распределению по абсолютной величине скорости

### 19.2 Наиболее вероятная, средняя и среднеквадратичная скорости

Найдём максимум формулы распределения путём дифференцирования и приравнивания к нулю. Получим наиболее вероятную скорость частицы

Вопрос о среднем значении случайной знаковой величины бессмысленен – это ноль. Если рассматривать лишь положительные значения, то благодаря специальной формуле, получим среднюю скорость. Аналогичным образом получается среднеквадратичная скорость

### 19.3 Распределение Максвелла по энергиям

Для получения распределения по энергиям, достаточно заменить переменную в распределении Максвелла по скоростям

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

### 20.1 Среднее число молекул, сталкивающихся в единицу времени с единичной площадкой

1. Рассмотрим столкновения газа с неподвижной стенкой и выделим группу молекул со скоростью  $v$  плотностью  $dn(v)$
2. В соответствующий телесный угол летит лишь доля молекул  $\frac{d\Omega}{4\pi}$ , а за время  $dt$  до поверхности долетят лишь молекулы в объёме  $v_x S dt = v \cos(\theta) S dt$
3. Последовательно суммируем по всем углам и по все скоростям, деля промежуточный результат на  $S dt$ , чтобы получить поток частиц (число в единицу времени и единицу площади)

### 20.2 Средняя энергия молекул, вылетающих в вакуум через малое отверстие

Чтобы найти эту величину, надо посчитать полную уносимую энергию и разделить её на полный поток (отношение интегралов)

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

### 21.1 Распределение Больцмана в поле внешних сил

Поместим газ в потенциальное поле сил  $n = n(z)$ . Если мы захотим посчитать среднее число частиц  $dN$  в объёме  $dV$  со скоростями в  $d^3v$ , то получим распределение Максвелла – Больцмана, где нормировочная

константа определяется из условия  $\int dN = N$ , с  $n_0 = n(v=0)$

## 21.2 Барометрическая формула

1. Рассмотрим цилиндр газа в поле тяжести и запишем для него второй закон Ньютона
2. Вспомним основную формулу МКТ, разделим переменные и проинтегрируем
3. В конце перейдём от  $n$  к  $P$  и получим барометрическую формулу в произвольном потенциальном поле

## 22 Статистика классических идеальных систем. Микро- и макросостояния. Статистический вес. Распределение Гиббса для идеального газа (без вывода)

### 22.1 Статистика классических идеальных систем

Существует два постулата статистического описания больших систем:

1. Все разрешённые микросостояния равновероятны
2. Термодинамически равновесным является то микросостояние, которое реализуется наибольшим числом микросостояний, то есть является наиболее вероятным состоянием

### 22.2 Микро- и макросостояния

**Опр Микросостояние** Состояние системы, определяемое одновременным заданием ...

**Опр Макросостояние** Состояние системы, характеризуемое небольшим числом ...

Одно макросостояние мб реализовано большим числом микросостояний за счёт перестановки частиц не меняющей наблюдаемого состояния

### 22.3 Статистический вес

**Опр Фазовое пространство** Пространство частиц, координат и импульсов системы

Если разбить всё фазовое пространство на ячейки такого объёма, что на каждую будет приходиться лишь одно микросостояние, то число состояний в объёме окажется равным  $dG = \frac{d\Gamma}{\Gamma_0}$ . Различные ячейки отвечают разным микросостояниям, но могут отвечать одному макросостоянию

**Опр Статистический вес** Число микросостояний, реализующих данное макросостояние

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

### 22.4 Распределение Гиббса для идеального газа (без вывода)

Чтобы найти термодинамическое равновесное состояние, нужно найти условия максимума  $G$ . В этом нам поможет распределение Гиббса

**Опр Явление вырождения** Случай обладания системой одной и той же энергией в ...

**Опр Кратность вырождения** Число состояний, обладающих одним и тем же ...

Выше предполагалось, что энергия частицы (подсистемы) пробегает дискретный набор значений, но результат можно обобщить и на непрерывный ряд значений. Для этого достаточно приписать частице значение энергии ячейке в фазовом пространстве с объёмом  $d\Gamma = drdp$ . В этих условиях распределение Гиббса немного изменится

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

### 23.1 Статистические определения энтропии и температуры

**Утв Энтропия определяется формулой Больцмана  $S = k \ln G$**

Пусть подсистема с энергией  $E$  находится в состоянии, близком к равновесному (энтропия максимальна со значением  $S$ ). Имеет место связь  $S = S(E)$  (если энергия меняется, то меняется и энтропия)



**Опр** Статистическая температура  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$  в предположении ...

Отсюда можно выразить энтропию через сумму, а также, дифференциал энтропии

## 23.2 Аддитивность энтропии

1. Разобьём систему на две подсистемы. Новые микросостояния будут меняться независимо
2. Статвес системы равен произведению чисел способов, которым могут быть осуществлены состояния каждой новой подсистемы:  $G = G_1 G_2$
3. По свойствам логарифма, отсюда следует аддитивность энтропии, то есть энтропия системы есть сумма энтропий её подсистем

## 23.3 Закон возрастания энтропии

**Th** Закон возрастания энтропии

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

**Следствие 1** С наибольшей вероятностью энтропия замкнутой системы растёт (не убывает)

**Следствие 2** В состоянии термодинамического равновесия энтропия максимальна

## 23.4 Третье начало термодинамики

**Закон III начало ТД**

1. При приближении к абсолютному нулю, энтропия стремится к конечному значению  $S_0$
2. Все процессы при абсолютном нуле, переводящие систему из одного равновесного состояния в другое, происходят без изменения энтропии

Энтропию в нуле можно положить нулевой и использовать как предел. Третье начало (по-другому – теорема Нернста) есть экспериментальный факт, верный для всех чистых кристаллических веществ, квантовых жидкостей и газов

## 24 Изменение энтропии при смешении газов, парадокс Гиббса

1. Рассмотрим два разных смешения ИГ, для чего можно использовать привычную формулу для энтропии
2. Запишем изменение энтропии в случае разных молекул (необратимый процесс смешения). Можно даже явно посчитать энтропию и показать её положительность
3. В случае одинаковых газов ничего как будто и не произошло:  $\Delta S = 0$
4. А если газы будут совсем немного отличаться, то энтропия смешения будет ноль или не ноль? Парадокс

Парадокс разрешим. В реальности данный предельный переход не выполним: либо газы различны, либо нет, поэтому и энтропия либо  $> 0$ , либо равна 0

## 25 Классическая теория теплоёмкостей. Закон равномерного распределения энергии теплового движения по степеням свободы. Теплоёмкость кристаллов (закон Дюлонга—Пти)

### 25.1 Классическая теория теплоёмкостей

Как было выяснено с помощью распределения Максвелла, средняя энергия поступательного движения молекул есть  $\frac{3}{2}kT$ . В таком случае в силу наличия трёх поступательных СС получим энергию в  $\frac{kT}{2}$  и теплоёмкость  $\frac{k}{2}$  на одну СС. Молярная теплоёмкость будет равна  $\frac{3}{2}R$

Теперь рассмотрим молекулу как ТТ с тремя главными моментами инерции и запишем её полную энергию вращательного движения. Из распределения Гиббса следует, что  $w_i^2 = \frac{kT}{I_i}$ , откуда полная вращательная энергия есть  $\frac{3}{2}kT$ . В случае линейной молекулы ( $I_3 = 0$ ) получим полную энергию  $kT$

В случае колебательной СС из механики мы знаем, что средняя кинетическая энергия при колебаниях равна средней потенциальной. Поэтому на каждую такую СС приходится энергия  $\frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT$

Итого, молекула из  $N$  атомов имеет  $3N$  СС, из которых по три поступательные и вращательные и  $3N - 6$  колебательных (в случае линейной молекулы  $3N - 5$  из-за уменьшения количества колебательных СС)

## 25.2 Закон равномерного распределения энергии теплового движения по степеням свободы

### Закон РРЭСС

Если макроскопическая система подчиняется законам классической механики, то на каждое слагаемое в энергии, квадратично зависящее от координат / скоростей молекул, приходится энергия  $\frac{kT}{2}$  и теплоёмкость  $\frac{k}{2}$

## 25.3 Теплоёмкость кристаллов (закон Дюлонга — Пти)

### Закон Дюлонга — Пти

ТТ (кристалл) представляет собой совокупность атомов, находящихся в окрестности своего п.р. В нём эти атомы могут совершать колебания в трёх направлениях, так что каждый обладает средней энергией в  $3kT$ . Отсюда молярная теплоёмкость кристаллов  $c_V = 3R$

## 26 Зависимость теплоёмкости $c_V$ газов от температуры. Возбуждение и замораживание степеней свободы, характеристические температуры

### 26.1 Зависимость теплоёмкости $c_V$ газов от температуры

График зависимости выглядит плавно-ступенчато, с разрывами ближе к нулю и последней ступенькой в  $(10^3 K; \frac{7}{2}R)$

### 26.2 Возбуждение и замораживание степеней свободы, характеристические температуры

Поступательные СС появляются  $T = 0K$  (при всех положительных температурах). Вращательные СС появляются при  $T \sim 100K$ . Колебательные СС появляются при  $T \sim 1000K$

Характеристические температуры берутся из квантовой механики и связаны с энергией молекулы, жёсткостью связи и приведённой массой

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

### 27.1 Флуктуации в термодинамических системах

**Опр Флуктуация** Случайное отклонение физической величины от её среднего значения

**Опр Среднеквадратичная флуктуация** Среднее квадрата флуктуации

**Опр Дисперсия** Корень среднеквадратичного отклонения

**Опр Относительная среднеквадратичная флуктуация** Отношение дисперсии к среднему

Во многих случаях флуктуации физической величины имеют гауссово распределение

### 27.2 Влияние флуктуаций на чувствительность измерительных приборов (на примере пружинных весов)

Рассмотрим потенциальную энергию пружинных весов. С одной стороны, она обусловлена энергией пружинки, с другой — ТРРЭСС, что позволяет нам оценить флуктуацию их показаний и минимальную массу для измерения

## 28 Зависимость флуктуаций от числа частиц, составляющих систему. Флуктуация числа частиц в выделенном объёме

### 28.1 Зависимость флуктуаций от числа частиц, составляющих систему

1. Рассмотрим (экстенсивную) термодинамическую величину. Чтобы найти её флуктуацию, распишем среднее её квадрата для каждой подсистемы, используя статистическую независимость
2. Получим знакомый результат: квадрат среднего минус среднее в квадрате, то есть среднеквадратичное отклонение
3. Умножим в конце на число элементарных подсистем  $N$  и получим искомую флуктуацию
4. В случае интенсивной величины рассуждения будут похожи, однако среднее (равно как и переход от частей к целому) будет считаться по другому. Также нам предстоит сразу считать среднеквадратичное отклонение

### 28.2 Флуктуация числа частиц в выделенном объёме

1. Рассмотрим участок сосуда малого объёма  $\nu$ , содержащего  $n$  частиц и посчитаем энтропию такой системы
2. Запишем условие равновесия такой системы (концентрация внутри участка и вне его одинакова)
3. Тогда можно приближённо вычислить изменение энтропии, разложив её по формуле Тейлора
4. Отсюда следует, что искомая флуктуация числа частиц есть  $\sqrt{n}$

## 29 Связь вероятности флуктуации и энтропии системы. Флуктуации температуры в заданном объёме. Флуктуация объёма в изотермическом и адиабатическом процессах

### 29.1 Связь вероятности флуктуации и энтропии системы

Вероятность пропорциональна  $\exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2kT}\right)$

### 29.2 Флуктуации температуры в заданном объёме

1. Пусть система отделена от внешней среды жёсткой ( $V = const$ ) теплопроводящей оболочкой. Запишем среднеквадратичное отклонение энергии системы (результат выводится через статсуммы)
2. Пусть в результате флуктуаций в подсистему поступило количество теплоты  $\delta Q$ . Тогда  $\delta T = \frac{\delta Q}{c_V}$ , откуда, с учётом определения  $c_V$ , найдём и среднеквадратичное отклонение температуры

### 29.3 Флуктуация объёма в изотермическом и адиабатическом процессах

1. Введём силу, действующую на газ под поршнем в изотермическом процессе с одной стороны как  $\Delta PS$  (с использованием частной производной), а с другой подобно пружинке, чью жёсткость выразим через равенство потенциальной и температурной энергий
2. Выразим среднеквадратичное отклонение объёма как  $S^2 x^2$
3. Воспользуемся постоянством температуры, выразим нужную частную производную
4. Подставляем и находим нужную среднеквадратичную флуктуацию
5. В адиабатическом процессе отличие будет лишь в виде частной производной (вместо  $PV = const$  теперь  $PV^\gamma = const$ )

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

### 30.1 Столкновения. Эффективное газокинетическое сечение

**Опр** Эффективное газокинетическое сечение молекулы Площадь поперечного ...

Молекулы провазимодействуют, если центр какой-либо молекулы попадёт в этот цилиндр. Формулы немного отличается для случая, когда молекула движется в среде из молекулы другого размера

### 30.2 Длина свободного пробега

В цилиндре, закреплённом за каждой молекулой, находится по  $\sigma \lambda n$  частиц. Хотя бы одно столкновение произойдёт, если эта величина станет равна единице. При желании можно найти время свободного пробега (поделить длину на скорость) и относительно уточнить данную формулу

### 30.3 Частота столкновений молекул между собой

Найдём частоту столкновений  $f_i$  одной молекулы с другими. Если в единице объёма находится  $n$  молекул, то всего будет произведено  $\frac{1}{2}nf$  столкновений. Данное число можно выразить как через микро-, так и через макропараметры

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

### 31.1 Диффузия: закон Фика, коэффициент диффузии. Дифференциальное уравнение одномерной диффузии

**Опр** Средняя скорость течения газа  $\bar{u} = \frac{1}{N} \sum_i v_i$

Суммирование производится по всем молекулам в единице объёма

**Опр** Плотность потока  $\vec{j} = n\bar{u}$

**Опр** Диффузия Неравновесный процесс пространственного перераспределения ...

**Опр** Относительная концентрация компонентов  $c_i = \frac{n_i}{n}, n = \sum_i n_i$

**Закон Фика**

В обычном случае применяется коэффициент диффузии, но если  $n = const$ , то имеем взаимную диффузию и соответствующий коэффициент. Также существуют поправки в случае ненулевой скорости течения газов:  $j_1 + j_2 = n\bar{u}$ . В трёхмерном случае вводится градиент концентрации

Вышесказанное позволяет записать дифференциальное уравнение (одномерной диффузии)

**Опр** Самодиффузия Диффузия частиц в среде из частиц того же сорта ...

Этот процесс можно изучать только если часть частиц как-то помечена

### 31.2 Коэффициент диффузии в газах

Найдём значение коэффициента диффузии через рассмотрение переноса молекул вдоль оси. Сравнивая полученное выражение с законом Фика, получим  $D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda$ ; при желании, его можно расписать по-подробнее

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

### 32.1 Теплопроводность: закон Фурье, коэффициент теплопроводности

**Опр** Теплопроводность Неравновесный процесс, вид передачи тепла от более ...

**Опр** Плотность потока тепла  $q$  Количество тепловой энергии, пересекающей ...

Поток тепла направлен в сторону убывания температуры (это обуславливает знак минус)

**Закон Фурье**

В нём используется коэффициент теплопроводности. В трёхмерном случае вводится градиент температуры

Вышесказанное позволяет записать дифференциальное уравнение (одномерной теплопроводности)

Иногда используют коэффициент температуропроводности  $a = \frac{\kappa}{c_V}$ , где  $c_V$  — теплоёмкость вещества на единицу объёма

### 32.2 Коэффициент теплопроводности в газах

1. Найдём значение коэффициента теплопроводности через рассмотрение переноса тепла вдоль оси в условии перемещения газа как целого ( $N_{up} = N_{down}$ )
2. Для этого надо записать энергию одной молекулы в фиксированной точке (используя  $c_V^1$ )
3. Получим непонятное выражение для потока и перейдём к градиенту температур
4. Сравнивая полученное выражение с законом Фурье, получим  $\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda c_V = nc_V^m D$ ; при желании, его можно расписать по-подробнее

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

### 33.1 Вязкость: закон Ньютона, коэффициенты динамической и кинематической вязкости

**Опр Вязкость** Перенос тангенциальной компоненты импульса в направлении ...

**Закон вязкого трения Ньютона**

В нём используется коэффициент вязкости или динамическая вязкость. В трёхмерном случае вводится градиент скорости

Иногда используют кинематическую вязкость  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ , где  $c_V$  — теплоёмкость вещества на единицу объёма

### 33.2 Коэффициент теплопроводности в газах

1. Зафиксируем среднюю скорость упорядоченного движения молекул в условии равенства потоков молекул
2. Запишем результирующий импульс, приобретаемый верхним слоем за время  $\tau$
3. Делим этот импульс на  $\tau$  и сравниваем полученное выражение с законом вязкого трения Ньютона, получим  $\eta = \frac{1}{3}mn\bar{v}\lambda c_V = \rho D \Rightarrow \nu = \frac{\eta}{\rho} = D$

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

### 34.1 Диффузия как процесс случайных блужданий. Закон смещения частицы при диффузии (закон Эйнштейна—Смолуховского)

**Опр Подвижность**  $B = \frac{\bar{v}}{F_{fr}}$

**Опр Формула Стокса**  $B = \frac{1}{6\pi R\eta}$

**Закон Эйнштейна—Смолуховского**

Маленькая частица, движущаяся в среде, испытывает действие двух типов сил: силы торможения за счёт вязкого трения и флуктуационной силы со стороны молекул среды, чьё среднее действие есть ноль

1. Посчитаем полное смещение частицы после  $N$  шажков. Наивный подход даст нулевой результат
2. Однако если посмотреть квадрат смещения, то сумма шажков разобьётся на сумму квадратичных и перекрёстных слагаемых, притом сумма последних равна нулю в силу их независимости
3. Получили среднеквадратичное отклонение. Заменим число частиц на  $\frac{t}{\tau}$  и пристальным взглядом увидим удвоенный коэффициент диффузии (удвоенность следует из интегрирования ослабляющегося потока частиц)

- Полученная формула и есть ЗЭС, обобщаемый на случай больших размерностей

Данный закон показывает, что броуновское движение частиц аналогично процессу диффузии

### 34.2 Скорость передачи тепла при теплопроводности

- Рассмотрим процесс передачи тепла в одномерном случае и запишем соответствующие уравнения
- После пары преобразований, получим дифференциальное уравнение теплопроводности, в котором можно использовать коэффициент температуропроводности
- Запишем скорость передачи тепла через производную и элементарные приращения
- Получим, что  $l \sim \chi t$ , то есть оценку на скорость теплопередачи

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

### 35.1 Подвижность макрочастицы

**Опр** Подвижность  $B = \frac{\bar{v}}{F_{fr}}$

Видно, что подвижность макрочастицы такая же, как и у макрочастицы

### 35.2 Броуновское движение

**Опр** Броуновская частица Макроскопическая частица размера  $\sim 10^{-6}m$

**Опр** Броуновское движение Беспорядочное движение броуновских частиц в жидкости ...

- Рассмотрим движение частицы в среде с помощью ЗН, используя запись силы через подвижность
- В случае нулевой внешней силы (частица предоставлена сама себе) получим уравнение, проинтегрировав которое можно получить формулу скорости такой частицы. Такова роль трения в движении частицы
- Роль диффузионной силы обуславливает среднеквадратичную скорость, которую можно запросто найти из условия равновесия частицы со средой

### 35.3 Связь подвижности частицы и коэффициента диффузии облака частиц (соотношение Эйнштейна)

Теперь опишем движение частицы в координатном пространстве. Для этого мы уже не можем пользоваться результатами для микрочастиц. Хорошей оценкой является  $D \sim \frac{l^2}{\tau} \sim u^2 \tau \sim \dots \sim kTB$ , однако она неточна

Для получения численного коэффициента воспользуемся методом, предложенным Эйнштейном

- Запишем равенство потоков частиц в поле силы тяжести, обусловленных диффузией и наличие гравитационной силы
- По ходу дела нам предстоит воспользоваться распределением Больцмана и определение подвижности
- Приравниваем потоки и получаем точное значение коэффициента диффузии

### 35.4 Закон Эйнштейна—Смолуховского для броуновской частицы

Для броуновской частицы данный закон будет иметь аналогичный вид, что и для макрочастицы (с учётом размерности пространства)