

Билет #1

def Термодинамическая система — это такая физическая система, состоящая из большого количества частиц, способная обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.

def Внешние параметры — величины, которые зависят от координат центра тяжести системы. Обозначаются (a_i) .

Внутренние параметры — величины, которые зависят от координат и импульсов частиц, которые принадлежат системе. Обозначаются (b_j) .

Внутр. параметры \rightarrow интенсивные и экстенсивные.

Услов. — температур, давл. — не зависят от координат.

Aggregates — твердое, жидкое...

Георомы - с-м, состоя-
щий из основных р-н. д-ров
та, т.е. что внутри с-м имеет
разрывы непрерывности в члене-
х св-в: (мг + вог, вог + лар),
(серд + белое озеро).

def. Гомоморфизм - отображение
систем, отображающее об-е группы член-
поверхности разна, из которых
схемно членности как и мо (мг,
св-в (перенос), изобр. разна (мг,
вс)

def. Компонент - такая часть
с-м (мг), содержащая собой не
зависит от содержания других член-
(мг + лар - д-ров, гомоморфизм)
Бинарные с-м.

Билет #3

Если система находится в состоянии равновесия, то она будет находиться в состоянии равновесия. Это время из. времени релаксации. (7)

Def. Процесс из. равновесия, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система находится в равновесии в состоянии.

Физически бесконечно медленно из. параметры а из.

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau} - \text{при релаксации} - \text{однородно}$$

Если $\frac{da}{dt} \gg \frac{\Delta a}{\tau}$ - процесс неравновесный

$$\frac{da}{dt} \gg \frac{\Delta a}{\tau} - \text{неоднородно}$$

Обратный процесс - т.е. процесс, при котором система возвращается в первоначальное состояние без того, чтобы в окруж. среде остались какие-либо изменения.

Необратимый - процесс, при котором система возвращается в первоначальное состояние без того, чтобы в окруж. среде остались изменения. Процесс необратим.

$$W_{обр} > W_{необр}$$

Блок #4

Внутренняя энергия - мера ТДС во внутрен. поле + движение.

Внутр. - $U = K + E_{пот}$ - кинет. энергия ф. в сист.

$$U = U(q_1, \dots, q_n, T) - \text{кларн. упр. сист.}$$

2. Работа - это обмен энергией с окружением, когда происходят внешние изменения.

Если среда сов. равновесия из соображений
 \rightarrow обратимая ~~всего~~ работа

Обмен энергией без изм. внешних параметров (но с изм. функциями) - из (температура) - теплопередача

$$\delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i - \text{м. работа}$$

$A_i \rightarrow$ сопряг. к a_i сила.

$$A_i = A_i(a_i, T).$$

Температура всегда изм. параметр U .

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{a_{k \neq i}, T} da_i$$

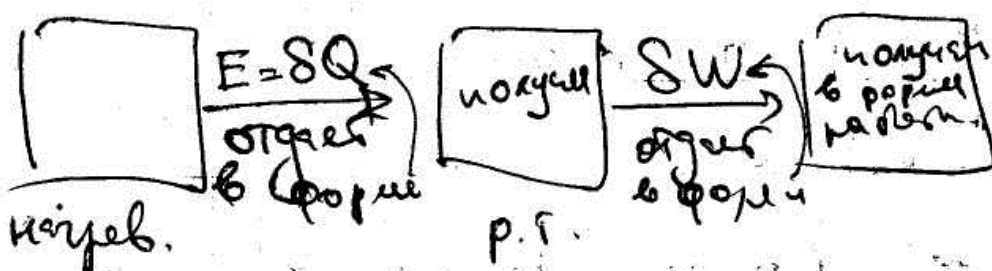
Пример измерения работы

а) $\delta W = p dV$ ($A=p, a=V$).

б) $\delta W_B = - \frac{1}{4\pi} H dB$

Q - количество тепла

Преобр. тепла в работу: 3 шага.



$\delta Q = T dS$ — при обратном нагреве

Длина # S

Температура кон-
стантная

1 | 2

1 | 3

2 | 3

1 2 3
все в соот. ТДР.

1+2 — тем. нест — не
одна

1+3 — тоже

2+3 — тоже

Св-во транзитивности.

Пусть есть некий набор параметров $\{a_1 \dots a_n\}$ и их изменение удовлетворяет
и изм. гр. параметров $\Rightarrow \Phi(a_1 \dots a_n) = 0$
 P_i, V_i - независимы.

$$\begin{cases} \Phi_1(P_1, V_1) = 0 \\ \Phi_2(P_2, V_2) = 0 \\ \Phi_3(P_3, V_3) = 0 \end{cases} \text{ системы}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \Phi_{1+2}(P_1, V_1; P_2, V_2) = 0 \\ \Phi_{1+3}(P_1, V_1; P_3, V_3) = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Phi_{2+3}(P_2, V_2; P_3, V_3) = 0.$$

Функциональная зависимость. Тогда
для всех $\Phi_{1+2} = \varphi_1(P_1, V_1) - \varphi_2(P_2, V_2) = 0$
и для всех св-во транзитивности

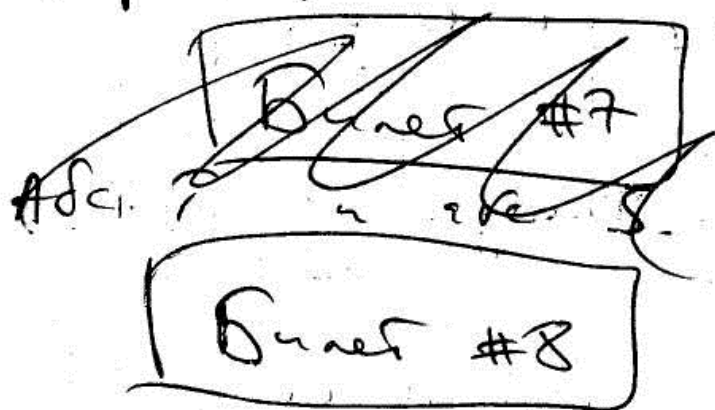
$$\Phi_{1+3} = \varphi_1(P_1, V_1) - \varphi_3(P_3, V_3) = 0$$

$$\Phi_{2+3} = \varphi_2(P_2, V_2) - \varphi_3(P_3, V_3) = 0.$$

$$\Rightarrow \varphi_1(P_1, V_1) = \varphi_2(P_2, V_2) = \varphi_3(P_3, V_3) = \Theta = k_B T$$

\rightarrow условие равновесия \Rightarrow Φ соот. с.м. равна

Темпер. — определяет соот. внутренн.
 длины ребров. с. мн. — увеличивает
 перенос. — площадь дна и площадь
 поверхности всех частей стенок
 ребров. с. мн. реб. об кон. в. и т.п.
 и определяет внешним параметром
 и перенос.



$$1) b_k = f_k(a_1 \dots a_n; T), \quad b_k = U \Rightarrow$$

$$\Rightarrow U = U(a_1 \dots a_n; T) - \text{калорическое}$$

выч. по известным данным в кн

$$2) A_i = A_i(a_1 \dots a_n, T) - \text{термическое}$$

ур-е — выч. кинетическое

Σ число обих ур-е равно числу
 элементов с. мн. — число ее элементов
 переносов

С помощью этих ур-ий можно определить все T, P, V, U с-м.

Посл. число未知 - процесс с-м.

$$A = A(p, T)$$

$$U = U(p, T)$$

$$A = p \Rightarrow p = V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow p = p(V, T), U = U(V, T)$$

$$pV = RT$$

- уравнение ур-я газ.
идеал.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad - \text{имеем } U \text{ от } V.$$

$$\Rightarrow U = \int c_V dT \quad \text{кеномическое}$$

$$- B g B$$

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

- Дисперсия

$$p(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

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

- упр-е Берноули

$$\left(P + \frac{\rho}{\rho_T}\right)(V-b) = RT$$

виртуальное
состояние

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\right)$$

унит. + внешнее. между ними

Бунет #9

P, V, T, S — попарно независимы 2-х max св.

$u(x, y)$
 $v(x, y)$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} =$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}$$

$$1) \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}$$

антисим.

$$2) \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$$

$$3) \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}$$

4) Пусть $f(x, y, z) = 0$ — упр-е

Связан: $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(y,x)}{\partial(z,x)} \frac{\partial(x,z)}{\partial(y,z)} = \\
 & = - \frac{\partial(z,y)}{\partial(x,y)} \frac{\partial(x,y)}{\partial(z,x)} \frac{\partial(z,x)}{\partial(z,y)} = -1.
 \end{aligned}$$

Внутр #11

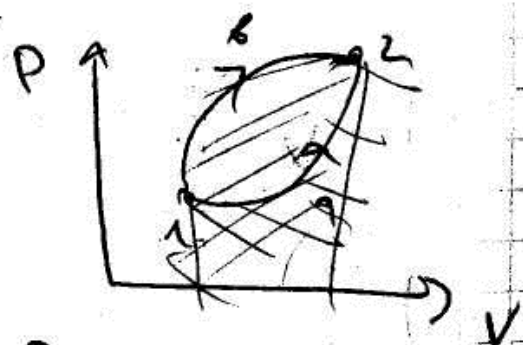
Внутр. терм. с-м — это группа
функций ее состояния и изменений по
ней во время внешних воздействий.

Воздействия: 1) с-м. сов. работа W
2) координаты кон-то P, Q

$$\delta Q = du + \delta W$$

$$Q = \underbrace{u_2 - u_1}_{u_{21}} + W$$

$$W = \int_1^2 p(V, T) dV$$



Полученная работа

→ работа из источника энергии $\neq 0$

См. $u_2 - u_1 = 0 \rightarrow W = Q \Rightarrow$

автоматически будет работать
обратно работу без затрат энергии

и вие $\frac{\delta Q}{T} = dS$ - ~~популярно~~ ~~популярно~~ +
 При равновесии

$$\delta Q = dU + \sum_i A_i da_i, \quad \text{а при не}$$

~~$$U = U(S, T) \Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S dT$$~~

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S dT + \sum_{i=1}^n \left(A_i + \frac{\partial U}{\partial a_i}\right) da_i$$

Мех. энергия:

$$H = H(q_i, p_i; q_\kappa, q_s, p_s)$$

$$\dot{p}_i / \dot{q}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)_{q_\kappa, q_s, p_s}$$

$$\dot{q}_i / \dot{p}_i = -\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_{q_\kappa, q_s, p_s}$$

$$0 = \dot{p}_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i}\right)_{q_\kappa, q_s, p_s} + \dot{q}_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)_{q_\kappa, q_s, p_s}$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} = \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial H}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \sum_\kappa \dot{q}_\kappa \frac{\partial H}{\partial q_\kappa} + \sum_s \left(\dot{q}_s \frac{\partial H}{\partial q_s} + \dot{p}_s \frac{\partial H}{\partial p_s} \right)$$

$$dU = \sum_\kappa \left(\frac{\partial H}{\partial q_\kappa}\right) da_\kappa + dt \sum_s \left(\dot{q}_s \frac{\partial H}{\partial q_s} + \dot{p}_s \frac{\partial H}{\partial p_s} \right) =$$

$$= - \sum_{\kappa=1}^n A_\kappa da_\kappa + \delta Q.$$

$$dU = \delta Q - \delta W.$$

def Температура - числовое значение, которое обозначает темп. в градусах Цельсия.

23.09.

(12)

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

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + A da$$

$U = U(a, T)$, а зависим. к температуре (a) числ. A .

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a dT + \left(A + \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T \right) da$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right) \frac{da}{dT}$$

- общее выражение

Температура - числовое значение температуры.

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a, \quad C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{da}{dT} \right)_A$$

Нужно найти температурное уравнение.

$$A = A(a, T)$$

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{da}{dT} \right)_A$$

if $a = V, A = p \Rightarrow PV = \nu RT, P = \frac{1}{V} \nu RT,$

$\nu = \frac{N}{N_A}$ - число молей.

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

Ад. процесс $\delta Q = 0, \delta W = 0 \Rightarrow dU = 0.$

но обратн. Г.А. работает, что $T \neq \text{const} \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \text{выср. темп. не зависит от } V.$$

$$U = U(T)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Rightarrow U = \int C_v dT = U(T) = C_v T$$

3-й Мерз: $C_p - C_v = R \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial R}{\partial T} p$

for 1 mole $\Rightarrow C_p - C_v = R$

if $U = U(a_1, \dots, a_n, T); \delta W = \sum_{i=1}^n A_i da_i$

Возникает 1 температур. $A_i = A_i(a_1, \dots, a_n, T)$

и n-температур.

$i = 1 \dots n.$

$$\Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_a dT + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial u}{\partial a_i} \right) + A_i \right] da_i$$

отсюда можем найти теплоемкость

при $\forall A_i = \text{const}$, (внешних параметрах).

$$\Leftrightarrow C_{a_1 \dots a_n} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{a_1 \dots a_n}$$

$C_{A_1 \dots A_n}$

Основы ТД процессы
для мод. ТДС
(определение)

13

1. Изотермический $T = \text{const}$ $C = \infty$
2. Адиабатический $\delta Q = 0$ $C = 0$
3. Полиотический $C = \text{const}$
4. $a = \text{const}$
5. $A = \text{const}$

3° Ур-я теплоемкости:

$$C = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_a + \left(\left(\frac{\partial u}{\partial a} \right)_T + A \right) \frac{da}{dT} = C_a + \frac{C_A - C_a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_a} \frac{da}{dT}$$

$$(C - C_a) dT = \frac{C_A - C_a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_a} da, \quad C \neq C_a$$

$$dT = \frac{C_A - C_a}{C - C_a} \left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da$$

- ур-е теплоемкости
в терм. a и A .

$$(A, \alpha) \quad T = T(A, \alpha)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_{\alpha} dA + \left(\frac{\partial T}{\partial \alpha} \right)_A d\alpha$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_{\alpha} dA = \left(\frac{\partial T}{\partial \alpha} \right)_A \left[\frac{C_A - C}{C - C_A} \right] d\alpha$$

$$dA + \frac{C - C_A}{C - C_A} \left(\frac{\partial T}{\partial \alpha} \right)_A \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\alpha} d\alpha = 0 \quad - \text{упрощение}$$

Для уг. газа $A = P, \alpha = V \Rightarrow$

$$\Rightarrow dp + \frac{C - C_P}{C - C_V} \cdot \frac{P}{P} \cdot \frac{R}{V} dV = 0$$

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V} \quad - \text{показатель расширения}$$

$$PV^n = \text{Const}$$

$$\Rightarrow 2^{\circ} \quad C = 0, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} \Rightarrow PV^{\gamma} = \text{Const}$$

упрощение

$$\Rightarrow 1^{\circ} \quad T = \text{Const} \quad n = 1 \quad C = \infty$$

\rightarrow изохорический процесс

$$\Rightarrow 4^{\circ} \quad V = \text{Const} \quad V = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{P}{T} = \text{Const} \quad n = \infty$$

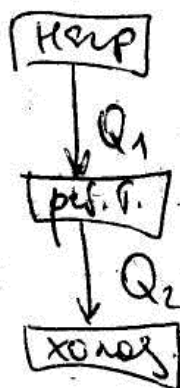
Тепловая машина. Карно.

(7.10) пр.

14.10

14

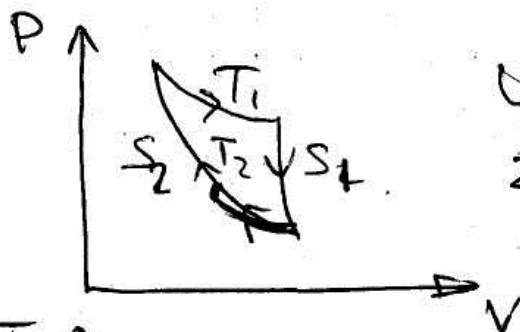
Кривовод — который криво водит себя.



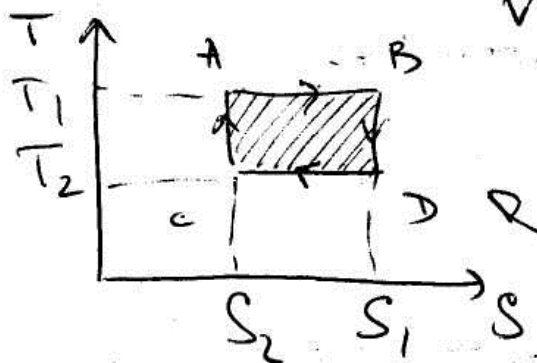
$$W = Q_1 - |Q_2|$$

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} =$$

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



Цикл Карно
2 изохоры + 2 изотермы



$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$$

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 T dS$$

Q — количество

Тепло, отх. холода

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$$

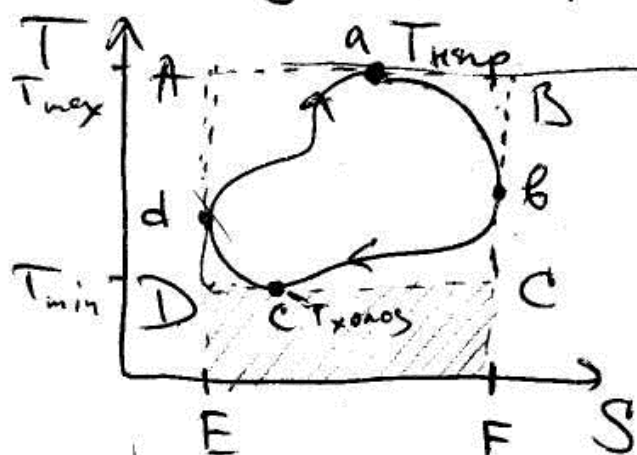
$$\eta_{\text{Карно}} = \frac{(T_1 - T_2)(S_1 - S_2)}{T_1(S_1 - S_2)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Чем меньше $T_{\text{холод}}$, тем больше $\eta_{\text{Карно}} = \eta_c$.

$$T_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \eta_K \rightarrow 1.$$

Теорема Карно:

η_K для любого цикла / равновесия
уникальна и зависит от (T, S) , у которого
max T — известна, а min T — холода
 Δ . Возьмем произвольный цикл



соответствие у цикла
Карно — холода

Вспомогательный
цикл

Обозначим точки
каждого.

$$S_{dAa} + S_{aBb} = q_1 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{площадь}$$

$$S_{dDc} + S_{cCb} = q_2$$

Для цикла Карно, получим что

$$Q_{1c} = S_{EABF}. \text{ Обратимый } |Q_{2c}| = S_{EDCF}$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{S_{EABF} - q_1 - |S_{EDCF} + q_2|}{S_{EABF} - q_1} =$$

$$= \frac{Q_{1c} - q_1 - |Q_{2c}| - |q_2|}{Q_{1c} - q_1}$$

Воспользуемся тем, что $\frac{Q_{1c} - |Q_{2c}|}{Q_{1c}} = \eta_c$

$$|Q_{2c}| = Q_{1c} (1 - \eta_c)$$

$$\eta = \frac{Q_{1c} - q_1 - Q_{1c}(1 - \eta_c) - |q_2|}{Q_{1c} - q_1} =$$

$$= \frac{Q_{1c} - q_1 - Q_{1c} + Q_{1c}\eta_c - |q_2|}{Q_{1c} - q_1} =$$

$$= \eta_c - \frac{q_1\eta_c}{Q_{1c} - q_1} - \frac{|q_2|}{Q_{1c} - q_1} < \eta_c !$$

• Термодинамические коэффициенты

$\{T, S, P, V\}$ — набор из ТДКР

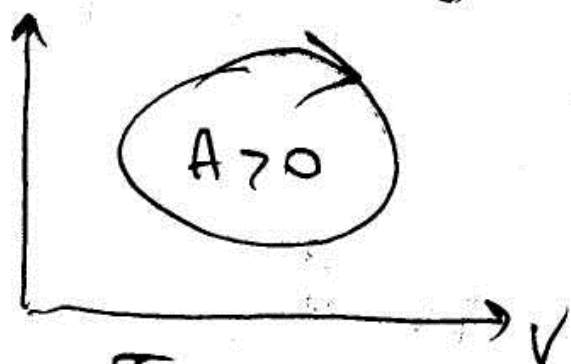
$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}\right)_\nu$ — термод. коэф.
 λ, μ, ν — параметры

Можем сосл. 12 коэф.

- 1° Коэф. ~~объемный~~ ^{температурный} $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$
- 2° Коэф. ~~давления~~ $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$
- 3° Коэф. ~~сжатия~~ $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$

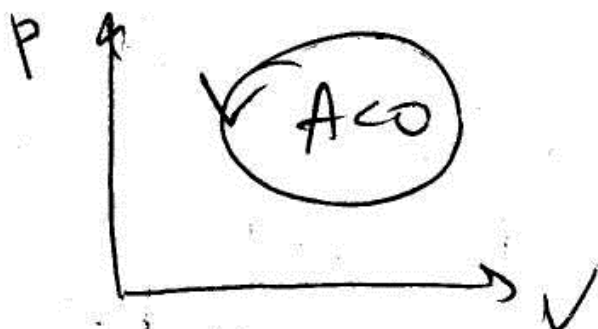
Билет № 15

Тем. ~ холод. машина : max КПД



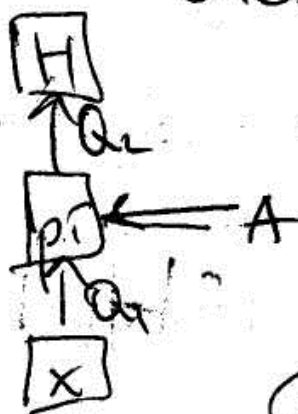
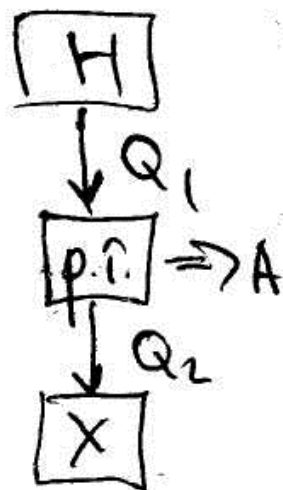
Т.

Тепло от нагрев. превращ. в работу.



холод.

Тепло передается от холодильника и нагревателю за счет внешней силы



$Q = W$

основа
рас. цикла
машины

Теплов. : $W = Q_1 - |Q_2|$

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

Холод. : η - отнош. меру Q_1 , отобран-
у холодильнику, к работе W , соверш.

$$\eta_x = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\text{Max } \eta_{\text{lim}} = 1$$

Бунес #16

Второе начало ТД. Неравенство Кельвина
def. Существование машины η вечной
равновесия с-мы и нарушение ее при
любых процессах в изоморфизмич. и ад. с-мах.

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

Вечн. глв. вопрос возм-но ли? η веч-
но невозможна. Вечн. глв. II возм-но

к невозможности пересечения аддитив,
т.е. к единичному изотому.

$\Leftrightarrow \oint dS = 0$. При любом круговом
процессе
Работа при T-const круговом процессе
 $= 0$.

Универсальное уравнение TD
 \rightarrow равенство Клаузиуса.

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

Билет #17

Введение уст. темп. и изотом. Кар.
Около каждого состояния термически
однородной системы \exists такие соседи,
которые неосуществимы у него аддитив
равновесия пути //

Пусть у сост. 1 с-ля переход
равнов. в сост. 2, получая увне
 $\delta Q > 0$ и совершая работу $\delta W \Rightarrow$
 $\delta Q = dU + \delta W$.

Предполагая, что u сост. 2 с-м
может адиабатно перейти в сост. 1,
совершив работу δW_2 , имеем

$$0 = -dU + \delta W_1 \quad \text{Следовательно}$$

$\delta Q = \delta W + \delta W_1 > 0$, $(\delta W + \delta W_1)$ в δ
соверш. работе δ обратный процесс имеет
некомпенсированного превращения тепла.

По II. из. термод. этот процесс
невозможен. \Rightarrow принцип Карно-Торри в u

Физ. смысле принцип сост. в u утверждает,
что у систем равновесия с-м существует
некоторая наиб. ф-я состояния $S = S(q_1, \dots, q_n)$,
которая в равновесных адиабатных процессах
не изменяется.

Положим, что с-м термод. t у систем
равнов. с-м можно сформ. в виде принципа уб.
недосигнимости: около к-го сост. равнов.
с-м существует темп сост. которые не
преодолеваются. (в $t=t_1$ не удалось перейти
в $t=t_2$).

Аналогично тому, необходимо
 требуется перевести равнов. с-ту γ
 с осей 1 в 2. Означает, что в осей
 1 с-ма имеет значение энтропии φ -и
 $\sigma = \sigma_1$, а в осей 2 $\sigma \neq \sigma_1 = \sigma_2$,
 причем σ φ -и при заданных равнов.
 процесса не изм. ($d\sigma = 0 / dQ = 0$.)

Условие сущ. темп φ -и с осей
 $\sigma(q_1 \dots q_n; t)$ приводит к тому, что
 преобразов. формул dQ (не явл. покан-
 зирофф.) всегда имеет интегрируем. множит.

Действ., т.к. dQ и $d\sigma$ явл. линейн.
 групп. формами в новых групп.
 этих и тех же независимых переменных
 и одновременно образ. в 0, то они
 пропорц. $dQ = \lambda d\sigma$.

$\lambda = \lambda(q_1 \dots q_n; t)$. $\rightarrow \frac{dQ}{\lambda} = d\sigma$ ~~нормир.~~
 Существование функции $\lambda = \lambda(q_1 \dots q_n; t)$

Примем, значит, $\varphi(t)$ и $T \rightarrow$
 $dQ = T dS$.

• III начало термодинамики.

def Энтропия может равняться

TDC при $T=0$ не зависит от координат

TD непрерывна.

$$S|_{T=0} = 0.$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0$$

Следствия:

① При $T \rightarrow 0$ | $C_x \rightarrow 0$. (все телескопически)

$$S = S_0 + AT^n$$

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = n AT^{n-1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

② Коэффициент Джоуля-Томсона расширения

$$\begin{aligned} \alpha_p &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = \left\| \frac{\partial(p, V)}{\partial(T, S)} \right\| = \frac{\partial}{\partial S} \\ &\neq 1 \left\| = \frac{1}{V} \frac{\partial(V, p)}{\partial(S, T)} \frac{\partial(S, T)}{\partial(T, p)} = - \frac{1}{V} \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)} = \right. \\ &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \end{aligned}$$

Термический коэффициент расширения

$$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{1}{P} \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)}$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Недостижимость абс. 0
~ (принцип Нерста)

Рассм. цикл Карно с

$T_2 = 0$ - холодильник

$T_1 = 1 = T$ - нагреватель

Найдём укл. $\Delta S = \frac{\int \delta Q}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$

$$Q_1 = \Delta S \cdot T_1, \quad \Delta S = \oint dS = 0$$

$$\Rightarrow Q_1 = 0 \Rightarrow \text{недостижимость абс. нуля.}$$

4° $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ корр. теплоемкости

1°: $C = \frac{\delta Q}{dT} = T \frac{dS}{dT} \Rightarrow C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$
 $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

5° Первая связь, когда корр V и T

$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$

6° $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$

из 12 соотнош 3 есть незав. связи
 корр. от μ
 $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \frac{1}{V} = \alpha_S$ корр.

$\beta_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \frac{1}{P} = \beta_S$

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{vmatrix}$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -1$$

упр-я след

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = -1$$

то можно показать с помощью метода
Максвелла.

$$\triangleright \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \cdot \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} \cdot \frac{\partial(P, T)}{\partial(S, T)} = - \frac{\partial(T, S) \partial(T, P)}{\partial(T, P) \partial(T, S)} = -1$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V$$

$$= 1 \quad - \text{след уравнения состояния}$$

Осложним 4 соотношения через уравнение
Максвелла:

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(P, V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1$$

след.

где: $\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(P, V)} =$

7). $= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 1$

8). $\frac{\partial(T, S)}{\partial(S, V)} \frac{\partial(S, V)}{\partial(P, V)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = 1$

9). $\frac{\partial(T, S)}{\partial(S, P)} \frac{\partial(S, P)}{\partial(P, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = 1.$

В качестве вспомогательного кривоугольного сфера

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha_T = \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ \beta_V &= \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \right.$$

Требуется: ~~...~~ (как связать ...)

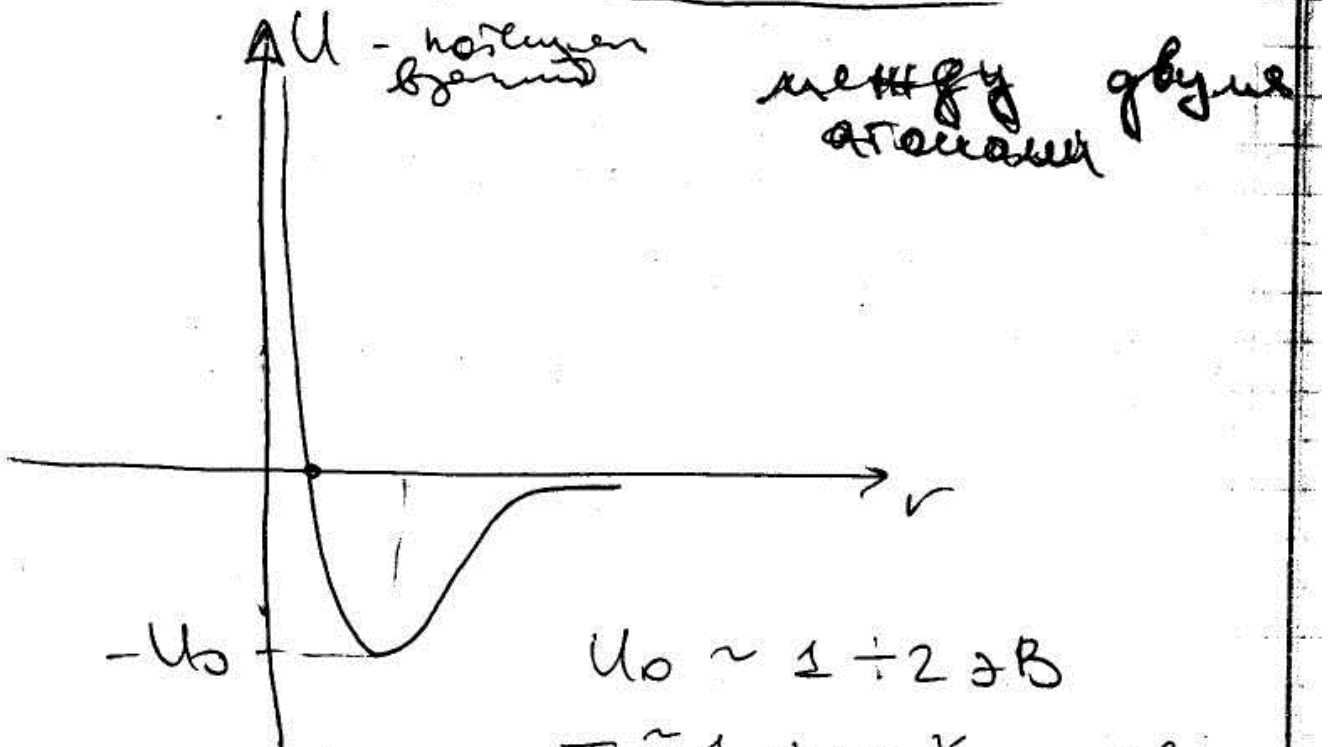
1) $\frac{\partial(T, S)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots)}$

2) $\frac{\partial(S, V)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots)} = \frac{C_V}{T} \frac{\partial(T, V)}{\partial(\dots)}$

3) $\frac{\partial(S, P)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots)} = \frac{C_P}{T} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots)}$

$F(P, V, T) = 0$ — термическое уравнение состояния

Ур-е Ван-дер-Ваальса



$$U_0 \sim 1 \div 2 \text{ эВ}$$

$T \sim 1 \div 10 \text{ К}$ - через
состояние не входит

$$F = - \frac{\partial U}{\partial r} > 0 \text{ и } U < 0$$

$$F < 0 \text{ и } U > 0$$

$$PV = RT$$

$$r_0 = 2\rho_0, \quad \rho_0 - \text{поверхность}$$

Объем, занимаемый газом равен
 \rightarrow мин. расстоянию

$$\frac{4\pi}{3} r_0^3 = \frac{4\pi}{3} \cdot 8 \rho_0^3$$

$$V_m = 4 \cdot \left(\frac{4\pi}{3} \rho_0^3 \right)$$

— молекулы
 взаимодействуют между собой.

$$V - N_A \cdot V_m = V - N_A$$

↑
 Атомов ρ_0

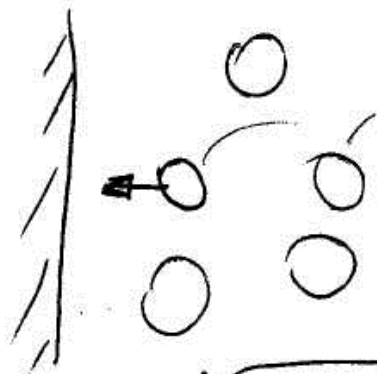
$$P = \frac{RT}{V - a}$$

— уравнение Клапейрона

$V \rightarrow a$
 $P \rightarrow \infty$

близко к объему,
 когда молекулы
 почти не взаимодействуют.

• Что дает нам уравнение?



сила взаимного притяжения
 между молекулами и
 стенок сосуда.

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

$\frac{N_A}{V}$

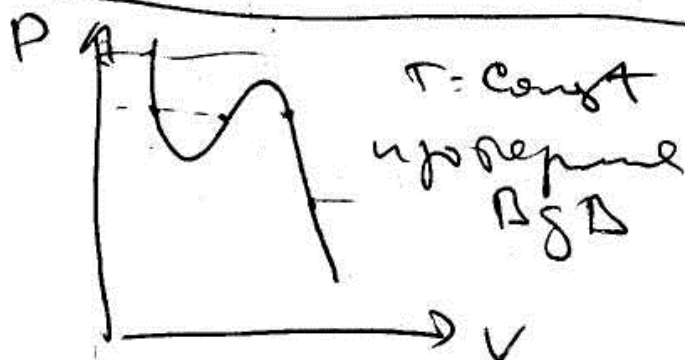
$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \underline{Взвешивание}$$

$$\frac{(PV^2 + b)(V - a)}{V^2} = RT$$

$$PV^3 + V^2(-aP - RT) + bV - ab = 0$$

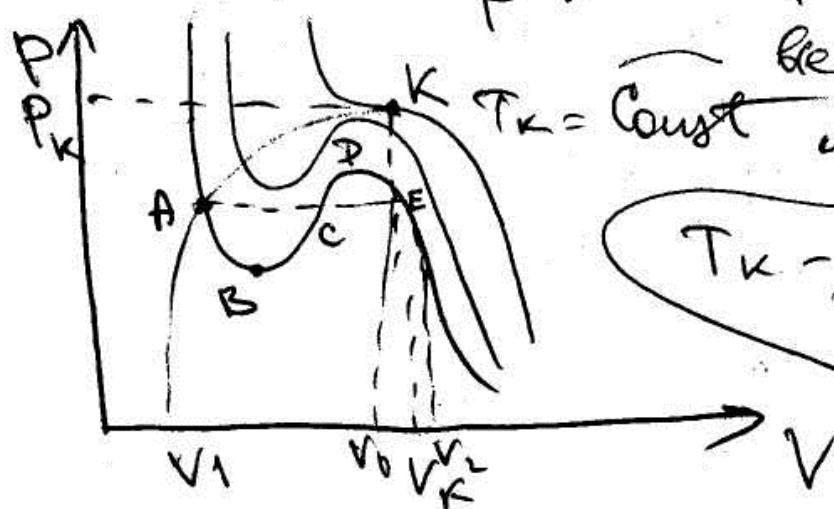
$$V^3 - V^2\left(a + \frac{RT}{P}\right) + V\frac{b}{P} - \frac{ab}{P} = 0$$

Уравнение 3 имеет 1 корень.



$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{— уравнение}$$

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$



Все выше и ниже
этой точки
происходит переход в газ

T_K — макс темпер.
при которой в
жидкое состояние

$$V_0 = x \cdot V_1 + (1-x)V_2$$

$$x = \frac{V_0 - V_2}{V_1 - V_2} - 1$$

$$\frac{x}{1-x} = -\frac{V_0 - V_2}{V_1 - V_2} \cdot \frac{V_1 - V_2}{V_0 - V_1} = -\frac{V_0 - V_2}{V_0 - V_1}$$

анпробно
рассчит
(сравн
у механ

x - доля возмущения
физ. в смешивании
составов

В точке K бензеном пренебрегает
у себя набор масел

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial V}\right)_K = 0, \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial V^2}\right)_K = 0$$

$$(V - V_K)^3 = 0 \quad \text{А можно:}$$

$$V^3 - 3V^2 V_K + 3V V_K^2 - V_K^3$$

А с группой атомов:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_K}{P_K}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0$$

дифференциал:

$$\begin{cases} -3V_K^2 = -\left(b + \frac{RT_K}{P_K}\right) \\ 3V_K = \frac{a}{P_K} \\ -V_K^3 = -\frac{ab}{P_K} \end{cases}$$

$$V_k = 3b$$

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

$$T_k = \frac{8a}{27bR}$$

Упр-е Бэб в безразмерном виде:

$$\begin{cases} P = \tilde{P} \cdot P_k \\ V = \tilde{V} V_k \\ T = \tilde{T} T_k \end{cases}$$

$$\left(\tilde{P} \cdot \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{27b^2 \tilde{V}^2} \right) (\tilde{V} 3b - b) = \frac{\tilde{T} 8a}{27bR}$$

$$\left(\tilde{P} \frac{1}{3b} + \frac{1}{b \tilde{V}^2} \right) (\tilde{V} 3b - b) = \frac{\tilde{T} 8}{3}$$

$$\left(\tilde{P} + \frac{2}{\tilde{V}^2} \right) (3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}$$

Э-и соответс-
соотн-и:

Кривая ACE проходит в координатах

$$S_{ABC} = S_{DEF}$$

- соотношение
протяж-и Мускетта

Сформулируем приращение ΔS газа.

Для этого необходимо найти выражение

$$1) \quad S = S(V, T)$$

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

$$+ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV =$$

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

Давление вл.
известно из
уравнения

$$S - S_0 = \int \frac{C_V(T')}{T'} dT' +$$

$$+ \int \frac{R}{V-b} dV =$$

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

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \rightarrow F = \int S dT' + \varphi(V)$$

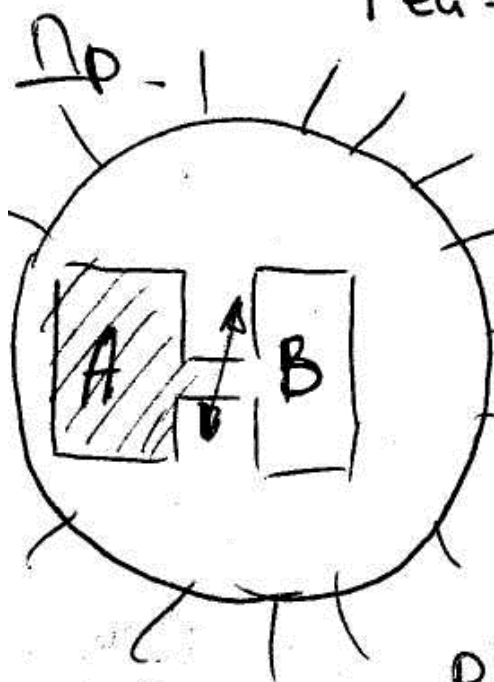
$$U = F + TS$$

$$C_p - C_V = R \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\text{т.е. по уравнению} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \frac{R}{T C_p} \left(1 + \frac{a}{P V^2} \right)$$

Гей-Люссак

С-ля теплоизолирована



$$dU = TdS - PdV = 0 \quad TdS = PdV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U = \frac{T}{C_V} \left[\frac{P}{T} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]$$

$$PV = RT \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$$

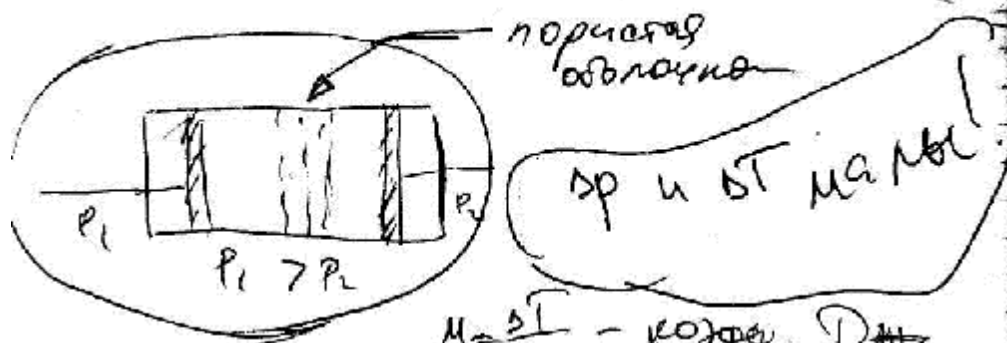
if BgB:

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_U = \frac{T}{C_V} \left[\frac{P}{T} - \frac{R}{V-b} \right] = \frac{T}{C_V} \frac{a}{V^2} < 0$$

• Опыт Ахсольд - Голсона



$$\mu = \frac{\partial T}{\partial P} - \text{коэфф. } \frac{D_{TH}}{T}$$

Процесс адиаб. \Rightarrow

$$P_1 = \text{const} \quad Q = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$P_2 = \text{const} \quad \delta Q = 0$$

$$U_2 - U_1 = V_1 P_1 - V_2 P_2 \quad - \text{оура поавий редотод.}$$

$$\frac{U_2 + V_2 P_2}{H_2} = \frac{U_1 + V_1 P_1}{H_1} \quad \Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \Delta P$$

Этот процесс явл. изотермическим

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T}{C_P} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{V}{T} \right]$$

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} = - \frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow$$

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial S}{\partial P} = C_P$$

$$PV = RT \quad \left\{ \begin{aligned} dG &= -SdT + VdP \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \right.$$

Перейдем к др. переменным:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(T, P)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Изменение T при необратимом адиабатическом процессе равно нулю, так как из-за отсутствия реальных связей с окружающей средой.

В случае изотермического процесса $\Delta T = 0$.

25.11.
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T}{c_p} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T} \right] =$$

$$= -\frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T =$$

$$= -\frac{\lambda \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{c_p}$$

$$\lambda = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \right]$$

$$c_p > 0, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$$

Все о-р. зависят λ .

Кемпер дугер
з-р-р. ДМ.Т.

1) $\lambda > 0$

$T \downarrow$

2) $\lambda < 0$ при увелич. T
через норм. о-р
уменьш. $T \uparrow$

3) $\lambda = 0$ не з-р-р. ДМ.Т. (з-р-р. уг)

$$\begin{aligned} pV &= RT, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T &= -\frac{RT}{V^2} \Rightarrow \lambda = 0 \end{aligned}$$

В случае газа
д-р-р.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

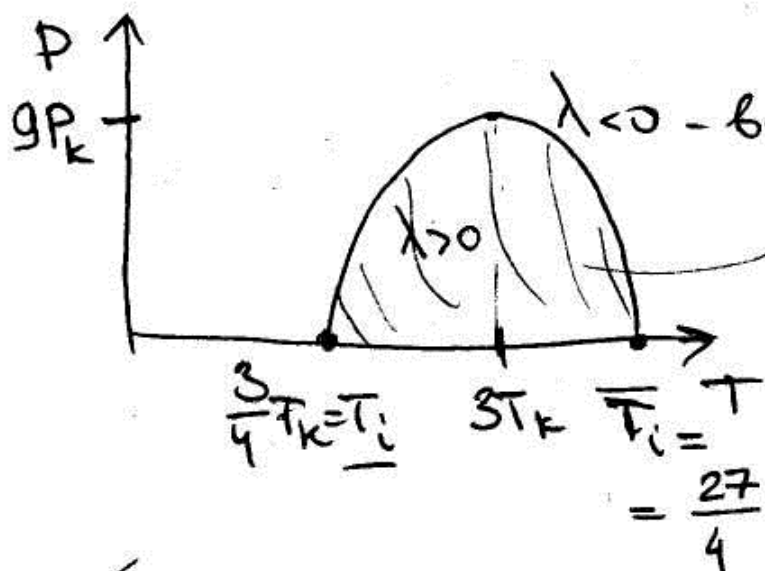
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\lambda = \frac{TR}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{2aV}{V^3} = \frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)}$$

то job. от γ, b - на
попощ. чм от
эф. ДН.Т.

$$\frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2} = 0$$

ур-е где темпер
инверсии
" + " \rightarrow " - "
" - " \rightarrow " + "



$\lambda < 0$ - вие инверсионная
кривая
мын можно по
охлаждению газу

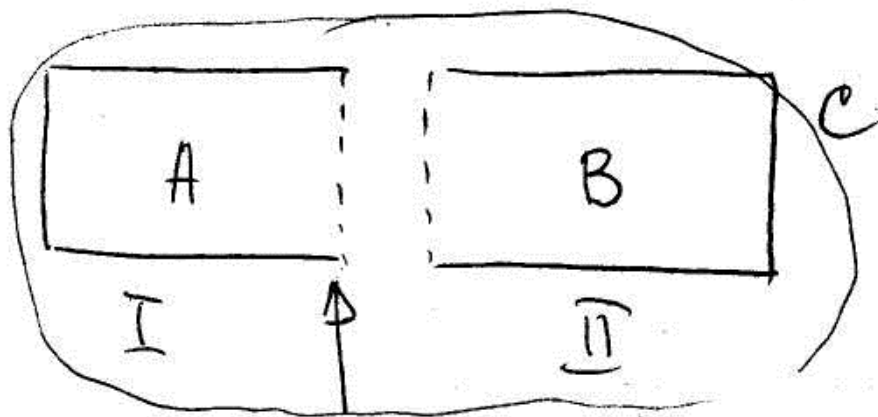
$$\tilde{S} - \tilde{S}_0 = \frac{R}{\gamma-1} \ln \frac{T \tilde{V}^{\gamma-1}}{T_0 \tilde{V}_0^{\gamma-1}}$$

$$\tilde{S} = \frac{S}{N}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{N}$$

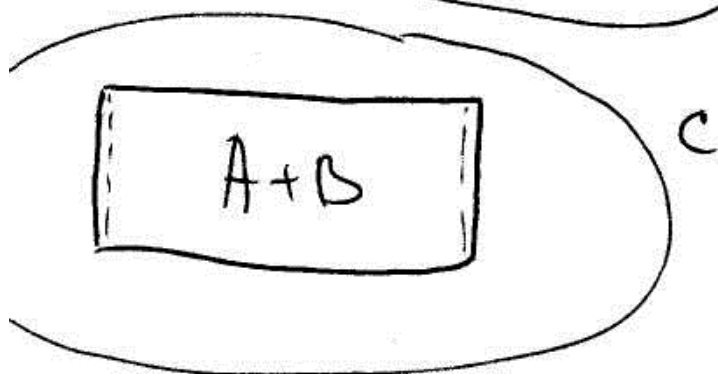
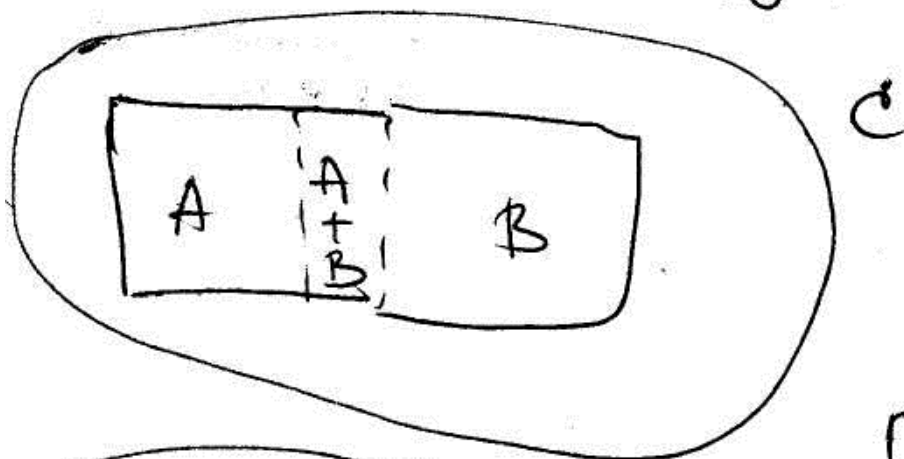
$$S = \frac{NR}{\gamma-1} \ln (TV^{\gamma-1}) + A$$

$$A = N \left[\tilde{S}_0 - \frac{R}{\gamma-1} \ln T_0 V_0^{\gamma-1} \right] - NR \ln N =$$

$$= BN - NR \ln N$$



полунепроницаемые
мембраны
(каждая не пропускает
газ своего сосуда)



Процесс
соединения
происходит
при $W=0$
 $Q=0$

$$\Rightarrow S(V, T) = S_I(V, T) + S_{II}(V, T)$$

Если оба газа из одного
класса то можно ввести формулу

Буклет #24

Термодинамика
магнетиков

δW - механическая работа

$$\begin{cases} \vec{M} = \chi \vec{H} \\ \vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \end{cases}$$

$$\delta W = - \frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B}$$

$$dU = TdS + \mu dn + \frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B}$$

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV + \frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B} \\ dF = -SdT - pdV + \frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B} \\ dG = -SdT + Vdp - \frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B} \\ dH = TdS + Vdp - \frac{1}{4\pi} \vec{H} d\vec{B} \end{cases}$$

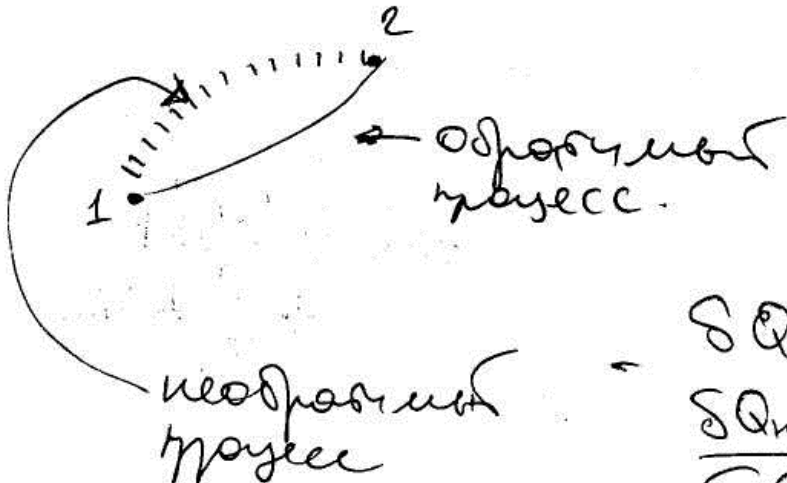
Упр-е со ст. $B = f(T)$

Если считать, что магнитная изоплота минимизирует энтропию магнетика, то при изотермическом процессе энтропия (магнетизма) не меняется.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB = 0$$

Формулировка II начала
 TD для необратимых
 (неквазистат.) процессов

24



1, 2 - TD состоя
 (равновесие)

$$\delta Q - \delta W = dU - \text{нвбт}$$

$$\delta Q_H - \delta W_H = dU - \text{необрат}$$

$$\text{для круг. про.} \delta Q_H - \delta Q = \delta W_H - \delta W \quad (*)$$

$$\oint \text{if } (*) = 0 \Rightarrow \delta Q_H = \delta Q, \text{ но это не может быть}$$

$$\Rightarrow \delta Q_H - \delta Q > 0 \Rightarrow \delta W_H - \delta W > 0 \text{ невозможно}$$

$$\Rightarrow \delta Q_H - \delta Q < 0 \rightarrow \delta Q = T dS > \delta Q_H$$

(т.к. иначе из цикла. изобр. работа. ред. $W_H - W$ только из анал. флукт. кинемат. анал. до δQ_H)

Для неоднородных процессов - неравенства Клаузиуса:

$$dS \geq \frac{\delta Q_H}{T}$$

но означает, что если процесс обратимый, то равенство

0 → ∫ dS ≥ ∫ \frac{\delta Q_H}{T}

процесс - процесс при соприкосновении

$$\Rightarrow \left(\int \frac{\delta Q_H}{T} < 0 \right)$$

Нельзя считать абсолютно обратимый процесс!

но процесс не TD.

I - II : $T dS \geq \delta Q$ - обобщ.

$$dU = T dS - P dV$$

$$dU = T dS + \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

$$T dS \geq \delta Q + \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

$$T dS \geq \delta Q \leq dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

$$dU \leq T dS + \sum_{i=1}^n A_i da_i$$

$$A_i = A_i(T, p, \dots, a_n) \quad \text{-- терм. гр-е (однород.)}$$

if неоднород : $A_i = A_i(T, p, \dots, a_n)$

$$dF \leq -S dT - P dV$$

$$dH \leq T dS + V dP$$

$$dG \leq -T dS + V dP$$

$$U = F + TS = H - PV = G + TS - PV$$

26,28-30: выбирайте.... ☺

• Метод TD потенциалов

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$\delta Q = Tds$$

$$dU = Tds - \delta W$$

$$dU = Tds - PdV$$



термическое уравнение состояния

$$P = P(T, V)$$

$$U = U(T, V)$$

или $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c_v(T, V) \Rightarrow$ задано 3

ур-я (~~каптор~~) — полное описание с-м.

$U = U(S, V)$ — характеристическая ф-я

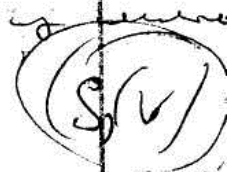
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

каптор

термич. уравн.

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

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



Москв, 1869
Гиббс, 1873-78

полное построение теории ТДП.

Полный дифференциал

① $dF = -SdT - PdV$, т.е. $F = F(T, V)$ — свободная энергия

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = f(V, T) - \text{т.е.}$$

это ф-ция термического ур-я состояния.

$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ — получено уже автоматически

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

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - \text{величина отрицательная}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{dT}{dS}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad - \text{одн. и эквив. условие}$$

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

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

~~$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S$$~~

$$d(U - TS) = d(TS)$$

$$U - TS = \text{const}$$

$$F = U - TS$$

Математика:

$$U(x, y) = U$$

$$dU = X dx + Y dy$$

$$X = f(x, y)$$

$$Y = p(x, y)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y$$

сопутствующие
формулы

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x} \right)_y = X$$

Нужно поменять $x \Rightarrow y \Rightarrow$ преобразование
Лежандра:

$$d(U - Xx) = dU - Xdx + Ydy - x dX -$$
$$- x dX = -x dX + Ydy.$$

$$\Rightarrow U_1 = U - Xx = U_1(X, y)$$

Хотим, чтобы независимым
перемен. были $S, P \rightarrow H = H(S, P) \Rightarrow$
 $\Rightarrow U + PV$

$$\text{Перемен. } T, P \Rightarrow G = G(T, P) =$$
$$= U - TS + PV$$

Метод термодинамических потенциалов.
Продолжение.

P, T - наиболее удобные.

АП	Нез. перемен.	Сопр.ж. перемен.	Термод. соотнош.	Название
$U \equiv E$	V, S $dU = TdS - PdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	Внутр. энергия Адиабатический термод. пот.
F	V, T $dF = -SdT - PdV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	Св. эн. Тель изотермич. пот.
H	P, S $dH = TdS + VdP$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$	Энтальпия Тепловая пот.
G	T, P $dG = -SdT + VdP$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	Пот. Гиббса Свободн. эн. пот.

1) $U(S, V)$, $dU = TdS - PdV$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}, \quad -dU_S = PdV_S = \delta W_S$$

$$U(T, V)$$

2) $F = U - TS$

у нас не совершается работа, поэтому TDE из нас вытекает.

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{C_V}{T} \quad - \text{каноническое ур-е состояния}$$

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

3) Энтропия. Преобр. Лемногно вида

$$H = U + PV, \quad dH = TdS - PdV + PdV + VdP$$

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

$$dH_P = TdS = \delta Q_P \Rightarrow \text{потому что теплообмен}$$

Heat.

4) Гиббс. $G = U - TS + PV \equiv H - TS$

$$dG = U - TS + PV \rightarrow$$

$$\rightarrow dG = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} - SdT - \cancel{TdS} + \cancel{PdV} + VdP =$$

$$= -SdT + VdP$$

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

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

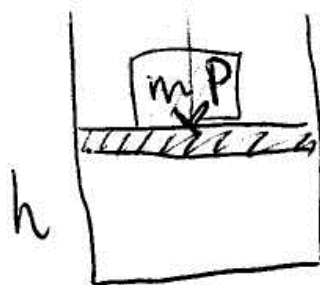
иногда хит.
непр. с-ма.

$$= -\frac{C_P}{T}$$

Удобно считать
температуру при
 $T = \text{const} \Rightarrow$ редок
расшир. с-ма.

1. Расширенная с-ма.

2. Простая



соед. с вакуумом
P.S. [h] h

Своб. э. тут будет максимум

$$E_p = U + PV \quad - \text{непрямая зависимость}$$

$$dE_p = du + d(P \cdot V) = Tds + vdp$$

$$vdp_s = -dG_T$$

$$H = U + PV \quad U = F + TS, \quad U = H - PS$$

$$\Rightarrow G = F + TS$$

Убавно & неограниченно мало паров!

$$du = \delta Q - \delta W_{\text{мех}} - \delta W_{\text{неуех}} =$$

$$= Tds - pdv - \delta W_{\text{неуех}}$$

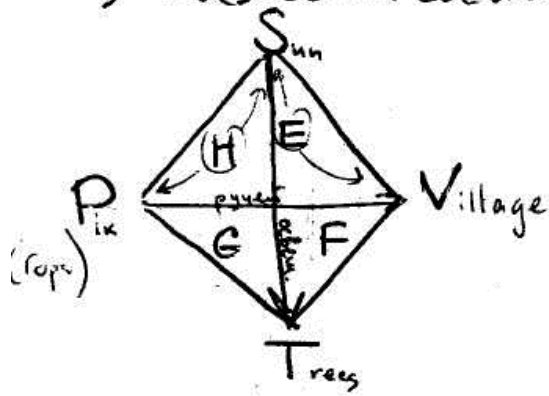
$$dH = Tds + vdp - \delta W_{\text{неуех}}$$

$$dG = -SdT + vdp - \delta W_{\text{неуех}}$$

$$\left. \begin{aligned} du_{s,v} &= -\delta W_{\text{неуех}} \\ dH_{s,p} &= -\delta W_{\text{неуех}} \\ dF_{v,T} &= -\delta W_{\text{неуех}} \\ dG_{p,T} &= -\delta W_{\text{неуех}} \end{aligned} \right\}$$

Работы с-м
непрямая завис.
неуеханес.
снх.

• Мнемонический квадрат Борна 1929



$$dE = \underbrace{(+T)}_{\text{по направлению}} dS \underbrace{- P}_{\text{против}} dV$$

$$G = V dp + S dT$$

$$dH = P dV + T dS$$

$$F = F(V, T)$$

$$U = U(V, T)$$

$$U = F + TS \quad \therefore \quad dF = -S dT - P dV$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$\boxed{U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V}$$

уравнение Гиббса-Гельмгольца

Что же это имеет отношение к энергии системы?

$$\frac{U}{T^2} = \frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)$$

$$\frac{F}{T} = - \int \frac{U}{T^2} dT' + c(V) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow F = - T \int \frac{U}{T^2} dT' + c(V) T$$

определим
внутреннюю
энергию

Ч. II.
28

$$② \quad G = G(P, T) \quad H = H(P, T)$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$G = H - TS$$

$$H = G + TS$$

$$\text{i.e. } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad \boxed{H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}$$

$$\frac{H}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)$$

$$G = -T \int \frac{H}{T^2} dT' + C(P)T \quad \text{— можно найти TD. получаем Гиббс}$$

$$F_1 = U_1 - T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V$$

$$F_2 = U_2 - T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_V$$

$$-(\Delta F)_{V,T} = -(\Delta U)_{V,T} - T \left(\frac{\partial (-\Delta F)}{\partial T} \right)_V$$

$$\Delta W_V = -\Delta Q_T - T \left(\frac{\partial \Delta W_V}{\partial T} \right)_V \quad \text{— сразу замечу, проблема Г.-Г. (то, что уже можно получить в эксперименте)}$$

$$H_1 = G_1 - T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P$$

$$H_2 = G_2 - T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P$$

Рассм. в ядре

$$\Delta H_{V,T} = -\Delta G_{P,T} - T \left(\frac{\partial (-\Delta G)}{\partial T} \right)_{P,T} \quad \begin{matrix} P = \text{const} \\ T = \text{const} \end{matrix}$$

$-\Delta G$ — работа расширения с молекулами газа.

i.e.

$$\boxed{-\Delta Q_P = +\Delta \Delta E_P - T \left(\frac{\partial \Delta \Delta E_T}{\partial T} \right)_P}$$

Эти уравнения используются в метеорологии.

Билет #27 Упр-е Максимова

В термодинамике часто пользуются
законом в изобразившем упр-е, которое
является преобразованием у основы
при $(dU = TdS - pdV)$ и при этом
близко к другим с-б системы с группой
е свойствами.

1) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ — у Л. (указ)

2) $dF = -SdT - pdV$ — Максавелл

3) $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ — у Гиббса

4) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ — у М. (Максвелл)

• TDC с переменным числом
частиц

Раньше $N = \text{const}$.

~~Тогда~~ Тогда

$$\delta Q = dU + \delta W - \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

μ_i — хим. потенциал

μ_i — хим. потенциал
частицы i
→ dN

1) Равновесие.

$$\delta W = \sum_{j=1}^n A_j da_j$$

μ_i — хим. потенциал

$$\delta Q = T dS$$

$$dU = T dS - \sum_{j=1}^n A_j da_j + \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

$N_i \neq \text{const}$

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

2) Если ограничить
процесс:

$$dU \leq T dS - P dV + \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

$$dF = -S dT - P dV + \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^P \mu_i dN_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P}$$

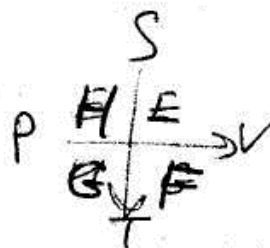
Потому G есть некий
выигрыш, который
можно считать μ_i .

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

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

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

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$



$$\left(\frac{S}{N} = \tilde{S}, \frac{V}{N} = \tilde{V} \right) \text{ — на одну частицу.}$$

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

$$F = F(T, V, N) = N \tilde{F}(\tilde{T}, \tilde{V})$$

$$H = H(S, P, N) = N \tilde{H}(\tilde{S}, \tilde{P})$$

$$G = G(T, P, N) = N \tilde{G}(\tilde{T}, \tilde{P})$$

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

\tilde{T}, \tilde{P} — интенсивные
параметры

μ — это G на одну частицу, а $\tilde{\mu}$ — это \tilde{G} на одну частицу.

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp$$

Хим. потенциал - это и
Гиббса \tilde{G} приходящий
на одну молекулу

$$\tilde{S} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p, \quad \tilde{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$

$$F = U - TS$$

$$\boxed{\Omega = F - \mu N}$$

сбалансированный термодинамический потенциал Гиббса,

$$d\Omega = dF - d(\mu N) = \cancel{dF} - SdT - PdV + \cancel{+ \mu dN} - \cancel{N d\mu} - N d\mu$$

$$\Rightarrow \Omega = \Omega(T, V, \mu)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$$

- полный потенциал

$$\Rightarrow \boxed{G = \mu \cdot N}$$

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \sum_i \mu_i N_i$$

18

с помощью этого преобразования

Александром мы можем вывести TDC

$$d\Omega = dF - \sum_i (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i - \sum_i \mu_i dN_i - \sum_i N_i d\mu_i$$

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu_i} = -S, \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu_i}, \quad N_i = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{T, V}$$

$$G = \sum_i \mu_i N_i$$

$$\begin{aligned} \Omega(T, V, \mu) &= F(T, V, N) - \sum_i \mu_i N_i = \\ &= F(T, V, N) - G(P, T, N) = \\ &= (U - TS) - (U - TS + PV) = -PV \end{aligned}$$

$$\frac{\Omega}{V} = -p$$

~~$$\Omega = - \sum_i \mu_i N_i$$~~

$$\Omega = - \sum_{j=1}^n a_j A_j$$

в миске вимірює енергію, - не розраховує, а уявляє

$$d\Omega \leq -SdT - PdV - \sum_i N_i d\mu_i$$

• Уравнение Гиббса - Дюгема

U - заг. вимірює

$$U = U(S, V, N)$$

агг. вимірює

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N) = \alpha U(S, V, N) \quad \text{гомогенна}$$

ф-я першого порядку

\Rightarrow Th. Эйзенштейна и его следствие для максимума вероятности в биге соотв. каноническому состоянию.

$$\alpha = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} N = U(S,V,N) \\ \boxed{TS - PV + \mu N = U(S,V,N)} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Пограничные} \\ \text{соответствующие} \end{array}$$

$$\begin{aligned} du &= d(TS) - d(PV) + d(\mu N) = \\ &= TdS - PdV + \mu dN + (SdT - Vdp + Nd\mu) \\ &= TdS - PdV + \mu dN \end{aligned}$$

$$\boxed{SdT - Vdp + Nd\mu = 0} \quad \text{Упр. 7.4.8. - 5}$$

$$du = TdS - PdV \quad \text{при } N = \text{const} \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{V,N} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = - \frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)}$$

$$N \neq \text{const} \quad \boxed{\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1}$$

является максимумом
функции TDN.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N}$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$*) \frac{\partial(T, S)}{\partial(N, S)} = \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(S, N)} = - \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(N, S)}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{S, V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S, N}$$

$$\boxed{\frac{\partial(T, S)}{\partial(\mu, N)} = -1}$$

$$S = \text{const}$$

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(N, V)} = - \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(V, N)} = \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(N, V)}$$

$$\boxed{\frac{\partial(P, V)}{\partial(\mu, N)} = 1}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_P = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_N$$

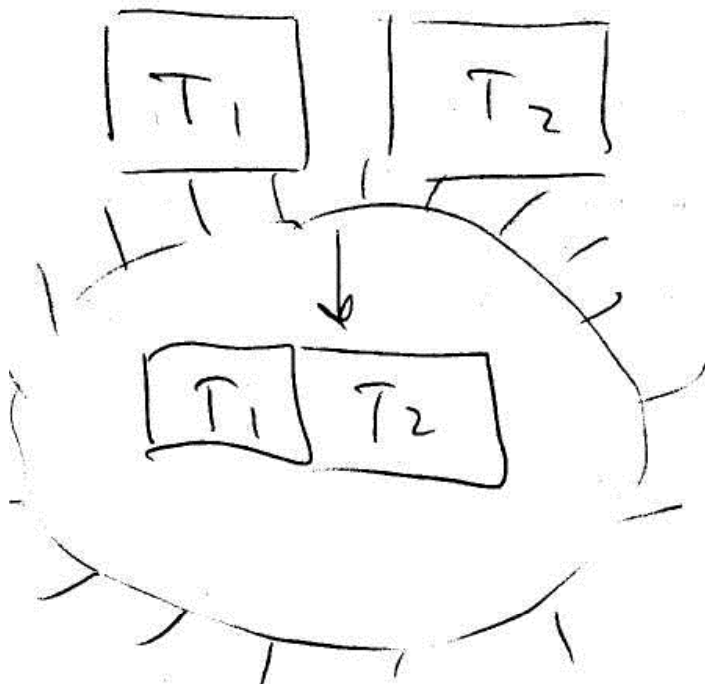
$$= \frac{\partial(S, T)}{\partial(N, T)} = - \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\partial(\mu, N)}{\partial(N, T)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial(T, S)}{\partial(\mu, N)} = -1}$$

Процессы выравнивания

3-й вопрос: энтропия

$$T_1 > T_2$$



$$dt, \quad \delta Q_1 = -\delta Q$$

$$\delta Q_2 = \delta Q$$

Но при всех
процессах выравнивания
энтропия S увеличивается
исключено равновесие

При адиабатическом
неравновесии
процессах
энтропия
с-м. не возрастает

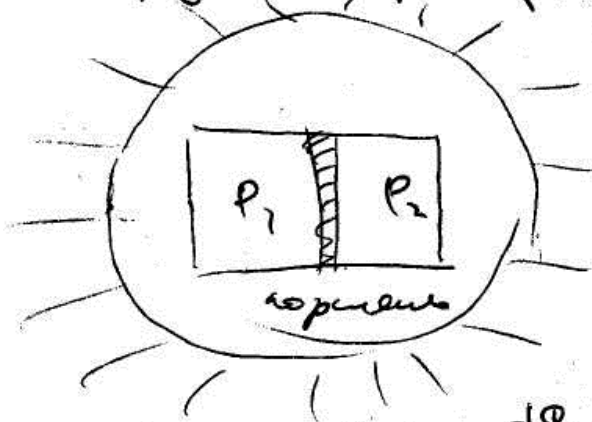
$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

$$= \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \delta Q > 0$$

Другой принцип

$$P_1 > P_2$$



$$dU = 0 = - \text{температура}$$

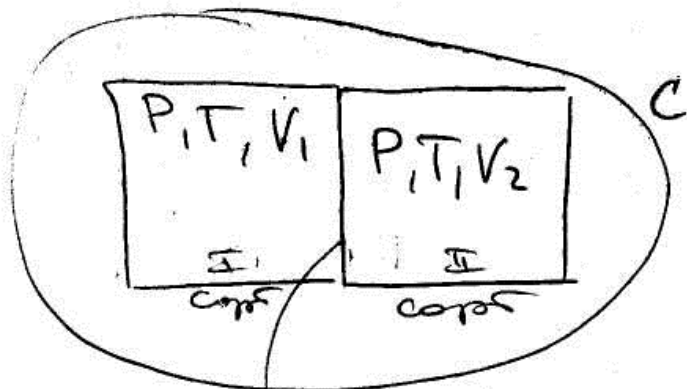
$$= \delta Q - \delta W$$

$$\delta Q = \delta W = (P_1 - P_2) dV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{P_1 - P_2}{T} dV > 0$$

Явление встречной диффузии; Парадокс Гиббса

35



Смешанная смесь \Rightarrow
 идеальная смесь
 газ.
 $P = \text{const.}$
 $T = \text{const.}$
 $B = S_0 - \frac{P}{\delta - 1} \ln T_0 V_0$

Ненорм.
энергия

для идеальной смеси
сохраняется. постоянная S.

Информация до смешивания:

$$S_1 = \frac{N_1 R}{\delta_1 - 1} \ln(T V_1^{\delta_1 - 1}) + B_1 N_1 - N_1 R \ln N_1$$

$$S_2 = \frac{N_2 R}{\delta_2 - 1} \ln(T V_2^{\delta_2 - 1}) + B_2 N_2 - N_2 R \ln N_2$$

$$S = \frac{N_1 R}{\delta_1 - 1} \ln(T (V_1 + V_2)^{\delta_1 - 1}) + B_1 N_1 - N_1 R \ln N_1 +$$

$$+ \frac{N_2 R}{\delta_2 - 1} \ln(T (V_1 + V_2)^{\delta_2 - 1}) + B_2 N_2 - N_2 R \ln N_2$$

после смешивания:

$$\Delta S = S - S_1 - S_2 = N_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + N_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0$$

Условия устойчивости TDC

$$\left\{ \begin{array}{l} c_v > 0 \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T < 0 \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S < 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{основные} \\ \text{условия} \\ \text{устойчивости} \end{array}$$

Получим их:

$\delta V, \delta S$ — малые

$$\Delta G > 0 \quad G = U + PV - TS$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \text{const} \\ T = \text{const} \end{array} \right\} \rightarrow G = G_{\min}$$

$$dG = 0 \quad - \text{необх. усл. мин}$$

$$d^2 G > 0 \quad - \text{достаточное усл.}$$

$$\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \delta V \delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 \right]$$

Углерод монооксида:

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

Условие Амблессона:

$$\begin{pmatrix} -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \end{pmatrix}$$

$$1) -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > 0$$

$$2) -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 > 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0$$

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

$C_V > 0$ - I условие - гарантировано

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0$ - II условие

все эти
схемы

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

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

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ - III условие гарантировано

Экстремальные свойства ТД функции и ТДП

$$1. dS_{\text{неор.}} > \frac{\delta Q_{\text{н}}}{T}$$

$$2. dS_{\text{ор.}} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = dS_{\text{н}} + dS_{\text{ор.}} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

при пере-
ходе

Если тело находится

в равновесии с окружающей средой \Rightarrow $dS = 0$
то $dS_{\text{ор.}} = 0$.

Итого

$$dU \leq TdS + PdV$$

$$dF \leq -SdT - PdV$$

$$dH \leq TdS + VdP$$

$$dG \leq -SdT + VdP$$

для неор.
процессов

$$S, V = \text{const} \quad dU \leq 0$$

\leftarrow - для неор.
 \leq - для ор.

$$S, P = \text{const} \quad dH \leq 0$$

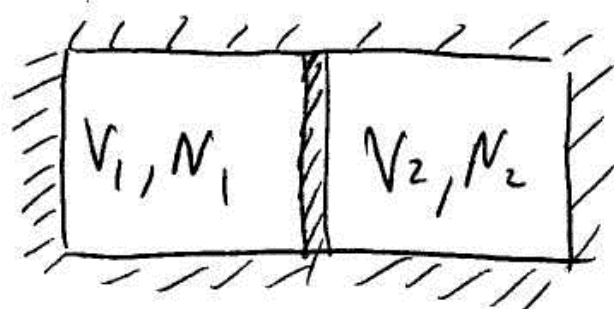
$$T, V = \text{const} \quad dF \leq 0$$

$$F_{\text{min}} \quad \begin{cases} dF = 0 \\ d^2F > 0 \end{cases}$$

$$T, P = \text{const} \quad dG \leq 0$$

$$G_{\text{min}}$$

Задача



Ропущенное состояние
 $T, V = \text{const}$

F_{\min} во состоянии $V_1, V_2 = V - V_1$

$$V_2 = V - V_1$$

$$F_i = U_i - TS_i = N_i c_{v,i} T - \frac{N_i R T}{\delta_i - 1} \ln T V_i^{\delta_i - 1}$$

$$= f_i(T) - N_i R T \ln V_i$$

$$F = f(T) - N_1 R T \ln V_1 - N_2 R T \ln (V - V_1)$$

$$\frac{\partial F}{\partial V_1} = 0 \quad - \frac{N_1 R T}{V_1} + \frac{N_2 R T}{V - V_1} = 0$$

$$\frac{N_1 R T}{V_1} = \frac{N_2 R T}{V_2}$$

Резерв

Фазовые переходы и условия фазового равновесия

При наших усл. будет однородное фазовое равновесие.

N_1 — молей первой фазы

N_2 — второй фазы

(или
для фаз).

$$P, T = \text{const} \rightarrow G_{\text{min}}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

$$dG_{P,T} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 < 0 \text{ — убывает, значит}$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{const} \text{ — не бо берется}$$

$$dN_1 + dN_2 = 0 \rightarrow dN_2 = -dN_1 \text{ — убавно до}$$

$$\boxed{dG_{P,T} = 0} \text{ — при фазовом равновесии}$$

$$(\mu_1 - \mu_2) dN_2 = 0$$

$$\boxed{\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)}$$

- условие
ф. равновесия.

~~$P = \text{const}$~~ \Rightarrow изохор. механическое
равнов. между фазами

~~$T = \text{const}$~~ \Rightarrow изотер. равнов. между
фазами

Анализ:

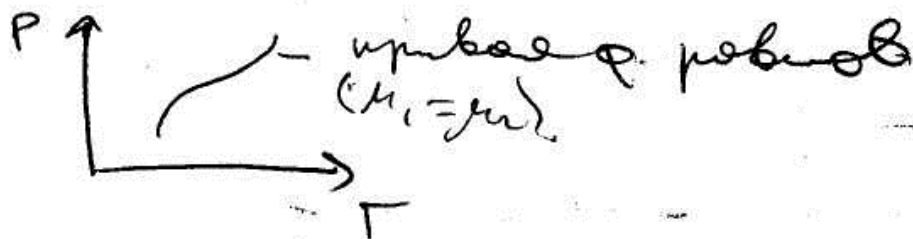
$$\mu_1 > \mu_2 \quad dN_1 < 0$$

$$\mu_1 < \mu_2 \quad dN_1 > 0$$

μ изоб. в изохор. равнов.
процессах, или T в изотер. процессах

$$P = P(T)$$

$$T = T(P)$$



40 (по Эренфесту)

$$d\mu = -\tilde{s}dT + \tilde{v}dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\tilde{s}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \tilde{v}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial \tilde{s}}{\partial T}\right)_p = -\frac{\tilde{c}_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial p}\right)_T, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial T}\right)_p$$

По формуле \rightarrow ф. переход 1-го
 порядка, при котором в точке
 перехода скачок 1-го порядка и (4-1)
 производные непрерывны, а 1-й
 будет членом скачка.

Фаз переход первого порядка сопровождается скачком
 первых производных по температуре и давлению.

Для перехода n порядка – скачок терпят производные того
 же порядка, а все низшие непрерывны.

Бунет N°41

Вывод г-ф. ур-я
Кларксона - Кларксона

Основное равенство μ .

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

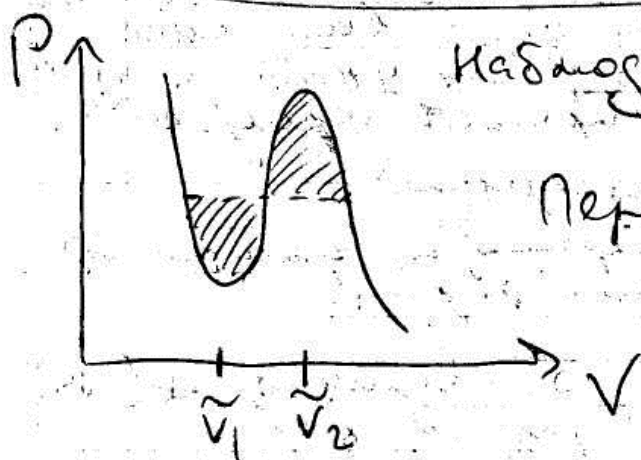
$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P)$$

$$-\tilde{S}_1 dT + \tilde{S}_2 dT = \tilde{V}_2 dP - \tilde{V}_1 dP$$

$$\frac{dP}{dT} (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) = (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)$$

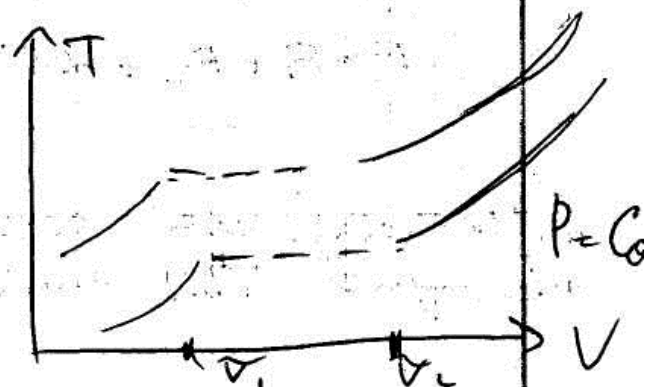
$$\frac{dP}{dT} (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) = (\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}$$



Наблюдается сдвиг
молекулярного объема

Переход из жидкого в
жидкий



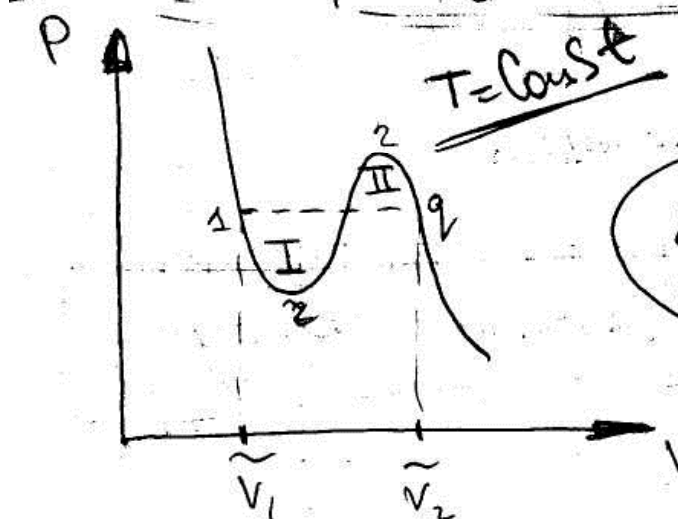
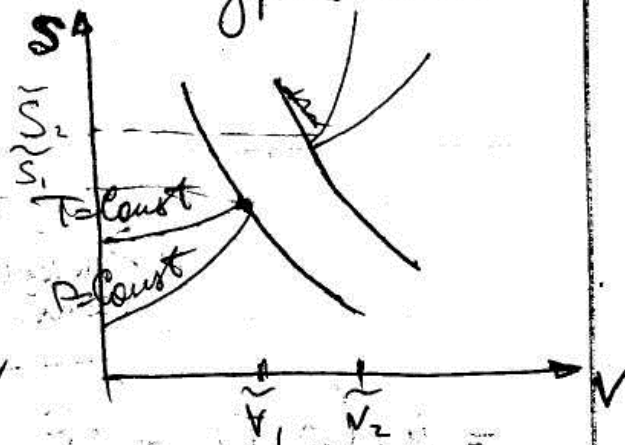
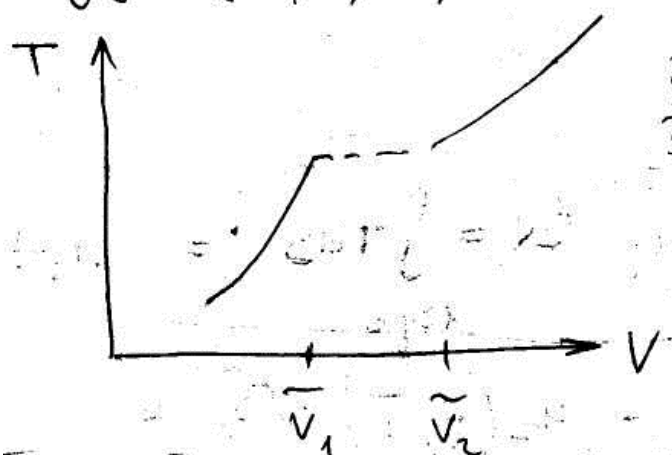
42-44 Правило Максвелла, Ле Шателье-Браун, 3 фазы

Кривые фазового равновесия

9.12.

$$\begin{cases} f_1(P, T, V) = 0 \\ f_2(S, P, V) = 0 \end{cases}$$

= термическое состояние системы



$T = \text{const}$

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

$S_I = S_2$ - правило Максвелла

Удельная работа

U-2

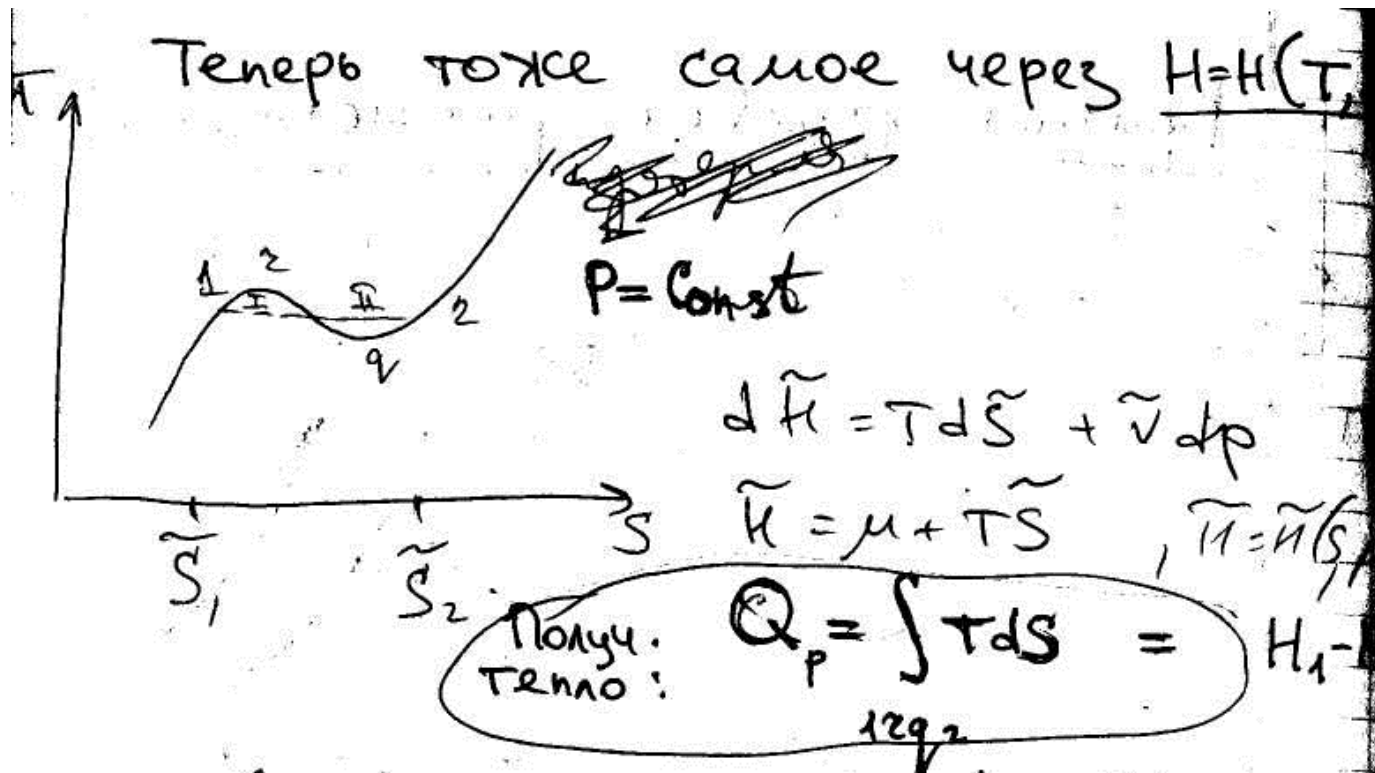
Какая работа сов. при переходе из I в II?

$$W_T = \int p dv = \bar{F}_1 - \bar{F}_2 = \mu_1(P, T) - p\tilde{V}_1 - \mu_2(P, T) + p\tilde{V}_2 = p(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)$$

$$\mu(P, T) = \bar{F}(P, V) + p\tilde{V}$$

$$\bar{F}(P, V) = \mu(P, T) - p\tilde{V}$$

Из $\mu_1 = \mu_2$ следует правил. Максвелла



$$= \mu_1(p, T) + T\tilde{S}_2 - \mu_2(p, T) - T\tilde{S}_1 =$$

$$= T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$$

⇒ Правило Максвелла

• Принципы Ле-Шателье - Брауна

Условие равновесия
 Как система будет реагировать
 на изменение условий?
 Условия извне?

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

$$\mu = \mu(p)$$

$$\mu = \mu(T)$$

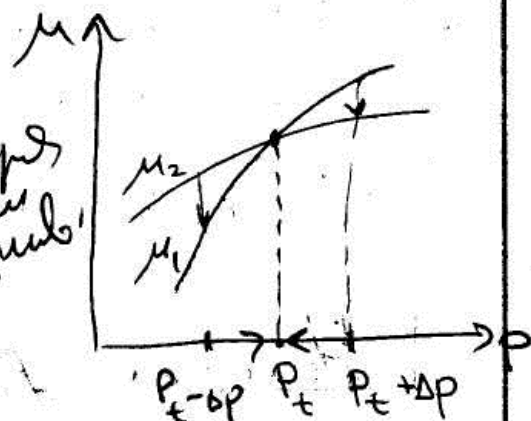
$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \tilde{V} > 0$$

вопр. ф-л

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial p}\right)_T < 0$$

давление
увеличивается



Вещество будет идти
в первом направлении
вниз ($\mu_1 > \mu_2$) \Rightarrow

\Rightarrow газ будет уменьшаться
в обратном случае.

возникает
флуктуация
газа.

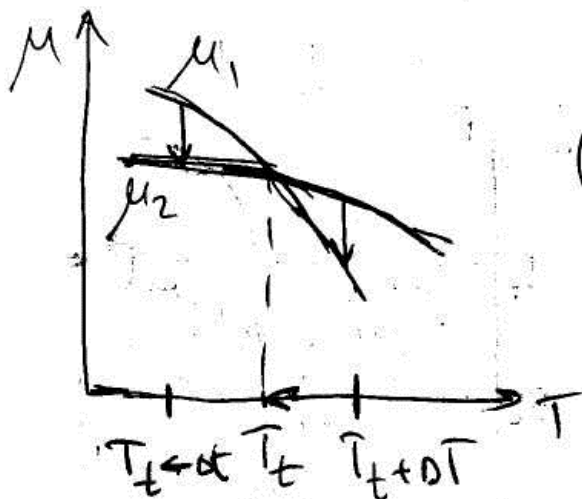
if $P_t - \Delta P_t \Rightarrow$ газ. вопр. ($\mu_2 > \mu_1$).

\Rightarrow соц. фазовое рав. еса установ.

Равновесие смещается тем же

$P = \text{const}$

образом, как Лавуазье-Гессе вопр.



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\tilde{S} < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T} < 0$$

А если известен ф.п. T ?

\Rightarrow ~~тем~~ число 400 и с р.

Анализировать поведение (возможно
фазовый переход)

Условие равновесия III фаз

$$\mu_1(P, T) = \mu_2$$

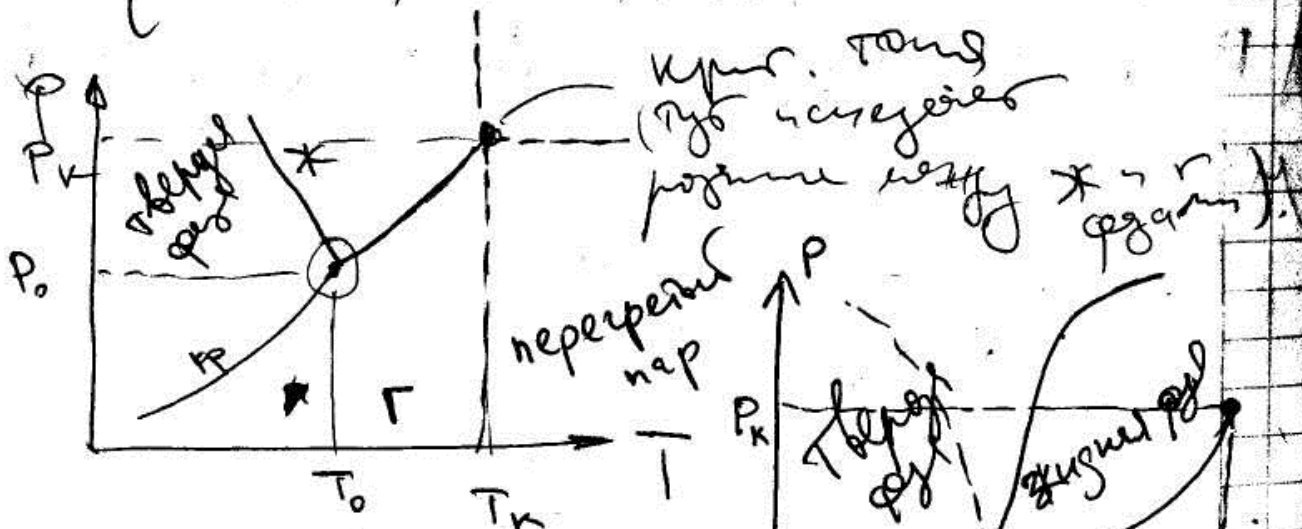
$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$$

$$\Rightarrow \mu_1 = \mu_3$$

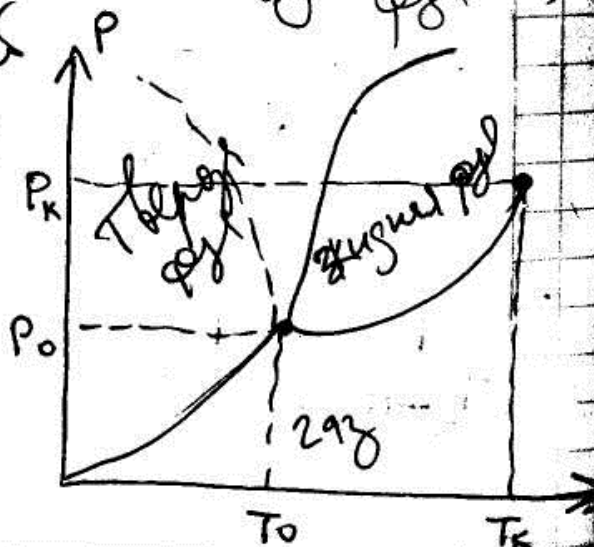
$$\mu_1(P_0, T_0) = \mu_2(P_0, T_0) = \mu_3(P_0, T_0)$$

тройная точка

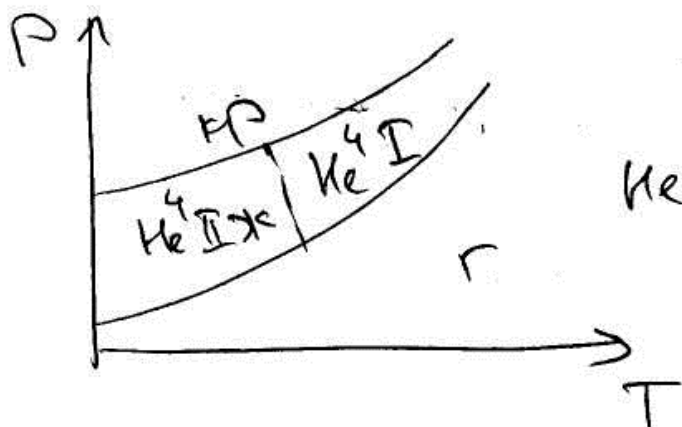
$$H_2O \begin{cases} T_0 = 273 + 0,0078 \text{ (K)} \\ P_0 = 0,006 \text{ атм.} \end{cases}$$



$$P_K = 218 \text{ атм}$$

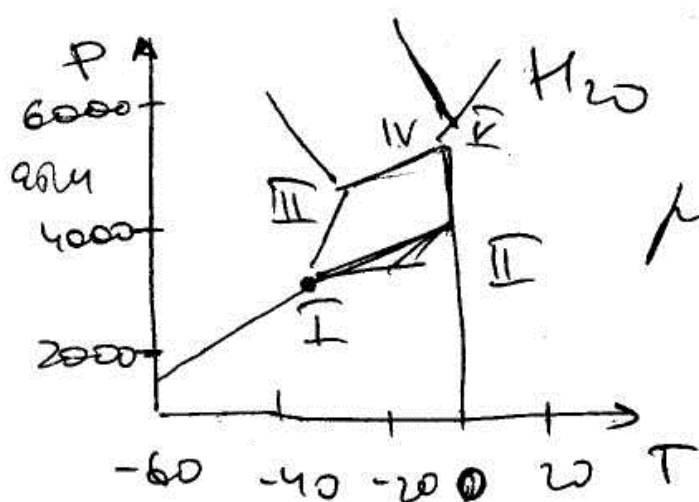


Для He^4 отсутствует III точка.



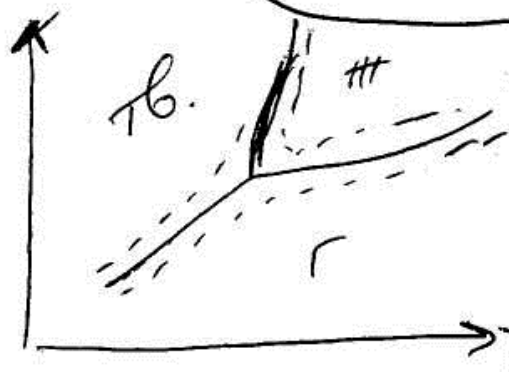
He^4 I - обычный гелий.
 II - Трикритический
 III - сверхтекучий
 IV - Метастабильный
 V - жидкий

разные изотопы
 He-3



Билет #45

Метастабильное состояние. Переход и переохлажд.

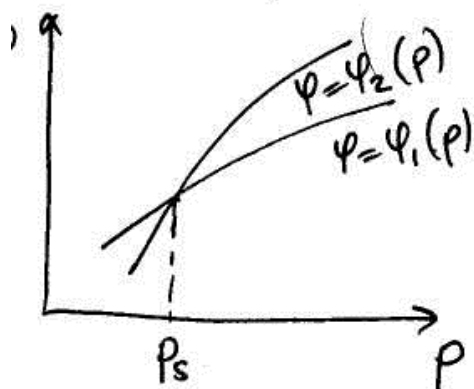


Фазовый переход в смысле (переход), через

Осущ. переходу, что ##

~~состояние системы~~

ниже кривой перехода относительно более устойчиво относительно. Термод. потенциал для гетерогенной системы (жидкого) в осн. ниже кривой, чем в чистом состоянии.



Росн ТДП.

$$\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial \rho^2} = \frac{\partial V_1}{\partial \rho} < 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial \rho^2} = \frac{\partial V_2}{\partial \rho} < 0$$

Для $\rho > \rho_s \rightarrow (\Phi_1 < \Phi_2)$, так что

соответствует минимуму ТДП $\Phi = m_1 \Phi_1 + m_2 \Phi_2$ для $\rho < \rho_s$ - жидкое. Если учесть и член γ , \Rightarrow получим "поверхность термод. пот.". $\Phi(\rho, T)$ в прощ. 3х измерениях

Учитывая взаимод. (термод.) из границ \Rightarrow неадекватность свободной энергии

$$F = F_1 + F_2 + \alpha \sigma$$

, σ - величина нов-ой поверхности фаз. α - зв. об. обеих фаз

метастаб. сост. соответствует одному из минимумов ТДП системы при заданных внешних условиях

Задание:

Начало конгр. пера зертують об'єктами
в паре малих (результат R) кінцевих функцій
их пов. пера F_1, F_2 пера бачення, чим
уменьшуватиметься їх об'єкти свідомості, пера
в R^3 . Показує подібність малих кінцевих об'єкту
ТД кінцевості.

Данъ бѣжалъ метаетъ. Физъ сунъ нѣкоторъ
минъ реперъ снотенне друкъ физъ, чѣмъ
онъ минималенъ физъ охотѣе чѣмъ чѣмъ.

Такие скопления новой фазы, обладающие меньшими размерами, наз. зародышами.

Энерг. Гиббса до обр. квант: $G_0 = \mu_1(p, T) N$,
 μ_1 — хим. пот. 1 чистого квант.
 После обр. квант:

$$G = \underbrace{N_1}_{\substack{\sim R^3 \\ R^3}} \mu_1 + \underbrace{N_2}_{\substack{\sim R^3 \\ R^2}} \mu_2 + \underbrace{25}_1$$

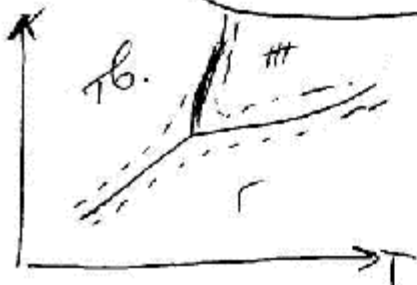
$$\frac{\omega_0}{N_2 \mu_2} \sim \frac{1}{R}$$

$$R_{kp} = \frac{25 V_2}{\mu_1 - \mu_2}$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial R} \bigg|_{R_{up}} = 0, \quad 4\pi R_{up}^2 \frac{\mu_2 - \mu_1}{V_2} + 8\pi \sigma R_{up} = 0$$

Билет #45

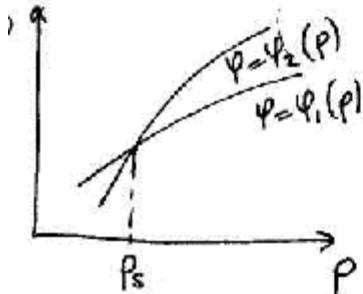
Метастабильное состояние. Переход и переохлажд.



Фазовый переход в жидк. (переход), жидк.

осуд. жидк., жидк.

ниже кривой перехода относительно более выгодно жидк. состояние. Термод. потенциал для жидк. (жидк.) состояния (жидк.) в од. и жидк. кривой, больше, чем в переохлажденном.



Расс. ТДП.

$$\frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial p^2} = \frac{\partial V_1}{\partial p} < 0, \quad \frac{\partial^2 \varphi_2}{\partial p^2} = \frac{\partial V_2}{\partial p} < 0$$

Для $p > p_0 \Rightarrow (\varphi_1 < \varphi_2)$, так что

соответствует минимуму ТДП $\Phi = m_1 \varphi_1 + m_2 \varphi_2$ для $p < p_0$ — жидк. Если учесть и член T , \Rightarrow получаем "поверхность термод. пот." $\varphi(p, T)$ в простран. 3х измерений.

Учитывая взаимод. (переход) из жидк. \Rightarrow взаимодействие свободной энергии.

$$F = F_1 + F_2 + \alpha \sigma, \quad \sigma - \text{величина пов-ти раздела фаз.}$$

термод. сост. соответствует одному из минимумов ТДП системы при заданных внешних условиях.

Билет # 46 Зарождение.

Начало конденс. пер. происходит образуются в паре молекул (результат R) конденс. жидкостных пов. энерг. F_2 и R_2 может быть, что уменьшения их образуют свободной энерг. в R^3 . Поэтому образование мелких капель будет кинетическим.

Для конденс. метастаб. фазы существуют некоторые мин. размер скопления групп фазы, чтобы эти минимальные фазы существовали устойчивее. Такие скопления новой фазы, обладающие мин. размерами, наз. зародышами.

Энерг. Гиббса до обл. капил.: $G_0 = \mu(P, T) N$, μ_1 - хим. пов. в нач. пер. После образ. капил.: $G = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 + \Delta G$

$N \sim R^3$ \int_{R^3} \int_{R^2} \int_{R^2} N_2 - число \int_{R^2} μ_2 - хим. пов. в (где площадь поверхности)

$$\frac{\Delta G}{N_2 \mu_2} \sim \frac{1}{R}$$

$$R_{кр} = \frac{2 \sigma V_2}{\mu_1 - \mu_2}$$

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial R} \Big|_{R_{кр}} = 0, \quad 4 \pi R_{кр}^2 \frac{\mu_1 - \mu_2}{V_2} + 8 \pi \sigma R_{кр}$$

Ф.н. Стрелов

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dp$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = -\tilde{S}_1 = -\tilde{S}_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p$$

используем
связи c_p ,
экспоненциальн β_T
и α .

$$\lambda = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1) = 0$$

$P, T = \text{const}$
 $\mu_1 = \mu_2$

47

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \tilde{V}_1 = \tilde{V}_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}, \quad c_{1p} \neq c_{2p}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)} = \frac{0}{0}$$

уравнение
Кларксона
Кларксона

Решение - Фг

$$[A] = A_2 = A_1$$

и не
связь

как невязка

$\Delta(\mu)$ брось кривая

Фг. решение?

$\Delta \mu$ - um gleiche Werte

$$\Delta[\mu] = \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right] dp + \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right] dT +$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T \right] (dp)^2 + \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} dp dT +$$

$$+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p \right] (dT)^2 + \dots$$

Wegel:

$$\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] (dp)^2 + 2 \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp dT -$$

$$- \left[\frac{c_p}{T} \right] (dT)^2 = 0$$

$$(dp)_{\pm} = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT \pm \sqrt{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] \left[\frac{c_p}{T} \right]}}{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$D=0 \rightarrow$ Gleichung nur

~~dp~~

$$\Rightarrow \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]^2 + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] \frac{[c_p]}{T} = 0$$

$$dp = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]}{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]} dT$$

probieren
Frage zu 9. wege II

wege II

$$dp = \frac{[c_p]}{T} \frac{1}{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]} dT$$

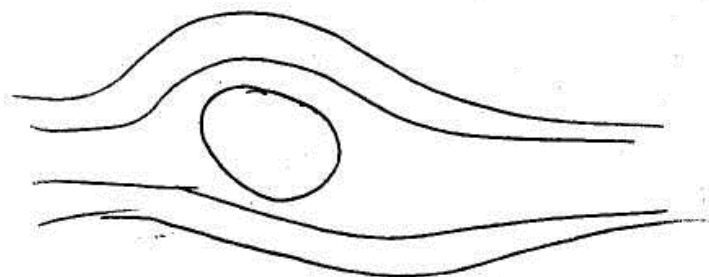
[] — это
модуль

Термодинамика сверхпроводников

1918 — откр. сверх

В сверхпровод. $\vec{B} = 0$.

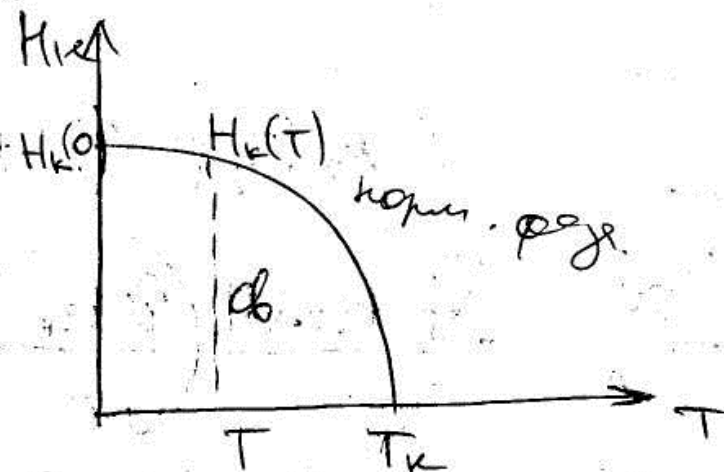
Однородное \vec{B} в с.и. не проникает



$$T < T_K$$

$$H_K(T)$$

$$H_K(T_K) = 0$$



$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} = 0$$

$$\vec{M} = -\frac{\vec{H}}{4\pi}$$

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{4\pi}; \quad \text{намагни-} \\ \text{чивость } H.$$

Св. ир. \rightarrow идеал. диамагнетик.

$\vec{V} \cdot \vec{M}$ — полный магнитный момент
 P — сопряж. сила к V (перемещ.)
 H — сопряж. сила к VM .

$$(P, V) \\ (\vec{H}, \vec{VM})$$

$$G^* = U - TS + PV - HVM$$

$$dG^* = -SdT + VdP - VMdH$$

$$d\mu = -\tilde{S}dT + \tilde{V}dP - \tilde{V}_s M dH =$$

$$= -\tilde{S}dT + \tilde{V}_s dP + \frac{\tilde{V}_s}{4\pi} dH^2$$

гид. св. ир. разн.

$$\mu_s(T, P, H) = \mu_s(T, P, 0) + \frac{\tilde{V}_s}{8\pi} H^2$$

Усл. ф. r.

$$\mu_s(T, P, 0) + \frac{\tilde{V}_s H_K^2(T)}{8\pi} = \mu_n(T, P)$$

зав. от T

$$\tilde{S}_s - \tilde{S}_n = -\frac{\tilde{V}_s H_K(T)}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P < 0$$

$$\tilde{V}_s - \tilde{V}_n = -\frac{\tilde{V}_s H_K}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial P} \right)_T$$

$$H \neq 0, H_K(\tau) \neq 0; H = 0, H_K(\tau) = 0.$$

$$\tilde{S}_S - \tilde{S}_H = 0$$

$$\tilde{V}_S - \tilde{V}_H = 0.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_S - \tilde{V}_H)} = \frac{\tilde{V}_S H_K(\tau) \left(\frac{\partial H_K}{\partial \tau} \right)_P}{4\pi(\tilde{V}_S - \tilde{V}_H)}$$

ур-е
квантис
квантис

$$C_{PS} - C_{PH} = \frac{\tilde{V}_S}{4\pi} \left[\left(\frac{\partial H_K(\tau)}{\partial \tau} \right)_P^2 + H_K \left(\frac{\partial^2 H_K}{\partial \tau^2} \right)_P \right]$$

ур-е квантис - квантис

$$H = 0, H_K(\tau) = 0$$

$$C_{PS} - C_{PH} = \frac{\tilde{V}_S}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K(\tau)}{\partial \tau} \right)_P^2 \neq 0.$$

Фла
Рутре

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_S}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_H}{\partial p} \right)_T = -\frac{\tilde{V}_S}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial p} \right)_T^2$$

$C_{PS} > C_{PH}$

2) Фазы — это чистые вещества, физически однородные компоненты — это чистые вещества, которая различается от других.

H_2O — фазы воды (жидкая, твердая, газообразная)
 H_2 O_2 — фазы газов

гидрофильная среда

r-фаза
n-компонент

① Условие равновесия в n-компонентной r-фазе с-м.

$$\begin{cases} P = \text{const} \\ T = \text{const} \end{cases}$$

обобщенное ТД равновесия с-м.

Ф. равнов.

затрачивается через хим. потенциал:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}$$

различные фазы 1 компонента

$$\begin{cases} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_2^{(r)} \\ \dots \\ \mu_n^{(1)} = \dots = \mu_n^{(r)} \end{cases}$$

усл. ф. равн. для 1 компонента

для n-го компонента

Концентрация i -ой ком. в K -ой фазе

$$x_i^{(K)} = \frac{N_i^{(K)}}{\sum_{i=1}^n N_i^{(K)}} \quad \text{число молей}$$

$$\sum_{i=1}^n x_i^{(K)} = 1$$

Для каждого фазы $(n-1)$ -его независим

$2 + (n-1)r$ - общее число независ. компонентов.

$$N = 2(n-1)r - n(r-1) =$$

$$= 2nr - 2r - nr = 2 - r + n \geq 0$$

\Rightarrow Правило фаз Гиббса $N \approx$ степень свободы

фаз находящихся в \mathbb{P}, T равновесии в

\mathbb{P} -равн. не может быть безразличными

① $n=1$ однокомпонентная

$$N = 2 - 1 + 1 = 2 \quad ; \quad r=1$$

P, T и др.

$$N = 2 - 2 + 1 = 1 \quad ; \quad r=2$$

$P = P(T), T = T(P)$

$$N = 2 - 3 + 1 = 0 \quad ; \quad r=3$$

$N \approx$ число

② $n=2$ раствор соли в H_2O

неизвестных

$$N = 2 - 1 + 2 = 3 \quad , \quad r=1$$

P, T, \bar{x} концентрация

$$N = 2 - 2 + 2 = 2 \quad , \quad r=2$$

$$N = 2 - 3 + 2 = 1$$

$$r = 3$$

$$N = 2 - 4 + 2 = 0$$

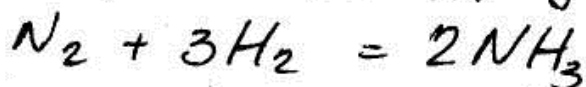
$$r = 4$$

равнов. в фазе

число независимых ~~химических~~ ^{химических} элементов 0.

(перед реакцией равнов. с жидк. кристалл. льдом)

Хим. реакция образ. аммиака



Введ. стехиометрические параметры

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

$$\nu_1 = \nu(N_2) = 1$$

$$\nu_2 = \nu(H_2) = 3$$

$$\nu_3 = \nu(NH_3) = -2$$

Необходимо найти связь между концентрациями, давл., T хим. эк., при которых реакция прекращ. и наступает равновесие.

продукт реакции — это отриц. ст. коэфф.

$$T = \text{const}, P = \text{const.} \Rightarrow$$

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = 0$$

$$\text{т.к. } dG = -SdT + VdP =$$

$$= \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

$$dN_i = \frac{\nu_i z}{N_A}$$

z — число реагентов.

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0$$

условие хим. равновесия

Закон действующих масс

$$G = U - TS + PV$$

энергия молекул при $T =$

$$\begin{cases} U = \sum_i (c_{v,i} T + q_i) N_i & \text{хим. реакция смеси} \\ S = \sum_i N_i [c_{p,i} \ln T - R \ln P_i + S_0] & \text{ид. урн.} \\ PV = \sum_i N_i RT & P_i = P x_i \text{ — концентрация } i\text{-ком.} \end{cases}$$

$$\sum_i P_i = P$$

$$\Downarrow \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_i N_i (c_{v,i} T + q_i - T c_{p,i} \ln T + TR \ln P_i - TS_0 + RT) = c_{v,i} T + q_i - T c_{p,i} \ln T + TR \ln P_i - TS_0 + RT = TR \ln P_i + \chi_i(T)$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i TR \ln (P x_i) = - \sum_{i=1}^n \frac{\nu_i \chi_i(T)}{RT}$$

суммиру

$$\sum_{i=1}^n \ln x_i^{\nu_i} + \sum_i \nu_i \ln P = - \sum_{i=1}^n \frac{\nu_i \chi_i(T)}{RT}$$

$$\prod_{i=1}^n x_i^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[- \frac{\sum_i \nu_i \chi_i(T)}{RT} \right]$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i (TR \ln P + \chi_i(T)) = 0$$

χ_i — хим. потен. i -го ком.

или
 \downarrow

K_c — хим. конст. равновесия

$$K_c(P, T) = P^{-\sum_i \nu_i} \exp \left[- \frac{\sum_i \nu_i \chi_i(T)}{RT} \right]$$

Закон действующих масс

$$\frac{\prod_j x_j^{\nu_j}}{\prod_s x_s^{\nu_{s1}}} = K_c(P, T) \quad \left| \begin{array}{l} \text{тоже одна из} \\ \text{форм закона} \end{array} \right.$$

if $\sum \nu_i > 0$, то увелич.
давл. способствует
ув. профитов реакции



α - коэф. диссоциации.

$$\alpha = \frac{n}{N}, \quad n = n_0$$

$$C = \frac{N}{N_0}, \quad C^+ = \frac{n}{N_0}, \quad C^- = \frac{n}{N_0}$$

Конс. нерасств. веществ,

$$C_3 = \frac{N-n}{N_0}$$

По закону гетерог. масс,

$$\frac{C_1 C_2}{C_3} = K$$

$$\frac{\frac{n}{N_0} \cdot \frac{n}{N_0} \cdot \frac{N^2}{N^2}}{\frac{N-n}{N_0} \cdot \frac{N}{N_0}} = \boxed{\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = K}$$