

Ходусов
Валерий
Димитриевич

Комспект лекций
по курсу: „Термодинамика
и стат. физика”

студентки физико-механического
факультета

группы ПТЯ

Катилий Антон Андреевич

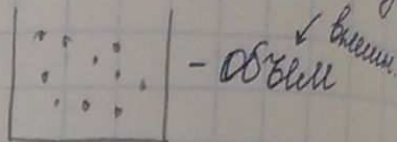
- 20122 -

13.09.
2012

Макроскопические параметры

Если есть сист. содержащая большое число частиц, нужно определить её состояние в пр-ве. Для этого введём разделение макроскоп. параметров:

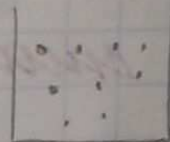
Внешние параметры опред-ся координатами частиц, которые не входят в эту систему. $A_i; i=1, \dots, n$



Пр-ва: св-ва газа в сосуде.

Внутренние параметры опред-ся коорд. частиц, которые входят в эту сист. \rightarrow зависят от внешних параметров. $b_j = b_j(A_i)$

- эк. в сист-ме
- темп-ра в системе

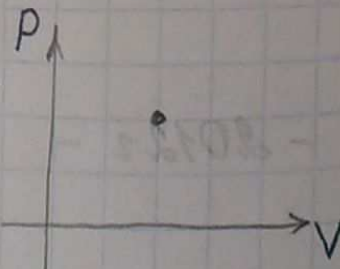


\rightarrow и еще от одного параметра: от носимой вероятностной хар-к и явл-ся св-вом термодинам. в сист. - температурой T и энтропией S - их невозможно свести к механическим величинам;

Определяющую роль играют внешние параметры и один из T/S - независимых параметров. Число независ. параметров определяет состояние системы. $n+1$

Самая простая сист. хар-ся 2-мя параметрами: механическими и еще одним термодинамическим св-вом системы.

Пр-ва: идеальн. газ в изот. сосуде.



$$PV = NT$$

$$N = 6 \cdot 10^{23}$$

Внутренние и внешние парам-ры
деляются на:

Интенсивные - такие макроскоп. парам-ры,
которым не зависят от кол-ва веществ (P)

Экстенсивные (аддитивные) - зависят
от кол-ва веществ (Эн. гора, намагниченность)

Чтобы ввести понятие

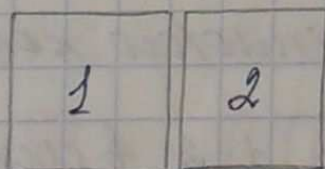
Периодическая сист. - система,
содержащая большое число частиц, для
которой через состоян. термодинам. равновесия.

Периодическое равновесие -
состоян. которое возник. в системе при
фиксир. внешн. пар-рах и отсутств. потока веществ.
Все макроскоп. пар-ры явл-ся постоянными
и не зависят от времени) $a_i \neq a_i(t) \quad \nabla a_i = 0$

Время релаксации - $\tilde{\tau}_p$ - время за которое
система приходит в равновесие и состоян.
влияни не можем

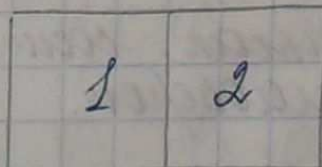
Типы контактов системы со средой:

- Две сист. явл. замкнутыми и неавес., если
не обменив-ся энергией и веществ-вом м/у собой.



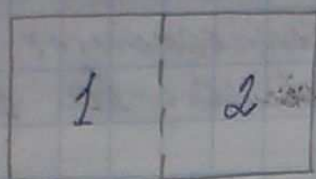
$$E_i = \text{const}$$
$$N_i = \text{const}$$

- Теплового контакта - обмени энергией



$$N_i = \text{const}$$

- Диффузионность контактов - обмен энергией и масс. в-вом



$$E_i \neq \text{const}$$

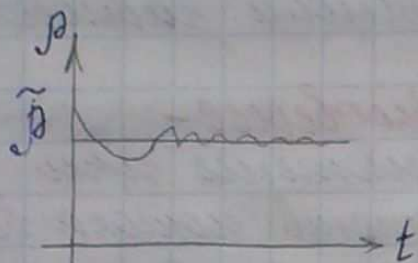
$$N_i \neq \text{const}$$

Шарик внутри дмт-механизм. равновес.



Свойства ТД-систем:

- ① Состоит из период. сист. - динамич. характер не показан, всё время в движении.



$$\tilde{P} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t P(t') dt'$$

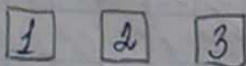
$$\tilde{P} \neq P(t)$$

Возник. флуктуации: $\delta P = P(t) - \tilde{P}$

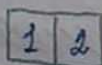
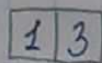
$$\sqrt{\frac{(\delta P)^2}{\tilde{P}^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} - \text{от малое не учитываем}$$

уг. когда N-малое

- ② транзитивность рассм. на примере 3-х сист.



приведём эти сист. в сост. теплового контакта.



если 1-3 и 1-2 в сост. ТД-равн.,
то и 2-3 в сост. ТД-равн.

Если 2 сист. нах-ся в одност. сост. ТД-равновесия - не обмен-ся E и наоборот.

Если: $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$

$T = T(a_1, \dots, a_n, E)$

$$v_j = v_j(a_1, \dots, a_n, E)$$

Как происходит обмен энергией м/у
ТД сист. и окр. средой?

- нет обмена энергией, бел-вал-замкнут.
- обмен энергией \rightarrow с улицы внешн. усл. - совер-
шаеся работа

$\delta W, \delta Q$ - явл. функц.
процесса, но не функц.
состояния.

$$\delta W = \sum_i A_i \delta a_i$$

\rightarrow без улицы внешн. парам-ов - тепло δQ

Полный дифференциал:

$$df(x, y) = f'_x dx + f'_y dy \Rightarrow \boxed{f''_{xy} = f''_{yx}}$$

Полная форма - не явл. полным диф.

$$d\varphi(x, y) = N(x, y) dx + M(x, y) dy$$

$$\frac{\partial N}{\partial y} \neq \frac{\partial M}{\partial x}$$

Процессы в ТД.
Ур-я состояния. 1^е начало ТД.
Теплоемкость

Сущ. состояние в котором $a_i(t)$.
Таких состояний два.

20.09.
20/22.

Если: $E = E(a_1, \dots, a_n, T)$

$T = T(a_1, \dots, a_n, E)$

$$v_j = v_j(a_1, \dots, a_n, E)$$

Как происходит обмен энергией м/у ТД сист. и окр. средой?

- нет обмена энергией, внеш. силы - замкнут.
- обмен энергией \rightarrow с окруж. внешн. уст. - соверш. работа

$\delta W, \delta Q$ - экв. функц. процесса, но не функц. состояний.

$$\delta W = \sum_i A_i \delta a_i$$

\rightarrow без внешн. парам-ов - тепло δQ

Полный дифференциал:

$$df(x, y) = f'_x dx + f'_y dy \Rightarrow \boxed{f''_{xy} = f''_{yx}}$$

Потенциальная форма - не экв. полный диф.

$$d\varphi(x, y) = N(x, y) dx + M(x, y) dy$$

$$\frac{\partial N}{\partial y} \neq \frac{\partial M}{\partial x}$$

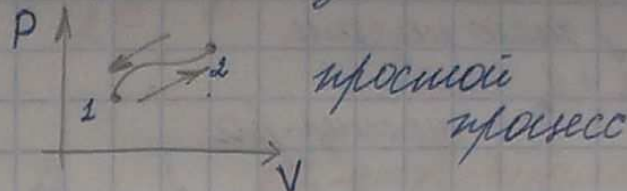
Процесс в ТД.
Ур-я состояния. 1^е начало ТД.
Теплоемкость

Сущ. состояние в котором $a_i(t)$.
Таких состояний два.

20.09.
2012г.

1. квазиравновесный процесс (обратимый)
примен. проих. очень медленно

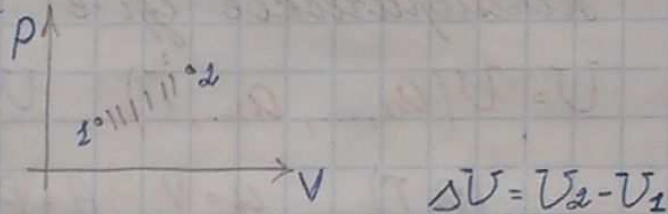
$$\frac{dA_i}{dt} \ll \frac{\Delta A_i}{\tau_p}$$



- в каждой мом. времени (процесс зависит от времени) - в сист. уст. равновесие
- воображаем. пр., т.к. все реалом. процессы необратимы - идеализация

! 2. Неравновесный (необратимый)
в любой мом. времени в системе отсутствует равновесие. В уст. прох. ~~процесс~~ ^{процесс} настолько быстрая, что сист. не успевают подстраиваться

$$\frac{dA_i}{dt} \gg \frac{\Delta A_i}{\tau_p}$$



$$\delta W_{\text{доп.}} > \delta W_{\text{необ.}}; \quad \text{КПД}_{\text{доп.}} > \text{КПД}_{\text{необ.}}$$

изуч. необратимых процессов дает нам возможность получить пред. значения

- Сила, сопряж-я к внешнему параметру
явл. ср. внешн. парамет. и темпер-ра:

$$* A_i = A_i(a_1, \dots, a_n, T) - \text{для равнов-х}$$

- $A_i = A_i(a_i, \frac{dA_i}{dt}, \frac{d^2A_i}{dt^2}, \dots) - \text{для неравнов-х}$

Работа - "+" если система совершает работу над средой $\delta W > 0$

- "-" если среда соверш. работу над системой

Если к системе подходить медленно,
 $\delta Q > 0$

↑ тепло парам.
 $n+1$ ← номер-ка
внешн. \leftarrow системы.

$$v_j = v_j(a_1, \dots, a_n, T)$$

Если хотим описать систему, нужно
знать набор $n+1$. И писать $n+1$ ур-е

Термическое ур-е состояния:

$$n \quad \star \quad A_i = A_i(a_1, \dots, a_n, T)$$

+ Капориическое ур-е:

$$1 \quad U = U(a_1, \dots, a_n, T), \quad U - \text{внутр. энергия}$$

$$(a, T) \quad a = V, \quad A = P$$

$$P V = N k_B T, \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-10} \text{ Эр/К}$$

$$Q = k_B T \quad \leftarrow \text{не из термодинам.}$$

Q - энергия, в термодинам. единицах

Не сущ. термодинам. равновесия
для одной частицы

$$\left\{ \begin{aligned} P &= \frac{N k_B T}{V} = P(T, V) - \text{термич.} \\ &\quad \text{ур-е} \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} U &= U(T) - \text{капориич.} \end{aligned} \right.$$

Для неид. газа сущ. ~ 150 ур. сост.

Н-р:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = N k_B T - \text{ур-е Ван-дер-Ваальса}$$

$$P(V-b) = RT e^{-a/RTV} \quad 1^e$$

$$\left(P + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b) = RT \quad 2^e \quad \text{уравнение Дитерихса}$$

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\right) - \text{уравнение вриальных коэф.}$$

Первое начало термодинамики
закон сохр. энергии для ТД процессов

• работа и тепло - функции процесса

- изменение внутр. энергии вызвано внешними воздействиями - работой, теплом

$$U_2 - U_1 = Q - W$$

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

Невозм. получить веч. двигатель 1^{го} рода

• внутр. энергия - функцией состоян.

- сум. односторонняя ф. состоян. системы, которая равна внутр. энергии

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta W = dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{a_i} dT + \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i}\right)_{T, a_i} + A_i\right] da_i \end{aligned}$$

Второе начало термодинамики

- изменение энтропии - интегрирование позадвой формы δQ на интегрируемом интегр.

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

- 8 -

С точки зрения класс.-квант. теории
1^е начало ТА:

рассмотрим систему, которая состоит
из внутр. системы и окр. среды.

запишем для нее гамильтониан:

$$\left[\underbrace{\{q_i, p_i\}}_{\text{ТА сист.}}, \underbrace{\{q'_k = a_k, p'_s\}}_{\substack{\text{внешн.} \\ \text{среда}}} \right]$$

$$H \equiv U$$

$$H(\underbrace{q_i, p_i}_{\text{внутр. с.}}, \underbrace{a_k, p'_s}_{\substack{\text{внешн.} \\ \text{парам.}}}, \underbrace{q'_k}_{\text{ост. ср.}})$$

$$\dot{p}_i | \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} | \dot{q}_i$$

умножим и вычтем \Rightarrow

$$\sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0$$

$$\frac{dU}{dt} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \sum_k \frac{\partial H}{\partial a_k} \dot{a}_k + \sum_s \left(\frac{\partial H}{\partial q'_s} \dot{q}'_s + \frac{\partial H}{\partial p'_s} \dot{p}'_s \right)$$

$$\overline{dU} = \sum_k \frac{\partial H}{\partial a_k} da_k + dt \sum_s \left(\frac{\partial H}{\partial q'_s} \dot{q}'_s + \frac{\partial H}{\partial p'_s} \dot{p}'_s \right)$$

нужно усреднить
изменен. внутр. энергии, которое не связ
с измен. внешн. парам. - об

$$d\bar{U} = - \sum_k A_k da_k + \delta Q$$

$$A_k = - \frac{\partial \bar{H}}{\partial a_k}$$

$$\delta Q = dt \sum_s \left(\frac{\partial H}{\partial q'_s} \dot{q}'_s + \frac{\partial H}{\partial p'_s} \dot{p}'_s \right)$$

Теплоёмкость

- тепло, которое нужно подвести к системе, чтобы увеличить её температуру на 1° .

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

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i} + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_{T, a_i} + A_i \right] \frac{da_i}{dT}$$

$$C_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{a_i}$$

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

$$C_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a ; \quad C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_a + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right) \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

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

$$C_p - C_v = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \frac{R}{P}$$

a, A

$a = V, A = P$

$C = \text{const}$ - постоянный

$V = \text{const}$

$P = \text{const}$

$\delta Q = 0$

$T = 0$

27.09.

2012

Ур-е Менделеева-Клапейрона:

$$PV = RT$$

$PV^{\gamma} = \text{const}$ - ур-е адиабаты

$PV^n = \text{const}$ - ур-е политропы

$$n = \frac{C - C_A}{C - C_A} ; \quad f = \frac{C_A}{C_A}$$

Если сист. имеет n парам. и n сопряж. сил:

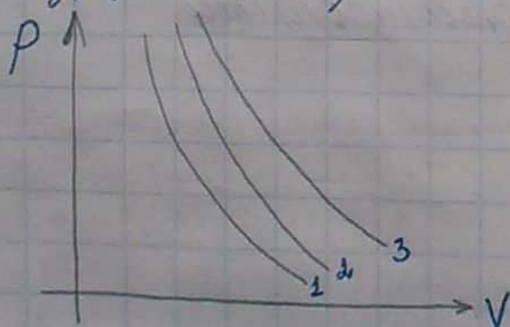
$$A_1, \dots, A_n$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow C_{A_1, \dots, A_n} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{A_1, \dots, A_n}$$

Введение понятия теплоемкости дает возможность ввести понятие термостата - системы с ∞ теплопроводностью. И любой системе, находящейся в контакте с ней, обр. навязывает свой темп. $N_1 \gg N_2$
 $C = \infty$

Адиабат - система, которая св. теплоизолированной - не обмен. энергией с окр. средой в виде тепла.

Поместим систему в термостат один, другой, третий...



если термостатом равные, то и кривые равные и между не пересекаются

$$\varphi_1(P, V) = 0$$

$$\varphi_2(P, V) = 0$$

$$\varphi_3(P, V) = 0$$

Введем параметр, характеризующий термостат.

$$\varphi(\tilde{T} | P, V) = 0$$

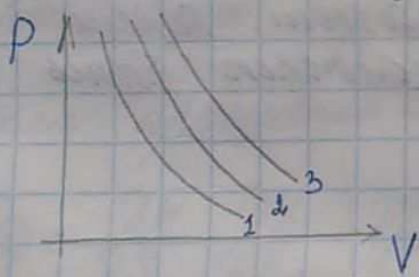
$\tilde{T} = \tilde{T}(P, V)$ - **условная темпер-ра** -

функция, кот. не м. быть с примен. в термостате.

Понятие усл. темпер-ры неоднозначно:

$$\tilde{T}' = f_1(\tilde{T})$$

Положим эту же сист. в однабате:



$$\psi_1(P, V) = 0$$

$$\psi_2(P, V) = 0$$

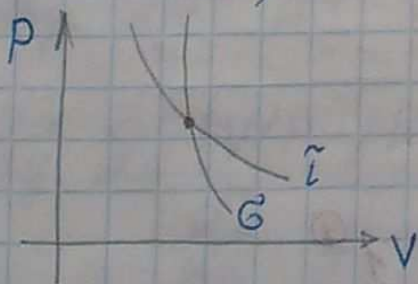
$$\psi_3(P, V) = 0$$

$$\psi(G | P, V) \Rightarrow G = G(P, V)$$

G - **условная энтропия** - функция, кот. не м. быть при примен. в однабате. Также не однозначна.

$$G' = f_2(G)$$

Самое интересное будет, если мы сможем:



Мы можем опис. состоян. ТДС в перемен-х (P, V) или в перемен. (\tilde{P}, \tilde{G}) . И опис. они одно и то же состоян.

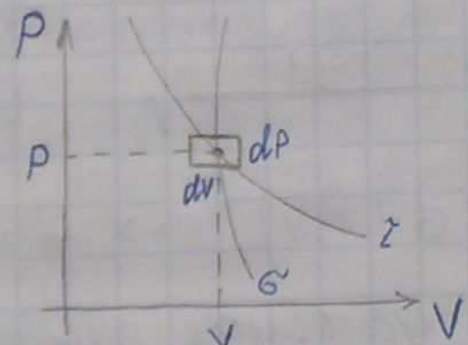
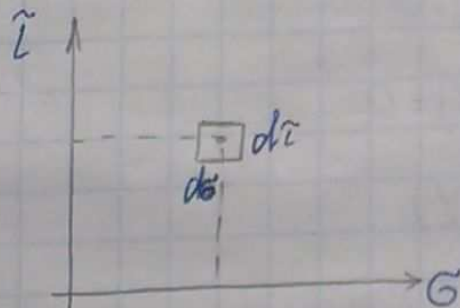
Докажем, что при зад. a и b имеется единств-е решение:

$$\begin{cases} PV = a \\ PV^{\frac{1}{1-f}} = b \end{cases} \quad V^{\frac{1}{1-f}} = a/b; \quad V = \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{1-f}}$$

$$P = b \cdot \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{f}{1-f}}$$

С точки зрения математики. Если потребуем полной эквивалентности в опис. $(P, V) \leftrightarrow (\tilde{P}, \tilde{G})$, покажем, что прокрутка погиб исчезнет.

Полная эквив-ть опис. значит: берем элем-е площади и они должны быть равны.



$$dp \, dV = dS \, dT$$

$$dp \, dV = |\tilde{D}| \, d\tilde{G} \, d\tilde{P} \quad \text{коэф., кот показ. на сколько измен. площади}$$

$$\tilde{D} = \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial \tilde{G}} & \frac{\partial P}{\partial \tilde{P}} \\ \frac{\partial V}{\partial \tilde{G}} & \frac{\partial V}{\partial \tilde{P}} \end{vmatrix}$$

$$d\tilde{G} \, d\tilde{P} = |\tilde{D}| \, dp \, dV$$

Чтобы была эквив-ть: $|\tilde{D}| = 1$ ①

работа: $\delta W = -P dV$

тепло: $\delta Q = T dS$

$\frac{1}{T} \delta Q = dS$; $C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

Покажем, что требование ① устраняется
правильно и даем возможность ввести новые
абсолютные температур-ра и абс. энтропии.

Рассмотрим на примере сфер. газа:

$G = G(P, V^{\gamma})$

$I = I(P, V)$

$\begin{cases} S = S(P, V^{\gamma}) = S(y) \\ T = T(P, V) = T(x) \end{cases} \star$

распишем якобиан:

для простоты $\Rightarrow \star$, обозначим

$\mathcal{J} = \frac{\partial P}{\partial S} \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial S}$

учтем, что P -сложная функция

$\mathcal{J}' = \begin{vmatrix} \frac{\partial S}{\partial P} & \frac{\partial S}{\partial V} \\ \frac{\partial T}{\partial P} & \frac{\partial T}{\partial V} \end{vmatrix} = \frac{\partial S}{\partial P} \frac{\partial T}{\partial V} - \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial T}{\partial P} =$

$= \frac{dS}{dy} \frac{dy}{dP} \frac{dT}{dx} \frac{dx}{dV} - \frac{dS}{dy} \frac{dy}{dV} \frac{dT}{dx} \frac{dx}{dP} =$

$= \frac{dS}{dy} \frac{dT}{dx} (V^{\gamma} P - f P V^{\gamma-1} V) = \frac{dS}{dy} \frac{dT}{dx} V^{\gamma} P (1-f) =$
 $= \frac{dS}{dy} \frac{dT}{dx} (1-f) y = 1$

можно переписать: прод. const

$$\frac{\frac{dT}{dx}}{x} = \frac{\frac{dy}{ds}}{y} \frac{1}{(1-f)y} = \left(\frac{1}{R}\right) \Rightarrow \text{две др. равны между собой если они const}$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{R} ; \quad \frac{dy}{ds} \frac{1}{y(1-f)} = \frac{1}{R}$$

$$dT = \frac{1}{R} dx \Rightarrow T = \frac{1}{R} x + \Theta$$

$$\frac{R dy}{(1-f)y} = ds \Rightarrow S = \frac{R}{(1-f)} \ln y + C$$

$$T = \frac{1}{R} PV + \Theta^{\text{const}} ; \quad S = \frac{R}{1-f} \ln PV + C^{\text{const}} \rightarrow 3 \text{ const}$$

Энтальпию можно переписать. Зафиксируем состояние, характеризующееся: $P_0, V_0 \Rightarrow$

$$S - S_0 = \frac{R}{1-f} \ln \frac{PV^{\frac{1}{1-f}}}{P_0 V_0^{\frac{1}{1-f}}} =$$

if хотим записать энтальпию в перем.

$$\bullet V, T: \quad P = \frac{(T - \Theta) R}{V}$$

$$= \frac{R}{1-f} \ln \frac{(T - \Theta) V^{\frac{1}{1-f}}}{(T_0 - \Theta) V_0^{\frac{1}{1-f}}}$$

$$\bullet P, T: \quad V = \frac{(T - \Theta) R}{P}$$

$$= \frac{R}{1-f} \ln \frac{P (T - \Theta) P_0^{\frac{1}{1-f}}}{P_0 (T - \Theta) P_0^{\frac{1}{1-f}}} = \frac{R}{1-f} \ln \frac{P^{\frac{1}{1-f}} (T - \Theta)^{\frac{1}{1-f}}}{P_0^{\frac{1}{1-f}} (T_0 - \Theta)^{\frac{1}{1-f}}}$$

если учесть $\Theta \Rightarrow$ постоянство Θ при определенном давлении

Вспомогательная:

$$C_V = T \cdot \frac{R}{1-f} \cdot \frac{1}{T-\theta} \Rightarrow \text{научим, что теплоемк.}$$

параметр, но мы знаем, что это не так

$$\Rightarrow \theta = 0 \Rightarrow C_V = \frac{R}{1-f}$$

Теперь у нас есть понятие **абс. температуры** и **абс. энтропии**.

Этот метод введения применим к V сист., если известны ур-е состояния и изотермы.

Термодинамический потенциал

Из механики:

Пусть есть сила, зависящая от перемещ.: $f(x)$

Работа: $dW = f(x) dx = - dV$ потенциал

$$f(x) = - \frac{dV}{dx}$$

Из термодинамики:

Работа - функц. процесса

$$\delta W = A da$$

расшир. работы, когда сист. в **равновесии**:
($S = \text{const}$)

$$\delta W_S = - P dV_S$$

if энтропия не постоянна: $dV = - P dV + T dS$ ^①

V - энергия системы

Попробуем покаж., что работа это **уволн. потенциала** \Rightarrow

$$\delta W_s = -P dV_s = dV_s$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

усл. Максвелла: $-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial L}{\partial V}\right)_S$ - условие того, что впр. ① для полноты диф-ции

$$dV(x, y) = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_x dy =$$

$$= P(x, y) dx - N(x, y) dy$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

4.10.12

Вспомогательный и проведенный аналогично:

$$\delta W = f(x) dx = -dU(x)$$

$$f(x) = -\frac{dU(x)}{dx}$$

δW_s - работа при наст. изотермическом - адiabатическ. переходе

$$\delta W_s = P dV_s = -dU_s$$

$$\delta Q = T dS$$

$$a = V, A = P$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$dU = -P dV + T dS$$

усл. Максвелла, которое если выводится, то U - термодинамический потенциал

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V}\right)_S \rightarrow -\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(\mathcal{L}, S)}{\partial(V, S)}$$

Воспользуемся свойствами антисимметрии якобиана:

$$\frac{\partial(V, S)}{\partial(\mathcal{L}, S)} \bigg| \frac{\partial(P, V)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(\mathcal{L}, S)}{\partial(V, S)}$$

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = 1 - \text{условие канонической}$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \bigg| \frac{\partial(P, V)}{\partial(\mathcal{L}, S)} = 1$$

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(\mathcal{L}, S)} = 1 \Leftrightarrow \frac{\partial(\mathcal{L}, S)}{\partial(T, S)} = 1 \quad \text{дополнение}$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T}\right)_S = 1 \Rightarrow \boxed{\mathcal{L} = T + \psi(S)}$$

$$dU = -P dV + (T + \psi(S)) dS$$

положим произв. const $\psi(S) = 0 \rightarrow \mathcal{L} = T$

$$dU = -P dV + T dS$$

→ аддитивная термодинамическая потенциала

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

Тогда по аналогии можно записать

Вспомогательное 1^е начало ТД:

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

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

$$\delta Q = TdS - \text{адиаб. термодинам. пот.}\br/> \text{функция внутр. энергия}$$

А внутр. энергия явл. ТД потенциал:

$$U = U(V, S) \Rightarrow$$

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

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

Внутр. энергию лучше написать через переменные V, T

Изотермический процесс: \leftarrow условие ТД потенциал.

$$\delta W_T = PdV_T = -dF_T$$

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

$$dF = -PdV + \beta dT$$

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

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \beta}{\partial V}\right)_T - \text{усл. Коши-Римана} \rightarrow \text{дифференциальное уравнение для } F - \text{явл. потенциал}$$

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = -\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(V, T)} = +\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(T, V)}$$

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

Воспользуемся усл. комбинировки:

$$1 = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} \bigg| \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(P, V)} = +1$$

$$\frac{\partial(\beta, T)}{\partial(T, S)} = 1 ; \left(\frac{\partial \beta}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(\beta, T)}{\partial(S, T)} = -1$$

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial S} \right)_T = -1$$

ур. е легко интегрируемые:

$$\beta = -S + \Psi(T)$$

$$\beta = -S$$

$$\int \Psi(T) dT$$

$$\Psi(T) = 0$$

$$dF = -P dV - S dT$$

получ. выраж. св. полным диф-ном:

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

переходит
в работу

F - внутрен. ТД потенциальная (своб. энергия
Гиббса)

$$d(U - F) = T dS + S dT = d(TS)$$

$$U - F = T \cdot S$$

$$U = F + TS$$

связан.

энергия - не переш. в работу

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

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

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

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

Проводя эту аналогию, получим

$$\delta Q = T dS$$

Второе начало ТД для
необратимых процессов

$$1^{\text{е}} \text{ начало: } \delta Q = dU + \delta W$$

(теоритич. - ДА, эксер-но - НЕТ)

• Нельзя менее от менее нагретого тела

передать более мажоранту, без учета. в прир.

- Невозможно тепло, взятое от одного тела перевести полностью в работу.

Первые математич. кн. описан Клаузиус - для любой сист., находящейся в ТД равновесии сущ. однозначная функция состояния - энтропия, связ. с приреч. тепла.
↓ дифференци.

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q$$

работа и тепло - функц. процесса.

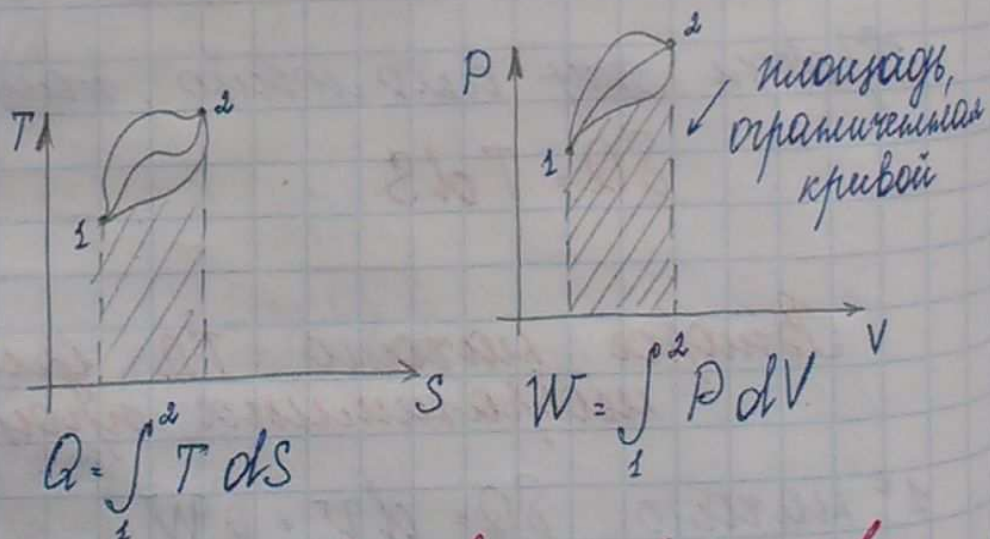
δQ , как квадратичная форма имеет интегрируемый множитель $1/T$ и при учете на него науг. полной дифференциал

Для необр.-х процессов: $dS > \frac{1}{T} \delta Q$
(энтропия возрастает, а при обрат. явл. const)

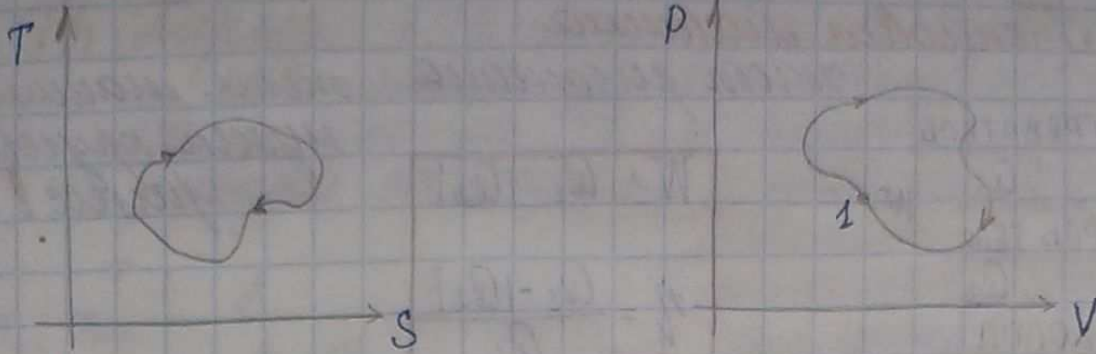
В ТД разрешен процесс, если энтропия возрастает либо не меняется. (для замкнут.)

Любая неравновесная сист. явл.-ся источником энтропии.

$$\delta Q = T dS$$



Введем понятие **круговых процессов**:



Из условия эквив-ции, 1^{20} начала та же температура равна.

$$dU = -PdV + TdS$$

- основное уравнение ТД -
уравнение Гиббса - объединение 1^{20} и 2^{20} начал.

и - экв. пр. составных.

$$\oint dU = 0$$

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

$$\int \delta Q = \int \delta W \Leftrightarrow \oint \delta Q = \oint \delta W + \oint dU$$

$Q = W$ - при круговом процессе и не равно 0.

Это условие можно в основу создания тепловых машин.

$$\oint dS = 0$$

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

$$\oint \frac{1}{T} \delta Q = 0$$

интегрированная форма

Для превращения работы в тепло: 2 тепла
тепла в работу: 3 тепла
(нагреватель, раб. тело, холодильник)

• тепло поступает в ТД сист. - "+"
отводится от ТД сист. - "-"

11.10.12

Тепловая машина

чтобы работала

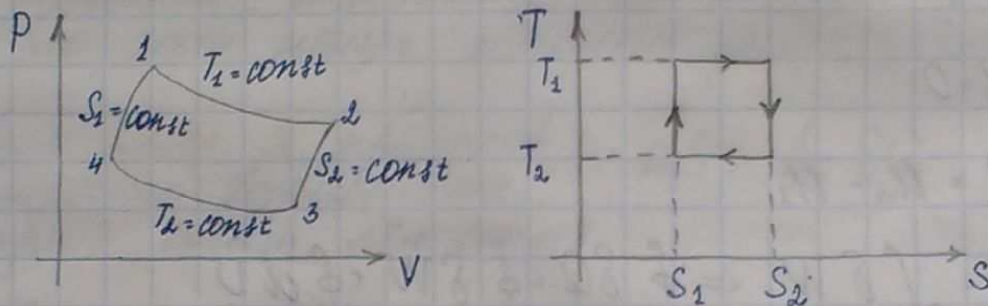
тепл. машина
нужен круговой
процесс!



$$W = Q_1 - |Q_2|$$

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

Расшир. цикл Карно, кот. состоит из 4-х процессов.
На п-и п-и PV 2 изотермы и 2 адиабаты.
TS 2 изотермы и 2 адиабаты



КПД макс из всех возможных у этого цикла.

Если вычислить КПД тепл. машины, работающей по циклу Карно:

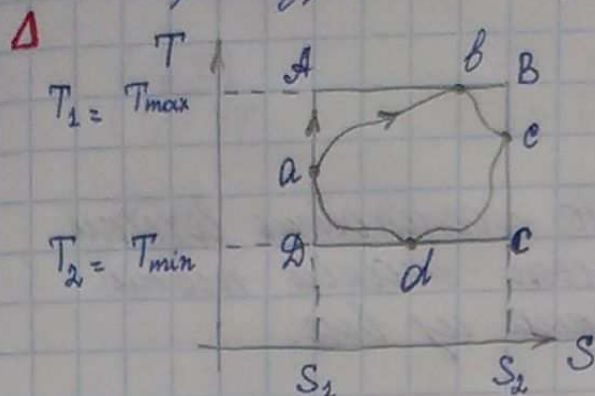
$$Q_1 = T_1 (S_2 - S_1) - \text{тепло к раб. телу}$$

$$Q_2 = T_2 (S_1 - S_2) - \text{тепло к холодильнику}$$

$$\eta_c = \frac{T_1 (S_2 - S_1) - T_2 (S_1 - S_2)}{T_1 (S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

- КПД не зависит от раб. тела
- КПД не зависит от конструкции тепл. машины
- КПД макс, когда $T_2 = 0$ (тепер. холод-ка) $\eta_c < 1$
 $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Th Карно: КПД цикла Карно больше или
 КПД любого другого равновесного цикла
 на плоскости TS , у которого та же темпе-
 ратура совпадает с температурой на-
 гревателя, а min - с температурой холо-
 дильника.



покажем, что $\eta \leq \eta_c$

A, B, C, D - вершины, задающие ц. Карно
 a, b, c, d - точки пересечения.

$$\eta_c = \frac{S_{S_1 A B S_2} - S_{S_1 D C S_2}}{S_{S_1 A B S_2} = Q_1}$$

сумма площадей $Q_1 = S_{aAB} + S_{bBC}$
 $Q_2 = S_{cCD} + S_{dDA}$

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2| - |Q_2 + Q_2|}{Q_1 - Q_1} \rightarrow = \frac{Q_1 - |Q_2| - Q_1 - |Q_2|}{Q_1 - Q_1} =$$

т.к. Q_2 - отрицат. \rightarrow модуль суммы = сумма модулей

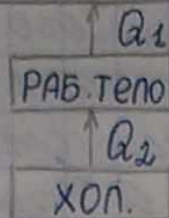
$$= \frac{Q_1 - |Q_2| = \eta_c Q_1}{Q_1 - Q_1} = \frac{\eta_c Q_1 - \eta_c Q_1 + \eta_c Q_1 - Q_1 - |Q_2|}{Q_1 - Q_1} =$$

$$= \eta_c - \frac{Q_1(1 - \eta_c)}{Q_1 - Q_1} - \frac{|Q_2|}{Q_1 - Q_1} \leq \eta_c$$

$$\eta \leq \eta_c$$

Если в тепловой машине изменить
 направл. процессов мы получим холо-
 дильник.

НАГРЕВАТЕЛЬ



$$W = Q_2 - |Q_1|$$

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

Переформулируем:

1^е начало ТД: невозможно построить вечный двигатель 1^{го} рода - нет такой машины без подвода тепла извне.

2^е начало ТД: невозн. построить вечный двигатель 2^{го} рода - нет такой машины у которой всё тепло от нагревателя превращ. в работу

Если рассм. простую ТД сист., то она хар-ся 4-мя параметрами. Для ед. газа: T, S, P, V

Можно ввести понятие **термодинамического коэффициента**:

• с теплоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot T = C_V ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot T = C_P$$

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

• с коэф. сжимаемости:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot \left(-\frac{1}{V}\right) = \kappa_T ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \cdot \left(-\frac{1}{V}\right) = \kappa_S$$

• с термич. коэф. давления:

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

с коэф. теплового расширения:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{1}{V} = \alpha_P ; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \frac{1}{V} = \alpha_S$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_N$$

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

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{pmatrix} = -1$$

if перемнож. слог. из одной строки, то они будут равны -1

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

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

=> получ. 4 ур-я выше

из условия каноничности:

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

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = 1$$

↙ 5 условие

• Демонстрируем ①

$$\star \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, V)} \bigg| \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1$$

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

↙ 6 условие

• Демонстрируем ①

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

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

↙ 7 условие

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

↙ 8 условие

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

↙ 9 условие

и т.д. 9 уравн. - 3 связи и 3 коэф. Сами коэф. - опред. из экспериментов: C_V, β_V, α_P . Остаются из них выразить.

Покажем, что

$$\text{Если есть якобиан: } \frac{\partial(T, S)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} \cdot \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(\dots)}$$

↙ без экспериментов $\Rightarrow T, P, V$

$$\frac{\partial(S, P)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots)} = \frac{C_P}{T} \frac{\partial(T, P)}{\partial(\dots)}$$

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

Третье начало термодинамики
(устраняет неоднозначность; замыкает)

18.10.12

1910г. - Нерст: при стремлении темпер-ры к нулю, энтропия стремится к некоему знач. S_0

но Планку: $T \rightarrow 0$
 $S \rightarrow S_0$
 $S \rightarrow 0$

$3^e \Rightarrow$

при $T \rightarrow 0$ энтропия не зависит от никаких других ТД параметров.

Считалось, что энтропия - вспомогательная величина, а не самая вещь.

$$S = k_B \ln W$$

Следствия из пр. Нерста:

1. Любая теплоемкость ТДС при $T \rightarrow 0$ тоже стремится к нулю.

$$C_x \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

$$\Delta S = S_0 + \sum_{n \geq 1} L(x) \cdot T^n + \dots$$

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = n \cdot L(x) \cdot T^n \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

2. Коэф. объемного расширения $\rightarrow 0$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Вспользуемся методом Эхобната:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V, P)}{\partial(T, P)} = \left\| \begin{array}{l} \text{по условию: } \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, S)} = \frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = 1 \\ \text{каноничности} \end{array} \right\|$$

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

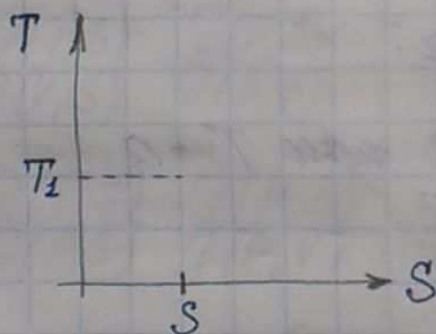
3. Термич. коэф. давления

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

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

4. Недостижимость абс.-го нуля

Представим, что есть тепл. машина, работающая Карно, из 2-х аднабатов; нагревателем имеет темп-ру T_1 существенно от нуля и T_2 - холодильника $= 0$.



$$T_2 = 0$$

$$\Delta S = \int_{T_1} dS \neq 0, \text{ а с другой стороны}$$

$$\Delta S = \oint dS = 0 - \text{т.к. цикл замкнут}$$

Получили противоречие, т.к. $T_{\text{холод-ка}} = 0$. Отсюда и получ. утверждение, что абс. ноль недостижим.

$$dV = T dS - P dV$$

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

$$\delta Q = T dS - \text{для обрат-х процессов}$$

Проклассифицируем: у нас простейшая система \Rightarrow 2 независимых параметра.

У нас 5 переменных: T, S, P, V, U

Нам нужно 3 ур-я. Одно есть - 1^е начало Т.Д.; 2^е - термодинамическое ур-е; 3^е - другая связь между функциями сост., которая задает связь между всеми параметрами - калорическое.

$$1) * dU = \delta Q - \delta W$$

$$2) f(T, P, V) = 0 \quad \text{независ. перем.} \Rightarrow V, T$$
$$P = P(V, T)$$

$$3) U = U(V, T)$$

Среди много-ва ф. состояний выберем такие ф., для кот. дифференцируем

$$\text{Если } U = U(S, V)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{* основное Т.Д. мож. вывести \Rightarrow следствие 1^{го} и 2^{го} начала}$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Зная 1 функцию \Rightarrow найдем полное опис.

Условие полноты (2^е производные):

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

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

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

Изотермический потенциал:

$$dF = -SdT - PdV$$

$F = F(T, V)$ - если это знаем \rightarrow полн. описание

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

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

термод. е. ер. е
состояния

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

\leftarrow ур. Коши-Шварца

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

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

Найдем полную энергию:

$$F = U - TS$$

эта связь - преобразование
Лежандра

$$U = F + TS$$

\rightarrow свободная энергия - та часть энергии, которая

Каноническое ер. е:

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

$$C_V = C_V(T, V)$$

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

рассмотрим подробнее
преобраз. Лежандра

$$F = U - TS$$

$$dV(x, y) = X dx + Y dy$$

$$U_1 = U_1(X, y) = V(x, y) - xX$$

$$U_2 = U_2(x, Y) = V(x, y) - yY$$

$$U_3 = U_3(X, Y) = V(x, y) - xX - yY$$

Используя преобразование Лежандра:

$$U_1 = U_1(X, y) = V(x, y) - xX - \cancel{X dx} + Y dy - \cancel{x dX} - \cancel{X dx} = -x dX + Y dy$$

$$x = -\left(\frac{\partial U_1}{\partial X}\right)_y ; \quad y = \left(\frac{\partial U_1}{\partial Y}\right)_X$$

Пр. Лежандра позволяет перейти от одной независимой переменной к другим.

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

$$(S, P) , (T, P)$$

$H = H(S, P)$ - энтальпия (тепловая функция)

$$H = H(S, P) = U(S, V) + PV$$

$$dH = dU + d(P, V) = TdS - PdV + PdV + VdP =$$

$$= TdS + VdP$$

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

2^{ые} пр. дает соотнош. м/у термодинам. коэф.

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

25.10.12

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

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

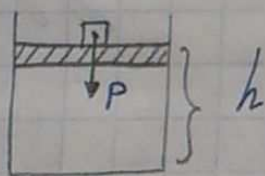
- Физ. смысл своб. энергии - работа, кот. осущ. при изотермич. процессе.

Чтобы вычислить физ. смысл **энтальпии** рассм. изобарич. процесс

$$P = \text{const} \quad dH_P = TdS = \delta Q_P$$

Увеличение энтальпии при $P = \text{const}$ - это тепло.

рассм. расширенную систему - такая сист., которая всегда нах-ся под действием внешнего воздействия



$$E = U + PV$$

Энергия расшир. системы совпадает с энтальпией.

$$-dH_S = \delta W_S$$

- Убавь энтальпии при $P = \text{const}$ - это работа. Внутр. энергия - адiabатич. понижением.

$$-dU_S = \delta W_S$$

На ряду с мех. работой, которая соверш-ся над ТДС есть еще не мех. (хим-е).

$$dV = -\delta W + \delta Q - \delta W_{\text{не мех.}}$$

$$-dU_{S,V} = \delta W_{\text{не мех.}}$$

$$dH = VdP + TdS - \delta W_{\text{не мех.}}$$

2/4 адиабат - и и цар. процесс энтальпия
св. работой мех. см.

$$-(dH)_{S,P} = \delta W_{\text{мех.}}$$

Удобным пере-м явл. T, V

своб. энергия

$$F = \star U - TS; \quad dF(V, T) = -SdT - PdV$$

Можно ввести новый Т.Г. потенциал - потенциал Гиббса - свободная энтальпия:

P, T

← преобраз. Лежандра

$$G \equiv \mathcal{F} = \star H - TS = U + PV - TS; \quad \begin{matrix} H - \text{энтальпия} \\ TS - \text{энергия} \end{matrix}$$

$$dG = dH - d(TS) = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{уравнение состояния}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad -dE_s = -dH_s = \delta W_s$$

У-за того, что напряж. - завис. упр. Коши:

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

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

Посмотрим выражение со \star :

Своб. энергия состоит из энтальпии, та часть
 энергии которая переходит в

Пот. Гиббса - та часть энтальпии, которая
 при изотермич. процессе переходит в работу.

$$-dG_T = dE_T = \delta W_T$$

Если учесть действительные мех. см. :

$$dG = -SdT + VdP - \delta W_{\text{мех.}}$$

при изотерм. изобар. процессе: $-(dG)_{T,P} = \delta W_{\text{н.м.}}$

! Набор переменных по т. Гиббса явл. уникальным

Если величина кон. зависит/не зависит от кол-ва веш-ва. Для по т. Гиббса значение ТД ко. раи. будут одинаковые - набор переи-х не зависит от кол-ва веш-ва.

Все величины явл. аддитивными.

Связь ТД по т. Гиббса со свободной энергией:

$$G = -F + PV$$

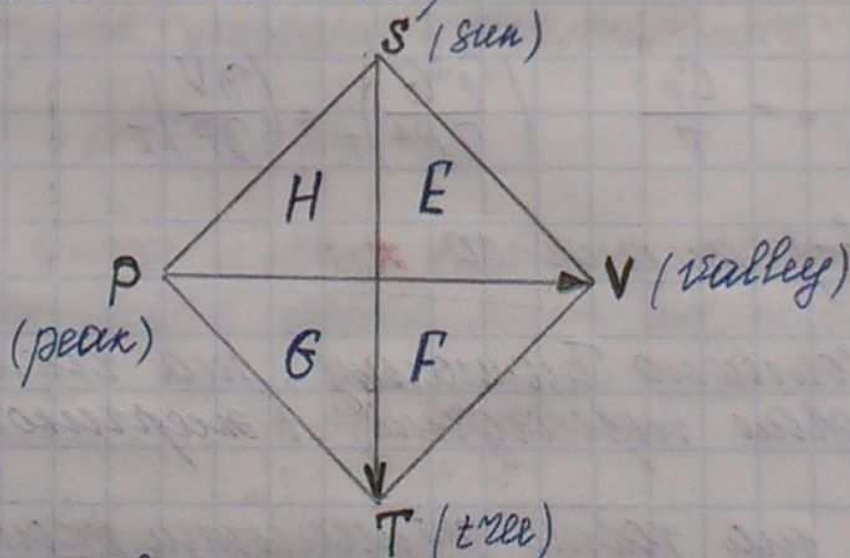
$$H = G + TS = -F + PV + TS$$

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

табл. 1

Мнемоническое правило:

19292 - Макс Борн



от независ. коорд. к сопряж-ей.

по напр-ви. - "+" ; против - "-"

Н-р: $dG = +VdP - SdT$

Название	Обозначение	Независимые переменные	Самые важные соотношения	Связь между переменными	Дифференциал
Внутр. энергия. Эквивалентный потенциал	U, u E, e	S, V	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$	$dU = TdS - PdV$
Тепловая энт. Потенциал	H, h	S, P	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	$dH = TdS + VdP$
Термодинам. потенц. Свободная эн. Гиббсовская	F, f	T, V	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$dF = -SdT - PdV$
Термодинам. пот. Гиббса. Св. энthalпия	G, g	T, P	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$	$dG = -SdT + VdP$

табл. 1

Как определить потенциал?
Легче всего макс-ся V и G .

Легко измерить внутр. эн. в перем-х (V, T) , а не в евоих.

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

$F(V, T)$ - ? Ответ на этот вопрос дает
ур-е **Геймгольца - Гиббса**

Воспользуемся связью: $F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$

$$\boxed{U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V} \quad \text{— ур-е Гиббса - Геймгольца}$$

разделим его на T^2 :

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

Интеграл

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

$$F = -T \int \frac{U}{T'^2} dT' + T C_1 V$$

1.11.12

Мы можем воспользоваться тем, что:

$$G = H - TS$$

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

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

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

1^е условие

II начало ТД для необратимых процессов

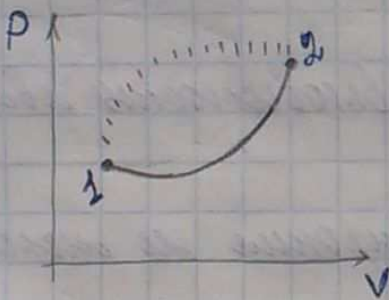
- Время релаксации должно быть значительно меньше, чем характерное время изменения параметров - обратимый

$$\tilde{\tau} \ll t_{\text{хар.}} \quad A = A(a, T) \quad \delta Q = T dS$$

Если наоборот: - необратимый

$$\tilde{\tau} \gg t_{\text{хар.}} \quad A = A\left(a, \frac{da}{dt}, \frac{d^2a}{dt^2}, \dots\right)$$

Для необр. процессов формул. дополнил. исчисления не нужны.



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

Iе начало ТД является универсальным для обратимых необратимых

$$\delta Q = dU + \delta W^{(1)}$$

$$\delta Q_H = dU + \delta W_H^{(2)}$$

Вычтем из (2) - (1):

$$\delta Q_H - \delta Q = \delta W_H - \delta W \quad (3)$$

- if выражение (3) равно нулю, то работа, соверш. при обр. и необр. процессах равна между собой, а такого быть не может - из экв. (3).

- if выражение (3) > 0

$\delta W_m > \delta W$ - тепло кот. система получает будет переходить в работу - опять противоречие.

- if выражение (3) < 0

$$\delta W > \delta W_m \Rightarrow \delta Q > \delta Q_m$$

$$T dS > \delta Q_m$$

$$dS > \frac{\delta Q_m}{T}$$

- для необратимых процессов дифференциал. мер-во Клаузиуса

$$\oint dS = 0 > \oint \frac{\delta Q_m}{T}$$

Для необрат. процессов неравномерность явл. доп. условием энтропии.

Для замкнутой сист. энтропия не уменьшается либо возрастает.

$$\Delta S = S_2 - S_1 ; S_2 > S_1 - \text{необр. процесс}$$

$$S_2 = S_1 - \text{обрат. процесс}$$

? Почему тепло не переходит от менее нагретого тела к более?
Потому что происходит уменьшение энтропии, а это ЗАПРЕЩЕНО II началом Т.А.

Теорема Гиббса:

$$dU = T dS - P dV$$

а для произвольной системы:

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

с обратимыми процессами

А неравенство: (с необратим. процессами)

$$T dS \geq dU + \sum_{i=1}^n A_i d\alpha_i$$

$$dU \leq T dS - \sum_{i=1}^n A_i d\alpha_i$$

$$dF = dU - d(TS)$$

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

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

$$dG \leq -S dT + V dP$$

Найдём критерий установившегося ТД равновесия, основываясь на предыдущих нер-вах:

$$T = \text{const}; \quad V = \text{const}$$

$$dF \leq 0$$

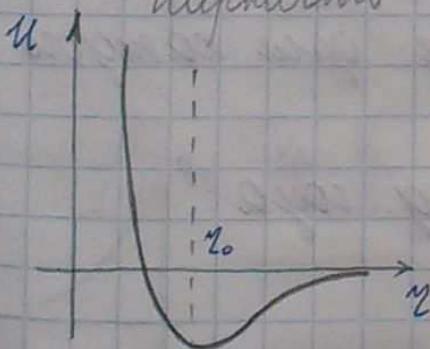
Уравнение Ван дер Ваальса

описывает св-ва реального газа по сравнению с идеальным газом

Идеал. газ - газ, у которого $P \downarrow$ и молекулы
практич. отсутствуют.

$$PV = RT, \quad R = K_B N_A$$

Если уменьшать плотность, то возникнет
плотность



при сближении атомов
происх. перекрещивание валов.
орбитальный, что сопровож-
дается отталкиванием.

V_0 - мин. расст. на которое
могут сдвинуться 2 атома

При описании потенциальной взаимодействия
системы частиц - сила Ван-дер-Ваальса

$$F = - \frac{\partial U}{\partial r} ; \quad U \sim \frac{1}{r^6}$$

$$10^{-1} \div 10^{-3} \text{ эВ}$$

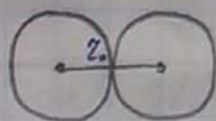
$$T \geq 1 \div 10$$

Рассм. простейшую сист.: молекула - твердый
шар с радиусом R :

$$r_0 = 2R$$

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{3 \cdot 2}{3} \pi R^3 = 8V_0$$

Сила отталкивания, чтобы учесть, нужно
учесть, что есть объем, который будет
занят молекулами: $b = 4V_0$



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

ур-е Клаузиуса
(учитыв. сила отталкив.)
 $V \rightarrow b \Rightarrow P \rightarrow \infty$ атомы не могут сбли-
зиться на расст. $< r_0$

Сила притяж. которая мал-ся в ид. газ
приводит к уменьш. давления

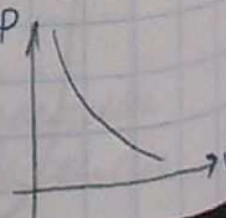
$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{— ур-е Ван-дер-Ваальса}$$

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

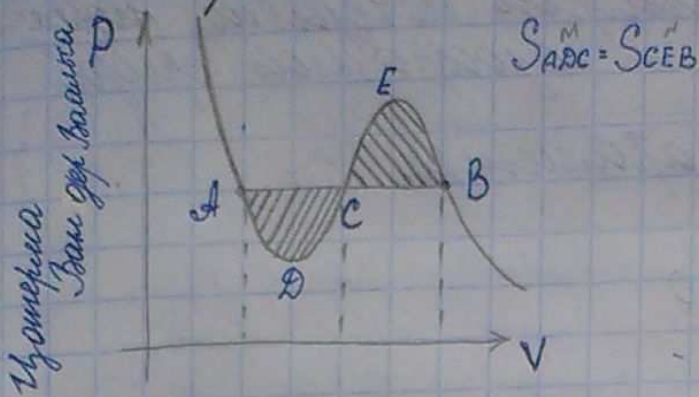
a, b - параметры, различные для каждого
из газов

Обычная изохора для ид. газа:

$$PV = \text{const}$$



Для реального газа: $T = \text{const}$



Правило Максвелла - равенство площадей

Перепишем ур-е Ван дер Ваальса:

$$\textcircled{1} V^3 P + V^2(-b - RT) + aV - ab = 0 \quad / \text{ делим на } P$$

$$V^3 - V^2 \frac{b + RT}{P} + V \frac{a}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad \Leftarrow \text{ ур-е 3-го порядка}$$

у него 3 корня либо: - 1 действ. и 2 комплексн-х
- все 3 действит-е

Увелич. температур "горба" и "впадины" уменьш-ся и возник. такая темп-ра $T_{кр} = \text{const}$, когда на изотерме Ван дер Ваальса все корни действит-е. Будет такая критич. точка с критич. параметрами V и P .

$$V_0 = x V_1 + (1-x) V_2 \quad \text{часть от общего кол-ва}$$

$$x = \frac{V_0 - V_2}{V_1 - V_2} \Rightarrow V_0 = \frac{V_0 - V_2}{V_1 - V_2} V_1 + (1-x) V_2$$

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

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

как распределено
м/у собой жидкая и
парообразная фаза
(как правило рунга в
механике)

8.11.12

Положение критич. точки ввел Менделеев-
такая точка, в которой исчезает раз-
личие м/у жидкой и газообразной средой

Найдем критич. параметра:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

В данном случае имеем 1 вещ-й корень,
который должен быть равен 3-м.

$$(V - V_k)^3$$

$$\textcircled{2} V^3 - 3V^2 V_k + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0$$

упростили задачу.

Сравним с кор. ур-н $\textcircled{1}$ и $\textcircled{2}$:

$$\begin{cases} \left(b + \frac{RT_k}{P_k}\right) = 3V_k & V_k = 3b \\ \frac{a}{P_k} = 3V_k^2 \\ \frac{ab}{P_k} = V_k^3 \end{cases}$$

$$3V_k^2 b = V_k^3$$

$$P_k = \frac{a}{3V_k^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_k = \frac{(3V_k - b)P_k}{R} = \frac{8b \cdot a}{27b^2 R} = \frac{8a}{27bR}$$

P_k - макс давление насыщенного паров
 V_k - макс молярный объем жидкости
 T_k макс темпер-ра сущ. жидкости

Переходим: (введем безразмерные величины)

$$P = \tilde{P} \cdot P_k; \quad V = \tilde{V} \cdot V_k; \quad T = \tilde{T} \cdot T_k$$

$$\left(\tilde{p} \cdot p_k + \frac{a}{\tilde{v}^2 v_k^2}\right) (\tilde{v} v_k - b) = R \tilde{T} T_k$$

$$\left(\tilde{p} \cdot \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{\tilde{v}^2 9b^2}\right) (\tilde{v} 3b - b) = R \tilde{T} \frac{8a}{27bR}$$

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) (3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{T} \quad \left(\frac{ab}{27b^2} \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2}\right) (3\tilde{v} - 1) = \tilde{T} \frac{8a}{27b}\right)$$

получили ур-е Ван дер Ваальса в безразмерн. величинах - закон соотв-я соответст-ных состояний, которые имеют одинак. безразмерные параметры

Задан. Т.д. газа Ван дер Ваальса

$$dV = T dS - P dV$$

Будем считать, что $S = S(T, V)$

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dV \quad \text{①}$$

Зная ур-е Максвелла и т.д. коэф. заменим в ① энтропией:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^*$$

$$dF = -S dT - P dV$$

Давление авт. линейной ф. температуры.

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

$$\text{①} \quad \frac{C_v(T)}{T} dT + \frac{R}{v-b} dV$$

$$S = \int \frac{C_v(T')}{T'} dT' + R \int \frac{dV}{V-b} - \text{const}$$

$$\underline{T_0, V_0} \Rightarrow S = \int_{T_0}^T \frac{C_v(T')}{T'} dT' + R \int_{V_0}^V \frac{dV}{V-b} + S_0$$

Если C_v от T слабо зависит \rightarrow интегрируем и получаем:

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V-b}{V_0-b}$$

Величина в которой мы находим \ln должна быть безразмерной.

Теперь можем найти внутр. энергию:

$$dU = T \left(\frac{C_v(T)}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV \right) - P dV =$$

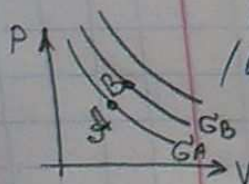
$$= C_v(T) dT + \left(\frac{RT}{V-b} - P \right) dV =$$

$$= C_v(T) dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$U = \int_{T_0}^T C_v(T') dT' + a \int_{V_0}^V \frac{dV}{V^2} + U_0$$

если опять считать, что C_v от T зависит слабо \rightarrow интегрируем:

$$U = C_v T - \frac{a}{V} + U_0$$

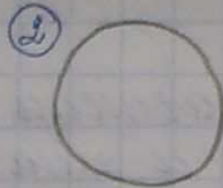
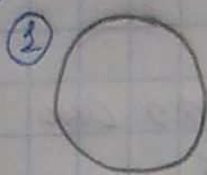


Введем понятие температура и объема используя принцип **Хараеодори** (основан на том, что аднабат не пересек-ся)

в окр-ти V т.д. равновесного состояния A сум-м-во других т.д. равновесных состояний, в которые мы не можем перейти.

Мы должны обе. либо подвести тепло, либо забрать.

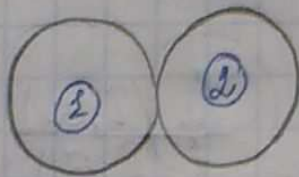
Рассм. 2 ТДС, которые имеют одинаков. услов. температур-ру.



- ① $\tilde{L}, \tilde{G}_1, x_1$
- ② $\tilde{L}, \tilde{G}_2, x_2$

Если приведем 2 сист. в тепловой контакт:

сист. будет хар-ся:



$\tilde{L}, \tilde{G}, x_1, x_2$

Подведем к сист., находясь в тепловом контакте, малое тепло.

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$$

Адиабата - изолирует систему от подвода/отвода тепла.

Если какое-либо т.д. состояние лежит на адиабате, то $\delta Q = 0 \rightarrow d\tilde{G} = 0$ - малым δQ соотв. малое $d\tilde{G}$

$$\delta Q_1 = f(\tilde{L}, \tilde{G}_1, x_1) d\tilde{G}_1$$

Если хотим перейти из одного состояния в другое \Rightarrow малое приращение тепла зависит от малого приращения энтропии.

$$\delta Q_2 = f_2(\tilde{L}, \tilde{G}_2, x_2) d\tilde{G}_2$$

$$\delta Q = f(\tilde{L}, \tilde{G}, x_1, x_2) d\tilde{G}$$

$$d\tilde{G} = \frac{f_1(\tilde{L}, \tilde{G}_1, x_1)}{f(\tilde{L}, \tilde{G}, x_1, x_2)} d\tilde{G}_1 + \frac{f_2(\tilde{L}, \tilde{G}_2, x_2)}{f(\tilde{L}, \tilde{G}, x_1, x_2)} d\tilde{G}_2$$

Из этого следуют утверждения:

1. Условная энтропия G может зависеть только от ус. энтр. G_1, G_2

$$G = G(G_1, G_2)$$

2. Функция f может зависеть только от условной температур-ры и энтропии.

$$f = f(\tilde{T}, G)$$

$$f_{1,2} = f_{1,2}(\tilde{T}, G_1, G_2)$$

3. Соотношение: $\frac{f_2(\tilde{T}, G_1)}{f(\tilde{T}, G)} = \frac{f_2(\tilde{T}, G_2)}{f(\tilde{T}, G)}$ не зависит от темпер-ры.

$$\frac{\partial}{\partial \tilde{T}} \frac{f_2(\tilde{T}, G_1)}{f(\tilde{T}, G)} = 0$$

$$\frac{\frac{\partial f_2}{\partial \tilde{T}} \cdot f - \frac{\partial f}{\partial \tilde{T}} f_2}{f^2(\tilde{T}, G)} = 0$$

$$\frac{1}{f_2} \frac{\partial f_2}{\partial \tilde{T}} = \frac{\partial f}{\partial \tilde{T}} \frac{f_2}{f^2}$$

$$\frac{1}{f_2} \frac{\partial f_2}{\partial \tilde{T}} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \tilde{T}}$$

$$\frac{\partial \ln f_2}{\partial \tilde{T}} = \frac{\partial \ln f}{\partial \tilde{T}} = \Psi(\tilde{T})$$

$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \tilde{\epsilon}}$ - не зависит от энергии, только от измер-ия.

15.11.12

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \tilde{\epsilon}} = \frac{\partial \ln f}{\partial \tilde{\epsilon}} = \lambda(\tilde{\epsilon})$$

$$\Psi(\tilde{\epsilon}) = \exp \int \lambda(\tilde{\epsilon}) d\tilde{\epsilon}$$

$$f_i = F_i(\epsilon_i) \cdot \Psi(\tilde{\epsilon})$$

$$f = F(\epsilon) \cdot \Psi(\tilde{\epsilon})$$

$$S = \int F(\epsilon) d\epsilon$$

$$S_i = \int F_i(\epsilon_i) d\epsilon_i$$

$$\Psi(\tilde{\epsilon}) F(\epsilon) d\epsilon = \Psi(\tilde{\epsilon}) F_1(\epsilon_1) d\epsilon_1 + \Psi(\tilde{\epsilon}) F_2(\epsilon_2) d\epsilon_2$$

$$dS = dS_1 + dS_2$$

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

$$\delta Q_1 = T dS_1; \delta Q_2 = T dS_2$$

С какой мощностью мы это определяем?

$$\text{Предположим: } \delta Q = T_1 dS_1 = T_2 dS_2$$

$$\text{Получаем: } \frac{T_1}{T_2} = \frac{dS_2}{dS_1} = a \Rightarrow T_1 = a T_2$$

$a = \text{const}$, которая опред. зав-ть м/у T_1, T_2

$$dS_2 = a dS_1$$

$$S_2 = a S_1 + b$$

$$S_1 = \frac{1}{a} S_2 + \frac{b}{a}$$

Основываясь на II начале Т.Д. и принципах Карноциркуля.

Вывести из 2-х законов, из 2-х измерений

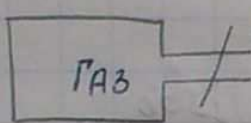
Метод охлаждения газов

Если уменьш. P , то и $T \downarrow$

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S > 0$ - тяжело сохранять постоянство энтропии.

Поэтому были предложены новые методы:

- Тей - Лессак:



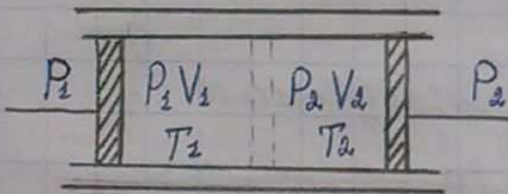
ВАКУУМ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = - \frac{a}{V^2 C_V}$$

величина малая
→ не эф. метод.

Малое уменьшение T при сжатии газа в вакууме.

- Метод Джоуля-Томсона



$$P_1 > P_2$$

Спонт. процесс про-
скачивания газа через по-
рисную перегородку - не
будет возм. турбулент-
ные процессы

Уменьшен. внутр. э. обусловлено работой:

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

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

→ энтакпия

Процесс прокачивания: **ИЗОЭНТАЛЬПИЧЕСКИЙ**

$$H_2 = H_1 = \text{const}$$

$$dH = T dS + V dP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = - \frac{V}{T} < 0, \quad dS > 0$$

реальный обрат.-й процесс замещаем вообра-
жаемым обратимым.

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

$$PV = RT$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$$

для газа Ван-
дер-Ваальса
 $\neq 0$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \underbrace{\left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \right]}_{= \alpha} = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \alpha$$

Каким будет эффект Джоуля-Томсона
зависит от α

if $\alpha > 0$ - охлажд. $\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0$, $P \downarrow$, $T \downarrow$

if $\alpha < 0$ - нагрев. $\Rightarrow T \uparrow$

$\alpha = 0$ - можем ввести темп-ру инверсии

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

Заменим α для газа Ван-дер-Ваальса:

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

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

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

Теперь нас интересует темп-ра универси T_i :

$$\frac{RT_i b}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^2}, \quad \frac{V-b}{V} = \sqrt{\frac{RT_i b}{2a}} = x$$

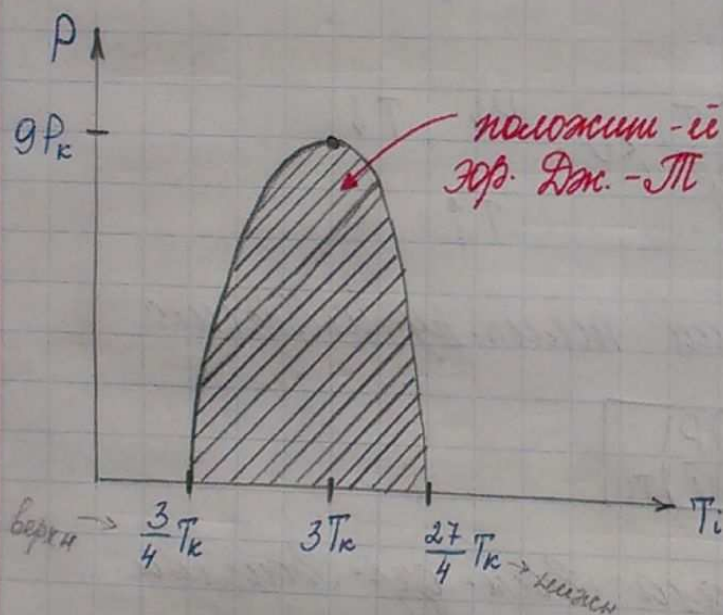
$$V-b = x \cdot V \Rightarrow V = \frac{b}{1-x} \Rightarrow V-b = \frac{x \cdot b}{1-x} \Rightarrow \text{подстав.}$$

$$\Rightarrow x^2 - \frac{4}{3}x + \frac{1}{3} \left(1 + \frac{pb^2}{a}\right) = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{2}{3} \pm \sqrt{\frac{4}{9} - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{pb^2}{a}\right)} = \frac{2}{3} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}}\right)$$

$$T_{i,2} = \frac{8a}{9Rb} \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3pb^2}{a}}\right]^2 = \left\| \begin{aligned} T_k &= \frac{8a}{27Rb} \\ p_k &= \frac{a}{27b^2} \end{aligned} \right\| =$$

$$= 3T_k \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{p}{9p_k}}\right]^2$$



рассмотрим эрр. эрр.
Дж.-Пансона, когда
малый ~ коэф.,
когда большой →
интегральный эрр.

22.11.
2012

Система с переменным
количеством вещества

$N = \text{const}$

В рез-те хим. реакции пропадают компо-
ненты, которые вызывают эту реакцию.

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

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

хим. потенциал
 $[\mu] = \text{эрг/моль}$

Величина, не зависящая от кол-ва вещества - интенсивные.

Величины, зависящие - экстенсивные
 (внутр. энергия)

P, T - величины экстенсивн. для μ
 свои перем. для μ

$$U = N \cdot \tilde{U}(\tilde{S}, \tilde{V})$$

$$\tilde{S} = \frac{S}{N}$$

$$\tilde{V} = \frac{V}{N}$$

Все Т.Д. потенциалы связаны м/у собой и с внутр. энергией - однородные величины

$$H = U + PV = H(S, P, N) = N \cdot \tilde{H}(\tilde{S}, P)$$

* \leftarrow св. энергия
 $F = U - TS = F(T, V, N) = N \cdot \tilde{F}(T, \tilde{V})$

$$G = U - TS + PV = G(T, P, N) = N \cdot \tilde{G}(P, T)$$

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

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

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

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

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

Хим. потенциал - потенциал Гиббса, приходящийся на 1 частицу (или в зависимости от того, что N)

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

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

$$\tilde{V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$$

$$G = N\mu$$

$$\text{tg: } dU = TdS - PdV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} \Rightarrow \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1; \quad N = \text{const}$$

$$\text{А у: } dU = TdS - PdV + \mu dN \Rightarrow \text{усл. Гиббс-Дуэма:}$$

$$1. \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{N,V}$$

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(N,S)} = \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(S,N)} = -\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(N,S)} \quad V = \text{const}$$

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

$$2. \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}$$

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(N,V)} = -\frac{\partial(\mu,N)}{\partial(V,N)} = \frac{\partial(\mu,N)}{\partial(N,V)} \quad S = \text{const}$$

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

А есть преобраз. Лежандра, чтобы поменять μ и N местами: $-\mu N$
 Можно только со своб. энергий. \rightarrow свои
 переи. T, V

Вводим новый Т.Д. потенциал - Большой
Т.Д. потенциал Гиббса

$$\star \mathcal{L} = F - \mu N = \mathcal{L}(T, V, \mu)$$

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

$$d\mathcal{L} = -SdT - PdV - N d\mu$$

Если рассматриваем не постоянно \rightarrow можем найти:

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

\rightarrow термод. ур-е состояния

А энтропия, если: $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -T\left(\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial T^2}\right)_{V, \mu} = C_{V, \mu}$
(связ. с теплоемк.)

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

Рез. смысл:

Выводим: $\mathcal{L} = F - \mu N = F - G = U - TS - (U - TS + PV) = -PV$

Большой Т.Д. пот. на ед. объема - давление
с обратным знаком.

$$\boxed{\frac{\mathcal{L}}{V} = -P}$$

Все делаем для 1-го компонента.
Легко обобщить для n -компонент:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

$$\begin{aligned} dH &= \dots + \sum \mu_i dN_i \\ dF &= \dots + \sum \mu_i dN_i \\ dG &= \dots + \sum \mu_i dN_i \end{aligned}$$

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

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{N_{j \neq i}, P, T}$$

$$F = U - TS$$

$$\mathcal{L} = - \sum_{i=1}^K A_i a_i$$

Уравнение Гиббса - Дюгема

Внутр. энергия - величина аддитивная.

$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$ - проверяется св. на однородной функции. 1^{го} пор-ка

Th Эйлера:

Δ продифф. по λ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \cdot S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \cdot V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \cdot N = U(S, V, N)$$

$$TS - PV + \mu N = U(S, V, N) \quad \blacktriangle$$

$$dU = T dS + \underline{S dT} - P dV - \underline{V dP} + \mu dN + \underline{N d\mu} =$$

= // знаем, что это выраж. должно = // =

= $T dS - P dV + \mu dN$, а что вычитаемость:

$$\curvearrowright S dT - V dP + N d\mu = 0$$

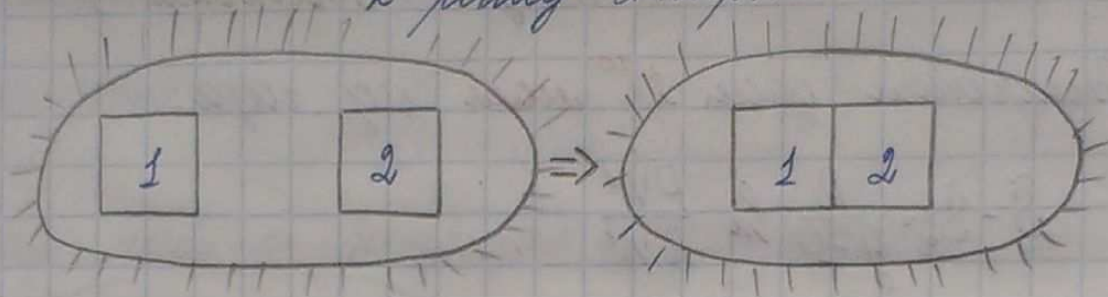
у-е Гиббса - Дюгема

Процесс выравнивания

Имеем 2 сист., которые нах-ся в своем сост. Т.д. равновесия, взаимодейств.

Приведен их к тепловому контакту \rightarrow релаксационные процессы, которые приводят к новому состоянию \rightarrow энтропия растет.

Внутр. источник: релаксационные процессы приводят к росту энтропии.



$$dS > 0$$

Энтропия задает направл. естеств. процессов в замкнутой сист.

Рассмотрим случаи:

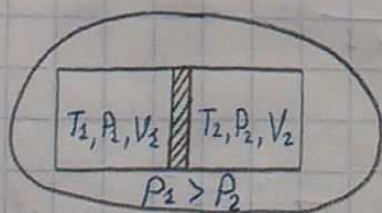
- ① Две т.т. сист. с разными температурами, причем $T_1 > T_2$

$$\begin{aligned} \delta Q_1 &= -\delta Q \\ \delta Q_2 &= \delta Q \end{aligned}$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \delta Q \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

неравновесность в сист. - источник энтропии.

- ② Пусть имеется цилиндр, в кот. нах-ся поршень: одна и та же темпер-ра, но разные давления.



$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - \delta W \\ U &= \text{const} \end{aligned}$$

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

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

Неравнов-е давление сопровождается ростом энтр.

Мы рассм. процесс: 1. Тей-Иноссака $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ }
 $dU = TdS - PdV = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} > 0$ } *контроль
по условию
Тей-Иноссака*
 2. Дюруа - Максвелла

- Импульс газа 1^{ro} *мал* и др. газа:

$$\tilde{S} - \tilde{S}_0 = \frac{R}{f-1} \ln \frac{P \tilde{V}^f}{P_0 \tilde{V}_0^f}$$

- А мы хотим газ изох. кал-ва без-ва.
 Воспользуемся: $\tilde{S} = \frac{S}{N}$; $\tilde{V} = \frac{V}{N}$

$$S - S_0 = N \frac{R}{f-1} \ln \frac{P \frac{V^f}{N^f}}{P_0 \frac{V_0^f}{N_0^f}} = N \frac{R}{f-1} \left[\ln \frac{P V^f}{P_0 V_0^f} \right] =$$

$$= N \frac{R}{f-1} [\ln P + f \ln V - \ln P_0 - f \ln V_0]$$

$$S = \frac{NR}{f-1} \ln P \tilde{V}^f + S_0 - \frac{NR}{f-1} \ln P_0 \tilde{V}_0^f =$$

$$= N \left[\frac{R}{f-1} \ln P + \frac{S_0}{N} - \frac{R}{f-1} \ln P_0 \tilde{V}_0^f + f \ln V - f \ln N \right] =$$

$$= NB(T) - \frac{fR}{f-1} N \ln N$$

$$\tilde{S} - \tilde{S}_0 = \frac{R}{f-1} \ln \frac{P \tilde{V}^f}{P_0 \tilde{V}_0^f} = \frac{R}{f-1} \ln \frac{T \tilde{V}^{f-1}}{T_0 \tilde{V}_0^{f-1}}$$

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

$$S = N \left[\frac{R}{f-1} \ln T V^{f-1} + \tilde{S}_0 - \frac{R}{f-1} \ln T_0 \tilde{V}_0^{f-1} \right] - RN \ln N =$$

$$= N \frac{R}{f-1} \ln T V^{f-1} + NB - RN \ln N$$

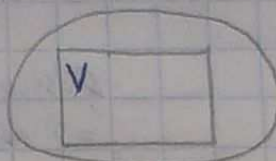
рассмотрим смесь газов:

29.11.12

Th Гиббса

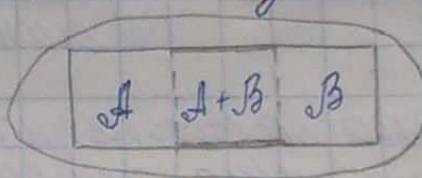
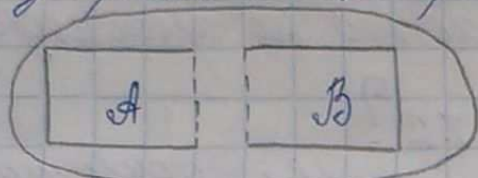
Энтальпия смеси равна сумме энтальпий каждого из газов отдельно, которые находятся в некоторой области V .

пусть есть газ $A - N_1$
 $B - N_2$

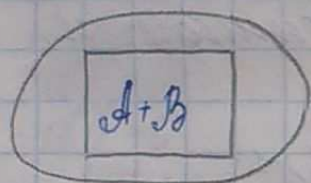


Чему равна энтальпия смеси газов?

$T = \text{const}$



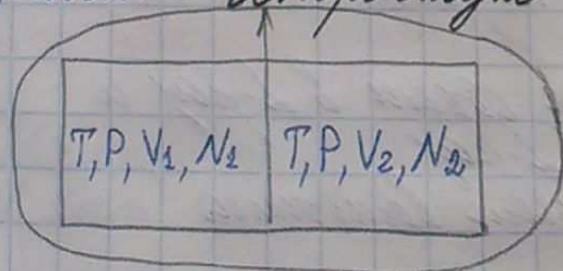
перегородка A протух. только B , а B - только A .



- работа не соверш.ся $\Delta W = 0$
- сист. теплоизолиров. $\Delta Q = 0$
 \Rightarrow проц. протух. без изменения внутр. энергии $\Delta U = 0$

$$S(T, V, N_1, N_2) = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2)$$

рассм. внутреннюю энтропию:



если убрать перегородку
проц. 1^{го} газа, констант
2^{го} \Rightarrow смешивание

$$S_1 = N_1 \frac{R}{f_1 - 1} \ln T V_1^{f_1 - 1} + N_1 B_1 - R N_1 \ln N_1$$

$$S_2 = N_2 \frac{R}{f_2 - 1} \ln T V_2^{f_2 - 1} + N_2 B_2 - R N_2 \ln N_2$$

$$S = N_1 \frac{R}{f_1 - 1} \ln T (V_1 + V_2)^{f_1 - 1} + N_2 \frac{R}{f_2 - 1} \ln T (V_1 + V_2)^{f_2 - 1} + N_1 B_1 - R N_1 \ln N_1 + N_2 B_2 - R N_2 \ln N_2$$

$$\Delta S = S - S_1 - S_2 = RN_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{>1} + N_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)^{>1}$$

получается, что $\ln > 1$ и вообще выражение положительно $\Rightarrow \Delta S > 0$

Не во всем хар-ки пара - парадокс Гиббса:

$\frac{V}{2}$	$\frac{V}{2}$
---------------	---------------

$$\Delta S = NR \ln 2 > 0$$

формально убрать перегородку \Rightarrow ничто не должно произойти, а по формуле происходит (эмпирия возрастает, хотя в сист. ничего не происходит)

Как это разрешается в Т.Д.?

Мы видим, что эмпирия не явл. аддитивной величиной. Эмпирия сист. увеличивается после того, как убрать перегородку \Rightarrow это явл. источником увеличения энтропии. Получим противоречие, которое нужно решить.

$$S = N \frac{R}{f-1} \ln T \left(\frac{V}{N} \right)^{f-1} + N \left(\tilde{S}_0 - \frac{R}{f-1} \ln T_0 \tilde{V}_0^{f-1} \right)$$

В этом выражении аддитивности эмпирии нет. К этому приводит $RN \ln N$

Без этого члена увелич-ся объем в 2-раз и увелич-ся эмпирия в 2-раз
Эмпирия - НЕ аддитивная величина

Неравновесность явл-ся источником эмпирии.

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq dS_2 = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS_2 = \frac{\delta Q}{T}$$

$$TdS \geq \delta Q$$

$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} dS \geq 0 \\ dS = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{эмпирия сист.} \\ \text{увелич-ся либо не мен-ся} \end{array}$

Второе начало Т.Д. задает направление процесса - более содержательное, чем первое.

Экстремальная св-во Т.Д. потенциала:

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

$$dU \leq TdS - PdV$$

$$H = U + PV; \quad F = U - TS; \quad G = U - TS + PV$$

$$dH \leq TdS + VdP; \quad dF \leq -SdT - PdV; \quad dG \leq -SdT + VdP$$

В сост. Т.Д. равновесия, каждый из этих дифференциалов равен нулю.

$$dU=0 \quad S=\text{const}; V=\text{const} \quad dU \leq 0 \quad U_{\min} \quad U(S, V)$$

$$dH=0 \quad S=\text{const}; P=\text{const} \quad dH \leq 0 \quad H_{\min}$$

$$dF=0$$

$$dG=0$$

$$V=\text{const}; T=\text{const}$$

$$P=\text{const}; T=\text{const}$$

$$dF \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

$$F_{\min}$$

$$G_{\min}$$

удобно использовать, т.к. экстремума не есть. собствен. переменной

Условия т/д равновесия

Исследовать устойчивость, основываясь на экстр. св-вах Т.Д. потенциала.

рассм. т/д сист. : $T=\text{const}; P=\text{const} \Rightarrow G_{\min} \Rightarrow$

\Rightarrow если возмущен $\delta V, \delta S \rightarrow \delta G > 0$

$$G = U - TS + PV$$

$$\delta G = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \delta V + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \delta S + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \delta V \delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 \right] - T \delta S + P \delta V > 0$$

$$\delta G = -P\delta V + T\delta S + \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 - 2\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \delta V \delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\delta S)^2 \right]$$

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

$$\begin{pmatrix} T/C_V & -(\partial P/\partial S)_V \\ -(\partial P/\partial S)_V & -(\partial P/\partial V)_S \end{pmatrix}$$

Критерий Сильвестра:

Матрица будет "+" если глав. миноры будут "+"
(Квадр. форма)

$$\textcircled{1} \frac{T}{C_V} > 0 \quad \textcircled{2} -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S > 0$$

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

$$\textcircled{3} \left[\left(-\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V^2 \right] > 0$$

Из ①: Для всех т/д системы у кот. $C_V > 0$ условие св. выполнено

Из ②: (по ур. Максвелла)

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

$$= -\frac{C_P}{T} \frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad ; \quad C_V > 0, C_P > 0$$

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ - это условие всегда выполняется

$$\left[\begin{array}{l} dG = 0 - \text{необх. уст.} \\ d^2G > 0 - \text{достаточн. уст.} \end{array} \right]$$

$$dU = dTS - PdV$$

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

6.12.12.

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = 0$$

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{T}{C_V} < 0 \Rightarrow$$

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

Условие равновесия фаз. Фазовый переход

Фаза - физич. однородная часть вещества, ограниченная границей

При каких условиях наступит Т.Р. равновесие?

рассм. состояние, состоящее из 2-х фаз, для ком. кол-во масс N_1, N_2

$$G = G(P, T, N_1, N_2)$$

$$dG = VdP - SdT + \underbrace{\mu_1}_{\text{хим. потенциал}} dN_1 + \underbrace{\mu_2}_{\text{хим. потенциал}} dN_2$$

Т.Д. пом. Теорема об экстремальности св-ств при условиях: $P = \text{const}$, $T = \text{const}$

$$dG_{P,T} \leq 0$$

$$dG_{P,T} = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \leq 0$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}, \text{ т.к.}$$

вещ-во распределяется м/у двумя фазами, но все равно

$$dN=0 \Rightarrow dN_1 + dN_2 = 0 \Rightarrow dN_1 = -dN_2$$

Пр. $H_2O \Rightarrow$ у воды есть 3 фазы: жидкая, твердая, газообразная; N_1 - кол-во 1-й фазы, N_2 - 2-й фазы

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

$$\bullet \mu_2 > \mu_1$$

$$\frac{dN_2 < 0}{dN_2 > 0} \Rightarrow \text{из } 2^{\text{го}} \text{ в } 1^{\text{го}}$$

$$\bullet \mu_1 > \mu_2$$

$$\frac{dN_2 > 0}{dN_1 < 0} \Rightarrow \text{из } 1^{\text{го}} \text{ в } 2^{\text{го}}$$

из той фазы у которой хим. потенциал больше переходит в ту - у которой меньше
условие фазового равновесия:

②

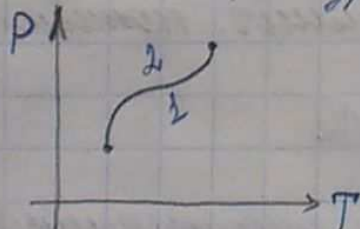
$$\mu_2(P, T) = \mu_1(P, T)$$

до тех пор, пока
хим. потенциалы
не сравняются

P, T - от. удобные переменные (аддитивные)

В зав-ти от того как ведет себя фазовый переход сум. классификация:

На м-ти P, T ур-е ② определяет кривую фазового равновесия



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

μ - пот. Гиббса приходящийся на 1 моль

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

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

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

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T} \right)_P$$

I по Эренфесту:

фазовый переход $n^{\text{го}}$ порядка характеризуется

$1^{\text{го}}$ пор. - для кот. испытывает скачок $1^{\text{а}}$ производ.

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P ; \quad \begin{matrix} \tilde{S}_1 \neq \tilde{S}_2 \\ \tilde{V}_1 \neq \tilde{V}_2 \end{matrix} \quad \text{жидк} \rightarrow \text{газ}$$

сопровождаемое выделением/поглощением тепла - экзотермич./эндотермич.

$2^{\text{го}}$ пор. - испытывают скачок $2^{\text{е}}$ производные

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial T} \right)_P \neq \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial T} \right)_P \quad \begin{matrix} \tilde{S}_1 = \tilde{S}_2 \\ \tilde{V}_1 = \tilde{V}_2 \\ C_{p1} \neq C_{p2} \end{matrix}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_1}{\partial P} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \tilde{V}_2}{\partial P} \right)_T$$

II классификация

Есть дискретные $1^{\text{го}}$ пор.

→ непрерывные $2^{\text{го}}$ пор. и выше

Но бывает так, что какие-то производ. $2^{\text{го}}$ пор. испытыв скачок, а для каких-то не сущ. - критическое (состояние) фазовое явление.

Бывает изменение кристалл. решетки (её симметрия) белое олово → серое олово.

Переход из парамагнитного состоян. в ферромагнитное.

используем скачок

$$f_1(T, P, V) = 0$$

$$f_2(S, T, P, V) = 0$$

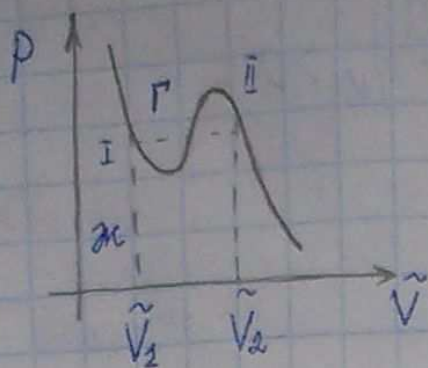


рис. 2

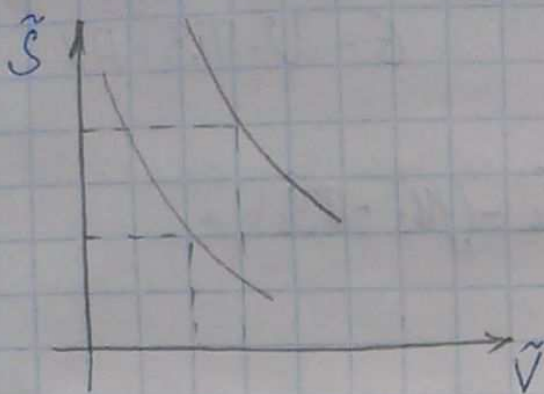


рис. 3

кривая фазового равновесия
на μ - μ или \tilde{S} и \tilde{V}
идет ценой и ценой

Покажем, что энтропия равна эн/усовой (рис. 2). $S_{122} = S_{222}$. Для этого рассмотрим работу, которая производится при фазовом переходе 1^{го} рода. Процесс у нас изотермический ($T = \text{const}$) \Rightarrow убыв своб. эн. Теллматова:

$$\tilde{W} = \int_{122} P d\tilde{V} = \tilde{F}_1 - \tilde{F}_2 \quad \text{①}$$

вспомогательный, что ука. фазового равновесия - это равенство хим. потенциалов ②

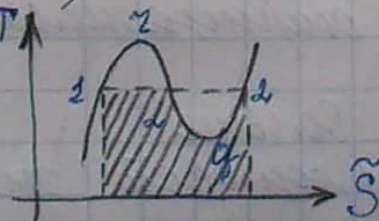
$$G = F + PV$$

$$\mu = \tilde{F} + P\tilde{V} \Rightarrow \tilde{F} = \mu - P\tilde{V}$$

$$\text{①} \quad \mu_1 - P\tilde{V}_1 - \mu_2 + P\tilde{V}_2 = P(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1) \Rightarrow \checkmark \quad 122 \text{ ф}_2 =$$

матрица кривой - кр

Переход из жидкого сост. в газобр. производится
вдоль ценой, а не ценой. Всп. дер-
ва. Теллматова.



участок 22 ф - опис.
матрица жидкого сост.

условие устойчивого состояния

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v > 0$$

показать, что

Темно, как при этом возм-ся:

$$G = H + TS$$

$$G = U - TS + PV$$

$$\mu = \tilde{H} - T\tilde{S} \Rightarrow \tilde{H} = \mu + T\tilde{S}$$

$$\tilde{Q} = \int_{1 \rightarrow 2} T d\tilde{S} = \tilde{H}_2 - \tilde{H}_1 = \mu_2 + T\tilde{S}_2 - (\mu_1 + T\tilde{S}_1) = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1)$$

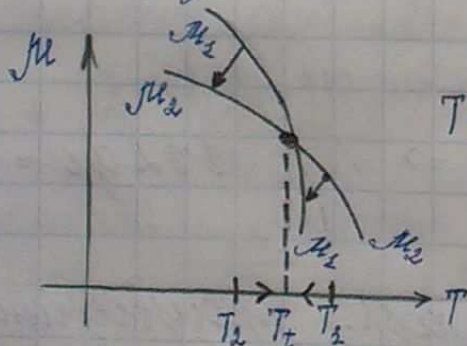
Насколько устойчиво фазовое равновесие.
 Ответ дает **принцип Ле-Шателье-Брауна** - состояние устойчивого равновесия св-е устойчивости состоянием



возник. сила, как пытаемся изменить возм-е

$\mu_1(P, T_1) = \mu_2(P, T_1)$ на темп-ра, при которой достиг-ся фазовое равновесие.

Нарисуем график зав-ии хим. потенциала, как функции T , $P = \text{const}$:



$T > T_t$

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

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

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P = -\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T} \right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T} < 0$$

• 1^я и 2^я крив-е св-е отрицательными => кривая выпуклая

• у 1^й фазы энтропия больше

$T > T_t$: система от фазы у которой энтропия больше

(μ_2) переходит к фазе у которой энтропия меньше (μ_2).
 Отверстие → температура уменьшается.

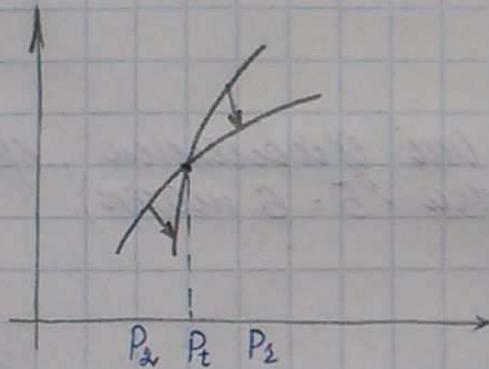
$T < T_t$: тепло подводится → темп-ра возрастает
 система из $\mu_1 \rightarrow \mu_2$; уменьшение энтропии
 положительное.

⇒ сам. фазового равновесия явл. устойчивым.

$T = \text{const}$:

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

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



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

↙ коэф. объемного расширения

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

уменьший объем у μ_2 больше μ_1 .

Если отклонения от сам. равновесия:

$P_2 > P_t$: $\mu_2 \rightarrow \mu_1 \Rightarrow$ давление уменьшается

$P_2 < P_t$: $\mu_1 \rightarrow \mu_2 \Rightarrow$ малый объем меньше → малый
 объем больше ⇒ давление растет

↑
 Уменьшение пр. Ле-Шателье-Брауна

Условие равновесия 3^х фаз

Возьмем 3 фазы: жидк., тверд., газосф.

$P = \text{const}$, $T = \text{const} \Rightarrow$ механич. и т.д. равновесия

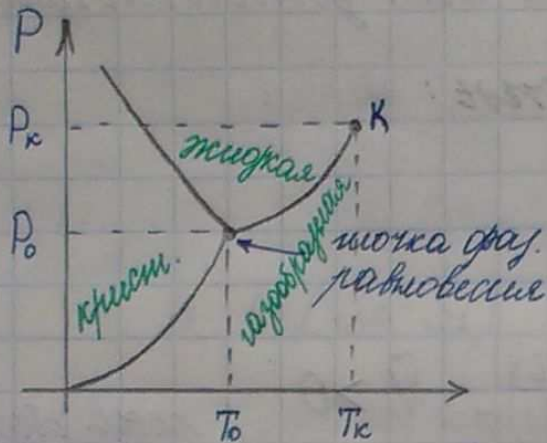
$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T)$: попарно тоже в

фазовый равновесии.

Решение: точка для 3^х фаз,
а для 2^х - кривая.

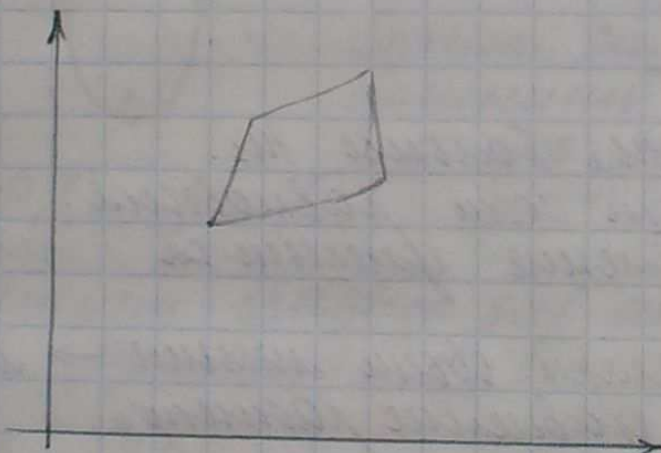
$$P_0 = 0,006 \text{ атм.}$$
$$T_0 = 0,0078^\circ \text{C}$$

при этих значениях все
3 фазы в равновесии.



К - критич. точка
(всех Менделеев)

5 сост. поро в зав-ии от давления, кроме
жидк., газообр., крист. (1 точка + 5 = 6 точек)



Название	Обозначение	Первич. перемен.	Сопряж. перемен.-е	Связь Т.Д. коэф.-ов	Дифференциал
Внутр. энергия. Адиабатический потенциал	U, u E, e	S, V	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ $P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$	$dU = T dS - P dV$
Тепловая ф. Энтальпия	H, h	S, P	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$	$dH = T dS + V dP$
Термодинам. потенс. Свободная эн. Гиббса	F, f	T, V	$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$	$dF = - S dT - P dV$
Термодинам. пот. Гиббса. Св. энтальпия	G, g	T, P	$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$	$dG = - S dT + V dP$

Iое начало ТД: 3-е сохр-я энергии для ТД проц-в
 $dU = \delta Q - \delta W$

Кол-во теплоты, полученное сис-мой, идёт на
измен-е ее внутр. энергии и совершение
работы против внеш. сил

IIое начало ТД:

Невозможен процесс, единств. рез-том
которого являлась бы передача тепла
от более холодной тела к более
горячему

Для N квазиравновесной ТД сис-мы F
однозначная ф-я ТД соот-я $S = S(T, x, N)$
наз. энтропией, такая, что диф-ел

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

IIIое начало ТД: $S = k \ln W$, W - стат. вес

U (внутр. эн-я) - Σ энергий, молек. взаимод.
и тепловых движений молекул.

H (энтальпия) - эн-я, коб. доступная для
преобр-я в теплоу при опред. T и p

F (эн. Гельмгольца) - ТД пот-л, убого которого в
квазистат. изотермич. проц-е = раб-те,
совершенной сис-мой над внеш.
телами

G (эн. Гиббса) - полная химич. энергия
сис-емы.

$$dG = -SdT + Vdp \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

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

$$-dG_T = dE_T = \delta W \quad dG = -SdT + Vdp - \delta W_{HH}$$

$$-(dG)_{T,p} = \delta W_{HH}$$

обозн.	незав. пер.	сопр. пер.	связь ТД коэф	дифференц.	название
U, u. E, e	S, V	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$	$dU = TdS - pdV$	внутр. энергия (однажды) потенциал
H, h	S, p	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$	$dH = TdS + Vdp$	Гиббсов ср-я (энтальпия)
F, f	T, V	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	$dF = -SdT - pdV$	ТД потенциал свободная энергия Гельмгольца
G, g	T, p	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	$dG = -SdT + Vdp$	ТД потенциал Гиббса (свободная энтальпия)

Микромеханическое правило: Солнце светит из дерева $S \rightarrow T$
 Ручей течёт с вершины в долину $P \rightarrow V$



$$\Delta G = V \Delta p - S \Delta T$$

$$\Delta H = V \Delta p + T \Delta S$$

(напр-е об изобвн. перем. и сопряжен-ной совпадает с напр-ем стрелки \rightarrow знак "+", не совпад. - знак "-")

E, F, G, H
(по аналогии)

S - Sun
 T - tree
 P - pick
 V - valley

Например: ΔG : напр-е об $P \rightarrow V$ (совпадает) \oplus , напр-е об $T \rightarrow S$ (не совпад.) \ominus
 (независ. перем. для G обр. (P, T))

Эти 8 ур-й (*) или эти 4 ур-я (**) наз. в ТД ур-ями Максвелла, они обр. все ур-ями ТД-ки

$$U = U(V, T) \quad F(V, T) - ?$$

↓
 Известно внутр. энергия не в своих перем. Как найти F в своих перем-х?

$$F = U - TS = U + T \frac{\partial F}{\partial T}$$

$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$

ур. Гиббса-Гельмгольца: $T^2 \text{че}$