

контрастные

06.09.12

1. Два лекции и 2 часа практика.

1. Семестр - изучение "Термодинамики".

Термодинамика - изучение свойств веществ с точки зрения макроскопии.

Она возникла раньше, чем стат. физика.

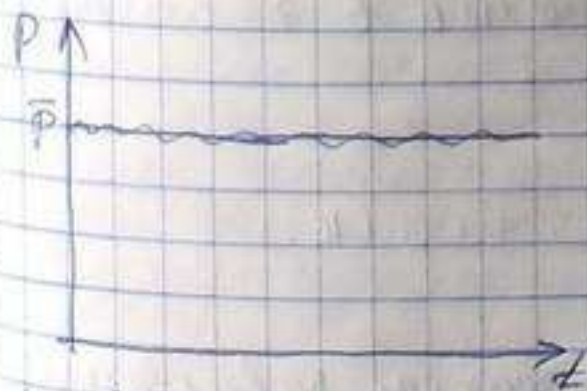
Стат. физика изучает свойства с микро-молекулярной точки зрения: в каких частях системы ensemble, какими уравнениями можно описать систему и т.д. Эта часть физики даёт основу для изучения других разделов. От стат. физики мы перейдём к рассмотрению макроскопических систем.

$M \rightarrow M$ в основе этого мак. ап-
↓ ↓ парата лежит метод
микро макро Гиббса, что позволяет
её распространить на ...

Есть скорость $d\vec{r}$ и координата $d\vec{r}$,
которые находятся в интервале $\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}$;
 $\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}$ соответственно.

$dN = f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ - функция состояния.

$\frac{f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{N} = w(\vec{r}, \vec{v}, t)$ - вероятность



термодинамика
не видит отклонения,
а только среднее зна-
чение $\bar{p}$ давления.

но в стат. физике рассматривается эта
функция со всеми её отклонениями.

$$\bar{p} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t p(\tilde{z}) d\tilde{z}$$

$$\bar{p} = \int p(z, p) w(z, p) dz dp = \bar{p}$$

$w(z, p)$ - плотность вероятности.

$$z = \{z_1, \dots, z_N\}; p = \{p_1, \dots, p_N\}$$

$$T = 0$$

$$\vec{z} = 0$$

$$N_0 = N_z \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)^{4/3}$$

Литература:

1. Монтовиг
2. Гуман, Роббен "Термодинамика"
3. Ландау, Лифшиц
- Захаров
4. Кондратьев, Романов.

термод.	кинет. флу.	термод.
теорет.	теорет.	кинет.
T	T_{cb}	T_p

$$t > T_{cb}; t > T_p$$

Термодинамическая система - объект, с которым мы будем работать в этом разделе.

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} - \text{число Авогадро}$$

$(p \neq p(t))$ - в сист. отсутствует поток.

$$\begin{cases} V \neq V(t) \\ T \neq T(t) \end{cases}$$

→ состояние термодинамического равновесия.

Макроскопическое

13.09.12

параметры

Если есть система, содержащая большое число частиц, нужно определить её состояние в пространстве. Для этого введем следующие макроскопические параметры:

Внешние параметры $\rightarrow$ определяющие координаты системы, которые не входят в эту систему $a_i; i=1, 2, \dots, n$

пример: свойства газа в сосуде



внеш.
объем

Внутренние параметры $\rightarrow$ определяющие координаты системы, которые входят в эту систему $\rightarrow$ зависят от внешних параметров

- энергия в системе
 - температура в системе
- } внутренние

$\rightarrow$ ещё от одного параметра, который носит фундаментальный характер и является свойством термодинамической системы — температура T и энтропия S $\rightarrow$ их невозможно свести к механическим величинам.

Определяющую роль играют внешние параметры и один из T/S — независимых параметров. Число независимых параметров определяем соотношением системы $n+1$.

Самая простая система характеризуется двумя параметрами: механическим и ещё одним параметром. свой-ства системы

пример: идеальные газы в из. состоянии.

$$PV = NT$$

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

$\rightarrow V$

Внутренние и внешние параметры делится на:

Интенсивные → такие макроскопические параметры, которые не зависят от количества вещества (P)
Экстенсивные (аддитивные) → зависят от количества вещества (эн. таза, количество).

Термодинамическая система — система, содержащая большое число частиц; для которой существует термодинамическое равновесие.

Термодинамическое равновесие — состояние, которое возникает в системе при фиксированных внешних параметрах и отсутствии обмена с сист. все макроскопические параметры являются постоянными и не зависят от времени $a_i \neq a_i(t) \quad \forall a_i \geq 0$

Время релаксации — τ_r — время, за которое система приходит в равновесие и самоустойчиво в ней не выходит.

при $C = \text{const}$ — изохорный процесс
 $V = \text{const}$ — изохорный
 $p = \text{const}$ — изобарический
 $\delta Q = 0$ — адиабатический
 $T = 0$ — изотермический процесс
 $pV = \text{const}$ — уравнение адиабаты
 $pV^\gamma = \text{const}$

$pV^\gamma = \text{const}$ — уравнение адиабаты

$$\gamma = \frac{C - C_A}{C - C_B} ; \quad \gamma = \frac{C_A}{C_B}$$

Если система состоит из n параметров:

$A_1, \dots, A_n$

и n сопряженных сил:

$F_1, \dots, F_n$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{— теплоемкость}$$

$$C_{A_1, \dots, A_n} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{A_1, \dots, A_n} \quad \text{— теплоемкость при известных параметрах.}$$

$$C_{A_1, \dots, A_n} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{A_1, \dots, A_n} ; \quad \text{и др.}$$

Теплостат — система, которая имеет бесконечную теплопроводность. При тепловой энергии, которая передается данной системе.



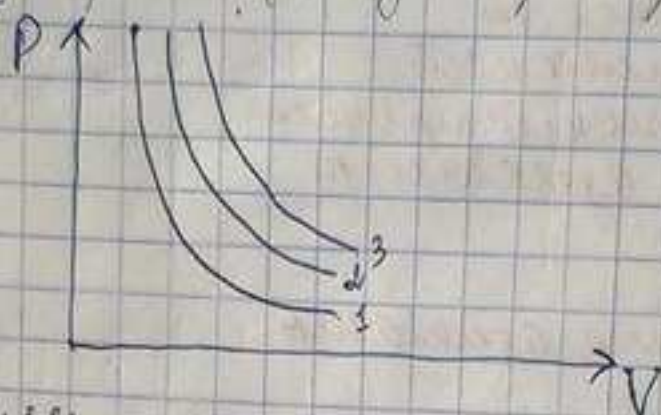
$$N_1 \gg N_2$$

$$C = \infty$$

Система N_2 нагревается; температура системы N_1 , которая имеет бесконечную теплопроводность.

Адиабат — система, которая является теплоизолированной с $\delta Q = 0$ (тепло).

Поместим систему в термостат и будем измерять $P(V)$ (для примера берём газ).



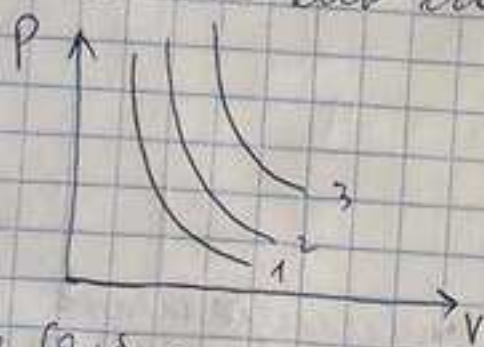
Если термостаты разные, то у нас будут разные кривые, которые некогда не пересекаются.

$$\begin{aligned}\psi_1(P, V) &= 0 \\ \psi_2(P, V) &= 0 \\ \psi_3(P, V) &= 0\end{aligned}$$

$\psi(P, V) = 0$ — уравнение зависимости $P(V)$
 $T = T(P, V)$ — характеристика термостата

Основная температура $\rightarrow T = T(P, V)$
 $T' = f_1(T)$

Поместим ту же самую систему в адiabатич. термостат, наведём свою температуру, а потом мы по кривой.



$$\begin{aligned}\psi_1(P, V) &= 0 \\ \psi_2(P, V) &= 0 \\ \psi_3(P, V) &= 0\end{aligned}$$

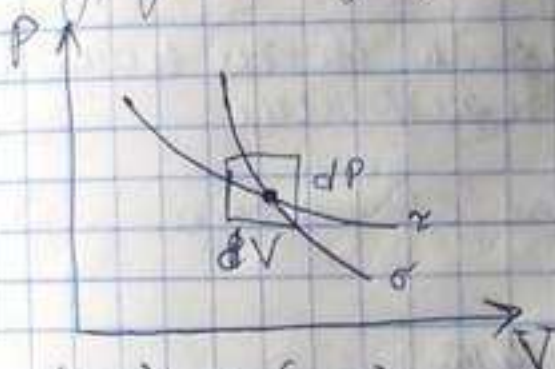
$$\psi(\sigma | P, V) = 0$$

$$\sigma = \sigma(P, V)$$

Условная энтропия - величина, которая при любом изменении аддитивно не является.

$$\sigma' = f_2(\sigma)$$

Если мы напомним два вида этих кривых друг на друга:

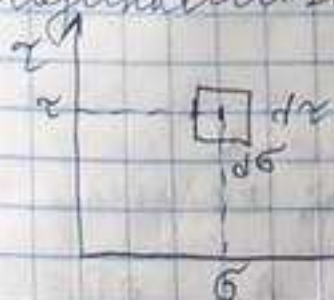


Вывод: мы можем описать состояние термодинамической системы либо в параметрах P и V , либо через условия температуры и энтропии.

$$(P, V) \leftrightarrow (\sigma, \tau)$$

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

С точки зрения геометрии, это говорит о том, что у нас есть две плоскости и они совпадают, и то же самое для термодинамической системы.



Покажем, что если мы потребуем описание эквивалентных величин $(P, V) \leftrightarrow (\sigma, \tau)$, то у нас останется произвольный выбор системы описания и шкалы.

Факт эквивалентности описания будет означать, что $dPV = dSdT$.

Якобиан-переход переменных:

$$dp dV = |D| d\sigma d\tau$$

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial p}{\partial \sigma} & \frac{\partial p}{\partial \tau} \\ \frac{\partial V}{\partial \sigma} & \frac{\partial V}{\partial \tau} \end{vmatrix}$$

D - показывает на сколько уменьшается площадь элементально.

$|D| \rightarrow$ на сколько уменьшается элементарная площадь.

$|D| = 1 \rightarrow$ условие, которое даёт ввести понятие условной температуры и энтропии

$$dS - \text{энтропия; функция состояния}$$

$$\frac{1}{T} dQ = dS$$

На примере идеального газа.

$$\sigma = \sigma(p, V^{\gamma})$$

$$\tau = \tau(p, V)$$

$\begin{cases} S = S(p, V^{\gamma}) - \text{где } S \text{ энтропия (абсолютная)} \\ T = T(p, V) - \text{абсолютная температура} \end{cases}$

$$pV = x$$

$$pV^{\gamma} = y$$

$$S = S(p, V^{\gamma}) = S(y)$$

$$T = T(p, V) = T(x)$$

$$D = \frac{\partial p}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial V}{\partial \tau} - \frac{\partial p}{\partial \tau} \frac{\partial V}{\partial \sigma}$$

Учтем, что p - сложные функции, которые зависят

$$D' = \begin{vmatrix} \frac{\partial S/\partial p}{\partial \sigma/\partial p} & \frac{\partial S/\partial V}{\partial \sigma/\partial V} \\ \frac{\partial T/\partial p}{\partial \tau/\partial p} & \frac{\partial T/\partial V}{\partial \tau/\partial V} \end{vmatrix} = \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial \tau}{\partial V} - \frac{\partial S}{\partial V} \frac{\partial \tau}{\partial p}$$

у условия получим выражение про произведение

$$= \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial p} \frac{\partial \tau}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial V} - \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial V} \frac{\partial \tau}{\partial p} \frac{\partial x}{\partial p} =$$

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

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dS}{dy} \frac{dT}{dx} (1-\gamma) y = 1} \quad \text{уравнение разности переменных.}$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{dy}{dS} \frac{1}{(1-\gamma)y} = \frac{1}{R} \quad R - \text{универсальная const}$$

* от const y

найдём для уравнения:

$$1) \frac{dT}{dx} = \frac{1}{R}; \quad 2) \frac{dy}{dS} \frac{1}{y(1-\gamma)} = \frac{1}{R}$$

$$dT = \frac{1}{R} dx$$

$$T = \frac{1}{R} x + \theta; \quad \frac{R dy}{(1-\gamma)y} = dS$$

$$S = \frac{R}{1-\gamma} \ln y + c$$

$$S = -\frac{R}{1-\gamma} \ln PV^{\gamma} + c$$

Отсюда - определим константу интегрирования.
Сможем определить

P_0, V_0

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

у нас три R, c, θ

R - газная константа для данной температуры

$\theta > 0$ если шкала Кельвина (T)

Заменим зависимость в переменных V и T:

$$P = \frac{(T - \theta) R}{V}$$

$$S - S_0 = -\frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{PV^{\gamma}}{P_0 V_0^{\gamma}} = -\frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{(T - \theta) V^{\gamma-1}}{(T_0 - \theta) V_0^{\gamma-1}}$$

$$\rightarrow \frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{P \cdot (T-\Theta)^{\gamma} P_0^{\gamma}}{P^{\gamma} P_0 (T_0-\Theta)^{\gamma}} = \frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{P^{\gamma-\gamma'} (T-\Theta)^{\gamma}}{P_0^{\gamma-\gamma'} (T_0-\Theta)^{\gamma}}$$

уравнение энтропии в рамках переменной

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

Если вычислять теплоемкость, то:

$$C_v = T \cdot \frac{R}{1-\gamma} \frac{1}{T-\Theta} = \frac{R}{1-\gamma}$$

$$T_0 = \text{const}$$

получили, что теплоемкость идеального газа зависит от температуры. Но на самом деле не зависит.

$$\Theta = 0$$

Температура и энтропия являются абсолютными. Это вводится на основании второго начала термодинамики.

Если известно уравнение адиабаты и температура, то можно ввести понятие абсолютной энтропии и энтропии для любой термодинамической системы.

Работа - функция процесса.

$$S - S_0 = \frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{P V^{\gamma}}{P_0 V_0^{\gamma}} = \frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{T V^{\gamma-1}}{T_0 V_0^{\gamma-1}}$$

$$= \frac{R}{1-\gamma} \ln \frac{P^{\gamma} T}{P_0^{\gamma} T_0}$$

Термодинамический потенциал - характеристическая функция в термодинамике, чтобы контролировать равновесия процессов, происходящих при постоянстве соответствующих незав. параметров, равна полезной работе.

Гибс ввел термодинамический потенциал.

$f(x)$ - сила зависящая от перемещения.

$$dW = f(x) dx - \text{работа}$$

$$dW = -dV$$

dU - потенциальная

$$f(x) = -dU/dx - \text{сила}$$

работы механической силой - это убыль потенциальной энергии, а сама сила - это отношение dU/dx взятое с обратным знаком.

$$W = U_1(x) - U_2(x)$$

Проведём аналогию между работой в гидродинамике и в механике.

$$\delta W = p \delta V$$

рассмотрим работу, когда сдвинута на δx - в цилиндре:

$$\delta W_0 = -p \delta V_0 - \text{работа в цилиндре.}$$

(при постоянной температуре)

Когда температура не постоянна:

$$\textcircled{2} dU = -p dV + T dS. \quad \delta Q = 0 - \text{и сдвинуть не получится тепло}$$

U - энергия системы

Выводим, что работа при адиабатическом процессе - это убыль потенциала.

$$\delta W_0 = -p dV_0 = +dU_0$$

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

используем подобие потенциалов U и Φ ...

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S - \text{подтверждение того, что уравн. \textcircled{2} - уравн. Максвелла}$$

$$U(x, y)$$

$$dU(x, y) = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x dy = P(x, y) dx -$$

$$-N(x, y) dy$$

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

T - абсолютная температура

U - внутренняя энергия.

04.10.12

$$\frac{dT}{dx} = \left((1-\gamma) \gamma \frac{dS}{dy} \right)^{1/\gamma}$$

Представление формы потенциала при адиабатическом процессе - это энергия.

$$\delta W = P \cdot dV = -dU$$

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

$$a = V$$

$$A = P$$

$$\delta Q = T dS$$

Работа совершенная при адиабатическом процессе - функция состояния.

$dU = P dV + dQ$ - при увеличении объема и энтропии.

Но предельно малое изменение температуры потенциала при ф. состоянии - это означает, что $U = U(V, S)$

Условие Коши - Римана:

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

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

решением через якобиан:

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

используем свойство антисимметрии якобиана:

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

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

Условие Максвелла:

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = 1 - \text{решение}$$

$$\beta = T + \varphi(S)$$

процесс термодинамического потенциала - работа совершаемая при адиабатическом процессе.

$$dU = -PdV + (T + \varphi(S))dS.$$

$$\varphi(S) = 0$$

T - абсолютная температура.

$$dU = -PdV + TdS \rightarrow \text{даём название:}$$

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

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

выбираем независимые переменные для каждого из произвольных термодинамического потенциала.

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

выбираем dV и dS , а сами P и $T \rightarrow$ можно выразить через T и V ? (между термодинамикой и механикой).

$$\delta Q = TdS$$

Адиабатический термодинамический потенциал - это есть выделенная энергия.

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

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

$U = U(V, T) \rightarrow$ проще найти, т.к. мы знаем как изменяться V и T .

Для изотермического процесса.

$\delta W_T = PdV_T = -dF_T \rightarrow$ работа нового термодинамического потенциала.

$$dF = -PdV + \beta dT; \quad \beta = -(\partial F / \partial T)_V$$

Функцию найдем такой термодинамический потенциал F ($F = F(T, V)$) характеризующейся

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

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

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

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

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

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

$$P = -S + \psi(T)$$

$\psi(T)$ - произвольная ф от температуры.

$$P = -S$$

$$dF = -PdV - SdT$$

и $S \rightarrow$ определяем зери равнине производные

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

$$dF = -PdV - SdT$$

$$dU = -PdV + TdS$$

$$d(U - F) = TdS + SdT = d(TS)$$

$$U - F = TS$$

$$U = F + TS$$

F - свободная энергия Гиббса

TS - связанная энергия.

Свободная эн. - та часть эн., которая переходит в работу при изотермическом процессе.

TS - связан. эн. - та часть эн., которая не переходит в работу.

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

Нам нужно знать свободную энергию мдо...

Второе начало термодинамики для обратимых процессов.

$\delta Q = dU + \delta W$ - I начало термодинамики

(для замкнутой системы)

Нельзя передать тепло от менее нагретого

температура более нагреванию без каких-либо изменений в природе (в начале термодинамики).
 Теперь все можно перевести в работу без изменений в природе (в начале термодинамики).
 Первое математическое описание
 в начале термодинамики следовало Клаузиусу.

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

в начале термодинамики

Эта некая энтропийная ф. состояния, которая имеет такую связь с теплотой.

1) начало - функция процесса!

2) начало - функция состояния, которая связана с изменением температуры.

Для необратимых процессов!

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

Для замкнутой системы невозможно рост температуры $\rightarrow$ следствие из 2) начала для необратимых процессов.

Энтропия в (состоянии) термодинам. процессов - const

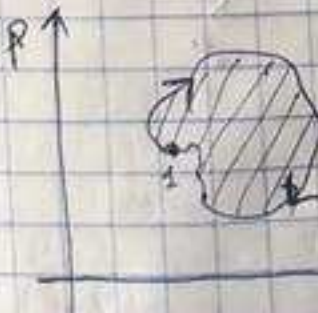
Любая неравновесность в системе является источником энтропии (из *)

$$\delta Q = T dS$$

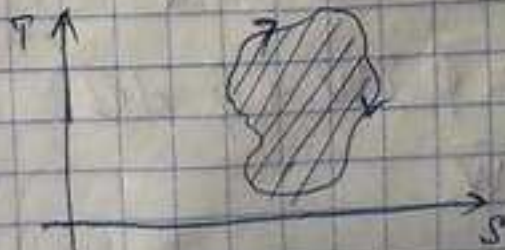
$$W = \int P dV$$



$$Q = \int T dS$$



цикловое процесс



Эти ~~три~~ условия кривых процессов будут
равными $\rightarrow$ это условие из 1 начала термодинамики
генеральным уравнением Гиббса.

$dU = PdV + TdS$ - уравнение Гиббса или первое
уравнение.

$$Q = \int_1^2 TdS$$

$$\oint dU = 0$$

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

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

$Q = W \rightarrow$ при кривом процессе.

Покажем, что работа и тепло для криво-
го процесса одинаковы от начала и равно групп.

$\oint dS = 0$ - для замкнутого процесса.

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

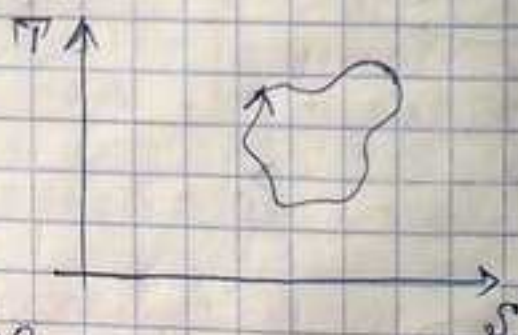
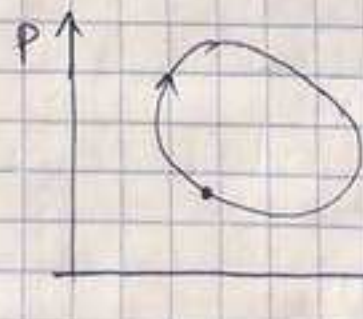
$$\oint \frac{1}{T} \delta Q = 0$$

- интегральная форма записи
в начале термодинамики

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

дифф. форма записи в начале
термодинамики.

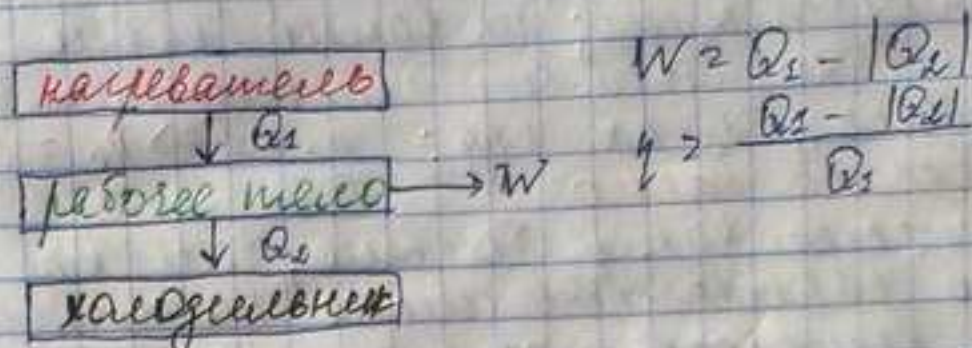
11.10.12



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

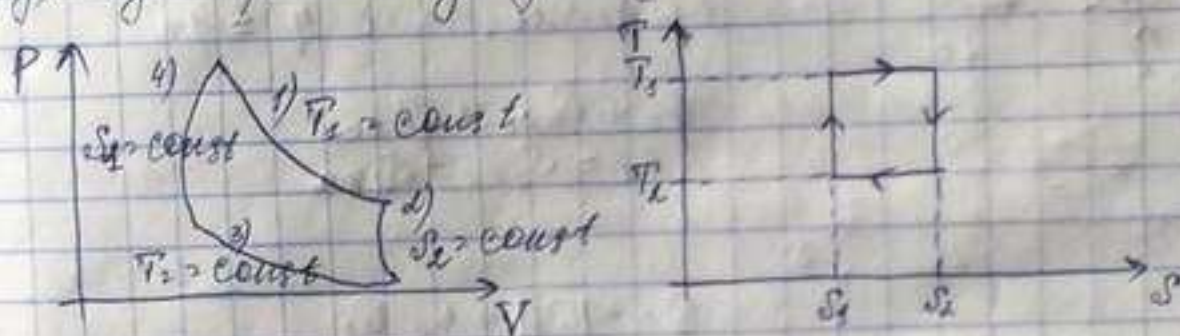
$$Q = W$$

Работа и тепло-различные способы обмена энергией между объектами, но они не равноправны.



В такой тепловой машине совершается цикл.

Двухступенный цикл Карно (состоит из двух изотерм и двух адиабат).



$$PV = \text{const}$$

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

- 1) Изотермическое увеличение энтропии →
- 2) Адиабатическое расширение → 3) Изотермическое сжатие
- 4) Адиабатическое расширение.

Наибольшей коэф. полезного действия имеет та тепловая машина, которая работает по циклу Карно.

$Q_1 = T_1(S_1 - S_2)$ — тепло, которое подводится к рабочему телу

$Q_2 = T_2(S_1 - S_2)$ — тепло, которое отводится от рабочего тела к холодильнику.

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

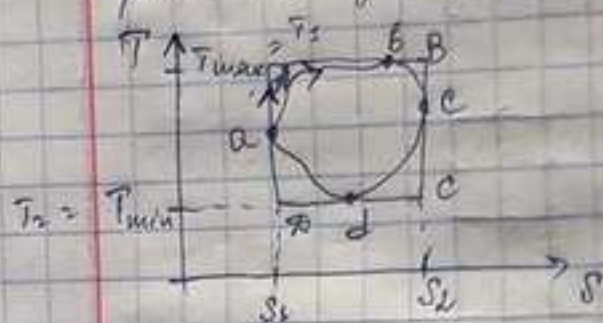
η_c для тепловой машины работающей по

цикла Карно.

Из этой формулы можно сделать вывод, что не важно из чего сделано нагреватель, холодильник и рабочее тело; не важно какие размеры и форму имеют составившие тепловой машинки; макс кпд: $\eta_c < 1 \Rightarrow \eta_c = 1 - T_2/T_1$.

Теорема Карно:

КПД цикла Карно больше, чем кпд любого другого равновесного цикла, работающего между T_1 и T_2 , у которого макс температура совпадает с температурой нагревателя, а мин — с температурой холодильника.



покажем, что $\eta \leq \eta_c$

$$Q_1 = S_{AB} + S_{BC}$$

$$Q_2 = S_{CD} + S_{DA}$$

$$Q_1 - |Q_2| = \eta_c Q_1$$

кпд цикла Карно:

$$\eta_c = \frac{S_{AB} - S_{CD}}{S_{AB} + S_{BC}} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

возрастание энтропии происходит из-за трения.

$Q_1 - Q_2$ — тепло, которое производится.

$|Q_2 + Q_1|$ — тепло, которое (обогревается) уходит.

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

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

! $\eta \leq \eta_c$ доказано

Если в этой тепловой машине процесс направлен процессом, то в результате мы имеем холодильники $\Rightarrow$ все процессы обратимы.

нагреватель

$\uparrow Q_1$

рабочее тело

$\uparrow Q_2$

холодильник

$$W = Q_1 - |Q_2|$$

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

Q_2 — энергия, которая передается в систему извне.

Невозможна работа любой тепловой машины без такого подвода энергии.

Второй закон термодинамики II рода — тепловая машина, которая от всей теплоты нагревателя (которая передается в рабочее тело), не может превратить в работу.

Невозможно создать вечный двигатель I рода — I закон термодинамики.

$$\delta Q = T dS$$

$$dS = (1/T) \delta Q$$

Невозможно построить вечный двигатель II рода — II закон термодинамики.

Если рассматриваем термодинамическую систему, то её характеризуют следующие параметры: температура, энтропия, давление, объём.

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

производная по V при S — это и есть термодинамический коэф.

Мы увидели, что U как есть три независимых термодинамических коэф.

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

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

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

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = K_S$$

Коэффициент сжимаемости — $K_T (K_S)$

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

Термические коэффициенты давления — β_T, β_S

Коэф. теплового расширения: α_P, α_S

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

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

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

$$\delta Q = T dS$$

Нам нужно найти 12 коэф.

$$12 - 9 = 3$$

первые 9 соотношений

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

последние 3 уравнения сверху

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

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

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = 1 \Rightarrow \text{равноправные}$$

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

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = 1 \quad \text{V соотношение}$$

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(P,V)} = \frac{\partial(S)}{\partial(V)}_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = 1 \quad \text{VI соотношение}$$

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

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

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(P,S)} \cdot \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,V)} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = 1 \quad \text{IX соотношение}$$

Случай, когда энтропия может входить в разное количество:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(\dots)} \cdot \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(P,V)} \cdot \frac{\partial(P,V)}{\partial(\dots)} \quad \text{сохраняется энтропия}$$

$$\textcircled{1} \frac{\partial(S,P)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \cdot \frac{\partial(T,P)}{\partial(\dots)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{\partial(T,P)}{\partial(\dots)} = \frac{C_P}{T} \cdot \frac{\partial(T,P)}{\partial(\dots)}$$

$$\textcircled{2} \frac{\partial(S,V)}{\partial(\dots)} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(\dots)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(\dots)} = \frac{C_V}{T} \cdot \frac{\partial(T,V)}{\partial(\dots)}$$

Если энтропия (в скобках $\partial(\dots)$) стоит в комбинации с V, то выражаем через переменную $\textcircled{1}$ (где стоит C_P). И можно также с $P \rightarrow C_P$ $\textcircled{2}$

Третье начало термодинамики.
(термодинамика является аксиоматичес-
кой наукой).

18.10.12 Отображает непрерывность между абсо-
лютой температурой и энтропией
1910г. Термодинамическое сформулировано применен:
при стремлении температуры к "0"
 $T \rightarrow 0$, энтропия стремится к некоторому
значению $S \rightarrow S_0$, которое есть параметром
и не зависит от других величин (не
зависит от других термодинамических параметров).
 S_0 будет определено позже.
Если мы знаем $S_0 \Rightarrow$ знаем $S \Rightarrow$ легко
определить параметры термодинамической
системы.

Покажем, что: $S = k_B \ln W$.

Квантовая статистика даёт энтропии
лёгкое физическое описание.

Следствие принципа Гейсса

1) любая температурность при $T \rightarrow 0$, может
стремиться к $S_0 \rightarrow 0$.

$S = S_0 + L(x) \cdot T^n + \dots \rightarrow$ следствие th Гейсса

$$S_0 = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = n \cdot L(x) \cdot T^n \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

любая температурность имеет при $T \rightarrow 0$ может
стремиться к нулю.

2) Коэффициент объёмного расширения

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

Воспользуемся методом якобиана:

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

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

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

3) Термодинамический коэффициент расширения зависит

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

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

4) Недостижимость абсолютного нуля в температуре.



Имеется тепловая машина, в которой задан цикл Карно; нагревателем T_1 , холодильником $T_2 > 0 \Rightarrow$ идёт уменьшение энтропии при изотермических процессах. Уменьшение энтропии есть только тогда, когда имеется T_1 .

$$\Delta S = \int_{T_2} dS \neq 0$$

Уменьшение энтропии при цикле Карно:
 $\Delta S = \oint dS = 0$ (замкнутой цикл) $\Rightarrow T_2 = 0 \Rightarrow$
температура абсолютного нуля недостижима!

Любое из этих высказываний можно использовать в качестве формулировки 3-го начала термодинамики. А второе будет следствием из него.

$$\odot dU = TdS - PdV$$

$$dU = \delta Q - \delta W; \quad \delta Q = TdS$$

У нас промежуточная термодинамическая система, которая содержит два параметра (независимых). Имеем пять переменных $T, S, P, V, U \Rightarrow$ 2 из них незав. параметра

$$dU = TdS - PdV \rightarrow \text{3-е начало термодинамики}$$

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

$P = P'(V, T)$ - термическое уравнение.
 Если есть одно уравн., которое описывает
 функции состояния:

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

Полное термодинамическое опи-
 сание системы.

Среднее значение функций состояния,

термодинамическое уравнение для полной диф. а...

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

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

$U = U(S, V)$ - можно найти для нахождения функций T, P
 Энергия зависит от переменных S и V ,
 то есть U является полной диф. $\Rightarrow$ можно
 изобразить термодинамический цикл

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

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

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

Термодинамический потенциал:

$$dF = SdT - PdV$$

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

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

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

термическое уравнение
 состояния (из которого
 мы находим S).

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad \text{используем Кэли-Гриана.}$$

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

В преобразовании даем термодинамическим координатам и их связь с термодинамическим потенциалом.

F - свободная эн (назвать эн, когда при изотермическом процессе есть потенциал.)

$$F = U - TS$$

$$U = F + TS$$

Каждое уравн. состояния это:

$$U = U(T, V), \text{ либо } C_V = C_V(T, V)$$

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

Это все получаем, если знаем $F = F(T, V)$

Преобразование Лежандра.

$$F = U - TS$$

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

$U_1 = U_1(x, y)$
 $U_2 = U_2(x, y)$
 $U_3 = U_3(x, y)$ } диф. для каждой переменной
 в каждой точке.

Используем преобразование Лежандра:

$$U_1 = U_2(x, y) = U(x, y) - xX - yY$$

$$-x dX - y dY = -x dX - y dY$$

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

$$U_3 = U_3(x, y) = U(x, y) - xX - yY$$

Если знаем хотя бы одну характеристическую ф. (диф. в каждой точке диф.), то с помощью преобразования Лежандра в этой ф. мы можем перейти от одних переменных к другим.

Используем переменные:

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

Свойства энтропии:

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

$H = H(S, P)$ - энтальпия, или тепловая ф.

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

$$dH = dU + d(PV) = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

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

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

В этих независимых переменных получим новый термодинам. потенциал: $H = H(S, P)$.

$$S, P$$

25.10.12

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

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

Этими производными можно найти связь между термодинамическими коэффициентами.

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

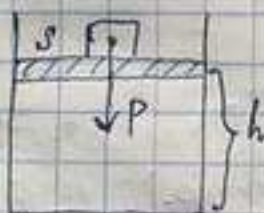
$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P$$

Изобарический процесс:

$$P = \text{const}$$

$$dH_P = TdS = \delta Q_P$$

Изменение энтальпии при $P = \text{const}$ - это тепло. Энтальпия $\rightarrow$ теплосодержание.



$$E = U + PV$$

Термическая расширенная энтальпия $\rightarrow$ это величина, которая фактически совпадает с энтальпией.

$$-dH_S = \delta W_S = -dE_S$$

Изменение энтальпии при $P = \text{const}$ - это работа. Внутренняя термическая - адiabатическая.

S, V

потенциал.

$$-dU_s = \delta W_s$$

$$dU = -\delta W + \delta Q - \delta W_{н.м.}$$

Работу как сепаратой могут совершать не только механические: т.е. если эти силы переводят к электрической работе, то тогда совершаемая работа.

$\delta W_{н.м.} \rightarrow$ работа, совершаемая не механически, а силами.

$$-dU_{sv} = \delta W_{н.м.}$$

$$dH = VdP + TdS - \delta W_{н.м.}$$

При адiabат. и изобар. процессах, убыв. энthalпии это работа не механическая.

$$-(dH)_{sp} = \delta W_{н.м.}$$

Убыв. энthalпии при $S = const \rightarrow$ работа.

Энthalпия имеет широкое применение в термодинамике.

Термодинамический потенциал был введен Гиббсом (потенциал Гиббса).

Удобным переменным является T, V

$$dF(T, V) = -SdT - PdV$$

$$F = U - TS$$

Независимыми переменными для термодинамического потенциала являются P, T .

$$G \equiv Z = H - TS = U + PV - TS$$

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

$$dG = -SdT + VdP \rightarrow$$

в этих переменных потенциал Гиббса является полной производной.

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

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

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

экспер. измеримая величина

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

потенц.

Если есть термодинам. в своих переменных, то мы можем узнать всю информацию об этом потенциале, решая уравнения.

Фермиевское уравнение состояния:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)$$

Используя выражение $F = H - TS$, мы можем дать определение свободной энергии.

Свободная энергия — та часть внутренней эн. которая при изотермическом процессе переходит в работу (согласно Геймгольцу).

— dG_T — работа расширенной системы при изотермическом процессе.

$$dG_T = dE_T$$

Почему так же при изотермическом процессе:

$$-dF_T = \delta W_T$$

Часть эн. системы, которая при изотермическом процессе переходит в работу — термодинамический потенциал Гиббса (иногда называют свободной эн. системой, или энергией).

Если учесть действующие не механические силы, то

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

$$-(dG)_{T,P} = \delta W_{\text{н.м.}}$$

Удобно термодинамический потенциал связать с действующими не механическими силами.

Интерн. силы — силы, которые не зависят от количества вещества.

Не интерн. силы — силы, которые зависят от количества вещества (давление, объем).

Внутренняя эн. является аддитивной величиной.

Все величины являются аддитивными величинами → зависят от кол-ва вещества.

Связь термодинам. потенциала Гиббса со свободной энергией

$$G = F + PV$$

$$H(S, P) = H = U + PV = G + TS = F + PV - TS$$

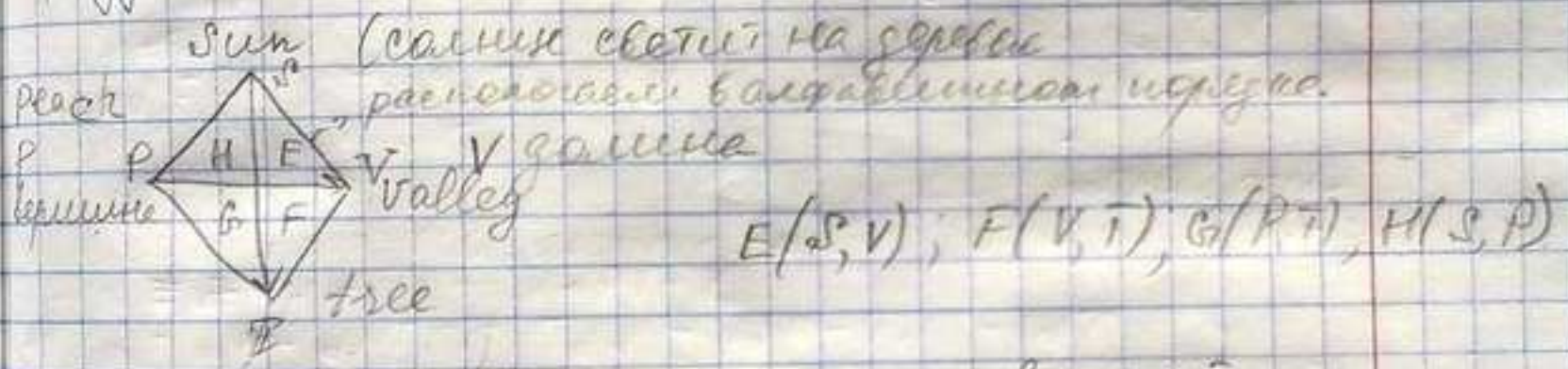
$$F = U - TS = G - PV = H - TS - PV$$

$$dF(T, V) = -SdT - PdV$$

уравнение Максвелла
или другое уравн.
термодинамики

Свобод. энергия	Незав. перемен.	Сопреж. перемен.	Своб. термодин. потен.	Главное уравн.	Физический смысл
U, u	S, V	$T = (\partial U / \partial S)_V$ $P = (\partial U / \partial V)_S$	$(\partial P / \partial S)_V = -(\partial T / \partial V)_S$	$dU = TdS - PdV$	Внутренняя энергия, потенциал
H, h	S, P	$T = (\partial H / \partial S)_P$ $V = (\partial H / \partial P)_S$	$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P$	$dH = TdS + VdP$	Тепловая ф. потенциал
F, f	T, V	$S = -(\partial F / \partial T)_V$ $P = -(\partial F / \partial V)_T$	$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$	$dF = -SdT - PdV$	Термодинам. потен., свободная энергия Гейлса
G, g	T, P	$S = -(\partial G / \partial T)_P$ $V = (\partial G / \partial P)_T$	$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$	$dG = -SdT + VdP$	Термодинам. потен., потенциал Гиббса

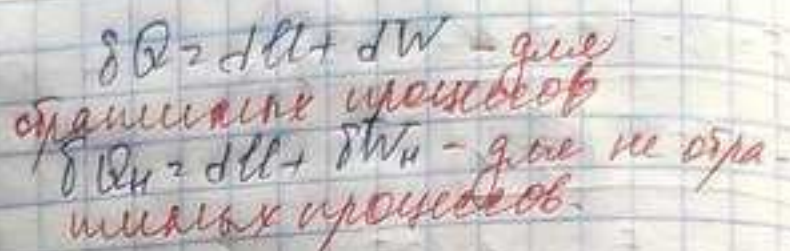
Кемоническое правило!
 В 1929 г. Макс Борн / для запоминания таблицы кемоническое правило:



Смещаем знак у знака производной.
 $dG = +VdP - SdT$
 $dH = VdP + TdS$
 Переведем все найденные переменные, которые являются найденными и известны. (это T, P, V).
 легко измерить внутреннюю энергию $U(V, T)$

Уравн. Гиббса - Гейлса:

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



4) $\delta Q_H - \delta Q = \delta W_H - \delta W \neq 0$
 и $\Rightarrow$ работа совершаемая при сжатии
 прямо и непрямолинейных процессов равна
 средней работе $\rightarrow$ а этого не можем быть!

2) $\delta Q - \delta W_H - \delta W > 0$
 работа совершенная при замкнутом
 процессе будет положительной, как и тепло.
 $\delta W_H > \delta W$

$$3) \delta Q_H - \delta Q = \delta W_H - \delta W < 0$$
$$T dS > \delta Q_H$$

В системе при не обратимом процессе есть дополнительный источник энергии. Это есть дополнительная энергия.

$dS \geq 8\pi/\pi$ - условие для не обратимого процесса.

40

$\Delta S = S_2 - S_1$
в начале
тем в к
мы н
точно, т
ее носо
у анал

$dH =$
 $\frac{1}{2} \frac{dH}{dH} =$
 $\frac{1}{2} \frac{dH}{dH} =$

$$d_{ll} \leq T_0$$

$$dF_2$$

$$\sqrt{F} \leq 1$$

$$H \leq 1$$

d	63	5	-
11			

received

Человек

исслед.

$$T = 0$$

$$d \leq 1$$

при
41.00.00

[illegible]

$$dS \geq 0$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0; S_2 \geq S_1$$

в начале термодинамики, как возрастание энтропии.

в начальном состоянии энтропия больше, чем в конечном!!!

Мы не можем точно доказать в начале можно, т.к. термодинамика - это феноменологическая наука. Мы получаем всё из анализа окружающих сред.

Такое начало термодинамики при не обращении процессов даёт нам возможность сформулировать теорему Гиббса:

$$dU = TdS - PdV$$

Если система произвольная, то теорема Гиббса:

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

$$TdS \geq dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i - \text{неравенство Гиббса.}$$

$$dU \leq TdS - \sum_{i=1}^n A_i da_i - \text{основное термодинамическое неравенство.}$$

Равенство получаем для обратимых процес-

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

$$dF \leq -SdT - PdV$$

$$dH \leq TdS + VdP$$

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Из этого неравенства и термодинамических корр. мы получим критерий установившимся термодинамической системы.

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

$$dF \leq 0.$$

При не обратимых процессах основное неравенство Гиббса превращается в не

равенство.

Здравление Ван дер Вальса.

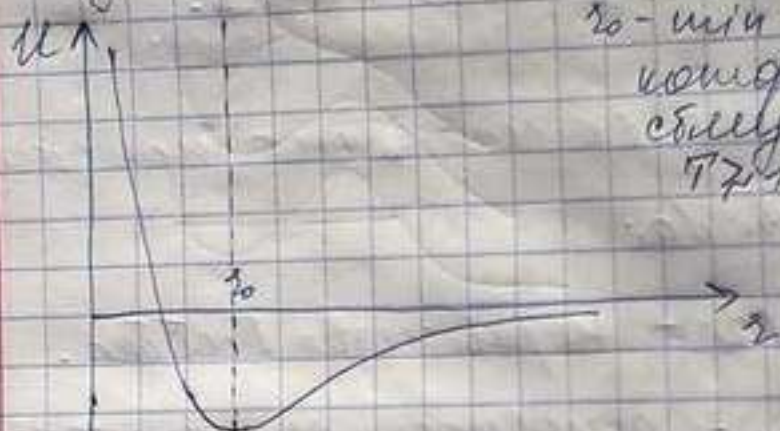
Сравнение даёт нам возможность узнать о свойствах реального газа в сравнении с идеальным газом.

1. 1000000

$$PV = RT$$

$$R \approx KE \cdot NA.$$

Здесь учитывать количество газа, что по-
падает в цилиндры двигателя и количество
и количество паров (всего). Значит газы



30-тич расетованне, на
конотое атомо левуе
сблизенне ($10^{-2} \div 10^{-3}$ зв)
 $72,4 \div 10$

При стирании атомов находится пере-
менные волновых функций, что сопровождается
омытанием. При омытании
помещениях волновой сферической
- сфера Ван дер Ваальса.

Томасеасаа преемственне оооо Томасеасаа
ван дер Ваале ооо!

$$h \sim \frac{1}{26}$$

$$F_2 = \frac{\partial U}{\partial x_2}$$

При всех температурах Γ фазовая связь сохраняется.

Из всех этих соображений нужно получить
новое уравн. Весселова-Клепперона

$$kL \quad \tau_0 = 2p$$

Рассмотрим простейшую систему, где молекула представляет твердый шар с радиусом r .

$$r = 2r$$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{32}{3} \pi r^3 = 8V_0$$

Сила отталкивания: чтобы их можно было уместить в ~~какой~~ объем, который занимают молекулы:

$$b = N_A \cdot 4V_0$$



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

простейшее уравн.

Клаузиуса, в котором

учитываются силы отталкивания

притяжения - отталкивание

$$V \rightarrow b$$

$$p \rightarrow \infty$$

бесконечна

нужно учитывать, что сила притяжения в идеальном газе приводит к ослаблению давления, а взаимное притяжение приводит к уменьшению объема газа.

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

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

уравнение Ван дер Ваальса.

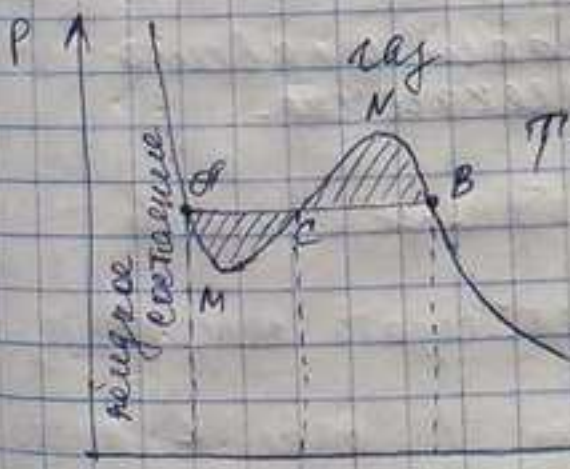
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

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

плотность

числа частиц

a, b - характеристические константы для каждого газа.



изотерма

Ван

дер

Ваальса.

$$S_{AM} = S_{CNB}$$

проводимая изобара AB!

Это уравнение даёт нам возможность переходить

в двухфазном состоянии (жидкость - газ)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$$

На участке AM $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$.

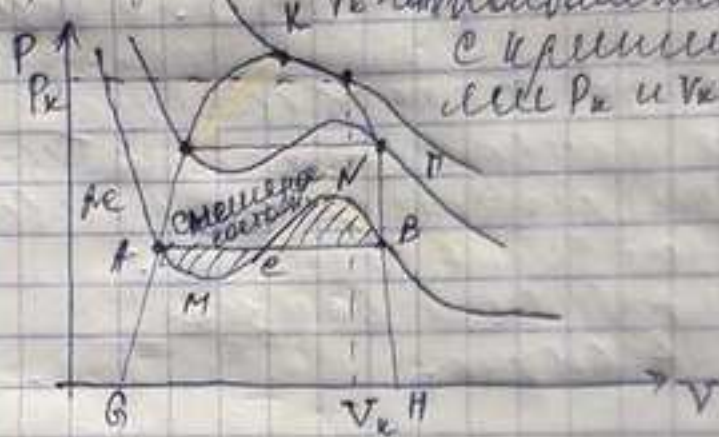
Перепишем уравнение Ван дер Валя:

$$V^3 p + V^2(-b - RT) + Va - ab = 0$$

$$V^3 - V^2(b + RT)/p + Va/p - ab/p = 0 \rightarrow \text{III корень}$$

либо 1 корень V_0 , а остальные 2 и 3, либо 3 V_0 . В зависимости давления от температуры может быть либо 1 корень, либо 3.

При увеличении T , корни сближаются и в T_c становятся критической точкой с критическими параметрами p_c и V_c .



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

$$pV = \text{const}$$

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

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

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{V_1 - V_0}{V_0 - V_2} \quad \text{находим правую часть в левую}$$

08.11.11

В точке K и N производные обращаются в нуль $\rightarrow$ точка перегиба

Ближе к точке A будет преобладать жидкость, а ближе к B - газ.

При возрастании температуры в точке K пропадает различие между жидкостью и газом.

состояниями.
 Менее всего ввертывание ввертывание критической
 точки $\rightarrow$ изогнутые равновесие между жид-
 костью и газом (к) (исчерпает равновесие между
 жидкой и газовой фазами)
 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$

При приближении к критической точке у нас
 возникает один всеединственный корень, который
 равен нулю (при нуле), а в критической
 точке уже $\neq$ корень

$$(V - V_k)^3 = 0$$

Найдём эти корни:
 $V^3 - 3V^2 V_k + 3V V_k^2 - V_k^3 = 0$

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

сравниваем коэффициенты:

$$\left(b + \frac{RT_k}{P_k}\right) = 3V_k$$

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

$$\frac{ab}{P_k} = V_k^3$$

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

$$V_k = 3b$$

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

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

Мак. молярный объём жидкой фазы - V_k

Мак. давление паров - P_k

Мак. температура существования жидкой фазы - T_k

$$P = \tilde{P} \cdot P_k$$

$$V = \tilde{V} \cdot V_k$$

$$T = \tilde{T} \cdot T_k$$

подставляем
 в уравнение

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

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

$$\frac{a\tilde{V}}{27b^2} \left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2} \right) (3\tilde{V} - 1) = \tilde{T} \frac{9a}{27b^2}$$

Закон соответственного состояния:

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

Все состояния, которые имеют безразмерное состояние и параметр $\rightarrow$ имеют одинаковые безразмерные параметры $\rightarrow$ будут описываться одним законом.

Рассмотрим термодинамику газа Ван дер Ваальса.

$$dU = T dS - p dV$$

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

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

Сможете найти внутреннюю и свободную энтропию газа.

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

Из уравн. Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ; dF = -S dT - p dV$$

Для того, чтобы температура не зависела от параметра необходимо...

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

$$\ominus \frac{C_V(T)}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV$$

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

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

Уравнение теплоёмкости газа Ван-дер-Ваальса можно считать слабо зависящим от температуры. Тогда:

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

(обращаемся к выводу уравнения из 1-го закона термодинамики)

Из этого можно найти внутреннюю энергию.

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

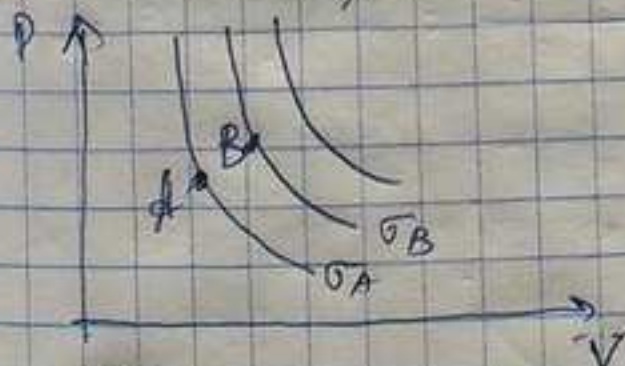
$$= C_v(T) dT + \left(\frac{RT}{V-b} - P \right) dV = C_v(T) dT + \frac{a}{V^2} dV$$

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

Принцип Каратеодори

Этот принцип основан на том, что адiabаты не пересекаются!

В равновесии любого тд состояний A $\exists$ множество других тд равновесных состояний, в которые мы не можем перейти.



Все тд состояний:



приведём эти элементы в минимальной форме



x, σ, x_1, x_2

$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$
 Если какое-то перемещение средоточено лишь на одной из переменных K .
 $\delta Q_1 = f(x, \sigma, x_1, x_2) \delta \sigma$ и $\delta \sigma$ — у переменных K .
 Малое изменение $\delta \sigma$ зависит от малого изменения δx .

$$\delta Q_1 = f_1(x, \sigma, x_1, x_2) \delta \sigma$$

$$\delta Q_2 = f_2(x, \sigma, x_1, x_2) \delta \sigma$$

$$\delta Q = \frac{f_1(x, \sigma, x_1, x_2)}{f(x, \sigma, x_1, x_2)} \delta \sigma + \frac{f_2(x, \sigma, x_1, x_2)}{f(x, \sigma, x_1, x_2)} \delta \sigma$$

Условная функция σ может зависеть только от условий функции σ_1 и σ_2 .

1. $\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$.

2. f и f_i могут зависеть только от условной метрической и условной функции.
 $f = f(x, \sigma)$; $f_{1,2} = f_{1,2}(x, \sigma_1, \sigma_2)$.

3. Кем зависимость от метрической

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{f_1(x, \sigma_1)}{f(x, \sigma)} = 0$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial x} \cdot \frac{1}{f} - \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{f_1}{f^2} = 0$$

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f_1}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{f_1}{f^2}$$

$$\frac{1}{f_i} \frac{\partial f_i}{\partial \sigma} = \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial \sigma}$$

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \sigma} = \frac{\partial \ln f}{\partial \sigma}$$

15.11.11

δQ - малый поворот мемны

$$\delta Q = f(\tau, \sigma_1, x_1, x_2) d\sigma$$

$$\delta Q_1 = f_1(\tau, \sigma_1, x_1) d\sigma_1$$

$$\delta Q_2 = f_2(\tau, \sigma_2, x_2) d\sigma_2$$

x_1, x_2 - набор термодинамических параметров

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

$$d\sigma = \frac{f_1}{f} d\sigma_1 + \frac{f_2}{f} d\sigma_2$$

$$1) \sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$$

$$2) \frac{f_i}{f}$$

$$3) \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{f_i}{f} = 0$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial \tau} f - \frac{\partial f}{\partial \tau} f_i = 0$$

$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \tau} \rightarrow$ не зависит от температуры, а только от условной температуры.

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \tau} = \frac{\partial \ln f}{\partial \tau} = S_2(\tau)$$

$$\exp\left[\int S_2(\tau) d\tau\right] = \psi(\tau)$$

$$f_i = F_i(\sigma_i) \psi(\tau)$$

$$f = F(\sigma) \psi(\tau)$$

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

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

$$\tau = \psi(\tau) \quad dS$$

$$\psi(\tau) F(\sigma) d\sigma = \psi(\tau) F_1(\sigma_1) d\sigma_1 + \psi(\tau) F_2(\sigma_2) d\sigma_2$$

$dS = dS_1 + dS_2 \rightarrow$ свелось к аддитивной функции.

$$\delta Q = T dS \quad ; \quad \delta Q_1 = T dS_1 \quad ; \quad \delta Q_2 = T dS_2$$

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

Выводимое на T названо mg и принцип Каратеодори.

С какой мощностью мы определяем абсолютную температуру и энтропию.

$$\delta Q = T_1 dS_1 = T_2 dS_2$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{dS_2}{dS_1} = a$$

$$T_1 = a T_2$$

$a = \text{const}$ (определяет цену деления).

$$dS_2 = a dS_1$$

$$S_2 = a S_1 + b$$

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

Формула свела к min неопределённости. Это был ввод понятий абсолютной температуры и абсолютной энтропии.

Метод охлаждения газов.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S > 0 \rightarrow \text{метод охлаждения газа}$$

$$p \downarrow \Rightarrow T \downarrow$$

$S = \text{const} \Rightarrow$ это условие обязательно сохранено

Формула Гей-Люссака: (расширения газа в вакууме).

$$\boxed{\text{газ}} \neq \text{вакуум}$$

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

$$V \uparrow \Rightarrow T \downarrow !$$

$\frac{a}{V}$ - малая величина $\Rightarrow$ такой метод не есть эффективен.

Исполняемое условие для процесса газов $\rightarrow$
уравнение Дюруа - Гессе



стационарный процесс протекания
 газов через поршень прокладку $\Rightarrow$ для
 каждого турбулентного процесса
 изменение внутренней энергии связано
 с работой, которая при этом совершается

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

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

$H_1 = H_2 \Rightarrow$ процесс Дюруа - Гессе это
 изотермический процесс.

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

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

$$dH = T dS + V dP = 0$$

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

Не обратный процесс заменяем обратным.

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

$$PV = RT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$$

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

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

$$= - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \gamma$$

Специальность:

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

if $\gamma > 0$, то имеем
Джоуль-Томсона.

if $\gamma < 0$ имеем инверсионный эффект Дж.
(при сжатии газа уже будет нагре-
вание газа.

$$\left[T_i \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]$$

инверсия

Заменим γ для газа Ван дер Ваальса:

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

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

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

$$\gamma = \frac{RT}{V-b} + \frac{2a}{V^3} - \frac{RTV}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3} - \frac{RTb}{(V-b)^2}$$

если инталькивание играет главную роль,
то $a < 0 \Rightarrow$ инверс-эффект Дж. - Т,
а если притяжение, то $a > 0 \Rightarrow$ положительный
Най эффект Дж. - Т.

$$\frac{RTb}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3}$$

$$\frac{V-b}{V} = \sqrt{\frac{RTb}{2a}} = x$$

$$V-b = x \cdot V$$

$$V = \frac{b}{1-x}$$

$$V = \frac{b}{1-x}$$

$$V-b = \frac{x \cdot b}{1-x}$$

V и $(V-b)$ подставим в уравнение Ван дер Ваальса

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

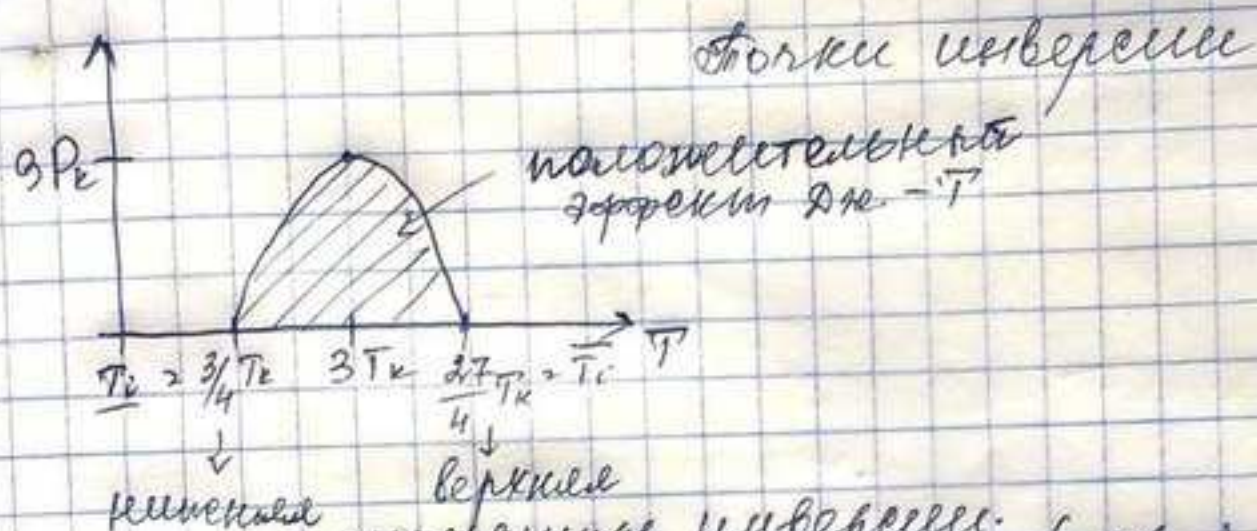
$$X_{1,2} = \frac{2}{3} \pm \sqrt{\frac{4}{9} - \frac{1}{3} \left(1 + \frac{P\delta^2}{a} \right)} = \frac{2}{3} \left(1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3P\delta^2}{a}} \right)$$

$$T_{1,2} = \frac{8a}{3Rb} \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{3P\delta^2}{a}} \right]^2 \quad (\Rightarrow)$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad \text{— критическая температура}$$

$$P_k = \frac{a}{27b\delta^2} \quad \text{— критическое давление}$$

$$\Rightarrow 3T_k \left[1 \pm \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{P}{3P_k}} \right]^2$$



Когда малым является коэф. $(\partial S / \partial P)_n$, то это диф. эффект Дие.-Т. (мы уже рассматривали).

Смешано с переносом концентрации вещества.

$N = \text{const}$

В равновесии хим. реакции, протекают (всегда) канонично, которые вызывают эту реакцию.

Внутри подковы все физ. параметры являются однородными.

Контрольная работа
по статистической физике
группа ТД-42
Соколовская Татьяна

4+

Вариант №4

1. Формула кванта термодинамики:

В термодинамической системе ^{если} температура стремится к нулю $T \rightarrow 0$, то энтропия стремится к некоторому постоянному значению $S \rightarrow S_0$, которое не зависит от других каких-либо величин (по Терену)

(*)

$S \rightarrow 0$ (по Планку)

2. Внутренняя энергия (энтальпийный потенциал).

U, u (E, e) - внутренняя энергия

S, V - независимые переменные

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

Связанное уравнение:

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

$$dU = T dS - P dV$$

Связь с другими потенциалами:

$$H = U + PV = \kappa$$

$$F = U - TS = \epsilon$$

$$G = U + PV - TS$$

Физ. смысл ?

(+)