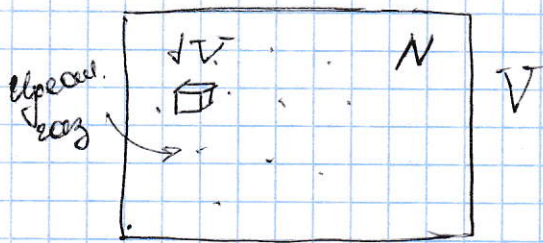


### §3.1. Распределение молекул в пространстве в отсутствие внешних силовых полей.



В общем случае:

$$dP(x, y, z) = W(x, y, z) \underbrace{dx dy dz}_{dV}$$

~ вероятность обнаружить определенную молекулу в элементарном объеме.

где  $W(x, y, z)$  - плотность вероятности (совместная плотность вероятности трех величин.)

$$dP(x, y, z) = W(x, y, z) dx dy dz - \text{вероятность события обнаружить } 1 \text{ молекулу координатах } \begin{matrix} x, x+dx \\ y, y+dy \\ z, z+dz \end{matrix}$$

В отсутствие внешних силовых полей:

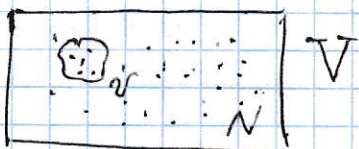
$$W(x, y, z) = \begin{cases} W_0, & \text{внутри } V \\ 0, & \text{вне } V \end{cases}$$

$W_0$  находится из условия нормировки:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} W(x, y, z) dx dy dz = 1$$

↓

$$\int_V W_0 dV = 1 \quad \leadsto \quad W_0 \cdot V = 1 \quad \rightarrow \quad \boxed{W_0 = \frac{1}{V}}$$



$v$ -координатный объем

$$\overset{\text{вероятность}}{P} = \int_v W_0 dV = \frac{v}{V} \quad \leadsto \quad \boxed{p = \frac{v}{V}}$$

Расс-но случайно выбранную  $m$ -ую молекулу в объеме  $v$

$$\langle m \rangle = \langle n \rangle \cdot v = \frac{N \cdot v}{V} = N \cdot p$$

средняя концентрация

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

$$\Rightarrow \boxed{\langle m \rangle = Np}$$



Случайное отклонение  $m$  от  $\langle m \rangle$  — раз-ея флуктуация величины  
 и второй флуктуацией является дисперсия:  $Dm = \langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle$

$$Dm = \langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle = \langle m^2 - 2m\langle m \rangle + \langle m \rangle^2 \rangle =$$

$$= \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$$

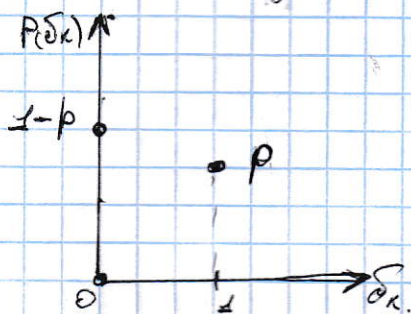
$$Dm = \langle (m - \langle m \rangle)^2 \rangle = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$$

Найдем дисперсию  $Dm$ :

Введем случайную величину  $\delta_k$  — индикатор события:

$$\delta_k = \begin{cases} 1, & \text{если } k\text{-я молекула попадает в } \mathcal{V} \\ 0, & \text{если } k\text{-я молекула вне } \mathcal{V}. \end{cases}$$

Закон распределения  $\delta_k$ , т.е.  $P(\delta_k)$  такой:



$$m = \sum_{k=1}^N \delta_k$$

Для независимых одинаковых величин:

$$Dm = \sum_{k=1}^N D\delta_k = \sum_{k=1}^N \left( \underbrace{\langle \delta_k^2 \rangle}_{\langle \delta_k \rangle} - \langle \delta_k \rangle^2 \right)$$

$$\langle x \rangle = \sum x_k P(x_k)$$

$$\Rightarrow \langle \delta_k \rangle = 0 \cdot (1-p) + 1 \cdot p = p.$$

$$Dm = \sum_{k=1}^N (p - p^2) = Np(1-p) = \langle m \rangle(1-p)$$

$$\boxed{Dm = \langle m \rangle(1-p)} \approx \langle m \rangle \text{ при } p \ll 1.$$

Более адекватной мерой флуктуаций является стандартное  
 или среднеквадратичное отклонение:

$$\boxed{\sigma_m = \sqrt{Dm} = \sqrt{\langle m \rangle(1-p)}} \approx \sqrt{\langle m \rangle} \text{ при } p \ll 1$$

Еще более адекватной характеристикой является относительная  
величина — относительная флуктуация:



$$\left\{ \frac{\sigma_m}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{1-p}{\langle m \rangle}} \right\} \approx \frac{1}{\sqrt{\langle m \rangle}} \text{ при } p \ll 1$$

Оценка. Расс-е 1 мм<sup>3</sup> воздуха при н.у.

$$\langle m \rangle = N_v \cdot 10^{-3} \approx 2,4 \cdot 10^{18}$$

число молекул газа

$$\frac{\sigma_m}{\langle m \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle m \rangle}} \sim 10^{-8}$$

$p \ll 1$

Проявление флуктуаций:

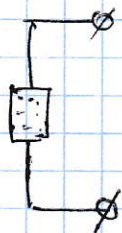
1. Молекулярное рассеяние света.



$$\frac{I_{\text{расс}}}{I_0} \sim \omega^4 \sim \lambda^{-4}$$



2. Шумы в радиоприемнике.



Закон распределения случайной величины  $m$ , т.е.  $P(m)$

$p$  - вероятность обнаружить ср-ую молекулу внутри  $V$

$1-p$  - вероятность обнаружить ср-ую молекулу вне  $V$

$$p^m (1-p)^{N-m}$$

- вероятность обнаружить  $m$  ср-х молекул внутри  $V$ , а остальные молекулы вне  $V$ .

~ потеряние зависимости вероятности для независимых событий

$$C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$$

- число способов выбора  $m$  молекул из  $N$



= статистический вес макросостояния, т.е. число микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние.

По теореме сложения вероятностей:

$$P(m) = C_N^m p^m (1-p)^{N-m}$$

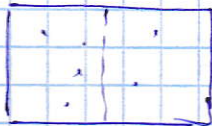
~ биномиальное распределение (распр-е Бернулли)

$$(p+q)^N = \sum_{m=0}^N C_N^m p^m q^{N-m}$$

При  $q=1-p$ :

$$\sum_{m=0}^N C_N^m p^m (1-p)^{N-m} = 1$$

Пример.

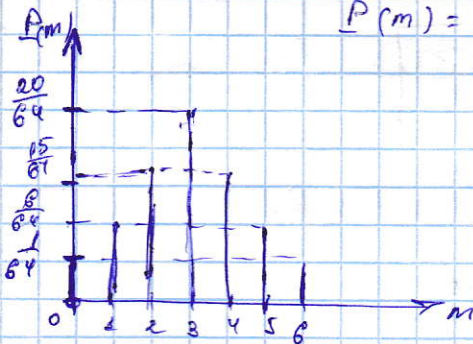


$$N=6$$

$$q = \frac{V}{2}$$

$$\rightarrow p = \frac{1}{2}$$

$$P(m) = C_6^m \frac{1}{2^6}$$



$$N \rightarrow \infty$$

1) Случай Ландауэра

$$N \rightarrow \infty \text{ и } \langle m \rangle = N \cdot p \rightarrow \infty ; \text{ т.е. } p = \text{const}$$

По теореме алгебра-Ландауэра биномиальное распределение переходит в:

$$P(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \cdot e^{-\frac{(m-\langle m \rangle)^2}{2D}}$$

~ нормальное распределение (распр. Гаусса)

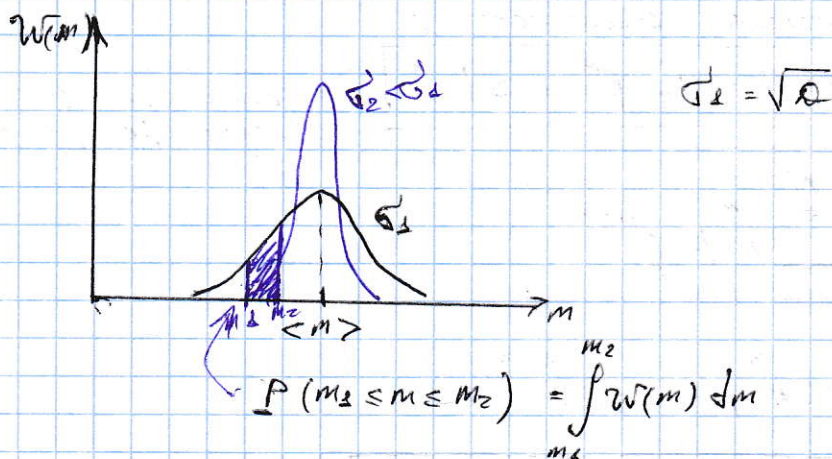
$$\langle m \rangle = Np$$

$$D = \langle m \rangle (1-p)$$



а) Можно  $m$  рассматривать как непрерывную случайную величину.

$$W(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \cdot e^{-\frac{(m - \langle m \rangle)^2}{2D}}$$



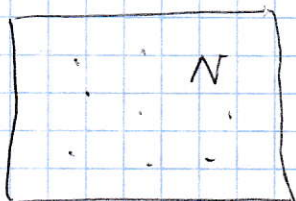
## 2) Случай Пуассона.

$N \rightarrow \infty$  и  $\langle m \rangle = \text{const}$ , т.е.  $\rho \rightarrow 0$ .

Согласно теореме Пуассона:

$$P(m) = \frac{\langle m \rangle^m}{m!} \cdot e^{-\langle m \rangle}$$

Б.3.2. Равновесное распределение молекул газа по скоростям.  
(распределение Максвелла.)



~ в равновесном состоянии  $\rightarrow$  макроскопические хар-ки газа одинаковы во всех точках этого объема ( $T, P$  и т.д.)

$\vec{v}_i(t)$

~ т.к. не можем проследить за ск-но отдельной частицы.

Статистический подход:

$v_x, v_y, v_z$  - случайные величины.

Задача - найти м-ю вероятности  $W(v_x, v_y, v_z)$ , которая определяет вероятность:

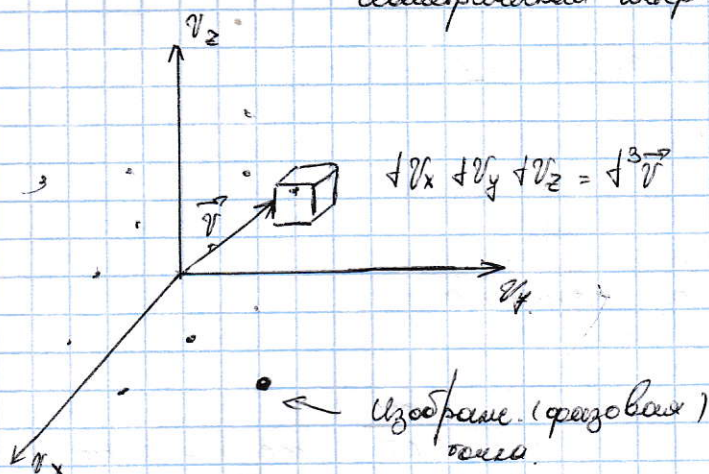
$$\Delta P(v_x, v_y, v_z) = W(v_x, v_y, v_z) \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$

камп-ы ск-ты попадают в интервалы:  $\sigma v_x \text{ до } v_x + \Delta v_x$   
 $\sigma v_y \text{ до } v_y + \Delta v_y$   
 $\sigma v_z \text{ до } v_z + \Delta v_z$



# Симметричная интерпретация:

Maxwell - sense, 1859.



Достаточно сделать 2 предположения:

1. Предположение об изотропности теплового движения: все направления пространств равноправны  $\rightarrow$  все направления  $\vec{v}$  равновероятны.

Это означает:  $W(v_x, v_y, v_z) = f(v^2)$

$$\text{т.е.}, \quad v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2; \quad v = \sqrt{v^2}$$

2. Предположение о независимости сущ. величин  $v_x, v_y, v_z$ .

Это означает:  $W(v_x, v_y, v_z) = W(v_x) \cdot W(v_y) \cdot W(v_z)$

$$dP(v_x) = W(v_x) dv_x; \quad v_x, v_x + dv_x$$

$$dP(v_y) = W(v_y) dv_y; \quad v_y, v_y + dv_y$$

$$dP(v_z) = W(v_z) dv_z; \quad v_z, v_z + dv_z$$

$$W(v_x, v_y, v_z) = W(v_x) W(v_y) W(v_z) = \varphi(v_x^2) \varphi(v_y^2) \varphi(v_z^2)$$

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 < c^2$$

$$v_x \approx c \rightarrow v_{y,z} \approx 0$$

$$\text{Итак: } f(v^2) = \varphi(v_x^2) \varphi(v_y^2) \varphi(v_z^2)$$

$$\varphi(v_x^2) = A \cdot e^{-\alpha v_x^2}$$

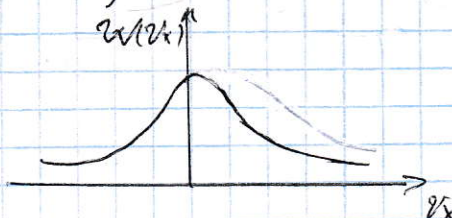
$$\varphi(v_y^2) = A \cdot e^{-\alpha v_y^2}$$

$$\varphi(v_z^2) = A \cdot e^{-\alpha v_z^2}$$

$$W(v_x) = A \cdot e^{-\alpha v_x^2}$$

$$\langle v_x \rangle = 0$$

$$\rightarrow F(v^2) = A^3 e^{-\alpha v^2}$$





Найдем  $A$  и  $\alpha$ .

Условие нормировки:  $\int_{-\infty}^{\infty} W(v_x) dv_x = 1$

$$A \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x = 1$$

$\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$  - интеграл Гауссовой.

$A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$

Без выбора (пока):  $\alpha = \frac{m}{2kT}$ , где  $m$  - масса молекулы,  
 $T$  - температура газа  
 $k = \frac{R}{N_A} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$

~ постоянная Больцмана

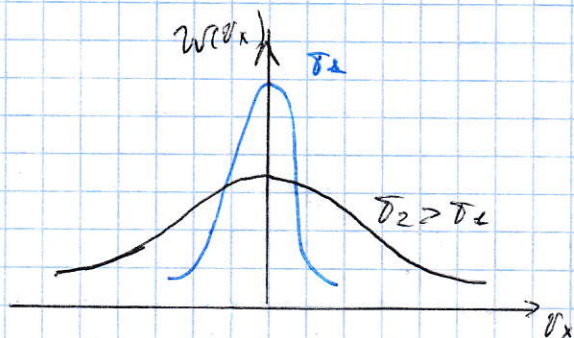
$\Rightarrow \left\{ W(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} \right\}$  - распределение Максвелла по проекции скорости.

$\left\{ W(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \right\}$  - распределение Максвелла по вектору  $\mathbf{v}$ .

В другой форме:

$\left\{ \overbrace{\langle \Delta N(v_x) \rangle}^{\substack{\text{среднее число} \\ \text{молекул в } v_x, v_x + \Delta v_x}} = N \cdot W(v_x) \Delta v_x \right\}$  - распределение Максвелла по проекции  $\mathbf{v}$ .

$\left\{ \overbrace{\langle \Delta N(v_x, v_y, v_z) \rangle}^{\substack{\text{среднее число молекул} \\ \text{в } v_x, v_x + \Delta v_x \\ v_y, v_y + \Delta v_y \\ v_z, v_z + \Delta v_z}} = N \cdot W(v_x, v_y, v_z) \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \right\}$  - распр. Максвелла



$\Rightarrow \langle v_x \rangle = 0$   
 $D = \langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$

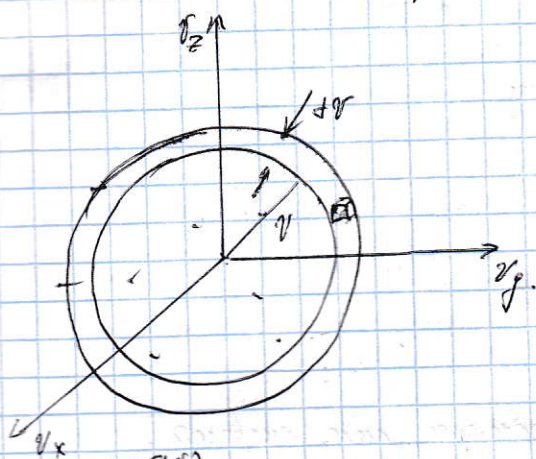


# Распределение Максвелла по модулю скорости.

Задача: найти  $w(v)$ , которая определяется

$$dP(v) = w(v) dv; \quad v, v+dv$$

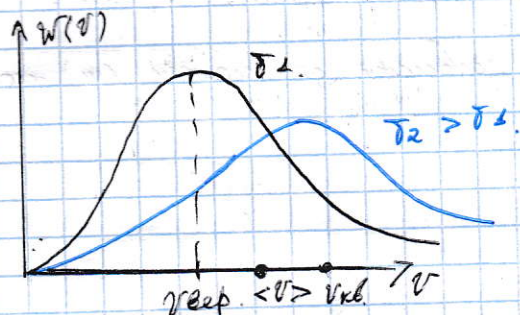
Евклидова сферическая:



$$dP(v) = w(v_x, v_y, v_z) 4\pi v^2 dv$$

$$w(v) = 4\pi v^2 \cdot w(v_x, v_y, v_z)$$

$$\Rightarrow w(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$



Наиболее вероятная ск-сть  $v_{вер}$ :

$$\frac{dw(v)}{dv} = 0 \Rightarrow \frac{d}{dv} (v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}) = 0$$

$$\Rightarrow 2v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^3 \frac{m}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0$$

$$v=0, \quad v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$v_{вер} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

$$k N_A = R$$

$$m N_A = \mu$$

Средняя ск-сть  $\langle v \rangle$ :

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot w(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} \rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{\mu}}$$

Среднеквадратичная ск-сть  $v_{кв}$ :

$$v_{кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 w(v) dv} = \dots$$



Если есть масса соответствующая вел.-м.

$x, w(x)$

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) w(x) dx$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

$$\Rightarrow \left\{ v_{\text{кв.}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \right\}$$

Кин. энер:  $\langle W_k \rangle = \langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{m v_{\text{кв.}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT$

$$\left\{ \langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT \right\} - \text{средняя кин. энергия.}$$

$\sim$  не зависит от массы (m) молекулы!

Оценки:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}}$$

$$T = 300 \text{ K.}$$

О<sub>2</sub>:  $\mu = 32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{3,14} \cdot \frac{8,31 \cdot 300}{32 \cdot 10^{-3}}} \approx 0,5 \frac{\text{км}}{\text{с}}$$

Н<sub>2</sub>:  $\mu = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$

$$\langle v \rangle \approx 2 \frac{\text{км}}{\text{с}}$$

Замечания:

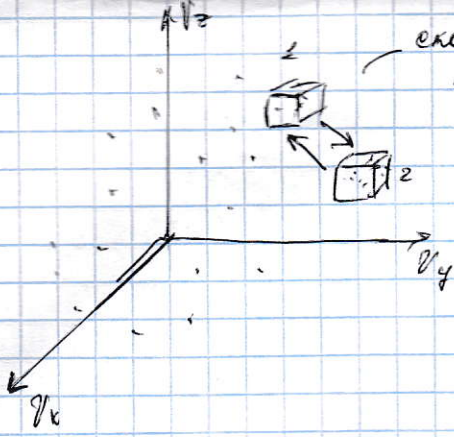
- ① Распределение Максвелла справедливо для  $N$  систем из большого числа частиц, движения которых подчиняются законам классической механики.
- ②\* Каноническое распр. ведет  $\rightarrow$  распр. Максвелла. в том случае, если

$$W_k = \frac{p^2}{2m}$$

- ③ (Распр. Максвелла по равновесное распр.-е.)

$N$  каноническое распр.-е. стремится к Максвелловскому за счет соударений

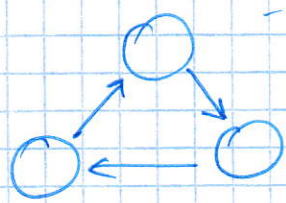




скачко перешли из 1 в 2, стало же перекрест из 2 в 1

~ Принцип детального равновесия: в равновесном состоянии любой микропроцесс компенсируется в среднем обратным микропроцессом.

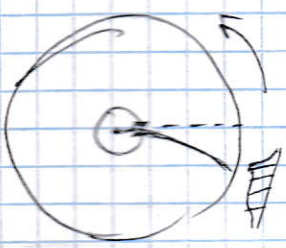
Пример:



гордо.

Экспериментальная проверка распр-я Максвелла.

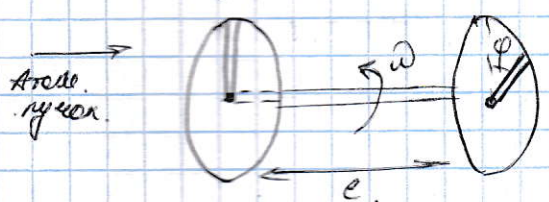
1. Stern - нем, 1920:



покашливающий шумок.  
2500  $\frac{\phi}{\text{сек}}$

~ получалось распределение по эк-ам.

2. Опыт Эддингса (1924) и диаметра (1928-1929):



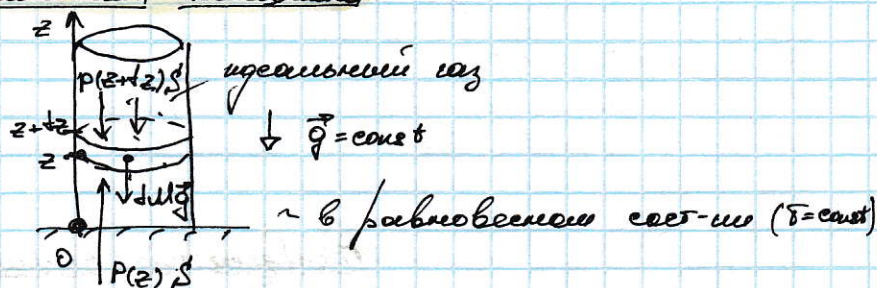
$$\Rightarrow v = \frac{e}{\phi/\omega} = \frac{\omega e}{\phi}$$



24.03.2020.

### §3.3. Распределение Больцмана Распределение Максвелла - Больцмана

Барометрическая формула:



Условие мех-ого равновесия:  $\downarrow dMg + P(z+dz)S - P(z)S = 0$

$$dM = m \cdot n \cdot S \cdot dz$$

$m$  - масса молекулы

$n$  - концентрация молекул

$$P(z+dz) - P(z) = \frac{dP}{dz} \cdot dz$$

$P = nkT$ , где  $k$  - постоянная Больцмана.

$$P dV = \frac{dM}{\mu} \cdot kT$$

$\uparrow$   $m \cdot N_A$        $\uparrow$   $k \cdot N_A$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dz} = - \frac{mg}{kT} P$$

$$\frac{dP}{P} = - \frac{mg}{kT} dz \rightarrow \ln P = - \frac{mgz}{kT} + \ln C$$

$$\Rightarrow P(z) = C \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

$$P(z) = P(0) \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} = P(0) \cdot e^{-\frac{\mu g z}{R T}}$$

Используя  $P = nkT$ ,

$$n(z) = n(0) \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

Барометрическая формула.



Физически: эту зависимость можно объяснить противоборством двух факторов. Гравитационная сила стремится расположить все молекулы на поверхности Земли, а тепловое движение стремится разбросать все молекулы равномерно по высоте.

Для смеси газов: барометрическая формула должна иметься для каждого сорта газа отдельно.

$P$  - парциальное давление ( $P_{\text{общ.}} = \sum P_{\text{парц.}}$ )

$N_2$ ;  $\mu = 28 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

$O_2$ ;  $\mu = 32 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

Полный вид формулы:  $n(z) = n(0) \cdot e^{-\frac{z}{H_{\text{эфф.}}}}$



где  $N_{эфф} = \frac{\rho_0}{\rho_g} = \frac{R_0}{R_g}$  - эффективная толщина атмосферы.

Пример:  $T = 300 \text{ К.}$   
 $\mu = 29 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$   
 $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$

$\rightarrow N_{эфф} \approx 8,34 \text{ км.}$

### Распределение Больцмана.

Концентрация, которая входит в барометрическую формулу - это на самом деле средняя концентрация.

$$\langle n(z) \rangle = \langle n(0) \rangle \cdot e^{-\frac{mgz}{kT}} = \langle n(0) \rangle \cdot e^{-\frac{W_n(z)}{kT}} \quad \sim \text{более верно.}$$

$W_n$  - потенциальная энергия молекулы

! Распределение концентрации не зависит от природы силы, которая действует на молекулу.

$$\left\{ \langle n(\vec{r}) \rangle = \text{const} \cdot e^{-\frac{W_n(\vec{r})}{kT}} \right\} \sim \text{распределение Больцмана. (Больцманн - австр.)}$$

const - находится из условия нормировки:

$$\int_V \langle n(\vec{r}) \rangle dV = N \quad \rightarrow \quad \text{const} = \frac{N}{\int_V \langle n(\vec{r}) \rangle dV}$$

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{r}) \rangle &= \text{const} \cdot e^{-\frac{W_n(\vec{r})}{kT}} \\ \langle n(\vec{r}_0) \rangle &= \text{const} \cdot e^{-\frac{W_n(\vec{r}_0)}{kT}} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \langle n(\vec{r}) \rangle = \langle n(\vec{r}_0) \rangle \cdot e^{-\frac{W_n(\vec{r}) - W_n(\vec{r}_0)}{kT}} \sim \text{без условия нормировки.}$$

Найдем среднее число молекул  $\langle dN(\vec{r}) \rangle$  попадающих в эл-ый объем  $dxdydz = d^3\vec{r}$

$$\langle dN(\vec{r}) \rangle = \langle n(\vec{r}) \rangle \underbrace{dxdydz}_{d^3\vec{r} - \text{более общий запис (в с.к.)}}$$

С другой стороны:  $\langle dN(\vec{r}) \rangle = N \cdot w(x, y, z) dxdydz$

где  $w(x, y, z)$  - плотность вероятности, определяющая вероятность:

$$dP(x, y, z) = w(x, y, z) dxdydz \quad \text{где, что}$$

координаты молекулы попадают в интервалы

$x, x+dx$   
 $y, y+dy$   
 $z, z+dz$

$$\Rightarrow \left\{ w(x, y, z) = \text{const} \cdot e^{-\frac{W_n(x, y, z)}{kT}} \right\}$$

- распределение Больцмана (более общая формула)



const - из условия нормировки:

$$\iiint_V W(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad \leadsto \quad \text{const} = \frac{1}{\iiint_V e^{-\frac{W(x, y, z)}{kT}} dx dy dz}$$

Строгий вывод распр.-я Больцмана: выводится из канонического распр.-я  
лишь бы  $\rightarrow$  р. Больцмана при условии, что  
молекулы не взаимодействуют друг с другом  
на расстоянии. Т.е. пот. энергия энергии  
 $\sim$  равно сумме пот. энергий отд. молекул.  
(идеальный газ!)

### Распределение Максвелла-Больцмана

У нас есть:

$$W(x, y, z) = \text{const} \cdot e^{-\frac{W_n}{kT}} \quad - \text{р. Больцмана, вблизи } x, y, z.$$

$$W(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{W_k}{kT}} \quad - \text{р. Максвелла, вблизи } v_x, v_y, v_z$$

Координаты молекулы и компоненты ск-ти - это независимые случайные величины.

$$W(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = W(x, y, z) \cdot W(v_x, v_y, v_z)$$

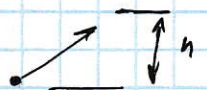
$$\boxed{W(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = \text{const} \cdot e^{-\frac{W}{kT}}} \quad - \text{распределение Максвелла-Больцмана.}$$

где  $W = W_n(\vec{r}) + \frac{mv^2}{2}$  - механическая энергия молекул.

$$dP(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = W(x, y, z, v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

Связь распр-ий Максвелла и Больцмана:

Распределение Максвелла-Больцмана - это равновесное распр-е  
газа в поле тяжести.

Вообрае:  молекула приближается

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mv_0^2}{2} - mgh$$

$$\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$\bar{\epsilon} = \text{const} \cdot \frac{1}{\bar{\epsilon}}$$

Обяс: из тех молекул, которые летят снизу вверх, не все молекулы достигнут этого уровня

Экспериментальная проверка  
распределения Больцмана.  
(Олово Феррера).

Для газа - практ. невозможно:



т.е.  $\rightarrow$  Мэппер - барьерная.

Молекулы этикетки являют - на видео  
Оформление явлено молекул.

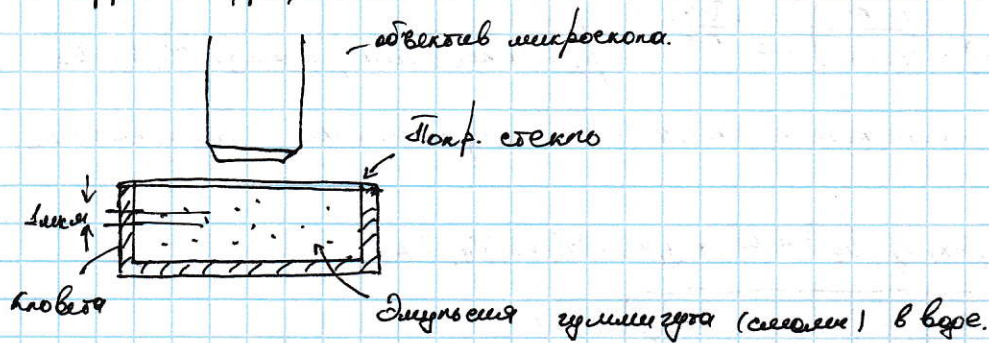
Расср-е Бальзулава сферически для явных макроскопических частиц,  
взвешиваемых в микрометрии:

$$n(z) = n(0) \cdot e^{-\frac{m' g z}{kT}}$$

$$m' = m \left( 1 - \frac{\rho_{ж}}{\rho} \right)$$

$m$  - масса частицы  
 $\rho_{ж}$  - плотность микрометрии  
 $\rho$  - плотность материала частицы.

Перрен - фр., 1906-1911:



Размер частиц  $\sim 0,1 \text{ мкм} = 100 \text{ нм}$ .

Результаты:  $n(z)$  сдвигается экспоненциально,

$$n_1 = n(0) \cdot e^{-\frac{m' g z_1}{kT}}$$

$$n_2 = n(0) \cdot e^{-\frac{m' g z_2}{kT}}$$

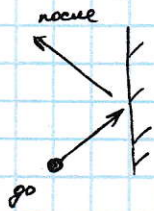
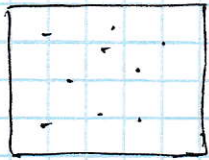
$$\Rightarrow \ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{m' g (z_2 - z_1)}{kT}$$

$$\Rightarrow k = \frac{m' g (z_2 - z_1)}{\ln \frac{n_1}{n_2}}$$

$$\Rightarrow \text{масса } N_A = \frac{R}{k} !$$

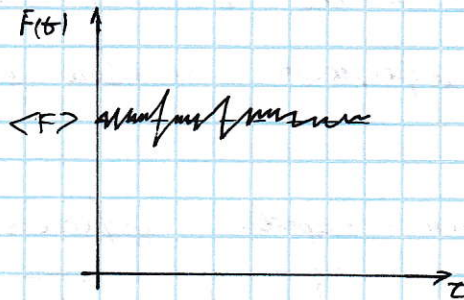


### Вз.4. Давление газа с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

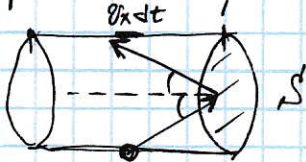


Изменяется импульс молекулы под действием силы со стороны стенки.  
 $\Rightarrow$  по III з.м. молекула действует с силой на стенку.

$$p = \frac{\langle F \rangle}{S}$$



Теоретический расчет давления:



Расс-м в начале только молекулы с  $v_x$ ,  $v_x + \Delta v_x$

За время  $\Delta t$  с площадью  $S$  столкнется кол-во молекул:

$$\Delta n(v_x) = n \cdot S \cdot v_x \Delta t$$

средняя концентрация молекул данного сорта

Действует принцип детального равновесия, а число молекул вышло из цилиндра, столько же вошло в цилиндрик.

$$\Delta n(v_x) = \langle n \rangle W(v_x) \Delta v_x$$

Изменение  $x$ -компоненты импульса одной молекулы равно  $-2p_x$  (под  $p_x$  понимаем импульс конкретной молекулы - положительная величина)

Изменение импульса всех молекул данного сорта:

$$-2p_x \cdot \Delta n(v_x) = -2p_x \cdot \langle n \rangle W(v_x) \Delta v_x S v_x \Delta t$$

Найдём среднее значение силы:

$$\Rightarrow \langle \Delta F \rangle = \frac{2S \langle n \rangle p_x v_x W(v_x) \Delta v_x \Delta t}{\Delta t}$$

$\Rightarrow$  Полная сила, т.е. со стороны молекул со всеми  $xy$ -ами:

$$\langle F \rangle = 2S \langle n \rangle \int_0^{\infty} p_x v_x W(v_x) \Delta v_x$$

$$\frac{1}{2} \langle p_x v_x \rangle - \text{почему?}$$

Если все анал. величины  $\lambda, W(x)$

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) W(x) dx$$



$$\Rightarrow p = \frac{\langle F \rangle}{S} = \langle n \rangle \langle p_x v_x \rangle$$

Далее  $\langle n \rangle = n$  (среднее значение молек)

Для плоскости  $\perp$  оси  $y$ :  $p = n \langle p_y v_y \rangle$

Для плоскости  $\perp$  оси  $z$ :  $p = n \langle p_z v_z \rangle$

В силу изотропности теплового движения:  $\langle p_x v_x \rangle = \langle p_y v_y \rangle = \langle p_z v_z \rangle =$   
 $= \frac{1}{3} \langle \vec{p}; \vec{v} \rangle$

Закон Давидсона - средние изотропности теплового движения.

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{1}{3} n \langle \vec{p} \vec{v} \rangle} \quad \text{- давление}$$

В случае нерелятивистских скоростей молекул.

$$\vec{p} = m \vec{v} \quad \text{и} \quad \langle \vec{p} \vec{v} \rangle = \langle m v^2 \rangle = 2 \langle W_k \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{2}{3} n \langle W_k \rangle} \quad \text{- основное ур-е кинетической теории газов.}$$

$\langle W_k \rangle$  - средняя кин. энергия поступательного движения молекул.

Введём  $u = n \langle W_k \rangle$  - средняя плотность кинетической энергии поступ-ого движения молекул, т.е. средняя плотность энергии идеального бесструктурного газа.

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{2}{3} u} \quad \sim \text{давление газа пропорционально плотности, с которой энергия размещается по газу.}$$

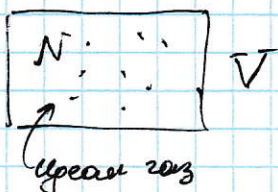
Вспомним, что  $\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT$ ,

тогда  $\boxed{p = nkT}$ ,  $u = n \cdot \frac{3}{2} kT$

Уравнение состояния идеального газа.

Ур-е состояния - ур-е, связывающее основные макроскопические параметры газа, т.е.  $p, V, T$  в равновесном состоянии.

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



$$p = nkT \quad | \cdot V$$

$$pV = n \cdot V \cdot kT$$

$$N = n N_A, \quad N_A \cdot k = R$$



$$\Rightarrow \boxed{pV = \gamma RT} \quad \sim \text{у-е Клапейрона - Менделеева.} \\ (\text{Клапейрон - фр., 1834.})$$

Другой вид ур. к-м:

$$p = \frac{2}{3} n \cdot \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \rightarrow \boxed{pV = \frac{2}{3} U}, \text{ где } U = n \cdot \frac{3}{2} kT \cdot V = \\ = N \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \gamma RT$$

$$\boxed{U = \gamma \frac{3}{2} RT} \quad - \text{внутр. энергия газа, связ. с} \\ \text{пост. движением молекул.}$$

### Явление переноса.

Явление переноса - это процессы в неравновесных системах, к-е стремятся привести систему в равновесное состояние.

Почему перенос? Неравновесность состоит в том, что в одном месте есть избыток чего-то, а в другом - неостаток. Поэтому стремление к равновесию выражается в переносе какой-либо физ. величины из одного места в другое.

Примеры явлений переноса:

диффузия - перенос в-ва (концентрация смеси) при наличии в системе градиента его концентрации (пример - распространение запаха);

теплопроводность - перенос кин. энергии теплового движения (теплого) при наличии в системе градиента температуры;

внутреннее трение (вязкость) - перенос упорядоченного импульса в потоке с градиентом скорости и др.

В основе явлений переноса лежит тепловое движение молекул.

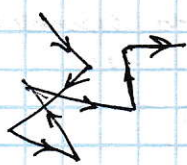
При  $T = 300 \text{ K}$ :  $\langle v \rangle \approx 0,5 \text{ км/с}$  для  $\text{O}_2$ .

$\langle v \rangle \approx 2 \text{ км/с}$  для  $\text{H}_2$

- порядка е-го радиусной шп.

Почему же запахи неравномерно распространяются по комнате?

Кинетическая теория - столкновение молекул!



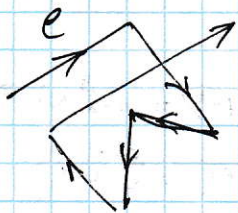
Молекула претерпевает короткое расстояние от одного столкновения до следующего. В результате столкновения ее скорость резко меняется как по величине, так и по направлению. В результате, траектория - некая линия с большим кол-вом изгибов.

Молекула беспорядочно движется, ее передвижение происходит случайно.

Для кинетич. описания явления кинетиче. ввел среднюю длину свободного пробега.



### §3.6. Средняя длина свободного пробега молекул в газах.



Длина пробега между двумя последов. соударениями  $l$  - случ. величина.

Средняя длина свободного пробега  $\lambda = \langle l \rangle$

Экспериментально (в принципе) оценивается как

$$\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z l_i, \text{ где } Z - \text{число звеньев.}$$

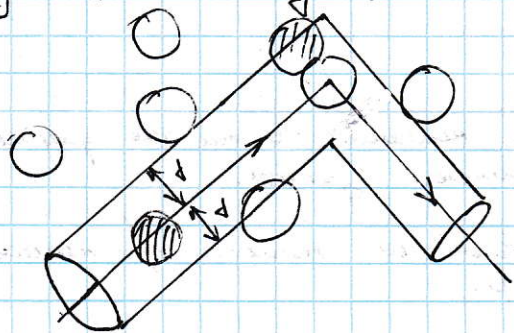
### Расчет $\lambda$ в шаре твердых молекул.

Считаем, молекулы - твердые шары диаметра  $d$ : 

Взаимодействуют только при соприкосновении  $d \sim 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ .  
~ идеал. газ

$$\text{He } d \approx 2,2 \text{ \AA} \\ \text{Ar } d \approx 3,8 \text{ \AA}$$

Для упрощения расчета предположим, как это обычно делается, что все молекулы, кроме одной, застыли на своих местах. Прошершим за движением выделенной молекулы:



Построим цилиндрический цилиндр радиуса  $d$  вокруг траектории молекулы. Молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых лежат внутри цилиндра.

За время  $t$  молекула пройдет в среднем путь  $l = \langle v \rangle t$ , объем соед. цилиндрического цилиндра примерно равен

$$V \approx \pi d^2 l = \pi d^2 \langle v \rangle t \quad \leftarrow \text{при } d \ll \lambda$$

Среднее число соударений молекул за  $t$ :  $Z = V \cdot n$ ,  $n$  - концентр. молекул.

Средняя частота соударений:  $\nu = \frac{Z}{t} = \pi d^2 n \langle v \rangle$ .

Средняя длина свободного пробега:  $\lambda = \frac{l}{Z} = \frac{\langle v \rangle}{\nu} = \frac{1}{\pi d^2 n}$

Учет движения всех молекул приводит к более точным формулам:

$$\nu = \sqrt{2} \pi d^2 n \langle v \rangle$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

$\pi d^2$  - эффективное сечение молекулы  
(площадь сечения сферы при рассмотрении)

Оценки: при н.у.  $n$  равно  $N_0 \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ см}^{-3}$ , возьмем  $d \approx 2,2 \text{ \AA} (\text{He})$ , тогда:

$$\lambda \approx 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 170 \text{ нм}$$

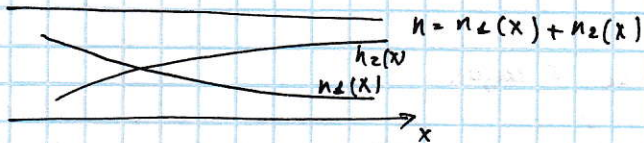
Это в  $\sim 10^3$  раз  $> d$ , что оправдывает наше предположение.

$\langle v \rangle \sim 0,1 - 1 \frac{\text{м}}{\text{с}}$  в зав. от сорта газа



$\tau \sim 10^9 - 10^{10} \text{ с.}$  Среднее время свободного пробега  
 $\tau \sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ с.}$

### §3.4. Диффузия в газах.



Пусть в сосуде (трубе - цилиндрич.) имеется двухкомпонентная газовая смесь:

$\bar{v} = \text{const}, \quad n = n_1(x) + n_2(x) = \text{const},$   
 концентрации компонентов.

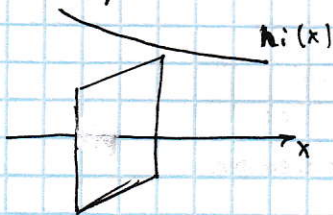
т.е.  $p = nkT = \text{const}$  - мех. равновесие.

Считаем, что молекулы компонентов газа почти одинаковы:  $m_1 \approx m_2, \quad \bar{v}_1 \approx \bar{v}_2$ .  
 ~ сопоставим диффузии

Например: изотопы одного газа; CO и N<sub>2</sub> ( $m_2 = 28$ ) или CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O ( $m_2 = 44$ )

Система будет стремиться к равновесному состоянию с  $n_1 = \text{const}$  и  $n_2 = \text{const}$ , т.е. газы будут перемешиваться. Конвективных потоков не возникает, перемешивание будет за счёт процесса диффузии: в ходе тепловых движений молекулы 1-го сорта будут распространяться вправо, 2-го сорта - влево.

Дифференциальный закон диффузии: установлен экспериментально.



$$J_x^{(Ni)} = -D \frac{dn_i}{dx} S$$
 - закон Фика.  
 (Fick - нем, 1855).

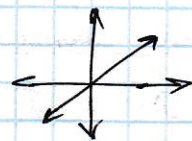
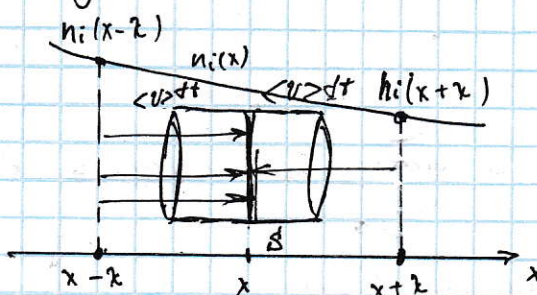
$J_x^{(Ni)}$  - диффузионный поток молекул i-го сорта через площадку  $S \perp$  оси  $x$ ,

$D$  - коэффициент диффузии ( $D > 0$ )

Поток - число молекул, пересека.  $S$  в ср. времени. брать  $x = x'' + \Delta x$ , против  $x'' - \Delta x$

### Вывод закона Фика.

Будем использовать упрощённую модель теплового движения (правило Дюруа): скорость теплового движения всех молекул одинакова и равна  $\langle v \rangle$ ; тепло. движение - 6 одинаковых потоков, направ. осью координат



За  $\Delta t$  через  $S$  проходит число молекул i-го сорта:

$$\Delta N_i = \frac{1}{6} n_i(x-x) S \langle v \rangle \Delta t - \frac{1}{6} n_i(x+x) S \langle v \rangle \Delta t$$

вот  $x$  только молекулы, движ. по  $ox$

против  $x$ .

$n_i(x \pm \Delta x)$  берём в точках, где плотность сохраняется через  $S$ .



$$n_i(x-\lambda) - n_i(x+\lambda) \approx -\frac{dn_i}{dx} \cdot 2\lambda$$

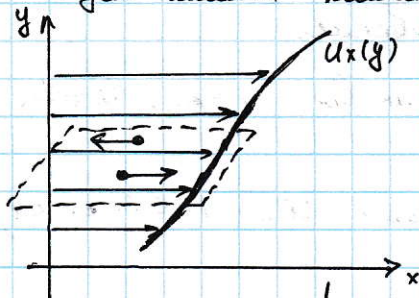
В итоге:

$$J_x = \frac{dN_i}{dt} = \underbrace{-\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda}_{D} \frac{dn_i}{dx} S \quad - \text{ получили з. Фика!}$$

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \approx \frac{1}{3} \sqrt{\frac{T}{m}}$$

### §8.8. Внутреннее трение в газах.

Пусть имеется ламинарное, плоское, неоднородное течение газа:



Силы газа скользят друг по другу.

Возьмем площадку  $S \perp$  оси  $y$ . Между слоями действует тангенциальное усилие вязкого (внутреннего) трения.

Закон вязкого трения был установлен Ньютоном экспериментально и имеет вид:

$$F_{\tau} = \eta \left| \frac{du_x}{dy} \right| S \quad (\text{Newton - англ., 1687})$$

Это сила, фиксирующая на площадке соприкосновения  $S$ .

$\frac{du_x}{dy}$  - градиент скорости в сечении, где расч.  $S$ .

$\eta$  - (динамическая) вязкость

$F_{\tau}$  связана с явлением переноса в неравновесных системах.

В чем неравновесность систем?

~ Средний вектор скорости молекул  $\langle \vec{v} \rangle$  неодинаков в разных точках среды.

Можно:  $\vec{v} = \vec{v}_{\text{см}} + \vec{u}(y) \rightarrow \langle \vec{v} \rangle = \underbrace{\langle \vec{v}_{\text{см}} \rangle}_{0} + \vec{u}(y)$   
средн. ускор.

Силы внутр. трения стремятся перевести систему в равновесное состояние с  $\vec{u} = \text{const.}$

А что переносится?

По т. об. изм. импульса см.  $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{F}$ .

$\vec{F}_{\tau}$  равна упоряд. импульсу, переносимому от одного слоя к другому в др. времени через площадку  $S$ .

Таким образом, закон внутр. трения м.б. записан в виде

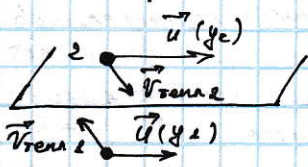
$$\left\{ \vec{J}_g^{(p)} = -\eta \frac{du_x}{dy} S \right\}$$



$\bar{J}_y^{(Px)}$  - поток упоряд. импульса через  $S$ .

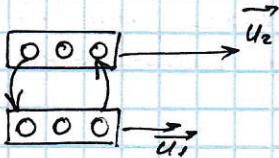
Импульс передается в направлении убывания упоряд. скорости.

Механизм передачи:



Молекула 1, попадая в верхний слой, отдает часть упоряд. импульса у молекул верхнего слоя при столкновении. Верхний слой тормозится. Молекула 2, попадая в нижний слой, передает часть своего упоряд. импульса молекулам нижнего слоя. Нижний слой ускоряется.

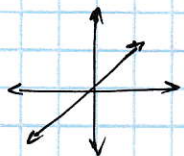
Аналогия:



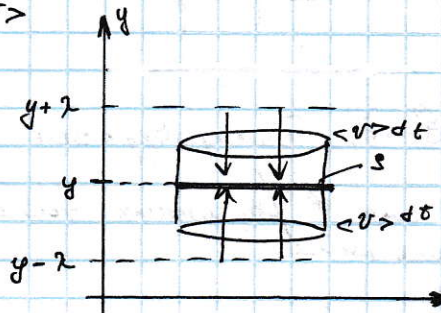
Две м/д пластинки, переброшенные шнуром. Вместе с шнуром перебрашивается и их импульс.

Компьютерный расчет:

Снова используем упрощенную модель теплового движения (правило Давсона)



в потоков с  $\langle v \rangle$



Переваемая величина  $m \langle v \rangle$ .

За  $dt$ :

$$dp_x = \frac{1}{6} n \langle v \rangle dt \cdot S \cdot m u_x(y-\lambda) - \frac{1}{6} n \langle v \rangle dt S m u_x(y+\lambda)$$

$$\bar{J}_y^{(Px)} = \frac{dp_x}{dt} = \frac{1}{6} n \langle v \rangle S \cdot m [u_x(y-\lambda) - u_x(y+\lambda)]$$

$\approx - \frac{du_x}{dy} 2\lambda$

$$\bar{J}_y^{(Px)} = - \underbrace{\frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \cdot n \cdot m}_{\eta} \frac{du_x}{dy} S$$

Совпадает с эмпирическим законом!

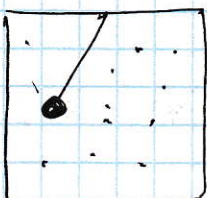
$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda n m = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho$$

$\rho = n \cdot m$  - плотность газа.

т.е.

$$\eta = \rho \lambda$$

Важный вывод: Поскольку  $\lambda \propto \frac{1}{n}$ , то Удивительно!  $\eta$  не зависит от  $n$ !



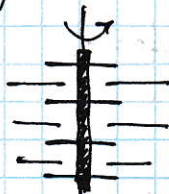
Время колебаний (забукания) молекулы не должно зависеть от  $n$  (т.е. от  $P$ ),

Борве, 1880: наблюдал это.

Maxwell, 1859: получил  $\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho$  и обнаружил, что  $\eta$  не зависит от  $n$ . Был поражен!



Впоследствии подтвердил экспериментально:



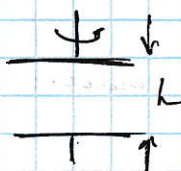
Акустические колебания при давлениих 0,02 - 1 атм.

Как это объяснить?

При увеличении и уменьшении числа перегибов упор. импульса, но увеличивается рассеяние  $\lambda \sim \frac{1}{n}$ , с кол. молекул принося упор. импульс, а это означает, что увеличивается перемещаемая или порция упор. импульса  $m \Delta x$  ( $\gamma \pm 1$ ). Эти два фактора в точности компенсируют друг друга.

Парадокс: Пусть  $p \rightarrow 0$  и в центре сосуда не остается газа. Но возмущения остаются той же амплитудой, а колебания молекулы остаются прежними?!

Объяснение: Формула для  $\gamma$  становится неверной в случае сильно разреженного газа, когда  $\lambda \gtrsim l$ ,  $l$  - характер. размер системы.

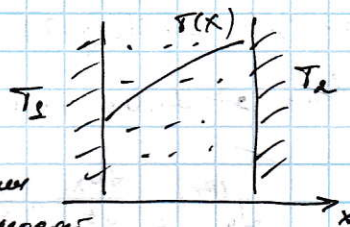


### § 3.3. Теплопроводность газов.

Пусть температура газа в различных точках различна. Однотипный пример - газ между двумя пластинами

Такое состояние не является равновесным. Газ стремится перейти к  $T = \text{const}$ .

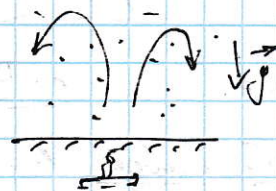
Фактически: в ходе теплового движения молекул из горячей области переходят в холодную и наоборот. Величину  $\langle W \rangle = \frac{1}{2} kT$ , и наоборот.



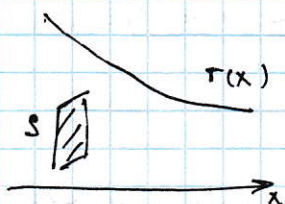
Возникает поток энергии (тепла) от более горячей области газа к менее горячей.

Явление возникновения потока тепла в неравнотемпературном газе (или др. в-ве) наз. теплопроводностью.

Связано связано с конвекцией - переносом теплоты потоками в-ва:



Эмпирический закон теплопроводности:



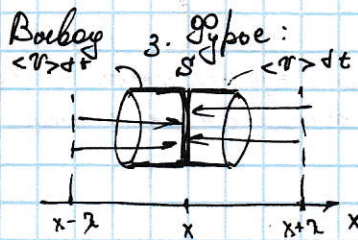
$$\left\{ \frac{J_x^{(Q)}}{J_x} = - \lambda \frac{dT}{dx} \right\} \text{ - закон Фурье (фр., 1822)}$$



$J_x^{(a)}$  - поток тепла через  $S \perp$  оси  $x$

(a)  $J_x = \frac{dQ}{dt} > 0$ , если  $Q$  передается вправо  $x$   
 $< 0$ , если против.

$\alpha$  - коэффициент теплопроводимости или теплопроводность.



Переносимая величина

$\langle W \rangle = \frac{i}{2} \kappa \delta = m c_v \delta$   
масса молекул температура

За  $dt$ :

$dQ = \frac{1}{6} n \langle v \rangle dt \cdot S [\langle W \rangle_{x-l} - \langle W \rangle_{x+l}] =$   
 $= \frac{1}{6} n \langle v \rangle dt \cdot S \frac{i}{2} \kappa [\delta(x-l) - \delta(x+l)]$   
 $\approx - \frac{v \delta}{2 \lambda} S dt$

(a)  $J_x = \frac{dQ}{dt} = - \frac{1}{6} \langle v \rangle \lambda \frac{i}{2} \kappa n \frac{dT}{dx} S$   
 - 3-е слагаемое!

$\frac{i}{2} \kappa n = m c_v \cdot n = \rho c_v \rightarrow \left[ \alpha = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho c_v \right], \alpha = \frac{2}{3} c_v = D \rho c_v$

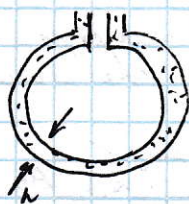
Важный вывод: Показаву  $\lambda \sim \frac{1}{n}$ , а  $\rho \sim n$ , то  $\alpha$  не зависит от  $n$ !

Объяснение - как и для  $\eta$ :

Уменьш.  $n$ .  $\rightarrow$  уменьш. число переносчиков.  
 $\rightarrow$  увелич.  $\lambda$ , с кот. молекулы приносят энергию к  $S \rightarrow$  увелич. порции переносимой  $<v>$

Вывод справедлив, пока  $\lambda \ll l$ . Нарушается при  $\lambda \sim l$

Пример: сосуд Дьюара.



Двойные стенки, между которыми сильно разрежен воздух.  
 когда  $\lambda \gg l$ .



### §3.10. Броуновское движение.

Это наблюдаемое в микроскоп непрерывное беспорядочное (хаотическое) движение мелких частиц, взвешенных в жидкости или газе.

Размер частиц  $\leq 2$  мкм, это макрочастицы в тысячи раз больше молекул.

Открыл Р. Броун - англ. ботаник, 1827 г.

Наблюдая в микроскоп движение цветочной пыльцы, взвешенной в воде, заметил, что частицы пыльцы беспорядочно движутся, описывая сложные зигзагообразные траектории.

Он понимал, что перед ним не живые существа, а просто плавающие в воде соринки. Чтобы окончательно доп-ть, Броун разложил кусок кварца с запечатанной водой крышечкой. Вода пошла течь тысячу и тысячу лет назад, но соринки продолжали свое движение.



Эксперименты: движение не связано с внешними воздействиями (неоднородности нагревом и т.п.), это инстинктивное св-во вещества.

Интенсивность движения увеличивается при повышении температуры, уменьшении размера частиц и увеличении вязкости среды.

Не зависит от времени. Оно вечно и самопроизвольно.

#### Качественное объяснение явления

Возникает вследствие беспорядочных ударов со стороны молекул окруж. среды.

А почему это удары не компенсируются друг друга, вызв тепловое движение изотропно?

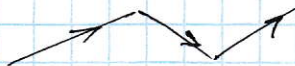


Число ударов разн. направлений сгладилось только в сферич. Есть флуктуации!

Можно: броун. движение обусловлено флуктуациями давления, оказ. молекулами среды на частицу.

Если частица большая, то число соударений с ней молекул очень велико и флуктуации относительно малы. Движения практически нет. Ну или малое движение.

Сила на частицу  $F(t)$  случайно меняется  $\sim 10^{12}$  раз/сек. Все эти колебания заметить невозможно. Фигурка через какое-то короткое время не есть реальная траектория!





Несколько иной взгляд:

Броуновское движение - это тепловое движение взвешенных частиц. Частицы вместе с молекулами жидкости образуют единую статистическую систему.

Согласно ЭРАДПС  $\langle W_k^{пот.} \rangle = \frac{3}{2} kT$

У тем больше, чем меньше частица и выше  $T$ .

Броуновское движение - проявл. дол-во реальности хаотического теплового движения молекул. Требуется дисперсия и вертута.

### Кинематическое рассмотрение.

Задача - выяснить, насколько далеко уходит частица от своего первоначального положения с течением времени (в среднем, конечно).

Einstein - 1905, предсказан (?) и построен график.

Smoluchowski - 1906.

Будем рассм-ть смещение за  $t \gg$  хар. времени изгибания  $\bar{r}(t)$ .

Будем рассм-ть проекцию броуновского движения на некоторое фиксированное направление - ось  $x$ :

$x(t)$  - стуч. функция времени.

В силу равноправности  $+x$  и  $-x$  направлений:

$$\langle x(t) \rangle = 0$$

- среднее по ансамблю

Но что искать  $\langle x^2(t) \rangle$ .

Пусть  $x$  - смещение за  $(0, t)$

$x_1$  - смещение за  $(0, t_1)$ ,  $t_1 < t$

$x_2$  - смещение за  $(t_1, t)$

Тогда  $x = x_1 + x_2$ .

Предположение:  $x_1$  и  $x_2$  независимы!

Тогда  $\langle x^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle$

$$D = D_1 + D_2 \quad (D = D_1 + D_2)$$

Зерновое движение - это регулярные функции времени. Фракталов. В силу равноправности всех положений частицы и всех моментов времени:

$$\langle x^2 \rangle = f(t), \quad \langle x_1^2 \rangle = f(t_1), \quad \langle x_2^2 \rangle = f(t - t_1)$$

Получаем функциональное уравнение:

$$f(t) = f(t_1) + f(t - t_1) \text{ для } \forall t_1 \text{ и } t_2.$$

Решение:  $\underline{f(t) = \alpha t}$ , т.е.  $\underline{\langle x^2 \rangle = \alpha t}$



В силу равноправности всех направлений:

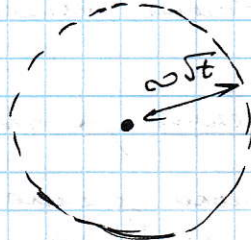
$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle = 3 \alpha t$$

$$\langle r^2 \rangle = 3 \alpha t$$

Таким образом, если много частиц поместить в некое пространство, то "память" из этих частиц с течением времени будет симметрично развиваться  $\propto \sqrt{t}$ :

Для регулярного движения  
 $x = vt, \quad x^2 = v^2 t^2$



Такая зависимость - хар. особенность случ. блуждания.

Рассмотрим

Ур-е движения частицы в проекции на ось  $x$ :

$$m \ddot{x} = -h \dot{x} + F_x$$

масса частицы

Резист. сила трения.

$h = 6\pi\eta a$  - ф. Стокса.

случ. сила.

Умножим на  $x$ :

$$m x \ddot{x} = -h x \dot{x} + x F_x$$

Учтем, что  $\frac{d}{dt}(x^2) = 2x\dot{x}$ ,  $\frac{d^2}{dt^2}(x^2) = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}$

$$m \frac{d^2}{dt^2} x^2 - m \dot{x}^2 = -\frac{h}{2} \frac{d}{dt} x^2 + x F_x$$

Продифференцируем по ансамблю броунов. частиц:

$$\underbrace{m \frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle}_{\text{т.к. } \langle x^2 \rangle = \alpha t.} = \underbrace{m \langle \dot{x}^2 \rangle}_{\text{н.т. сохр. энергии}} = \underbrace{-\frac{h}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle}_{\propto \frac{1}{2}} + \underbrace{\langle x F_x \rangle}_{0}$$

$a$  - радиус частицы

В результате получаем:  $\alpha = \frac{2kT}{h}$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{h} t = \frac{kT}{\pi\eta a} t$$

- ф-ла Эйнштейна (1905)

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT}{h} t = \frac{kT}{\pi\eta a} t \sim \tau, \frac{1}{\eta}, \frac{1}{a}$$

Не зависит от плотности в-ва частицы! Хотя  $\eta$  зависит.

Опыты Пейвенса (1908):

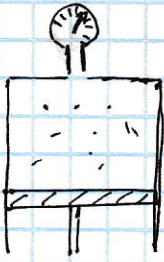
$$\langle x^2 \rangle \rightarrow \kappa \rightarrow Na = \frac{R}{\kappa}$$



### §3.11. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

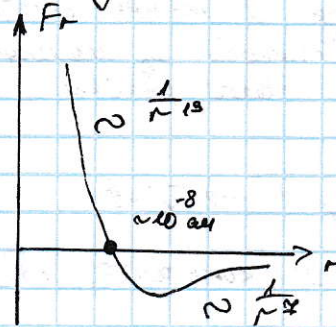
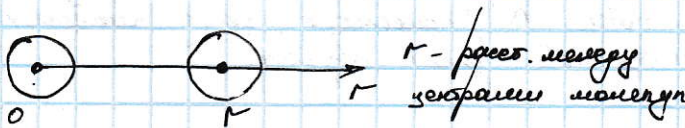
Реальные - неидеальные.

Модель идеал. газа и соответ. ур. состояния  $pV = \nu RT$  хорошо описывают лишь достаточно разреженные газы. При повышении плотности газа (конкр., при сжатии поршнем) наблюдаются всё более заметные отклонения от ур. Клайперона-Менделеева. В конце-концов могут возникнуть и качественные расхождения: реальные газы м.б. переведены в жидкое состояние. Это никак не согласуется с ур. К-М.



Причина отклонений: с повышением плотности газа всё более существенными становятся факторы, которые не учт. в модели идеал. газа, а именно, конечный размер молекул и наличие сил молекулярного притяжения.

#### Силы межмолекулярного взаимодействия



Механизм сил отталкивания - квантовомех., основан на принципе Паули, который запрещает двум (и более) электронам находиться в одном состоянии.

Механизм сил притяжения (сил Ван-дер-Ваальса) - электростатический.

3 типа сил притяжения:

1) ориентационные силы - между полярными молекулами.



Безл. зависимость  $\rightarrow F_{ор} \propto \frac{1}{r^2}$

2) индуктивные (поляризация) силы - между поляр. и неполяр. молекулами, а также между полярными.



$F_{ин} \propto \frac{1}{r^4}$

3) дисперсионные силы - между неполяр. молекулами, а также между ионами



$F_{дисп} \propto \frac{1}{r^6}$

Обычно  $F_{дисп} > F_{ор}, F_{ин}$ .

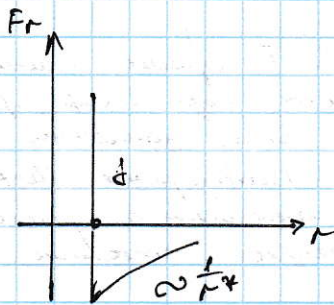
$H_2O: F_{ор} > F_{дисп}$ .

Поскольку силы ВдВ быстрее спадают ( $\propto \frac{1}{r^6}$ ), они существуют лишь



на  $r \leq 10^{-8}$  см.

модель твердых пружин. атомов:



"Выбор"  $\mu$ -я  $BgB$ .

Модифицируем  $\mu$ -е  $PV = R\theta$  ( $\theta = 1$ ) так, чтобы учесть (учесть приближенно) факторы конечности размера молекул и наличия сил притяжения.

Учесть конечности размера молекул:

В  $PV = R\theta$  под  $V$  понимаем объем сосуда или, что то же, объем доступный для движения каждой из молекул - толк. В реальном газе концы молекул делают часть объема недоступной для других.

Учтем это:

$V \rightarrow V - b$  - "свободный" объем

$b$  - некоторая константа, объем, недоступный для движения молекул.

Это повышает давление:  $p = \frac{R\theta}{V - b}$  - Концы молекул о стенки!

Чему равна  $b$ ? Обычно берут  $b = 4Na \tau$ , где  $\tau = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$  - объем молекул.



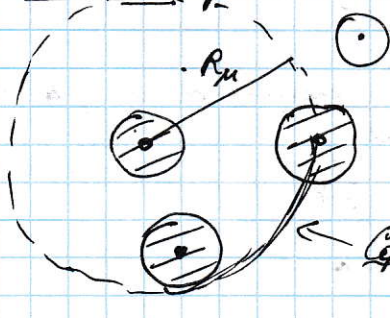
сфера ограничена  $\frac{4}{3} \pi d^3 = 8\tau$

Наиболее вероятное парное соударения, для парной пары извлекается объем  $8\tau$ .

Для всех молекул  $\frac{Na}{2} 8\tau = 4Na \tau$ .

Реально:  $b \neq const$  - зав. от давления. Подбирается из опыта.

Учесть сил притяжения:



Будем считать, что молекула взаимодействует только с молекулами, находясь на  $r \leq R_m$ ,

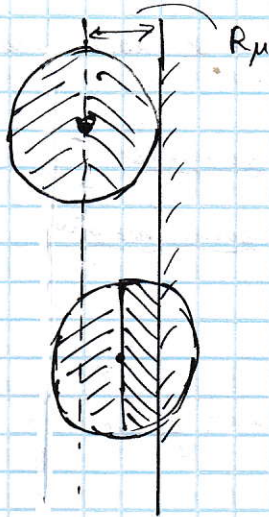
$R_m$  - радиус молекулярного действия ( $\sim 10^{-8}$  см.)

Сфера молекулярного действия

$d \sim 10^{-8}$  см.

Рассм. приближенный способ газа:



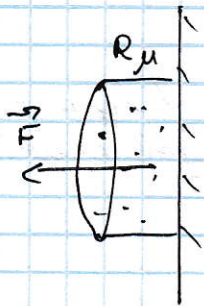


В призматическом сечении молекулы заштрихованы. при движении в элемент.  $\rightarrow p$  уменьш.  $\rightarrow$

$$p = \frac{RT}{V-b} - p_i, \quad p_i - \text{внутреннее давление.}$$

От чего зависит  $p_i$ ?

Вспомогательный расчет давления на стенку. Очевидно  $p_i$  равно средней удельной силе, действующей на молекулы в призматическом сечении. Возле ст. поверхности:



$$F \sim n \cdot F \rightarrow F \sim n^2 \rightarrow p_i \sim n^2 \sim \frac{1}{V^2}$$

$$p_i = \frac{a}{V^2}, \quad a - \text{константа, зав. от сорта газа}$$

В результате:

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

~ ур-е Ван-дер-Ваальса

(van der Waals - зам. 1873)

Для  $\forall \nu$ :  $V \rightarrow V/\nu$  - молярный объем.

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

Изотермия газа ВдВ

В пределе  $V \rightarrow \infty$ : ВдВ  $\rightarrow$  К-М.

Ур-е ВдВ позволяет продвигаться в область больших плотностей при хим. сжатии газа:  $a, b$  - поправки.

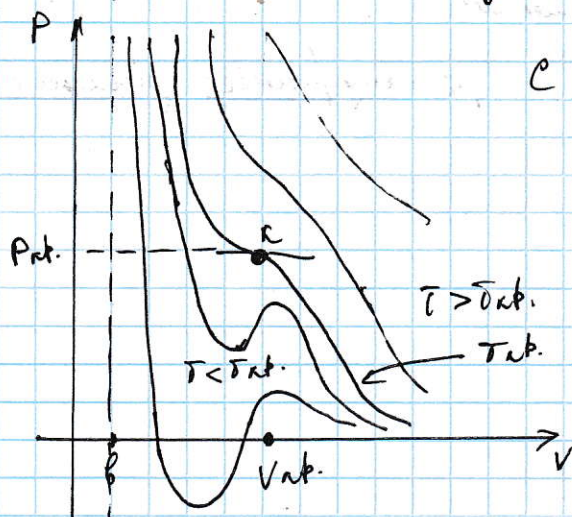
Главное достоинство ур. ВдВ - при этом просто учитывается (описывается) возможность фазового перехода газ - жидкость. Модели ур-е!

Умножим ур. ВдВ на  $V^2$ :

$$pV^2 - (pb + RT)V + aV - ab = 0 \quad - \text{уравн. ур-е.}$$



Ура порня: либо все действ., либо 1 действ. и 2 - комм. - сфронт.



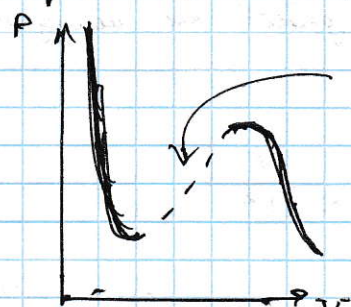
$C$   $T = T_{кр.}$  - критическая изотерма.

$T_{кр.}$  - критическая температура.

$K$  - критич. точка.

$p_{кр.}, V_{кр.}$  - критич. давление и обьём.

Изотермы с  $T < T_{кр.}$ : Не все участки физически реализуемы!



неустойчивые состояния

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

~ слагае в-ва приводит к уменьшению равновесия!



Если случайно сгруппировалось, то схлопнется!

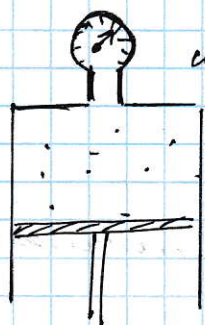
Итак, две ветви: газ и жидкость

А переход между ними?

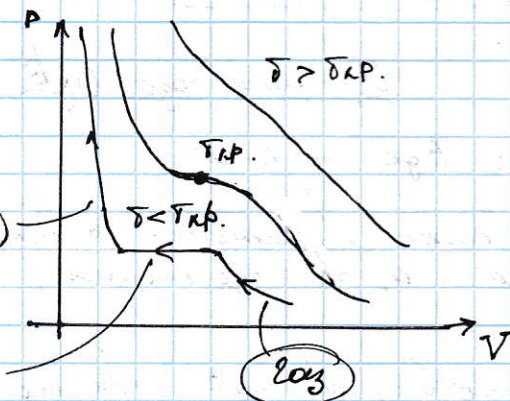
## Изотермы реального газа.

Опыт Эндрюса, 1861 - 1869:

Систематически измерено ход изотермы CO<sub>2</sub> при различных температурах.



Манометр



Жидкость

$T > T_{кр.}$

$T_{кр.}$

$T < T_{кр.}$

Газ

$T = const$   
и  
 $p = const$ !

→ Двухфазное состояние: жидкость + газ (находящийся над)

CO<sub>2</sub>:  $T_{кр.} \approx 31 + 273 \text{ K}$ ,  $p_{кр.} \approx 72,9 \text{ атм}$ .

Для  $T > T_{кр.}$  газ не может быть сжатым ни при каком давлении.



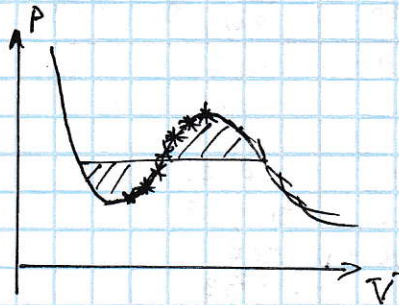
До этого было неясно: почему удаётся достичь стелс-эффекта газов при сжатии и не удаётся других, какова роль охлаждения.

Такие образцы, как изотермы газа ВДВ нужно соединить образцами горизонтальной прямой.

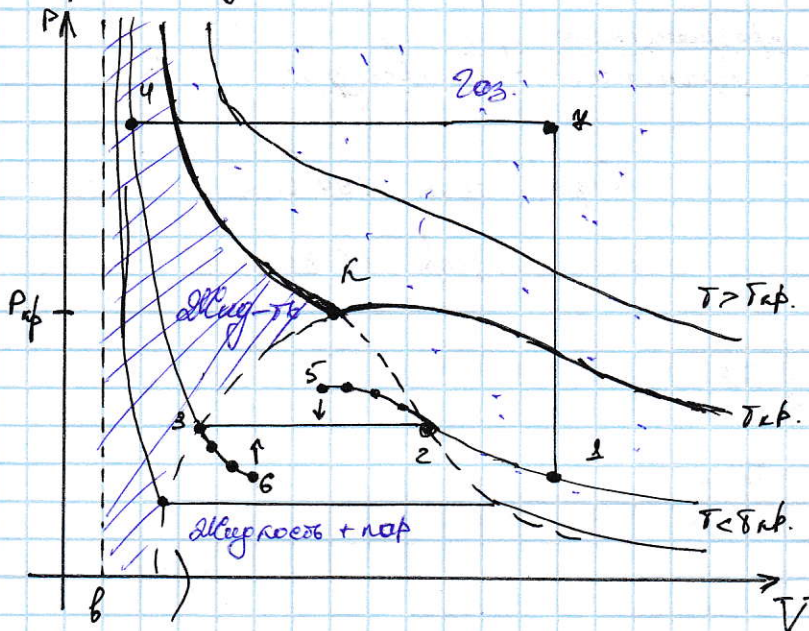
А на каком уровне проводить эту процедуру?

Правило Максвелла:

Это можно док-ть из общих термодинамических соотношений



Изотермы ВДВ с учётом опытных данных:



Выводы

Процесс по изотерме с  $T < T_{кр}$ :

- 1 → 2 сжатие газа
- 2 → 3 фазовое превращение
- 3 → 4 сжатие жидкости

Состояния 2-5 и 3-6 соотв. метастабильным состояниям, т.е. неустойчивым сост., в кот. система может находиться долг. время, т.к. требуется переход в уст. состояние.

2-5 переохлаждённый (пересыщенный) пар.

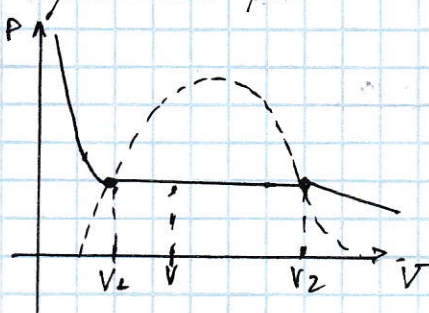
Реализуется, если из газа сделать центры конденсации - пылинки, ионы и т.п.

Использ. в камере Вильсона для наблюдения траекторий заряж. частиц.

3-6 перегретая жидкость

Если исключить от примесей и пузырьков газа. Используются в вакуумовых камерах.

Правило рычага (правило моментов):



$$\frac{m_{жид}}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_1}$$

$$\frac{V_{жид}}{V_2} = \frac{(V_2 - V) V_1}{(V - V_1) V_2}$$

$$N_2O, 50^\circ C \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{\rho_{жид}}{\rho_2} \sim 10^4$$

$$\begin{aligned} m_{жид} &= \rho_{жид} V_{жид} \\ m_2 &= \rho_2 V_2 \\ m_{жид} + m_2 &= M \\ V_{жид} + V_2 &= V \\ \rho_{жид} &= \frac{M}{V_1} \\ \rho_2 &= \frac{M}{V_2} \end{aligned}$$



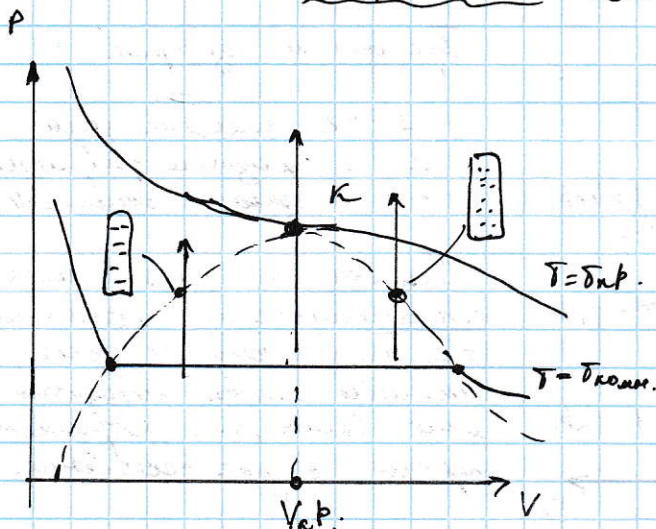
1 → 2 → 4 Вещество переходит из газодф. состояния в жидкое без разделения на фазы (оставаясь однородным).

При  $T > T_{кр}$  газ нельзя перевести в жидкое состояние путем сжатия.

Не можем сжечь  $He, H_2$  и др.

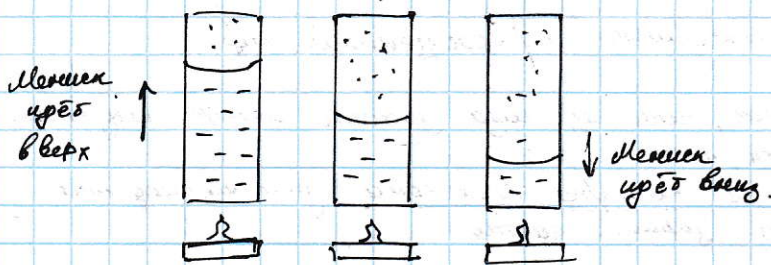
| Вещество             | $T_{кр}, K.$ |
|----------------------|--------------|
| Гелий $He$           | 5,2          |
| Водород $H_2$        | 33,24        |
| Кислород $O_2$       | 154,48       |
| Азот $N_2$           | 126,25       |
| Дв. угл. $CO_2$      | 304,19       |
| Эт. спирт $C_2H_5OH$ | 518          |
| Вода $H_2O$          | 647,3        |

Фазовое превращение при изохорическом изменении температуры.



Эксп.:  $t_{кр} = 194^\circ C$

$P_{кр} = 86 \text{ атм.}$



Критическая опалесценция - эффект помутнения, непрозрачности в-ва в крит. состоянии.

В крит. точке.  $\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \rightarrow$  исчезает флуктуации плотности.

$\rightarrow$  капли тумана  $\rightarrow$  дождь  $\rightarrow$  снег

Связь крит. значений  $T_{кр}, P_{кр}, V_{кр}$  с  $\alpha, \beta$ .

Величины гр. ВдВ в виде  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

В крит. точке:



$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow \frac{R\sigma}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \rightarrow R\sigma_{кр} V_{кр}^3 = 2a(V_{кр}-b)^2$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \rightarrow \frac{2R\sigma}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \rightarrow 2R\sigma_{кр} V_{кр}^4 = 6a(V_{кр}-b)^3$$

Делим:  $2V_{кр} = 3(V_{кр}-b) \rightarrow \boxed{V_{кр} = 3b}$

Тогда:  $\boxed{\sigma_{кр} = \frac{8a}{27Rb}}$ , из др. ВрВ  $\boxed{p_{кр} = \frac{a}{27b^2}}$

Для  $\forall b$ : уменьшится только  $\boxed{V_{кр} = 3b}$

Интересно:  $\frac{R\sigma_{кр}}{p_{кр} V_{кр}} = \frac{8}{3} \approx 2,67$  - не зависит от  $a, b$ , т.е. универсально для всех в-в. В идеальн. ур. газа эта комбинация = 1 в + тоже.

Опыт:

|      |      |                |                |                  |                 |
|------|------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| He   | Ne   | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> |
| 3,03 | 3,13 | 3,12           | 3,42           | 4,46             | 4,49            |

Это модельное ур-ие!

Кроме ур. ВрВ было предложено много (> 150) других эмпирич. ур. сост. реальных газов. Ур. ВрВ исп-ся наиболее широко. Универсального ур. состояния для разл. газов не существует!

#### IV. Основные принципы термодинамики.

Термодинамика - это раздел физики, в котором изучаются тепловые св-ва систем из большого числа частиц на основе статистического подхода.

Т.о., предмет т/д - то же, что и у стат. физики, это макроскопические системы, состоящие из огромного числа частиц (атомов и молекул), ч. явления, связанное с тепловым движением этих частиц. Но подход - свой!

Согл. физика опирается на молекулярные представления и на конкретные законы движения и взаимодействия молекул. Использ. вероятностное описание.

Достоинства: глубина изучения (механизмы);  
эффективность описания (функции).

Недостатки: огранич. применимость моделей;  
слепота.

Т/д строится на основе нескольких фундамент. принципов (максим), сог. является обобщением многочисленных эмпирич. данных и выполняется независимо от конкретной природы физ. систем.

Поэтому выводы т/д носят универсальный характер!

Кроме того, расчеты в т/д проще.



Но: оперирует средними знан. величинами (нет флуктуирующей);  
не раскрывает механизмы явлений;  
нужно доп. конкретика информации о физич. состоянии.

$T, p$  и стат. подходы взаимно дополняют друг друга, перекрываются в совреш. курсах.

В основе  $T, p$  лежат опер. 5 фундамент. принципов (модел):

~ общий принцип

~ нулевой принцип

~ 1-й принцип

~ 2-й принцип

~ 3-й принцип

1842-1847 Joule - анг., Helmholtz - нем.

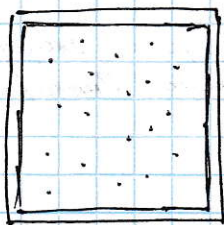
1824 Carnot - фр.

1906 Nernst - нем.

Относятся к процессам вблизи абс. нуля (не бурею рассм.)

### § 4.1. Общий и нулевой принципы $T, p$ .

Введём сначала понятие изолированной системы - системы, кот. не обменивается с внеш. телами ни веществом, ни энергией.



$$\vec{g} = \text{const}$$

Это идеализация!

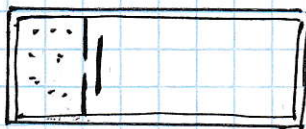
- идеальная теплоизолирующая (адиабатическая) оболочка.

### Общий принцип $T, p$ :

Каково бы ни было начальное состояние изолированной системы в ней с течением времени устанавливается состояние термодинамического равновесия, кот. характеризуется тем, что

- 1) в ней прекращаются все макроскоп. процессы.
- 2) система не может выйти из него самопроизвольно, т.е. пребывает в нём сколь угодно долго.

Примеры:



Если убрать перегородку, газ займёт весь сосуд

~ выравнивание температур, диффузия.

Самопроизвольный переход из неравнов. состояния в равновесное называется релаксацией.

$T, p$  равновесие - динамическое равновесие: продолжается интенсивное молекул. движение.

Этот тип  $T, p$  равновесия раскрывается с помощью стат. физики. Это наиболее вероятное макрос. состояние.



Общий принцип с т.зр. стат. физики выражает наиболее вероятное поведение системы. Все фундаментально! Механика.

Нулевой принцип т.зр.

Существует такая скалярная, ф-я состояния равновесной т.зр. системы  $\Theta$ , назыв. температурой, кот. обладает след. св-вами:

1) При  $\Theta_A = \Theta_B$  состояние систем  $A$  и  $B$  не меняется после приведения их в тепл. контакт, между  $A$  и  $B$  нет обмена энергией.

2) При  $\Theta_A > \Theta_B$  энергия (тепло) переходит  $\boxed{A \rightarrow B}$  от  $A$  к  $B$ .  
В конечном равн. сост  $\Theta_A = \Theta_B$ .

Температура:

- скалярный параметр, число (удивительно!)
- характеристика систем из большого числа частиц.  
(не имеет смысла для небольших чисел)
- строго говоря, вводится для систем в равнов. сост.
- мера интенсивности тепл. движения.
- для систем, у кот. энергия аддитивна.

Можно ввести, равны ли температуры тел  $A$  и  $B$ , и без приведения их в тепловой контакт, а с помощью третьего тела  $C$ , наз. термометрической телом. Оно должно быть маленьким, чтобы не искажать температуры тел.

$\boxed{A} \quad \boxed{B} \quad \bigcirc C$  - термометр. тело (термометр)

Об изменении темп-ры  $C$  можно судить по изм. к-л. его физ. хар-ки.

Выбирают:  $x$  - термометрическая величина (температурный признак.)

Например, в жидкостных термометрах:  $x = V$ .

М.б.:  $x$  - давление газа, эл. сопротивление, ...

При нагревании  $x$  должна меняться монотонно, иначе не будет однозначного соответствия  $\Theta = F(x)$

$$\Theta = F(x)$$

Выбор темп-ры шкалы - это выбор ф-ии  $F$ . Он произволен. Кроме всего:

$$\Theta = ax + b$$

Выбираем теперь две реперные точки:

$0^\circ$  принята температура при норм. давл. льду

$100^\circ$  кипящей при норм. давл. воде.



$$\begin{aligned} 0^\circ &= a x_0 + b \rightarrow b = -a x_0 \\ 100^\circ &= a x_{100} + b \rightarrow a = \frac{100^\circ}{x_{100} - x_0} \rightarrow t = 100^\circ \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \end{aligned}$$

При другой выборке реп. точек:  
 ~ шкала Реомюра,  
 ~ шкала Фаренгейта.

- шкала Цельсия  
 (Celsius - швед, 1742)

Но: термометры с разл. термометр. шкалами (манример, ртуть и спирт) или разл. термометр. величины (манример, объем и эл. сопр.) будут давать совпад. значения только в реп. точках.

В качестве эталона шкалы, идеально-газовый термометр:

термометр. тело - разреж. газ

$x = p$  при  $V = \text{const}$  ~ шкала зависит от сорта газа.

Темпер. шкалы, построенные по указ. выше принципу - эмпирические. Их принцип. недостаток - зависимость от термометр. тела.

Этот недостаток устраняют у термодинамической, или абсолютной, температур. шкалы, основанной на 2-м принципе т/д. (рассм. позже)

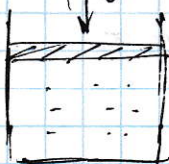
Шкала Кельвина:  $T = t + 273,15$  в кельвинах (K)

Классификация т/д процессов

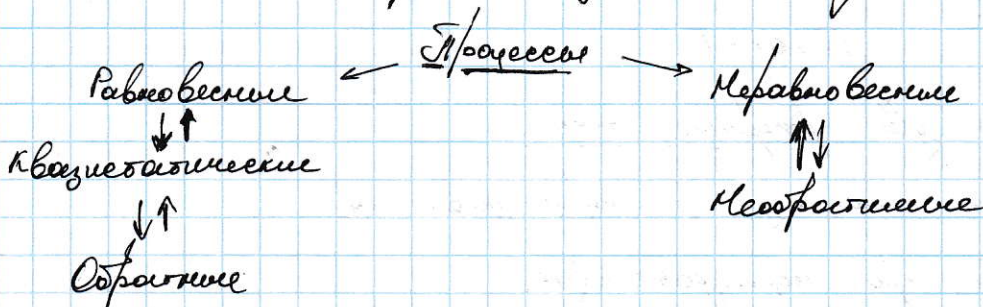
Процесс - изменение состояния системы.

В каких случаях сост. системы меняется:

- если нач. состояние неравновесно, то система будет релаксировать к сост. т/д равновесия;
- система может переходить из одного равн. состояния в другое при изменении внеш. условий, например,



Все процессы делятся на два типа.



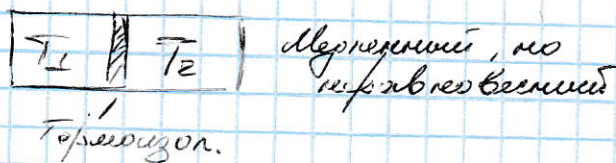


Это irreversible процессы, начинающиеся из равновесия, состояния, без трения.

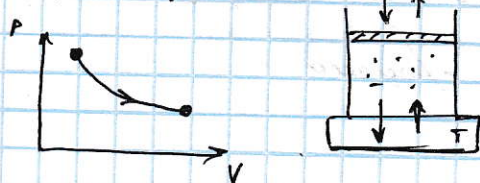
Миренные - по срав. с временем релаксации.

Можно рассм. как непрер. посл-ть равнов. состояний

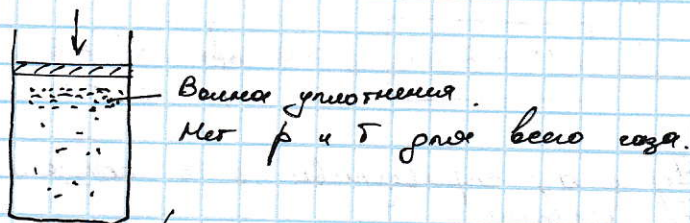
Конт. пример:



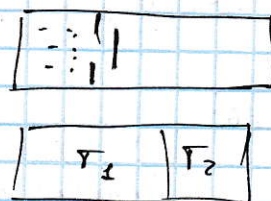
Обратимость - возможно возвращение в изох. сост. через ту же посл-ть промежут. сост.



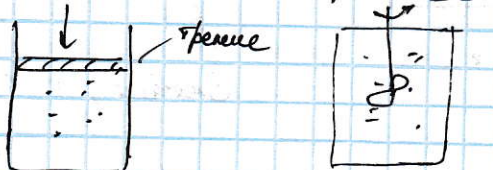
Это быстрее по срав. с временем релаксации процессы:



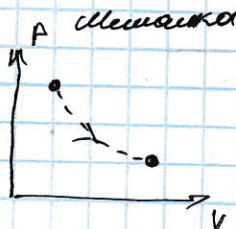
Это процессы релаксации:  
Расширение газа в пустоту.



Это процессы с трением:



Несобратимы!



## §4.2. Первый принцип т/д.

Выражает закон сохр. энергии применительно к термодинам. системам.

Как мы знаем из стат. физики, тело обладает внутр. энергией, кот. включает: кинет. энергию поступ. теплового движения молекул + потенци. энергию взаим. молекул + внутримол. энергию (энергию вращения молекул, колебаний атомов в молекуле).

Возможен два способа изменения внутр. энергии.

1) Путём совершения механической работы

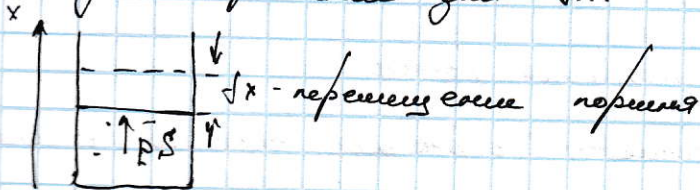


$A^*$  - работа внеш. силы над газом.

Для равнов. (квазист.) процессов

$A^* = -A$ , где  $A$  - работа газа.

Найдём выражение для  $\delta A$ :

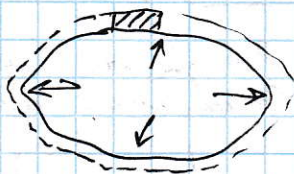




$$\delta A = F_x \delta x = p \delta S \delta x = p \delta V$$

$$\delta A = p \delta V \quad \begin{matrix} > 0 & \text{при } \delta V > 0 \\ < 0 & \text{при } \delta V < 0 \end{matrix}$$

Формула справедлива и в общем случае изменения объема любой формы:



Для конечных процессов:

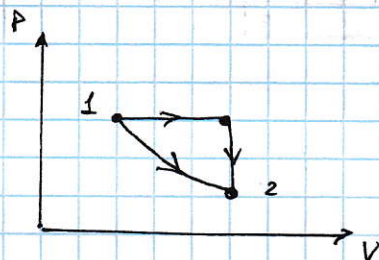
$$A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \delta V$$

Подчеркнем, что  $p$  зависит не только от  $V$ , но и от  $T$ , напр. для идеал. газа

$$p = \frac{2RT}{V}, \text{ т.е. } p(V) \text{ зависит от процесса.}$$

Значит, и  $A$  зависит от процесса.

Например,



$A$  не является функцией состояния:

$$A_{12} \neq A_2 - A_1$$

Для изопроцессов:

$$V = \text{const}$$



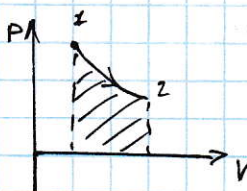
$$A_{12} = 0$$

$$p = \text{const}$$



$$A_{12} = p(V_2 - V_1)$$

$$T = \text{const}$$

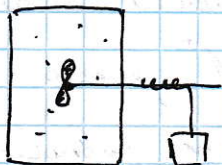


Если процесс неквази, то  $A^* \neq -A$  и формула для  $A$  не работает:

Для идеал. газа.

$$p = \frac{2RT}{V}$$

$$A_{12} = 2RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



## ② Путь в термодинамике



Без совершения макроскоп. работы.

$Q^*$  - количество теплоты, полученное системой от внеш. тел.



Для  $N$  процессов (равн., неравн.)  $Q^* = -Q$ , где  $Q$  - тепло, обратное  
системе.

Нач. теплота не является функцией состояния, а зависит от способа  
перехода (процесса) из нач. сост. в конечное:

$$Q_{12}^* \neq Q_1^* - Q_2^* \quad \text{Теплота нет!}$$

I принцип т/д:

Существует такая функция равновесного  
состояния системы  $U$ , называемая  
внутренней энергией, что

$$\Delta U = A_{12}^* + Q_{12}^* \quad (\Delta U = U_2 - U_1)$$

Для элемент. процесса:  $dU = dA + dQ^*$

Это наиболее общая формулировка: как для равновес. процессов, так  
и для неравновес. переходов из одного равновес. сост. в другое.

Для равновес. процессов:  $A_{12}^* = -A_{12}$ .

$$\underline{Q_{12}^* = \Delta U + A_{12}} \quad \text{или} \quad \underline{A_{12} = Q_{12}^* - \Delta U}$$

Обсуждение:

① Существует  $U$  - что тут удивительного?

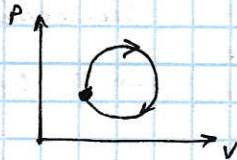
Для  $N$  системы, без моральных предостережений!

② I принцип т/д выражает 3-й закон термод. систем. Из него, в  
наиб. строг. наводимо невозможность создания вечного двигателя  
1-го рода, т.е. устройства, кот. бы совершало работу без  
забора энергии (внутр. или снаруж. ц/вн.).

$$\underset{0}{A_{12}} = \underset{0}{Q_{12}^*} - \underset{0}{\Delta U} \rightarrow A_{12} = 0$$

Применим к тем. двигателям интерес предст. циклич. процессы:

$\boxed{B \rightarrow I} \rightarrow A$



$$\dot{A} = \dot{Q}^*$$

③ Свойства  $U$

а)  $U$  - функция состояния.

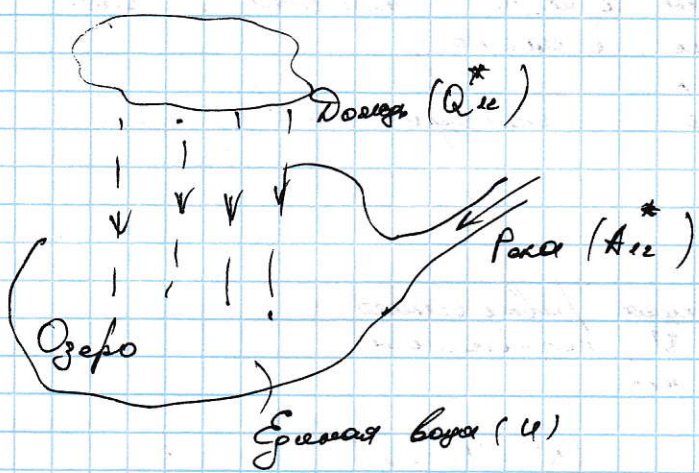
В данном сост. система обладает опред. запасом энергии,  
независимого от того, какими образом система пришла в  
данное состояние.

При переходе:  $\Delta U = U_2 - U_1$

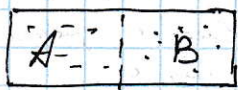


$$\Delta U = A_{12}^* + Q_{12}^*$$

Аналогия:



в) В т/г рассм. системе с аддитивной U



$$U = U_A + U_B + U_{AB} \approx U_A + U_B ; U_{AB} \approx 0$$

Когда так? Когда протекательные силы - силы ВгВ:  $r \approx 10^{-8}$  см.   
 ~ энергии взаимодействия



$$\text{Поэтому } U = 2 U_B$$

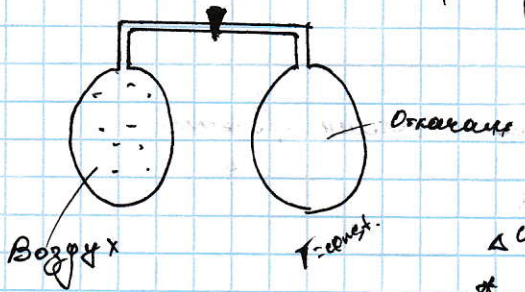
е) Функция  $U = U(T, V)$  не м.б. выверена в рамках т/г (т.е. из её максим.). Из опыта или экстр. физик.

д) Внутр. энергия идеал. газа:

$$U = U(T) \quad \text{— закон Дюлонга}$$

Установлено экспериментально в опытах с жидк. газами.

Опыт Гей-Люссака (Ван-Дер-Ваальс - фр., 1807)



Два воздуха соединя.

Точка повторен в изм. виде (компрессия).

$$\Delta U = A_{12}^* + Q_{12}^* \rightarrow U_2 = U_1$$

$$U = U(T), \quad C_V = \left( \frac{\partial Q^*}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad U(T) = \int C_V(T) dT$$

Для многих газов  $C_V \approx \text{const}$  в широком интервале T, поэтому

$$U = C_V \cdot T = 2 C_V T$$

моль.

Из стат. физики:

для 1-атом, Дольманова закон и некот. многоат. газов при конст. темп.  $C_V = \frac{5}{2} R$



е) и сред с точностью до аддит. постоянной.

### §4.3. Примеры применения I принципа Т/З.

Связанные между  $C_p$  и  $C_v$  для идеал. газа

Теплоёмкость

$$C = \frac{\delta Q^*}{\delta T}$$

Теплоёмкость зависит не только от св-в тела, но и от характера процесса, в ходе кот. телу сообщается тепло и изменяется его температура.

Найдём связь между  $C_p = \left(\frac{\delta Q^*}{\delta T}\right)_p$  и  $C_v = \left(\frac{\delta Q^*}{\delta T}\right)_v$ , кот. имеют наибольшее практ. значение, для идеал. газа.



По I пр. Т/З:

$$\delta Q^* = \delta U + \delta A$$

$$\delta A = p \delta V$$

$U = U(T)$  для идеал. газа (3-й закон)

$$(\delta Q^*)_v = \delta U \rightarrow C_v = \frac{\delta U}{\delta T}$$

$$(\delta Q^*)_p = \delta U + p \delta V \sim C_p = C_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

$$pV = \gamma RT \rightarrow V = \frac{\gamma RT}{p}$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\gamma R}{p}$$

Из ур-я Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \gamma RT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\gamma R}{p}$$

В результате:  $C_p = C_v + \gamma R$  или для мольн. теплоёмкостей:

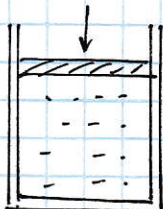
$$\boxed{C_p = C_v + R} \sim \text{ур-е Рудерфа-Майера}$$

$C_p > C_v$  из-за того, что при  $p = \text{const}$  часть тепла идёт на совершение работы.  $R$  - работа, кот. совершает 1 моль идеал. газа при повыш. его температуры на 1 К в изобар. процессе.

### Уравнение адиабаты для идеал. газа

Адиабата - кривая, соединяющая изобр. кривизн. адиабатич. процесс.

Адиабатический процесс - процесс без теплообмена с внеш. телами, т.е.  $\delta Q^* = 0$ . (а не просто  $Q^* = 0$ )





Найдем ур-ие, связывающее параметры идеал. газа при равновесном адиабат. процессе.

По 1 пр. ф/з:

$$\delta Q^* = \delta U + \delta A$$

$$\underset{\text{изотерм}}{\delta C_V dT} + p dV = \frac{\partial R T}{V} dV, \text{ т.к. } pV = \partial R T$$

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

Считаем, что  $C_V = \text{const}$ .

$$\ln T = -\frac{R}{C_V} \ln V + \text{const}$$

Потенцируем:

$$TV^{\frac{R}{C_V}} = \text{const}$$

Из соотношения Р. Майера:  $R = C_p - C_V$

$$\frac{R}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1.$$

где  $\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_V}}$  — показатель адиабаты ( $\gamma > 1$ )

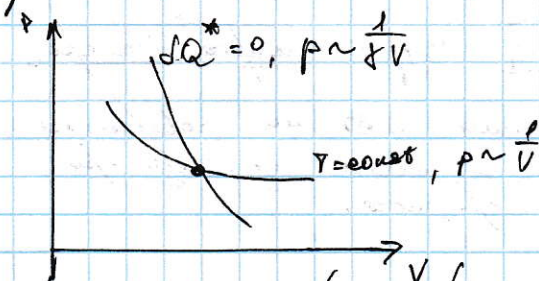
В итоге:

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{const}}$$

Перейдем к переписыванию  $p, V$ , используя  $pV = \partial R T$ :

$$\boxed{pV^\gamma = \text{const}} \text{ — уравнение Пуассона.}$$

Поскольку  $\gamma > 1$ , то на плоскости  $p, V$  адиабата идет круче, чем изотерма  $pV = \text{const}$ :



При адиабатич. сжатии газ нагревается (явление механического охлаждения), при. в обратном.

При адиабатич. расширении газ охлаждается.

Это не общее правило

Исключения: вода при  $0 < t < 4^\circ \text{C}$ , резина.

Внутренняя энергия газа  $U(T, V)$

$$U(T, V) = \underset{\uparrow}{U(T)} + \underset{\uparrow}{U(V)}$$

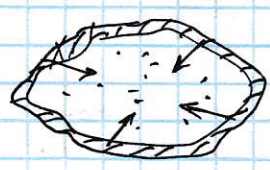


полн. энергия  
поступ. движения молекул  
+ внутр. энергия

Пол. энергия кристаллической  
молекулы  
 $U_{(V)}^{пол} < 0$ , если  $U(\infty) = 0$

$$U(T, V) = \nu C_V T + U(V)$$

$$p = \frac{\partial R T}{\partial V} = \frac{\partial^2 q}{\partial V^2} - \text{из ур-я БЭВ}$$



По I принципу т/д:

$$\Delta A = \Delta Q^* - \Delta U$$

$$p \Delta V \quad 0$$

$$\frac{\partial R T}{\partial V} \Delta V = \frac{\partial^2 q}{\partial V^2} \Delta V = -\Delta U^* - \Delta U^{пол.}$$

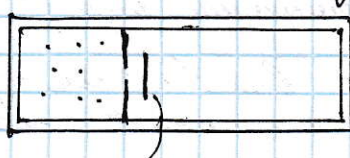
$$\Delta U^{пол.} = \frac{\partial^2 q}{\partial V^2} \Delta V \sim U^{пол.} = -\frac{\partial^2 q}{\partial V} + const.$$

Естественно выбрать  $U(\infty) = 0$ , тогда  $const = 0$

Окончательно:

$$U = \nu C_V T - \frac{\partial^2 q}{\partial V} \quad (C_V = \frac{i}{2} R)$$

Расширение газа в пустоту (процесс  
Джонса - Вей - Мюллера)



- Адиабат. баллон.

$$V_1 \rightarrow V_2 \quad \text{Майотт } \Delta T.$$

Затворка.

Процесс неравновесной, но начинаем (до открытия затворки) и  
постепенно состояние равновесия.

Применим I пр. т/д в наиболее общей форме:

$$\Delta U = \overset{*}{\underset{0}{A_{12}}} + \overset{*}{\underset{0}{Q_{12}}} \sim U_2 = U_1.$$

Усредн. газ:  $T_2 = T_1$ .

Газ БЭВ:  $\nu C_V T_2 - \frac{\partial^2 q}{\partial V_2} = \nu C_V T_1 - \frac{\partial^2 q}{\partial V_1}$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{\partial^2 q}{\partial V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) < 0$$

Газ охлаждается, т.е.  $U^{пол}$  возрастает и, следовательно,  $U$  сн. добавляет.



### §3.5. Классическая теория теплоёмкости и её трудности.

Одной из важнейших величин, используемых в термодинамике для описания тепловых свойств тел, является теплоёмкость.

Опр. Теплоёмкостью тела называется отношение количества теплоты  $\Delta Q^*$ , полученного телом, к соответствующему приращению температуры тела  $\Delta T$ , т.е.

$$C = \frac{\Delta Q^*}{\Delta T}$$

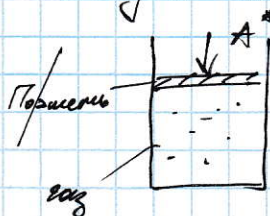
Иными словами, теплоёмкость равна количеству теплоты, необходимому для повышения температуры тела на 1 К (градус).

В определении  $C$  входит такая важная термодинамическая величина как количество теплоты  $Q^*$ .

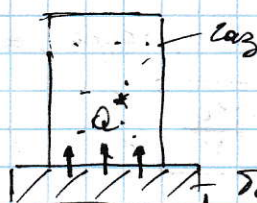
$Q^*$  - энергия, переданная телу окружающей средой в результате теплообмена, т.е. без совершения макроскопической работы.

\* означает "переданное телу", чтобы отличать от полученного телом.

Есть два способа передачи энергии:



За счёт совершения микроскопической работы.



Тепловой резервуар.

В результате теплообмена, т.е. за счёт совершения микроскопической работы (молекулами теплового резервуара над молекулами газа.)

Теплоёмкость зависит от хим. состава тела, количества вещества в нём, а также, от процесса, в ходе которого телу сообщается тепло и изменяется его температура.

Например:

Часть  $\Delta Q^*$  идёт на работу газа



Здесь  $\Delta T$  меньше, значит  $C$  больше



Принадлежность к тому или иному процессу указывается с помощью индексов:

$$C_V = \left( \frac{\Delta Q^*}{\Delta T} \right)_V, \quad C_P = \left( \frac{\Delta Q^*}{\Delta T} \right)_P, \dots$$

Удельная теплоёмкость  $c$  (мал. буква) - теплоёмкость ед. массы в-ва.

Молярная теплоёмкость  $C$  (больш. буква) - теплоёмкость 1 моля в-ва.



Мы далее будем рассуждать с в шокорном фазе.

$$C_V = \left( \frac{\partial Q^*}{\partial T} \right)_V$$

В этом процессе работа не совершается и  $(\partial Q^*)_V = \partial U$ ,  
 всё тепло идёт на увеличение внутр. энергии газа.

Поскольку  $U = U(V, T)$  - функция состояния, то

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

$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  - имеет смысл мольной экрпимости газа.

Наша задача: из молекулярно-кинетических представлений найти  $C_V$  газа, и

### Теплоёмкость идеального газа

В общем случае:

$U$  = кинет. энергия пост. движе. молекул + потенциальная энергия внутр. молекул.  
 + внутр. молекуляр. энергия (вращение молекул, колебания атомов).

### Одноатомный газ

В одноатомном газе, как можно совершать только поступат. движение.  
 При этом средняя кинет. энергия молекул равна  $\langle W_k \rangle = \frac{3}{2} kT$ , и  
 внутр. энергия газа.

$$U = N \cdot \langle W_k \rangle = \gamma \cdot N_A \cdot \frac{3}{2} kT = \gamma \frac{3}{2} RT$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \gamma \frac{3}{2} R$$

Для  $\gamma = 1$ :

$$C_V = \frac{3}{2} R \approx 12,47 \text{ к. моль}^{-1} \approx 3 \text{ град. моль}^{-1}$$

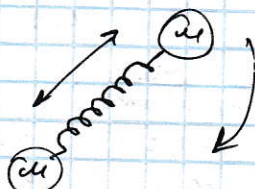
1 кал  $\approx 4,19$  Дж - 1 градус в град на 1 °C

Одноатомные газы: пары металлов; инертные газы (He, Ne, Ar, Kr и др.);  
 газы, диссоциировавшие на атомы при высокой T.

Полученный результат хорошо согласуется с опытом.

Перейдём к рассмотрению газов, молекулы которых состоят из двух и  
 более атомов. При этом возникает вопрос: какую среднюю энергию  
 имеет молекула?

Действительно, теперь нужно учитывать вращение молекул и  
 колебания атомов в молекуле.



Ответ даёт ТЕРМОДИНАМИКА - теория о равновесном распределении энергии  
 по степеням свободы (закон равномерного распределения энергии).



## Формулировка ТРАЭПСС:

В любой статистической системе, находящейся в равновесии с окружающей, на каждую поступательную и вращательную степень свободы приходится в среднем кинетическая энергия  $\frac{kT}{2}$ .

На каждую колебательную степень свободы приходится в среднем кин. энергия  $\frac{kT}{2}$  и потенциальная энергия  $\frac{kT}{2}$ . Для идеального газа считалось, что колебательная степень свободы эквивалентна двум степеням свободы.

Таким образом, средняя энергия молекулы равна

$$\langle W \rangle = \frac{i}{2} kT, \text{ где } i - \text{число степеней свободы молекулы}$$

Замечания: 1. ТРАЭПСС строго доказывается в классической статистике. Нарушается, если существенны квантовые эффекты.

2. ТРАЭПСС справедлива и для систем, состоящих из неоднородных частей.

Пример: макрокотизон, взвешенные в жарлоси или газе (частица табачного дыма в воздухе) и у колебл. ч. у молекулы на комертно ст. свободы приходится  $\frac{kT}{2}$ .

Итак, согласно ТРАЭПСС  $\langle W \rangle = \frac{i}{2} kT$ .

Тогда внутр. энергия  $U = N \langle W \rangle = N \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} N kT$  и теплоемкость

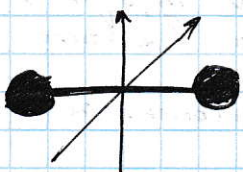
$$C_V = \frac{i}{2} R \quad C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R$$

Чем больше степ. свободы, тем больше энергию можно "рассовать" по этим степеням свободы.

## Двухатомный газ.

Рассмотрим вначале модель жесткой палочки.

~ две инерт. точки, жестко связанные друг с другом



У палочки 5 степ. свободы = 3 поступат. + 2 вращат. (вращение вокруг продольной оси не рассматривается - мал. точки!)

$$i = 5, \quad C_V = \frac{5}{2} R \approx 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \approx 5 \frac{\text{ккал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

Сравним с опытом:

| Газ    | $C_V$ , К.моль | $C_V$ , град.моль |
|--------|----------------|-------------------|
| $H_2$  | 20,3           | 4,85              |
| $N_2$  | 20,8           | 4,97              |
| $O_2$  | 21             | 5,01              |
| $CO$   | 20,8           | 4,97              |
| $Cl_2$ | 25,4           | 5,99              |

$t = 0^\circ C$

← ?!



Если учесть возможность колебаний атомов в молекуле:

③  $\text{H}_2\text{O}$   $i = 4$ ,  $C_v = \frac{5}{2} R \approx 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \approx 4 \frac{\text{град} \cdot \text{моль}}{\text{град}}$

Синимом много для  $\text{Cl}_2$ ! Хорошо согласуется с опытом при высоких температурах, например, для  $\text{H}_2$  при  $T \approx 3000 \text{ К}$ .

### Многоатомные газы.

- газы, молекулы которых состоят из трёх и более атомов.

В ядре твёрдого тела



$i = 6$

$C_v = 3R \approx 24,9 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \approx 6 \frac{\text{град} \cdot \text{моль}}{\text{град}}$

Сравнение с опытом:

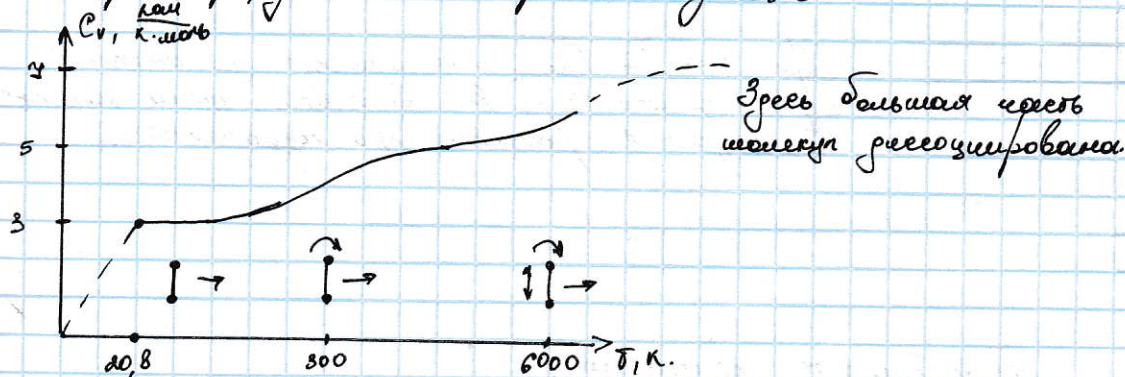
$t = 0^\circ \text{C}$

| Газ.                                 | $C_v$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$ | $C_v$ , $\frac{\text{град} \cdot \text{моль}}{\text{град}}$ |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| пары $\text{H}_2\text{O}$            | 25,2                                                   | 6,02                                                        |
| $\text{CO}_2$                        | 27,6                                                   | 6,58                                                        |
| $\text{CH}_4$                        | 26,4                                                   | 6,31                                                        |
| пары $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 61,8                                                   | 14,75                                                       |

### Трудности классической теории теплоёмкости газов, которые охватывает теория.

- Трудности:
- ① При высоких температурах плохо согласуется с опытом для некоторых двухатомных газов (например,  $\text{Cl}_2$ ) и большинства многоатомных газов.
  - ② Главная трудность - не в состоянии объяснить наблюдающуюся на опыте зависимость теплоёмкости от температуры.

Например, для  $\text{H}_2$  эксперимент даёт:

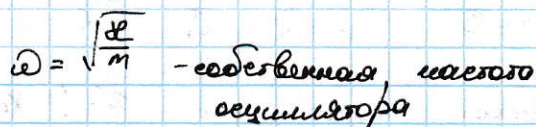


Как будто бы с увеличением  $T$  происходят "подключения ст. свобод", а с увеличением  $T$  - их "высвобождение". Это противоречит ТРАДИЦИИ!

Чтобы объяснить, нужно привести квантовые представления.

Согласно квантовой механике энергия гармон. осциллятора может принимать не любые, а только дискретные значения:





↖ Квадратичные уровни энергии.

Для  $k_B \ll \hbar \omega$  энергии поступ. движения молекул недостаточно, чтобы при соударениях заставить осциллятор на первом уровне с квантового, т.е. возбудить колебания атомов в молекуле. Колеб-ая ст. свободна "заморожена".

С увеличением  $T$  все большее значение приобретает верхний уровень при соударениях  $\rightarrow$  приближаются колебат. сост. свободных.

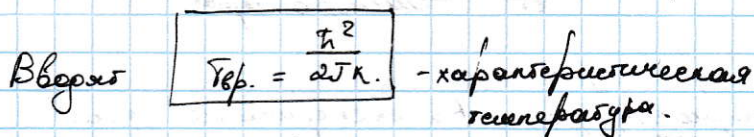
Введём:  $\kappa \delta = \hbar \omega \rightarrow \boxed{\tau_{\text{план}} = \frac{\hbar \omega}{\kappa}}$  - характеристическая температура.

у  $H_2, N_2, O_2$ :  $T_{\text{кр}} > 10^3 \text{ K}$ .

У С<sub>ра</sub>, видимо,  $\delta\alpha_{\text{ок}}$  существенно ниже, что объясняется его  
большим теплосодержанием при комнатных температурах.

Энергия вращательного движения молекул тоже квантована:

  $W_e = \frac{\hbar^2}{2J} \ell(\ell+1), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots$  - квантовое число  
J - момент инерции молекулы



При  $\delta \ll T_{\text{ф}}$  вращении молекул замедляется.  
С увеличением  $\delta/\gamma$  все большее число молекул  
возбуждается вращении при соударениях.

|             |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|
| $203$       | $M_2$  | $N_2$  | $O_2$  |
| $T_{ep, K}$ | $85,5$ | $2,86$ | $2,09$ |

Теплоёмкость кристаллов.

В кристаллических атомы расположены в узлах кристаллической решётки. Тепловое движение атомов представляет собой колебания около положения равновесия.



1. Движение атомов молекулярная класс. законн.
2. Движение атомов излучением друг от друга.
3. Колебания атомов гармонические (классов).



Такие атомы, представленные рисунком как совокупность независимых массовых гармонических осцилляторов.

Каждый атом может колебаться в трёх взаимно перпенд. направлениях т.е. обладает тремя степенями свободы; следовательно:

$$i = 6,$$

$$C_v = 3R \approx 24,9 \text{ Дж.} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град.} \approx 6 \text{ фад.} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

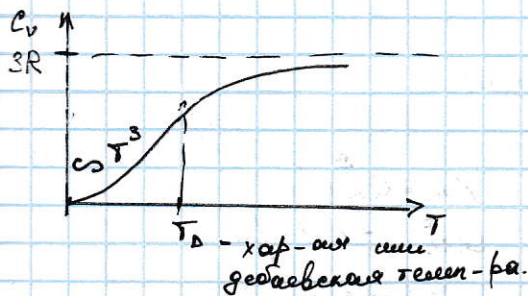
для одного моля атомов.

Полученный результат согласуется с эмпирическим законом Дюлонга и Пти (Dulong, Petit - фр., 1819): молярная теплоёмкость  $C_v$  почти всех твёрдых хим. элементов при  $T > 300\text{K}$  имеет примерно одинаковое значение в Дж. моль<sup>-1</sup>.

Опыт:

| Элемент                      | Al   | Ca   | Ag   | Pt   | Al   | Pb   | и    | $\frac{e}{\text{атом}}$ | B    |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------------|------|
| $C_v, \text{ Дж. моль}^{-1}$ | 5,51 | 5,60 | 6,11 | 6,11 | 5,99 | 5,94 | 6,47 | 1,44                    | 2,81 |

Оказывается, в реальных телах:



| Элемент          | Al  | Ag  | $C$ (атомы) |
|------------------|-----|-----|-------------|
| $T_0, \text{ K}$ | 100 | 215 | 2000        |

Расхождения с законом Д. и П., т.е. с класс. теорией тем-ры!

Потому расходятся!

При  $T \gg T_0$ :  $C_v \approx 3R$  - работает класс. теория и закон Дюлонга и Пти.

В чём причина нарушения класс. теории при  $T \leq T_0$ ?

Модель Эйнштейна (Einstein - нем., 1906):

Независимые планковские осцилляторы  $\rightarrow$  даёт только качественное совпадение с опытом  $C_v(T)$

Теория Дебая (Debye - нем., 1912):

учитывает коллективные движения атомов  $\rightarrow$  хорошее согласие с опытом.



#### § 4.4. Второй принцип т/д.

I принцип устанавливает колич. соотношение между  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ , но не даёт никаких указаний относительно направления протекания процессов

Например, с т. зрения I принципа допустимы оба направления течения энерг. процессов:



Либо бы выполнялся обратное утверждение!

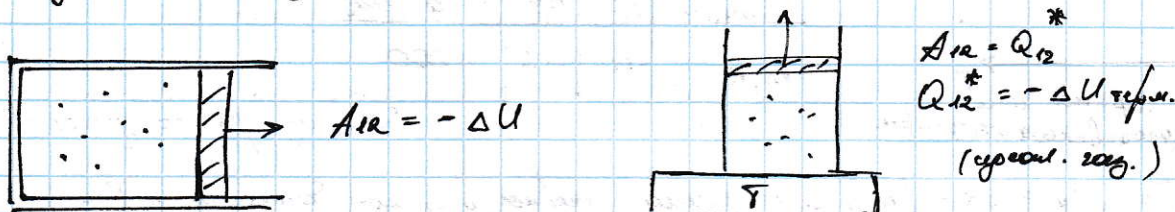
Т.о., I пр. играет роль бухгалтера.

Однако опыт показывает, что существуют ограничения на напр. процессов.

Работа может быть полностью превращена во внутреннюю (тепловую) энергию:  $A^* \rightarrow U$ .

Например, при сжатии газа, в процессе с теплообменом.

Обратный процесс  $U \rightarrow A$  не всегда возможен. Почему нет? Показано бы:



Но это однократные процессы в специально подготовленной системе!

Прокт. интерес представляет многократные циклические процессы, которые позволяют бы систематически действующее устройство (тепл. двигатель) в лоб. бы получать энергию от теплового резервуара, полностью превращаясь бы в работу?



I принцип этого не запрещает:  $A_{12} = Q_{12}^* - \Delta U \rightarrow \neq Q^*$

Такое устройство представляло бы собой вечный двигатель 2-го рода. Действительно, если окружены океаном, тепловой энергией. Охлаждение  $\rightarrow$  работа. Фридрих Зенгер и не охлаждаясь бы: тепл. энергия лишь временно превращалась бы в  $T_{\text{холод}}$  или  $T_{\text{тепл.}}$ .

Вечный двигатель 2-го рода.

~ это циклически действующее устройство, единственным результатом деятельности которого является превращение в работу внутренней тепловой энергии какого-либо тела.



Опытные факты говорят против возможности создания вечного двигателя 2-го рода. Невозможность его создания была возведена в постулат - II принцип т/д.

Первым - фр. учёный и инженер Садри Карно (Carnot) в своём сочинении "Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу", 1824.

Концепция температуры, аналогия с вод. мельницей.

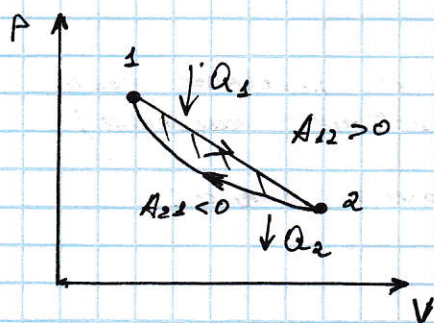
Кельвина - "Мемуар о движущей силе огня", 1834

II принцип т/д в формулировке Больсона.  
(лорда Кельвина), 1851:

Невозможна циклически действующая машина, вся деятельность которой сводилась бы к совершению работы за счёт охлаждения теплового резервуара.

Т.е. невозможно ВД II.

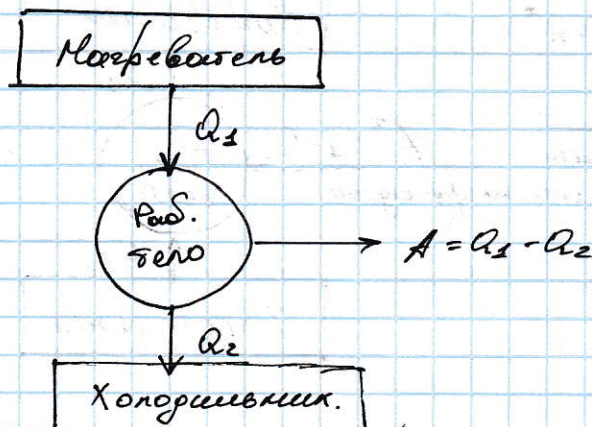
Чтобы понять смысл этого утверждения, рассмотрим процесс с газом:



Чтобы  $A > 0$ , нужно сбросить давление, т.е. уменьшить  $T$ , отдав нек-во теплоты более холодной т-те - холодильнику.

Это неизбежное, паразитное явление!

Принцип. схема тепловой машины:



Т.о., циклическое превращение теплоты в работу должно сопровождаться переносом части тепла бр-щему (более холодной) телу. Изменения в др. тел-х - компенсации

Коэффициент полезного действия (КПД) тепловой машины:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$



ВК II - 350 двигатель с  $\eta = 1$ .

Закон. формулировки II пр. 5/8:

КПД тем. двигателя всегда  $< 1$ .

Невозможно тем. двигатель с  $\eta = 1$ .  
Тепловой двигатель может работать только при перепаде температур.

Существование второго формулировки II принципа дал Клаузиус (Clausius - нем.) в 1850 году.

II принцип т/д в формулировке Клаузиуса, 1850:

|| Невозможен процесс, единственным результатом которого была бы передача тепла от холодного тела горячему.

Не зная, что передача тепла от холодного тела горячему вообще невозможна. Невозможна без изменений в др. телах, т.е. без компенсаций.

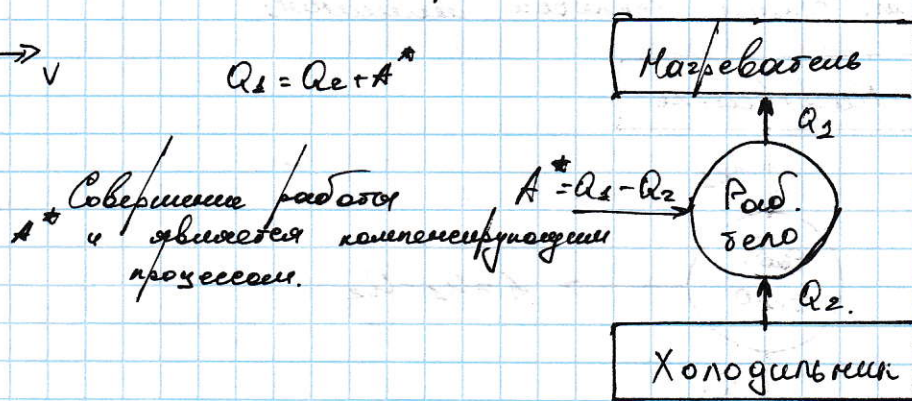
В холодильных машинах тепло преобразуется от холодного тела горячему (в зав. от назначения ещё наз. тепловым насосом).

А.б. реализована путём обратного прохождения цикла:



$$\dot{A} = \dot{Q}^* < 0$$

Принцип. схема ХМ:



Холодильный коэффициент:

$$K = \frac{Q_2}{A^*} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

Абсолютная холодильная машина (АХМ):

$$A^* = 0, Q_1 = Q_2 \rightarrow K \rightarrow \infty$$

Формулировка Клаузиуса означает:

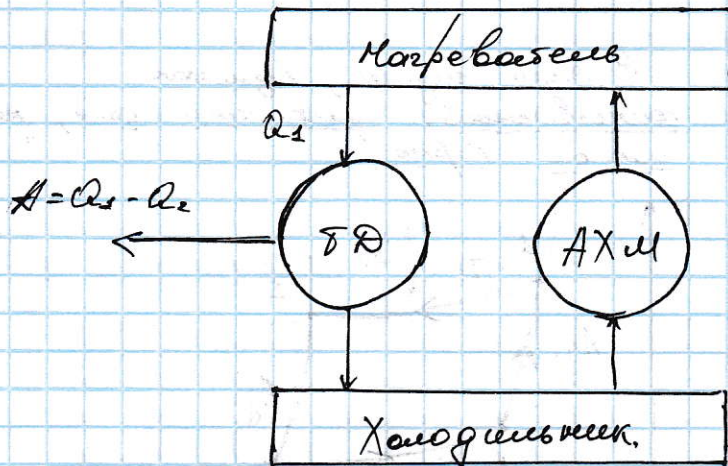
АХМ невозможна, т.е.  $K < \infty$  всегда.



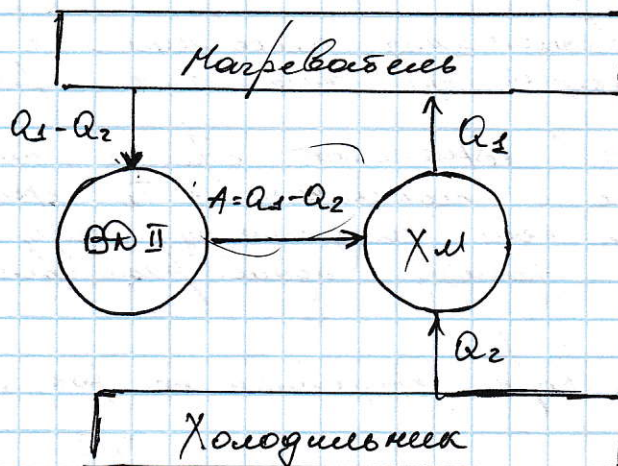
Докажем эквивалентность формулировок Теллера (Кельвина) и Клаузиуса:

$$B\mathcal{D} \text{ II} \Leftrightarrow A\mathcal{X} \text{ III}$$

$$A\mathcal{X} \text{ III} + \mathcal{D} \mathcal{D} \equiv B\mathcal{D} \text{ II}$$



$$B\mathcal{D} \text{ II} + \mathcal{X} \text{ III} = A\mathcal{X} \text{ III}$$



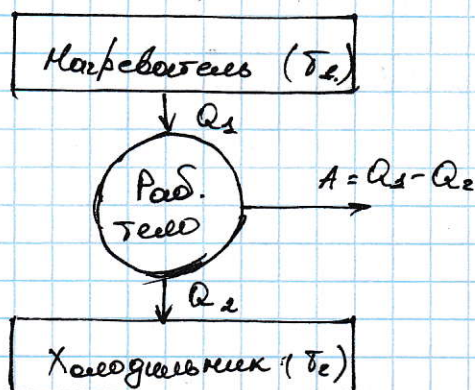
Хотя II принцип т/д имеет характер количественного утверждения, он приводит к далеко идущим количественным следствиям.

Закон II принципа т/д выходит далеко за рамки теории тепловых машин. Он имеет широкие количественные следствия.

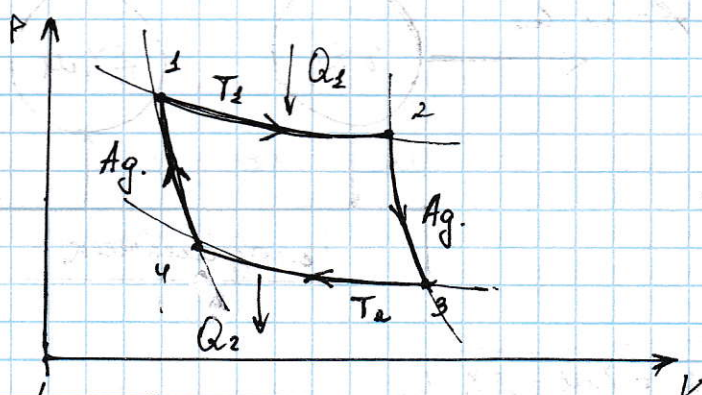


# §4.5. Цикл Карно. Теорема Карно.

Пусть нагреватель и холодильник тепловой машины имеют очень большие теплоемкости, так что их температуры можно считать постоянными:  $T_{1,2} = \text{const}$ ,  $T_1 > T_2$ . Два термостата.



В этом случае возможен единственный обратимый цикл, называемый циклом Карно.



Почему это единственный обр. процесс?

1. Единств. обр. процесс, сопровождающийся теплообменом с термостатами, это изотерм. процесс, протекающий при температуре термостата.
2. Чтобы "сбросить давление" обратимыми способами, нельзя раб. тело в соот. 2 отключить от  $T_2$  и подключить к  $T_1$  - произойдет необр. передача тепла от раб. тела холодильнику. Надо сначала охладить раб. тело до  $T_2$  при помощи адиаб. расширения.

Рассчитаем КПД цикла Карно, предполагая, что раб. тело является 1 молю идеал. газа:

$$1 \rightarrow 2 \quad Q_1 \equiv Q_{12} = \underbrace{U_2 - U_1}_{\text{т.к. } u = u(\sigma)} + A_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$3 \rightarrow 4 \quad Q_2 \equiv -Q_{34} = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Сравнительно:  $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln(V_3/V_4)}{\ln(V_2/V_1)}$

Используем уравнение адиабаты:

$$\begin{aligned} 2 \rightarrow 3 \quad T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ 4 \rightarrow 1 \quad T_2 V_4^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1} \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}, \quad \text{т.е.} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Значит

$$\boxed{\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}}$$

- формула Карно



$\alpha$  КПД равен  $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \rightarrow \boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$

Относительный перепад темп-р.

Если нет перепада темп-р ( $T_2 = T_1$ ), то  $\eta = 0$ , т.е. находясь в равномерно нагретом океане внутр. энергии, не можем превратить её в работу.

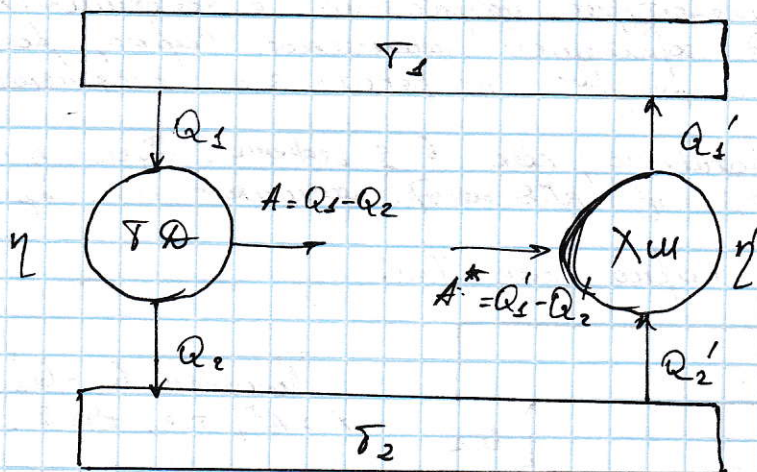
Чем больше  $\frac{\Delta T}{T}$ , тем большая доля  $Q_1$  м.д. превращается в работу.

Первая (значимая) теорема Карно:

КПД тепловой машины, работающей по циклу Карно, не зависит ни от устройства машины, ни от вида рабочего тела, а определяется только температурами нагревателя и холодильника.

Д-во: От противного. Пусть имеются две машины Карно, имеющие общие нагреватель ( $T_1$ ) и общий холодильник ( $T_2$ ), но с разными КПД:  $\eta > \eta'$ . Например, в одной раб. тело - идеал. газ, в другой - двухфазное в-во. Или разное устройство.

Включим машину с меньшим КПД как ХМ:



$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad \eta' = 1 - \frac{Q_2'}{Q_1'}$$

Без потери общности можно положить  $Q_2' = Q_2$  (разн. кол-во циклов, разн. темп-ры и т.п.). Тогда из  $\eta > \eta'$  следует, что  $Q_1 > Q_1'$ . Поскольку  $A = Q_1 - Q_2$ ,  $A^* = Q_2' - Q_1'$ , получаем  $A > A^*$ . Полученная ВДМ: состояние холодильника не меняется, и остается избыточная работа  $A - A^* > 0$ .

Этого не может быть! Знаки  $\eta > \eta'$  и  $\eta < \eta'$  не могут сосуществовать. Если предположить  $\eta < \eta'$ , то, включив всё в обратном порядке, получим  $\eta > \eta'$ . Знаки  $\eta = \eta'$ .

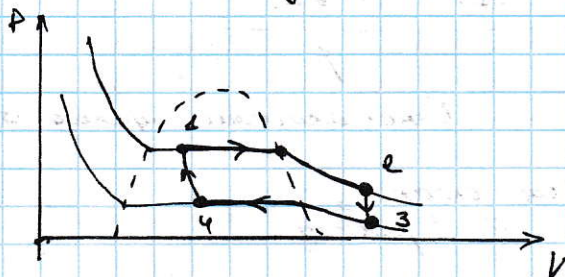
Таким образом, для  $n$  сф. машин Карно:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$



Цикл Карно с двухразными веществами:



Холодильный коэффициент ХМ Карно:

$$\kappa = \frac{Q_2}{A^*} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Тем, больше, чем меньше перепад температур.

$Q_1 > Q_2$  - теория теплота неверная.

Данный холдр-к:

$$T_1 \sim 300 \text{ К.}$$

$$\kappa = \frac{260}{300 - 260} = 6,5$$

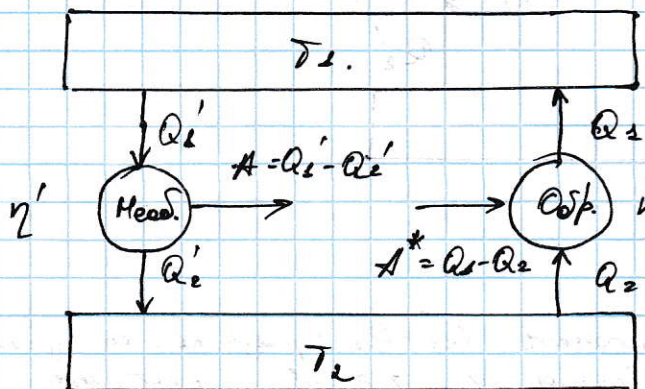
$$T_2 \sim 260 \text{ К.}$$

Вторая теорема Карно:

КПД необратимой тепловой машины, работающей при данных температурах нагревателя и холодильника, всегда меньше КПД обратной машины Карно, работающей при тех же температурах нагревателя и холодильника.

Д-во: Сначала из противного, как в I теореме. Пусть  $\eta$  - КПД обр. машины Карно,  $\eta'$  - КПД необр. машины и пусть  $\eta' > \eta$

Запустим машину Карно как ХМ:



Покажем  $Q_2 = Q_2'$ , получим  $Q_1' > Q_1$  и  $A > A^*$ , т.е. ВД II. Значит,  $\eta' \leq \eta$ .

Предположим  $\eta' < \eta$ , выключить все наоборот и док-ть неверность предположения (как в I теореме) не можем - машина - необратимая.

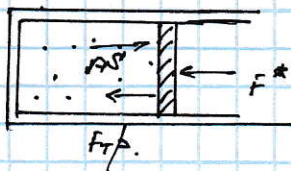
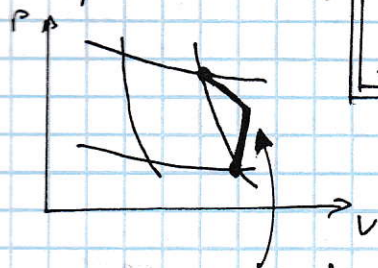
Покажем на примерах, что факторы, создающие необратимость, уменьшают КПД.

1) Слишком быстрое расширение и сжатие в контакте с термобатомом.





## 2. Двигатель



$$F^* = pS - F_{\text{тр.}} < pS$$

значит, над внеш. телами совершается механическая работа, значит  $\delta$  в конце выш.

Здесь сгорел газ хемический, т.е.  $Q_2$  растет, а КПД падает.

т.о.,  $\eta' < \eta$  или в более общих обозначениях

$$\eta_{\text{мех}} < \eta_{\text{ср}}$$

## О других обратимых циклах.

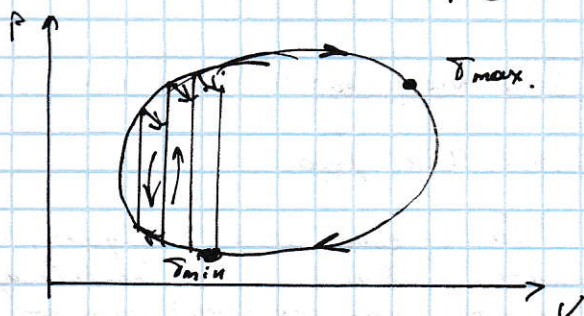
Цикл Карно - единств. возможный ср. цикл с двумя темп. резервуарами.

При наличии большого числа темп. рез-ов возможен др. ср. цикл.

Чтобы реализовать произвольное нарисованный ср. цикл, требуется, в.т.,  $\infty$  много тепловых резервуаров с беск. малой отличающейся температурой

Что можно сказать о КПД произвольного обратимого цикла?  
Будущим ограничением сверху на КПД.

Произв. цикл можно разбить на элементарные циклы Карно:



Для элементарного цикла Карно:

$$\eta_i \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

$$\eta_i = \frac{A_i}{Q_{2i}} \leadsto A_i = \eta_i Q_{2i}$$

$$\eta = \frac{\sum A_i}{\sum Q_{2i}} = \frac{\sum \eta_i Q_{2i}}{\sum Q_{2i}} \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}}$$

- крайнее равенство только для цикла Карно.

Оценим КПД:

1. Паровая машина

$t_1 \sim 150^\circ\text{C}$  - темп. пара в котле.

$t_2 \sim 20^\circ\text{C}$  - атмосфера.

Итого:  $t_1 \sim 150^\circ\text{C}$

$\eta \sim 40\%$



$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \sim 30\%$$

2. ЯВС.

$$T_1 \sim 2400 \text{ К.}$$

$$T_2 \sim 300 \text{ К.}$$

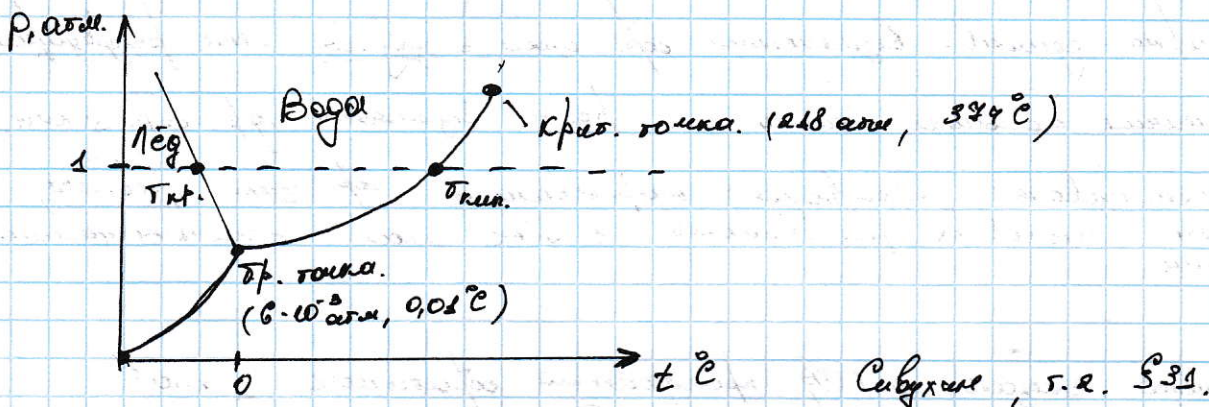
$$\eta < \frac{2400 - 300}{2400} \sim 90\%$$

На самом деле по теории  $\eta_{ЯВС} = 56\%$

Термодинамическая шкала температур.

Основана на пропорции Карно  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$ .

Резервная точка: тройной точке воды приписана по определению температура  $273,16 \text{ К.}$



### §4.6. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса.

Это уравнение, описывающее фазовые переходы 1-го рода.

Фаз. переходы 1-го рода - такие переходы в-ва из одной фазы в другую, при которых св-ва в-ва (плотность и т.п.) меняются скачком и соот. сопровождается поглощением или выделением сф. кол-ва теплоты, наз. (скрытой) теплотой фаз. перехода.

Примеры фаз. переходов 1-го рода:

1. Испарение (парообразование) и конденсация

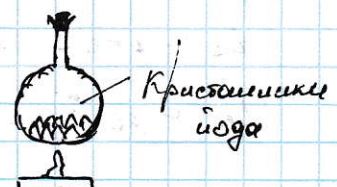
жидкое  $\rightleftharpoons$  газообраз.

2. Плавление и затвердевание (кристаллизация)

твердое  $\rightleftharpoons$  жидкое

3. Сублимация (возгонка) и конденсация в тв. фазу.

твердое  $\rightleftharpoons$  газообраз.

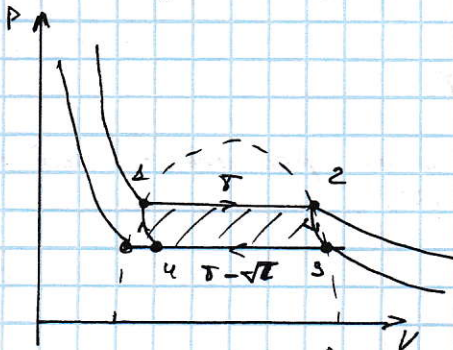




Уравнение Кла-Кла применимо ко всем фаз. переходам 1-го рода. Мы получили его из рассмо. фаз. перехода жидкость - пар. При этом будем использовать метод циклов.

Рассм. спец. подобранный обр. цикл и применяет к нему I и II начала. Обычно изучаемую систему мысленно заставляем совершить цикл Карно. II начало применим в виде 1-ой теоремы Карно.

Осуществим мысленно замкнутый (бес. малый) цикл Карно с двухфазной жидкостью - пар.



Сост. 1 - жидкость заполняет весь сосуд.

1-2:  $Q_1 = m q$ ;  $m$  - масса в-ва;  
 $q$  - удельная теплота испарения.

Работа за цикл:  $A = (V_2 - V_1) dp = m (V_2 - V_1) dp$ .

$V_1$  - уд. объем жидкости } при темпер.  $T_1$   
 $V_2$  - уд. объем пара

КПД цикла:  $\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{V_2 - V_1}{q} dp$

С др. стороны КПД цикла Карно независимо от вида в-ва (1-ая т. Карно) равен:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{dT}{T}$$

Приравняв получаем  $\frac{V_2 - V_1}{q} dp = \frac{dT}{T}$

или

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(V_2 - V_1)}} \quad \text{— уравнение Кла-Кла (1834)}$$

Применимо ко всем фаз. переходам 1-го рода. При этом в качестве  $q$  нужно брать соответ. уд. теплоту фаз. перехода (тапл., уд. теплоту плавления), а в качестве  $V_1$  и  $V_2$  - уд. объемы соответ. фаз (жидк., твердое и пар).

$V_1 \rightarrow V_2$

Примеры применения ур. Кла-Кла.

① Зависимость температуры фаз. перехода от давления

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_2 - V_1)}{q}$$

Если в-во, поглощая  $dT$  теплоту ( $q > 0$ ), переходит в более разреженную фазу ( $V_2 > V_1$ ), то  $\frac{dT}{dp} > 0$ , т.е. темпер. фаз. перехода растет с увел. давления.



Примеры: испарение;  
сублимация;  
плавление бальзамов в-в.

Если в-во, поглощая тепло ( $q > 0$ ), переходит в более жидкое состояние ( $v_2 < v_1$ ), то  $\frac{dp}{dT} < 0$ , т.е. температур. раз. перехода уменьш. с увел.  $p$ .

Примеры: таяние льда, висюга, сжатия, неог. сортов  
кукуруза и др.

Создание ледников.

②. Зависимость давления насыщен. пара от  $T$ .

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}$$

Хотим решить «наблюдения»  $p(T)$ .

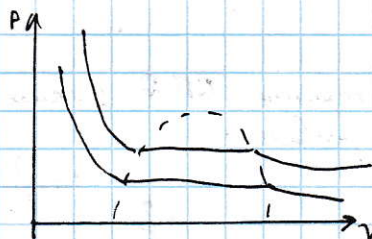
Допустим:  $q = \text{const}$ ,  $v_2 \gg v_1$ , пренебр.  $v_1$ .

$$pv = \frac{1}{\mu} RT.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mu q p}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu q}{R} \frac{dT}{T^2} \rightarrow \ln p = -\frac{\mu q}{RT} + \text{const.}$$

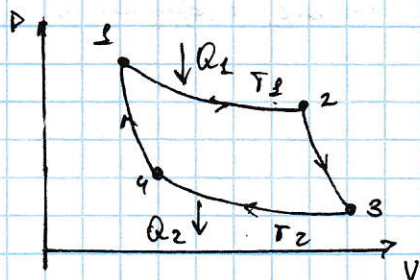
$$\left\{ p = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\mu q}{RT}} \right\}$$



### § 9.4. Равенство Клаузиуса. Энтропия.

В этом параграфе мы вернемся к тем. физикам Клаузиуса, дадим строгую математ. формулировку и применим  $T/d$  для абс. процессов.

Напомним о циклах Карно:

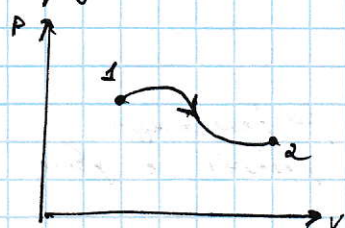


$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

В наших обозначениях

$$Q_1 = Q_1^*, \quad Q_2 = -Q_2^* \quad \text{и} \quad \frac{Q_1^*}{T_1} + \frac{Q_2^*}{T_2} = 0$$

Определение.



Назовём  $\frac{dQ^*}{T}$  — элементарное приращение контингентной тепловой

$\int_1^2 \frac{dQ^*}{T}$  — приращение контингентной тепловой  
(в конечном процессе)

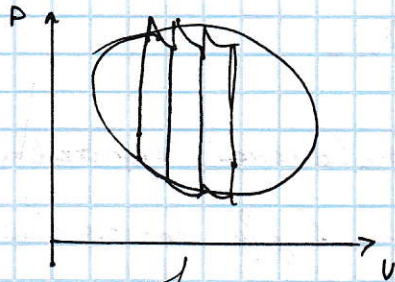


Здесь  $\delta$  - температура внешней тем., от кот. газ получает тепло; для обр. процессов - совпадает с температурой газа.

Для цикла Карно получается

$$\oint_{\text{Карно}} \frac{\delta Q^*}{T} = 0$$

Докажем, что это справедливо для  $\forall$  обр. цикла:



Произвольный цикл можно разбить на элемент. циклы Карно.

Внутр. участки реки не играют роли  $\delta Q^* = 0$ .

Таким образом:

$$\oint_{\text{обр.}} \frac{\delta Q^*}{T} = 0$$

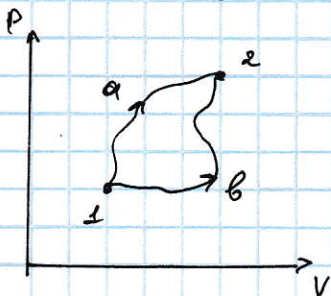
- равенство Клаузиуса.

Привед. кол-во теплоты, полученное системой в любом обр. цикле (внутр. процесс) равно нулю.

Это можно выразить II началом для равновесных (обр.) процессов.

Из рав. Клаузиуса вытекает важное следствие:

Привед. кол. теплоты, полученное системой при обр. переходе из сост. 1 в сост. 2, не зависит от пути перехода, а определяется только нач. и конеч. состояниями системы.



$$\int_{1a2} \frac{\delta Q^*}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q^*}{T} = 0 \quad \leftarrow \text{из урав. Кла.}$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q^*}{T} - \int_{1b2} \frac{\delta Q^*}{T} = 0$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q^*}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q^*}{T}$$

Между рав. Кла. и независимостью приведен. кол. теплоты от пути перехода существует однозначная связь: одно следует из другого.

Независимость приведен. кол-ва теплоты от пути перехода позволяет ввести новую функцию состояния.

Можно формулировать II начало для обр. процессов (Клаузиус, 1865):

|| Существует такая функция состояния системы, энтропия  $S$ , разность значений которой в состояниях 1 и 2 равна



привед. кол-ву теплоты, переданной системе при произвольном обр. переходе из 1 в 2:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q^*}{T}$$

или:  $dS = \frac{\delta Q^*}{T}$

$\delta Q^*$  - не является дифференциалом некот. ф-ии,

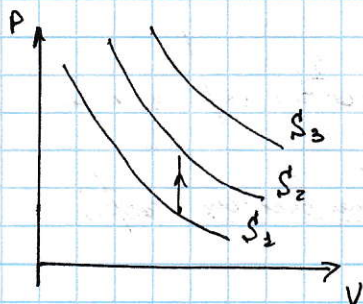
$dS$ , т.е.  $\frac{\delta Q^*}{T}$  - полный диффер-л ф-ии  $S$ .

Энтропия  $S$  определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной.

Рез. системы имеет лишь перенос энтропии в двух состояниях.

В случае адиабат. процесса (обр.):

$\delta Q^* = 0 \rightarrow S = \text{const}$  - изэнтропический процесс.



$S_1 < S_2 < S_3$ , т.к. для перехода на более высокую энтропию газу нужно сообщить  $\delta Q^* > 0$ .

В случае обр. не адиабат. процессов:

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

$$\delta Q^* > 0 \rightarrow dS > 0$$

$$\delta Q^* < 0 \rightarrow dS < 0$$

Энтропия идеального газа

$$\begin{cases} dS = \frac{\delta Q^*}{T} \\ \delta Q^* = \partial C_v dT + p dV \\ pV = \partial R T \end{cases}$$

$$dS = \partial C_v \frac{dT}{T} + \partial R \frac{dV}{V}$$

Интегрируем:

$$S = \partial C_v \ln T + \partial R \ln V + \text{const}$$

Преобразуем:

$$S = \partial C_v \left[ \ln T + \frac{R}{C_v} \ln V \right] + \text{const.}$$

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \gamma - 1$$

$$S = \partial C_v \ln T V^{\gamma-1} + \text{const}$$

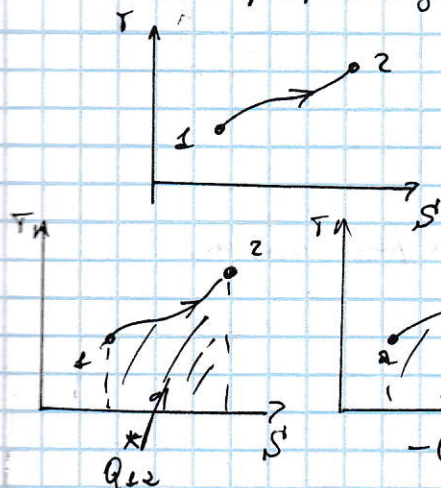
$$\downarrow pV = \partial R T$$

$$S = \partial C_v \ln p V^{\gamma} + \text{const}$$



# S-T - диаграмма

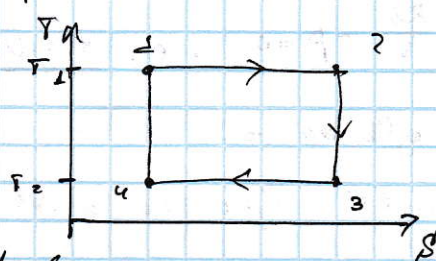
Это графич. изображение процесса на пл-ти S, T.



Удобство этой диаграммы в том, что площадь под кривой равна (с точ. до знака) получ. системой теплу:

$$\delta Q^* = T dS, \quad Q_{12}^* = \int_{S_1}^{S_2} T dS$$

Цикл можно на пл. S, T:



Независимо от вида / вид. в-ва!

Выраю:

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

Смысл энтропии раскрывается при анализе обратимых процессов.

ЗФ.В. Основное ур-е термодинамики для обратимых процессов.

$$\begin{cases} \delta Q^* = dU + p dV \\ dS = \frac{\delta Q^*}{T} \end{cases}$$

- I принцип для обр. пр.

- II принцип для обр. пр.

$T dS = dU + p dV$  - основное ур-е термодинамики для обр. процессов.

Связь между термическим и каноническим ур-ем состояния.

Термич. ур. состояния - это  $p = p(T, V)$

Канонич. ур. состояния - это  $U = U(T, V)$

Экспериментально эти ур-я и.д. получают независимо друг от друга. Основное ур-е термодинамики позволяет установить дифференц. связь между ними.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV, \quad dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} dT + \underbrace{\frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]}_{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T} dV$$

Согласно термине о смен. производных:



$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}, \text{ поэтому}$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]$$

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

Применим полученное ур-е для изохорического и изотермического процессов.

① Изохорический газ

$$PV = RT \quad (n=1) \rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}, \text{ тогда}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V} - P = 0, \text{ т.е. } U = U(T) \text{ - закон Дюлонга.}$$

Если из опыта  $c_V(T)$  известна, то

$$U = \int c_V dT, \text{ И/или } c_V = \text{const} \rightarrow U = c_V T + \text{const}$$

② Газ Ван-Дер-Валя

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (n=1) \rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

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

$$U(T, V) = -\frac{a}{V} + f(T)$$

произвол. ф-я  $T$ .

Но  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c_V$ . Если знаем из опыта или табл. значения, то

$$U(T, V) = \int c_V dT - \frac{a}{V}$$

В широком диапазоне температур  $c_V = \text{const}$ . и  $U(T, V) = c_V T - \frac{a}{V}$

Термодинамические соотношения.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Возьмем за независимые переменные  $P$  и  $T$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP, \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]}_{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} dT + \underbrace{\frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]}_{\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T} dP$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T}.$$



$$\frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P} + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \right] = - \frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} + P \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \right]$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{Подставим в } dS$$

$$\underbrace{dS}_{dQ^*} = \underbrace{\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]}_{ср.} dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP.$$

Расс-м обратимый процесс:  $dQ^* = 0$

$$0 = ср dT - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

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

Если  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0$ , то  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S > 0$  - норма, почти все вещества.

Если  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P < 0$ , то  $\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S < 0$  - аномалия, не все вещества.