

# Молекулярная физика

Лектор

**Кунашенко**

**Юрий**

**Петрович**

-----  
д.ф.м.н.

профессор



<http://portal.main.tpu.ru:7777/SHARED/k/KUNASHENKO>

[900igr.net](http://900igr.net)

t

# Молекулярная физика

## Литература

### Основная

1. Савельев «Курс Общей Физики», Москва, Апрель, 2002 г. т.3
2. А.А. Деталаф, В.М. В.М. Яворский «Курс Общей Физики» М., Высшая школа, 2000.
3. В.С. Волькинштейн . «Сборник задач по общему курсу физики», - С.-Петербург, 2001.

### Дополнительная

1. Берклевский Курс физики. – М., Наука, 1986.
- 2., Фейнмановские лекции по физике, М.: Мир, 1967.

# Термодинамика

**Молекулярная физика** – раздел физики, изучающий свойства тел в зависимости от характера движения и взаимодействия частиц, образующих тело.

**Термодинамика** анализирует условия и количественные соотношения превращения энергии.

Её первоначальная задача – изучение закономерностей превращения тепла в работу (в тепловых машинах). Основным содержанием современной физической термодинамики является изучение закономерностей тепловой формы движущейся материи и связанных с ней физических явлений.

# Термодинамика

Совокупность тел, составляющих **макроскопическую** систему, называется **термодинамической** системой.

Система может находиться в различных состояниях. Величины, характеризующие состояние системы называются **параметрами состояния**: **давление, температура, объём и так далее.**

Любой параметр, имеющий **определённое** значение для каждого равновесного состояния, является **функцией состояния**

**Равновесной** называется такая система, параметры состояния которой **одинаковы во всех точках системы и не изменяются со временем (при неизменных внешних условиях).**

**Процесс** – переход из одного равновесного состояния в другое.

**Релаксация** – возвращение системы в равновесное состояние

# Термодинамика

*Атомная единица массы* (а.е.м.) –  $m_{\text{ед}}$  – единица массы, равная 1/12 массы изотопа углерода  $C_{12}$ .  $m_{\text{ед}} = 1,66 \cdot 10^{-27}$  кг

**Количество вещества**, в котором содержится число молекул, равное числу атомов в 12 г  $C_{12}$  (изотопа углерода) называется **молем** (в 12 кг – **киломолем**).

Число молекул в одном моле называется **числом Авагадро**

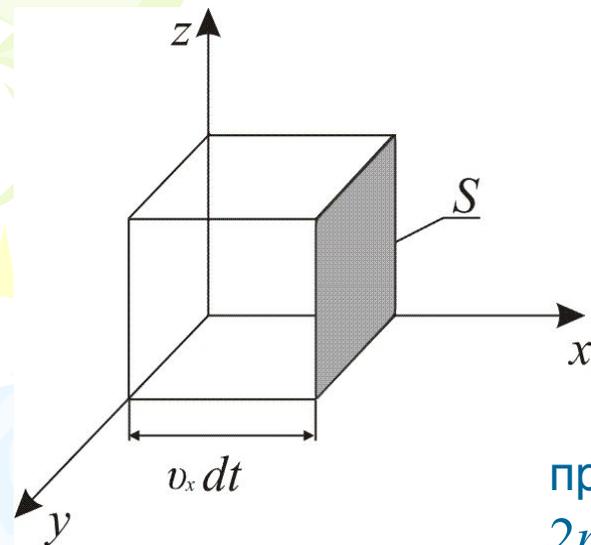
$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 6,02 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$$

*Молярная масса* – масса одного моля ( $\mu$ )  $\mu = A m_{\text{ед}} N_A$ .

При одинаковых температурах и давлениях все газы содержат в единице объёма одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в 1 м<sup>3</sup> при нормальных условиях, называется **числом Лoshмидта**:  $N_L = p_0 / k T_0 = 2,68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ .

Нормальные условия:  $p_0 = 10^5$  Па;  $T_0 = 273$  К;  $k$  – постоянная Больцмана равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

# Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.



$$p = \frac{dF_n}{dS}$$

$n$  – концентрация молекул в сосуде;

$m_0$  – масса одной молекулы в единицу времени  $(1/6) n_u$  молекул

при абсолютно-упругом ударе  $m_0 u_x - (-m_0 v_x) = 2m_0 v_x$

За время  $dt$  о стенку, площадью  $S$  успеет удариться  $n = S u_x dt$  число молекул

Общий импульс, который получит стенка  $S$ :  $Fdt = \frac{1}{6} n 2m_0 v_x v_x S dt = \frac{1}{3} m_0 n v_x^2 S dt.$

$$p = dF/dS.$$

$$\frac{F}{S} = \frac{1}{3} m_0 v_x^2 = p,$$

# Давление. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории.

Более точно случайную величину характеризует среднеквадратичная величина.

$$U_{\text{КВ}}^2 = U_{\text{ХКВ}}^2 + U_{\text{УКВ}}^2 + U_{\text{ЗКВ}}^2. \quad p = \frac{2}{3} m_0 n u_{\text{КВ}}^2 = \frac{2}{3} n \frac{m_0 v_{\text{КВ}}^2}{2},$$

$$U_{\text{ХКВ}}^2 = U_{\text{УКВ}}^2 = U_{\text{ЗКВ}}^2. \quad p = \frac{2}{3} n \frac{m_0 u_{\text{КВ}}^2}{2} = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle,$$

где  $\langle E_k \rangle$  – средняя энергия одной молекулы. Это и есть **основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.**

Иногда за основное уравнение принимают  $p = nkT$ .

*Единицы измерения давления:*

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2; 1 \text{ ат.} = 9,8 \text{ Н/см}^2 = 98066 \text{ Па} \approx 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм.рт.ст.} = 1 \text{ тор} = 1/760 \text{ ат.} = 133,3 \text{ Па}$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}; 1 \text{ ат.} = 0,98 \text{ бар.}$$

# Температура.

Чем выше температура тела тем больше кинетическая энергия его молекул!

Чтобы связать единицу энергии с градусом, Больцман ввел коэффициент пропорциональности  $k$  который впоследствии был назван его именем:  $k$  – постоянная Больцмана равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>

$$\frac{m_0 v_{\text{KB}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT \quad \text{на одну молекулу идеального газа}$$

$$\frac{m_0 v_{\text{KB}}^2}{2} N_A = k \frac{3}{2} T N_A, \quad k N_A = R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}} = 8,31 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{кмольК}}$$

$R$  – универсальная газовая постоянная

$$\frac{\mu w_{\text{KB}}^2}{2} = \frac{3}{2} RT \quad \text{для молярной массы и газа}$$

$$p = \frac{2}{3} n W_{k_1},$$

$$W_{k_1} = \frac{3}{2} kT.$$

$$p = nkT$$

# Изопроцессы идеальных газов.

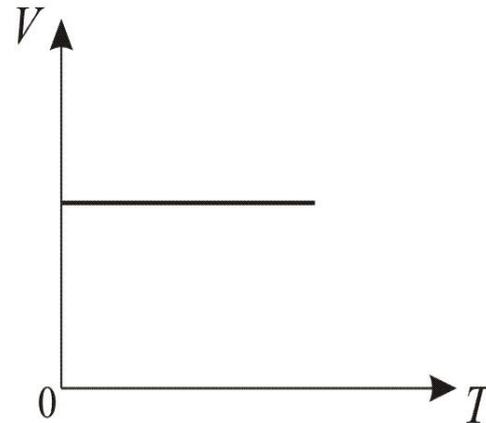
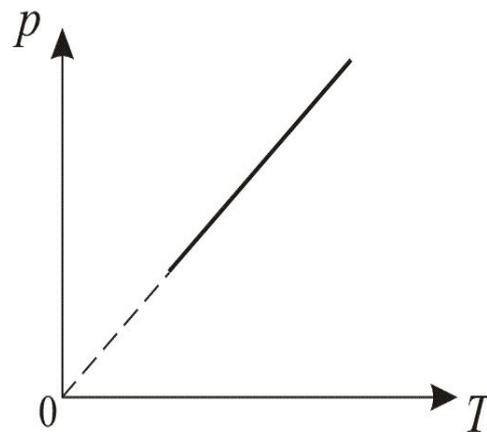
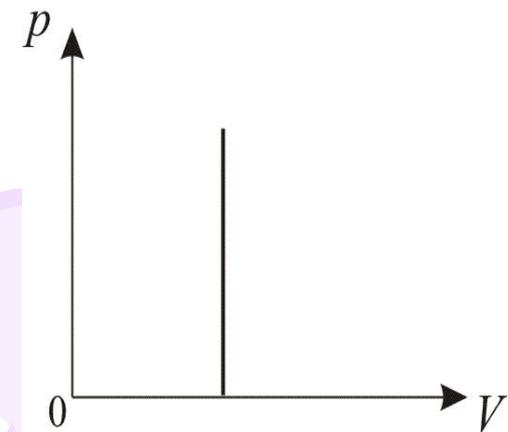
Изопроцессы идеального газа – процессы, при которых **один** из параметров остаётся неизменным.

## Изохра

*Изохорический процесс. Закон Шарля.  $V = const.$*

*Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при **постоянном объёме**.*

*Изохора*



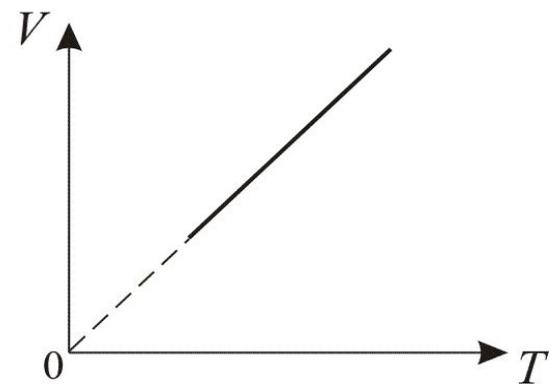
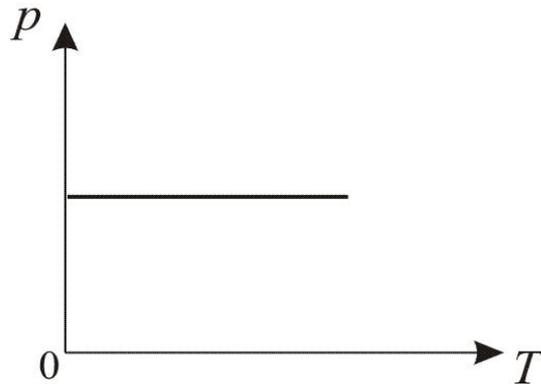
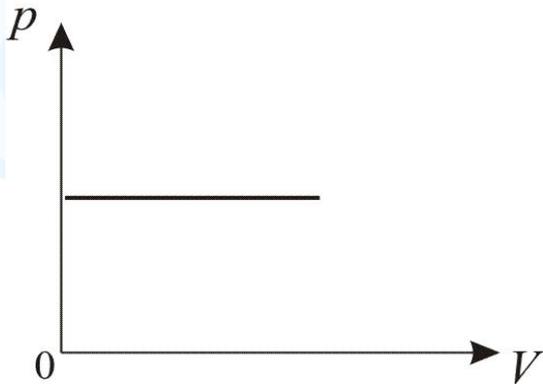
$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

# Изобара

*Изобарический процесс.* Закон Гей – Люсака.  $p - const.$

Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном давлении.

*Изобара*



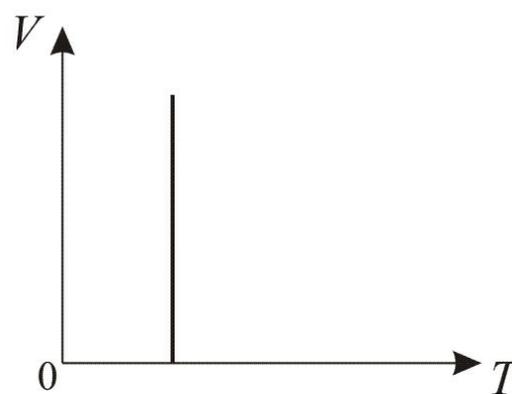
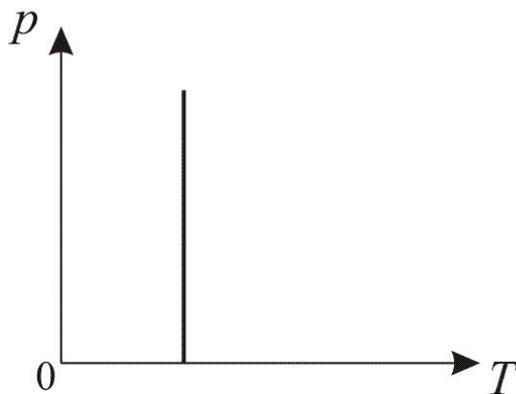
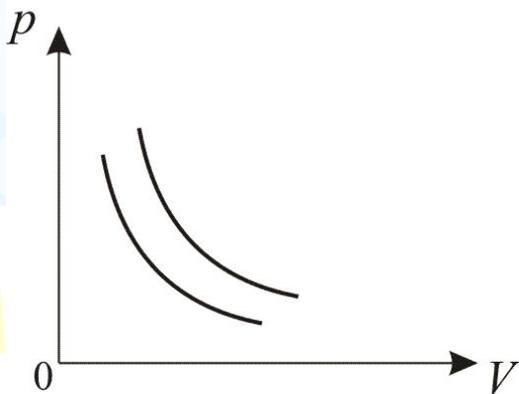
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

# Изотерма

Изотермический процесс. Закон Бойля – Мариотта.  $T = const.$

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре

Изотерма



$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

# Термодинамика

**Адиабатический процесс** – термодинамический процесс, происходящий без теплообмена с окружающей средой.

**Закон Авогадро.** При **одинаковых** давлениях и **одинаковых** температурах, в равных объёмах различных идеальных газов содержится **одинаковое число** молекул. В одном моле различных веществ содержится  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  молекул (**число Авогадро**).

**Закон Дальтона.** Давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений  **$p$** , входящих в неё газов  **$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$**  ( $p_1$  – давление, которое оказывал бы определённый газ из смеси, если бы он занимал весь объём)

# Объединённый газовый закон (Закон Клапейрона).

Из законов *Бойля – Мариотта* и *Гей – Люссака* можно сделать заключение, что для данной массы газа

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \text{ или } \frac{pV}{T} = \text{const.}$$

# Уравнение состояния идеального газа - уравнение Менделеева - Клапейрона.

**Идеальный газ** - газ, молекулы которого пренебрежимо малы, по сравнению расстояния между ними, и не взаимодействуют друг с другом на расстоянии.

**МЕНДЕЛЕЕВ** объединил известные законы Бойля-Мариотта, Гей - Люсака и Шарля с законом Авогадро.

$$pV = \frac{m}{\mu}RT,$$

$$p = \frac{m}{\mu V}RT = \frac{\rho}{\mu}RT.$$

$$p_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V}; \quad p_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V}$$

$m$  – масса газа;  $\mu$  – молярная масса газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $V$  – объём газа;

$$pV = \left( \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_n}{\mu_n} \right) RT$$

– это **уравнение Менделеева – Клапейрона** для смеси газов

# ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

## Внутренняя энергия. Работа и теплота.

*под внутренней энергией* в термодинамике подразумевают энергию теплового хаотического движения молекул

Тогда: внутренняя энергия  $U$  одного моля идеального газа равна

$$U = N_A W_e = \frac{3}{2} k N_A T = \frac{3}{2} RT \quad \blacktriangleright \quad U = \frac{3}{2} RT$$

Обмен *механической энергией* характеризуется совершенной *работой* ( $A$ ), а обмен внутренней энергии – количеством переданного *тепла* ( $Q$ ).

# Внутренняя энергия. Работа и теплота.

$$U = Q - A$$

Или

$$Q = U + A$$

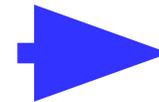
изменение внутренней энергии тела равно разности сообщаемой телу теплоты и произведённой телом работы

$$dQ = dU + dA.$$

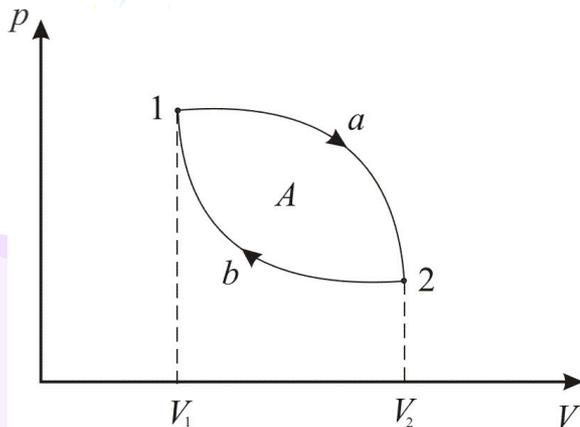
количество теплоты, сообщаемой телу идёт на увеличение внутренней энергии и на совершение телом работы

**Это есть первое начало термодинамики или закон сохранения энергии в термодинамике.**

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



$$\oint dU = 0$$



Если  $\Delta U = 0$ , то согласно первому началу термодинамики  $A = Q$  т.е. нельзя построить **периодически действующий двигатель**, который совершал бы **большую работу**, чем количество **сообщенной ему энергии**. Иными словами вечный двигатель первого рода невозможен. Это одна из формулировок **первого начала термодинамики**.

# Теплоёмкость идеального газа. Уравнение Майера.

Теплоёмкость тела характеризуется количеством теплоты, необходимой для нагревания этого тела на один градус

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Удельная теплоёмкость ( $C_{уд}$ ) – есть количество теплоты, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус  $[C_{уд}] = \text{Дж/К}$ .

молярной теплоемкостью  $C_{\mu}$  – количество теплоты необходимое для нагревания 1 кмоль газа на 1 градус

$$C_{\mu} = C_{уд} \mu$$

молярная масса – масса одного моля:

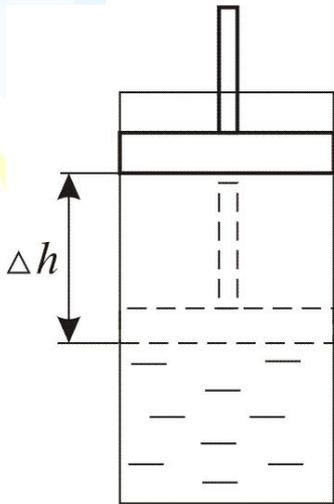
$$M = A m_{ед} N_A$$

где  $A$  – атомная масса;  $m_{ед}$  – атомная единица массы;  $N_A$  – число Авогадро;  $\mu$  (моль) – количество вещества

# Теплоёмкость идеального газа. Уравнение Майера.

Теплоёмкость термодинамической системы зависит от того, как изменяется состояние системы при нагревании.

Если газ нагревать при постоянном объёме  $C_V$ , то всё подводимое тепло идёт на нагревание газа, то есть изменение его внутренней энергии.

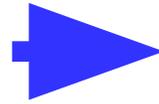


Если нагревать газ при постоянном давлении ( $C_p$ ) в сосуде с поршнем, то поршень поднимется на некоторую высоту  $h$ , то есть газ совершит работу. Следовательно проводимое тепло затрачивается и на нагревание и на совершение работы.  $C_p > C_V$ .

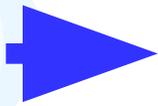
# Теплоёмкость идеального газа. Уравнение Майера.

Пусть мы нагреваем один моль идеального газа при постоянном объёме, то первое начало термодинамики:

$$d'Q = dU \quad (d'A = 0)$$



$$C_V = \frac{d'Q}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT}.$$



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

$$U_\mu = \int_0^T C_V dT = C_V T$$

$$U = C_V \cdot T.$$

Внутренняя энергия идеального газа является только функцией  $T$  (и не зависит от  $V$ ,  $P$  и тому подобным), поэтому формула справедлива для любого процесса.

Для произвольной идеальной массы газа:

$$U = \frac{m}{\mu} C_V T$$

# Теплоёмкость идеального газа. Уравнение Майера.

При изобарическом процессе кроме увеличения внутренней энергии происходит совершение работы газом:

$$d'Q_P = dU_\mu + pdV_\mu \quad \rightarrow \quad C_p = \frac{d'Q_P}{dT} = \frac{dU_\mu}{dT} + p \frac{dV_\mu}{dT}$$

из основного уравнения молекулярно-кинетической теории  $pV_\mu = RT$ , так как при изобарическом процессе  $p = \text{const}$

$$C_p = C_v + R.$$

Это уравнение Майера для одного моля газа.

$$\frac{C_P}{\mu} = \frac{C_V}{\mu} + \frac{R}{\mu}$$

$$C_{P_{\text{уд}}} - C_{V_{\text{уд}}} = \frac{R}{\mu}$$

# Теплоёмкости одноатомных газов

Так как энергия одной молекулы идеального газа  $\frac{3}{2}kT$ , то внутренняя энергия одного моля идеального газа равна

$$U_{\mu} = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT, \quad \blacktriangleright \quad U_{\mu} = \frac{3}{2} RT.$$

Внутренняя энергия произвольного количества газа:

$$U = \frac{m}{\mu} \frac{3}{2} RT. \quad \text{Её изменение:} \quad dU = \frac{m}{\mu} \frac{3}{2} R dT.$$

Теплоёмкости одноатомных газов  $C_V$  и  $C_P$ :  $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R = 1,25 \frac{\text{кДж}}{\text{кмольК}},$

# Теплоёмкости одноатомных газов

для изобарических процессов можно записать:

$dQ_p = dU_\mu + RdT$  (для одного моля).

$$C_p = \frac{3}{2}R + R \quad \text{или} \quad C_p = \frac{5}{2}R = 20,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмольК}}. \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}.$$

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_v} \quad C_v = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

внутренняя энергия

$$U = \frac{m}{\mu} C_v T = \frac{m}{\mu} \frac{R}{\gamma - 1} T,$$

Учитывая:  $pV = \frac{m}{\mu} RT$

$$U = \frac{pV}{\gamma - 1}.$$

# Уравнение адиабаты для идеального газа

$P = \text{const}$  – **изобарический** процесс;

$V = \text{const}$  – **изохорический** процесс;

$T = \text{const}$  – **изотермический** процесс.

При изотермическом процессе  $pV = \text{const}$   
(ур. изотермы).

Процесс, протекающий **без обмена энергией с внешней средой** – **адиабатический**.

# Уравнение адиабаты для идеального газа

Запишем **первое начало термодинамики** в виде:

$$d'Q = d\left(\frac{m}{M}C_V T\right) + pdV$$

В отсутствие теплообмена с внешней средой  $d'Q=0$ .

Взяв дифференциал от

$$pV = \frac{m}{M}RT.$$

$$pdV = -\frac{m}{M}C_V dT. \quad \times \frac{R}{C_V}$$

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M}RdT$$

$$\frac{R}{C_V}pdV = -\frac{m}{M}RdT$$

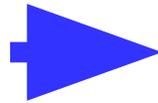
$$pdV + Vdp = -\frac{R}{C_V}pdV$$

$$\left(1 + \frac{R}{C_V}\right)pdV + Vdp = 0$$

$\gamma$

# Уравнение адиабаты для идеального газа

$$\gamma p dV + V dp = 0,$$



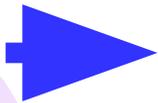
$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$



$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dp}{p} = 0$$



$$\gamma \ln V + \ln p = \ln const$$



$$\ln pV^\gamma = const$$

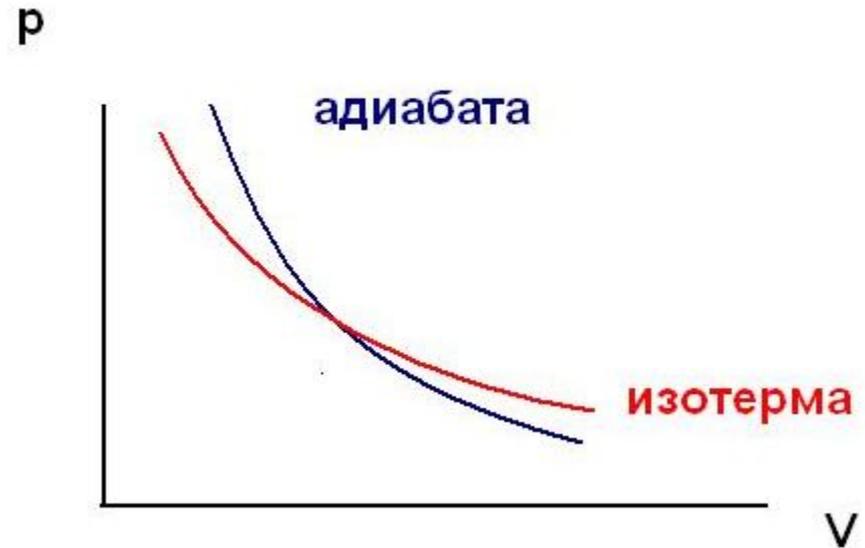
$$pV^\gamma = const.$$

# Уравнение адиабаты для идеального газа

В переменных  $TV$   
имеем

$$TV^\gamma = \text{const.}$$

Из уравнения следует,  
что при  
*адиабатическом  
расширении*  
идеальный газ  
**охлаждается**, а при  
*сжатии* **нагревается**.



# Политропические процессы.

$$C = const$$

$$TV^{n-1} = const$$

$$pV^n = const$$

$$C = \frac{nC_V - C_p}{n-1}$$

Процесс	n	C
Изобарический	0	$C_p$
Изотермический	1	$\infty$
Адиабатический	$\gamma$	0
Изохорический	$\infty$	$C_V$

# Работа идеального газа.

$$\Delta A = F\Delta h = pS\Delta h = p\Delta V$$

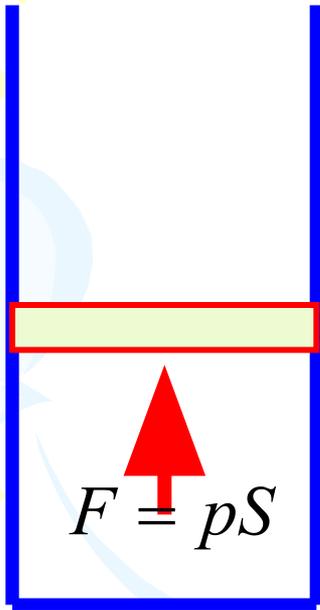
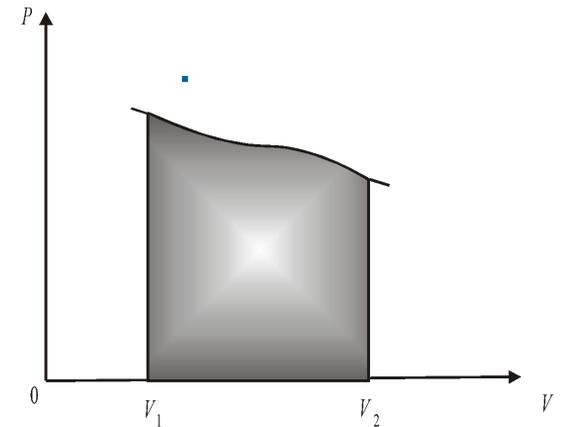
Если давление не меняется  
то

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

$\Delta h$

В общем случае

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



# Работа идеального газа.

Работа **A** не определяется знанием начального и конечного состояния системы. Её значение зависит от способа («пути») перехода из начального в конечное состояние.

Рассмотрим работу, совершаемую 1 молею идеального газа при изотермическом ( $T = const$ ) процессе.

Учитывая  $PV = RT = const$ , имеем

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# Работа идеального газа.

Уравнение политропы идеального газа

$$pV^n = p_1V_1^n = p_2V_2^n$$

откуда  $p = p_1V_1^n / V^n$ , и работа

$$A_{12} = p_1V_1^n \int \frac{dV}{V^n}$$

При  $n \neq 1$

$$V_1^{n-1} \int \frac{dV}{V^n} = \frac{1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

$$A_{12} = \frac{p_1V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

Используя

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

$$A_{12} = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \right]$$

**Эта формула справедлива для любого политропического процесса, кроме процесса изотермического ( $n=1$ ).**

# Работа идеального газа.

Для адиабатического процесса

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

$$A_{12} = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$$A_{12} = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

## Сведения из теории вероятности

Случайная  
величина

$x$  может иметь  
значения:

$x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_s$

В результате измерений  
получили:

$$\sum N_i = N$$

$$\frac{N_i}{N}$$

- относительная частота.

$$N_1 \rightarrow x_1$$

$$N_2 \rightarrow x_2$$

...

$$N_i \rightarrow x_i$$

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \approx \frac{N_i}{N}$$

# Сведения из теории вероятности

$$\sum P_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1 \quad P_{i \text{ или } k} = \frac{N_i + N_k}{N} = \frac{N_i}{N} + \frac{N_k}{N} = P_i + P_k$$

**Теорема о сложении вероятностей:**  $P_{i \text{ или } k} = P_i + P_k$

Пусть система характеризуется  $x$  и  $y$  вероятностью которых, равна:

$$P(x_i) = \frac{N(x_i)}{N} \quad \text{и} \quad P(y_i) = \frac{N(y_i)}{N}$$

**- теорема об умножении вероятностей: вероятность одновременного появления статически независимых событий равна произведению вероятностей этих событий**

$$P(x_i, y_k) = P(x_i) \cdot P(y_k)$$

Среднее значение

$$\langle x \rangle = \frac{\sum N_i x_i}{N} = \sum P_i x_i$$

# Сведения из теории вероятности

Непрерывная случайная величина характеризуется функцией распределения вероятности

$$f(x)$$

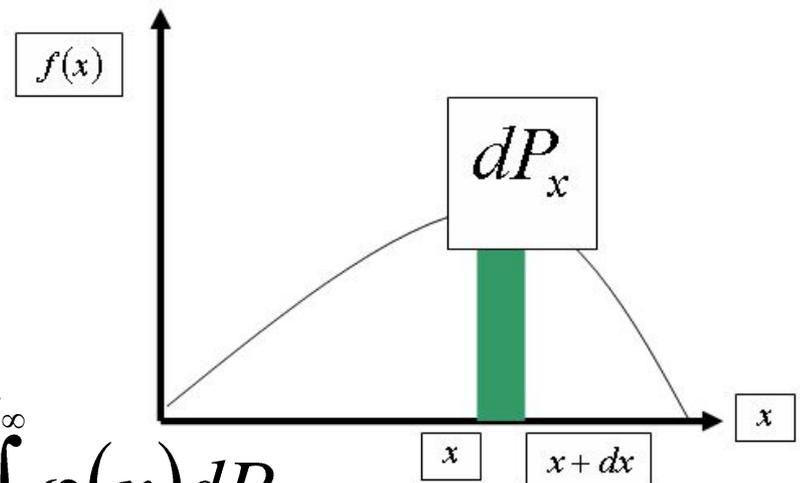
$$dP_x = f(x)dx \quad \text{от } x \text{ до } x + dx$$

$$P_x(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$

$$\int_{x_0}^{x_\infty} f(x)dx = \int_{x_0}^{x_\infty} dP_x = 1$$

$$\langle x \rangle = \int_{x_0}^{x_\infty} x dP_x$$

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int_{x_0}^{x_\infty} \varphi(x) dP_x$$



# Характер теплового движения

В равновесии в газе молекулы движутся хаотически.

Изменение скоростей при столкновениях происходит случайным образом.

Скорость молекул газа не может быть больше некоторой  $v_{MAX}$

Давление газа на стенку

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle$$

$n$  - число молекул в единице объёма,

$m$  - масса молекулы

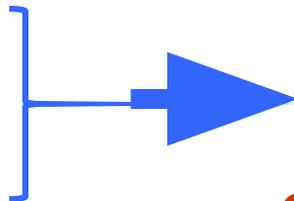
$$n = \frac{N}{V}$$

$\langle v \rangle$  - средняя скорость молекул

$\langle E_k \rangle$  - средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул

$$p = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle$$

$$p = nkT$$



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

**Средняя энергия молекул**

# Характер теплового движения

Так как

$$\langle E_k \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle \quad \rightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$\rightarrow \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

Здесь учтена только энергия поступательного движения. Наряду с поступательным движением возможны также вращение молекулы и колебание атомов, входящих в состав молекулы.

*Число степеней свободы механической системы называется число независимых величин, с помощью которых может быть задано положение системы.*

# **Характер теплового движения**

Материальная точка задаётся 3-мя координатами;  
Твердое тело - 3-мя координатами и 2-мя углами  
и т.д.

**Закон равнораспределения – на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая кинетическая энергия, равная**

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} kT$$

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT$$

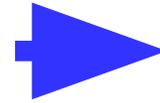
$$i = n_{\text{ПОСТ}} + n_{\text{ВР}} + n_{\text{КОЛ}}$$

# Характер теплового движения

Для идеального газа

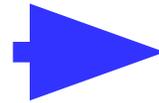
$$U_M = N_A \langle E \rangle = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{i}{2} RT$$

$$U_M = C_V T.$$

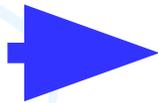


$$C_V = \frac{i}{2} R$$

$$C_P = C_V + R$$



$$C_P = \frac{i+2}{2} R$$

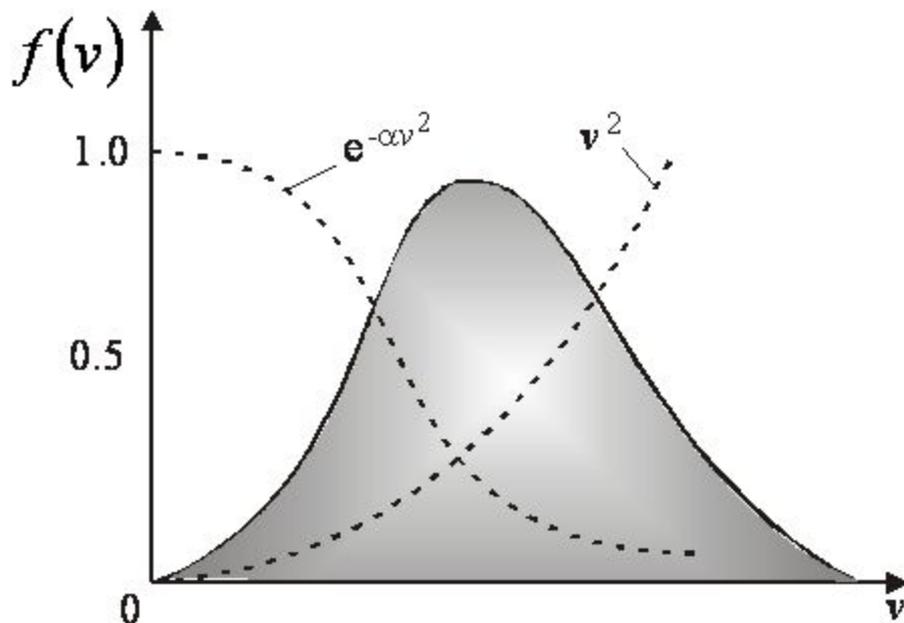


$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

# Распределение Максвелла

Распределение Максвелла описывает распределение молекул по скоростям:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2$$



# Распределение Максвелла

Средняя скорость молекул будет равна:  
Средний квадрат скорости

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \quad \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

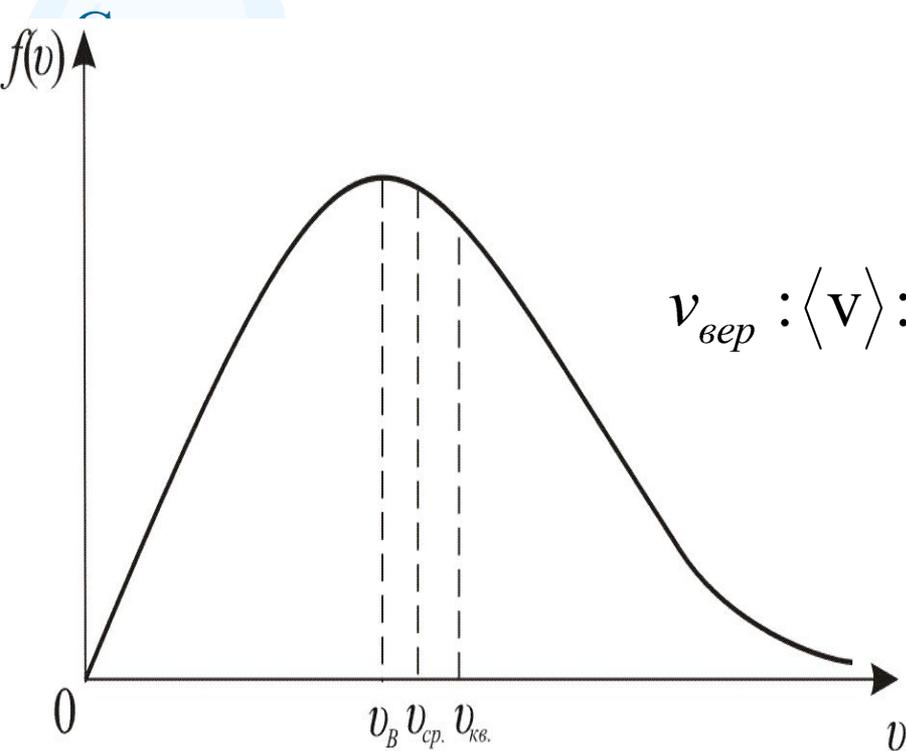
$$v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

*средняя квадратичная скорость*

уму  $f(v)$

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

, называется *наиболее вероятной*.



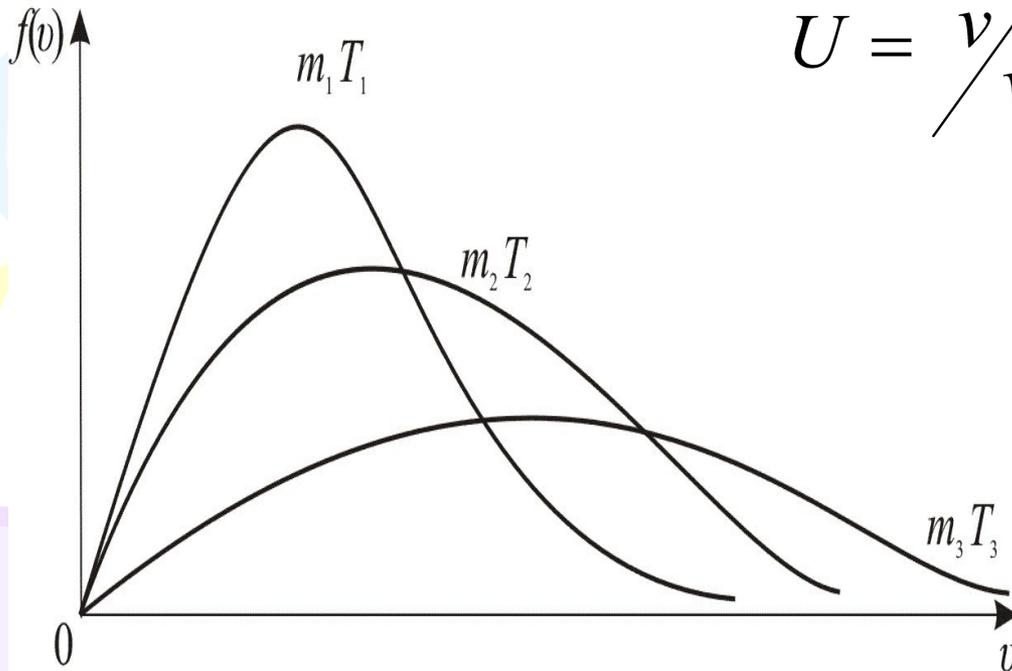
$$v_{\text{вер}} : \langle v \rangle : v_{\text{ср.кв}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1.13 : 1.22$$

# Распределение Максвелла

$$f(v_{\text{вер}}) = \frac{4}{e} \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \sim \sqrt{m/T}$$

Для некоторых приложений удобно записать распределение Максвелла как функцию

$$U = \frac{v}{v_{\text{вер}}} \quad f(U) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-U^2} \cdot U^2$$



Это уравнение универсальное. В таком виде функция распределения не зависит ни от рода газа, ни от температуры.

# Распределение Максвелла

Используя очевидное соотношение

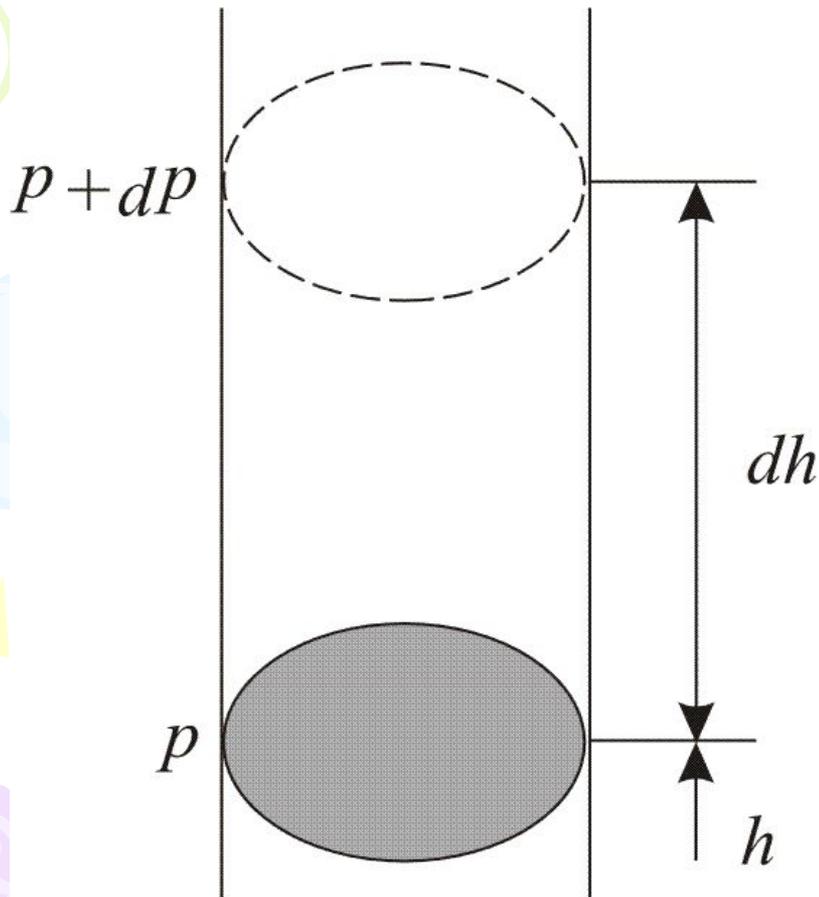
$$f(v)dv = f(E)dE$$

$$f(E) = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \sqrt{E}$$

$$A = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2}$$

*Таким образом распределение Максвелла – это распределение молекул по кинетической энергии.*

# Барометрическая формула.



Атмосферное давление на высоте  $h$  обусловлено весом выше лежащих слоёв газа. Пусть  $p$  – давление на высоте  $h$ ,  $p + dp$  – на высоте  $h + dh$ . Причём  $dh > 0$ ,  $dp < 0$  так как на большой высоте давление меньше. Разность давления  $p - (p + dp)$  равна весу газа, заключённого в объёме цилиндра с площадью основания равного единице и высотой  $dh$ ,  $p = \rho gh$ ,  $\rho$  медленно убывает с высотой.

# Барометрическая формула.

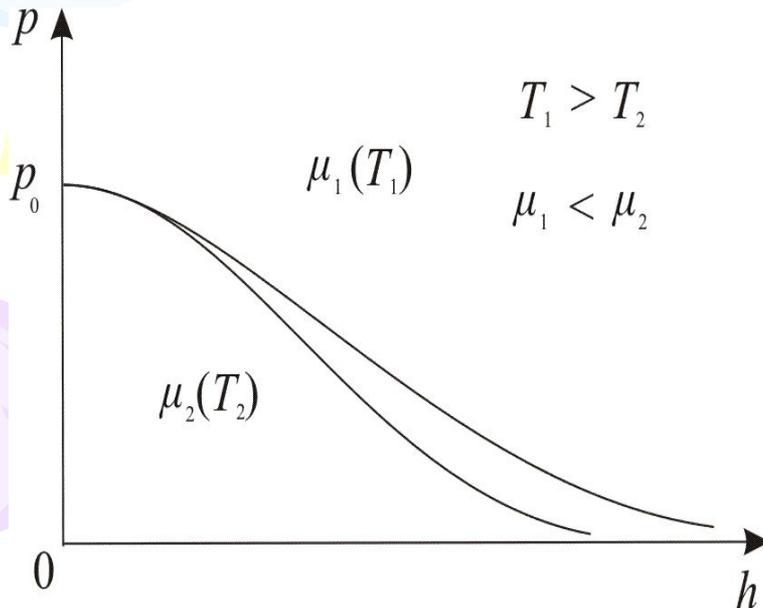
$p - (p + dp) = \rho g dh$ ,  $\rho$  – плотность газа на высоте  $h$ ,  
тогда

$$-dp = \rho g dh \quad \rho = \frac{\mu p}{RT} \quad -dp = \frac{\mu p}{RT} g dh \quad -\frac{dp}{p} = \frac{\mu g}{RT} dh$$

$$-\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\mu g}{RT} dh$$

$$\ln p = -\frac{\mu g}{RT} h + \ln C, \quad C = p_0$$

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu g h}{RT}},$$



**Это барометрическая формула.**

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА .

$$f(r) = A \cdot e^{-\frac{U(r)}{kT}} \quad \int_0^{\infty} f(r) dV = 1$$

Плотность частиц равна

$$n = N \cdot f(r)$$

В гравитационном поле Земли

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

$n_0$  – плотность молекул на уровне моря,

$p_0$  – давление уровне моря,  $h$  – высота.

В центрифуге

$$n = n_0 e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}$$

$n_0$  и  $p_0$  плотность частиц и давление в центре центрифуги,  
 $r$  – расстояние от центра

$$p = p_0 e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}$$

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА .

Таким образом, молекулы располагаются с большей плотностью там, где меньше их потенциальная энергия

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{U_1 - U_2}{kT}\right)$$

Распределение Максвелла и Больцмана можно объединить в один закон **Максвелла – Больцмана**

$$dN = A \cdot \exp\left(-\frac{U + mv^2/2}{kT}\right) dvdr \quad A = N_0 (m/2\pi kT)^{3/2}$$

$A$  – нормировочная константа,  $U$  – потенциальная  $mv^2/2$  – кинетическая,  $E = U + mv^2/2$  – полная энергия.

$$U(r) \div U(r + dr)$$

$$T(v) \div T(v + dv)$$

$N_0$  – полное число молекул

$$\left(\frac{mv^2}{2} \div \frac{m(v + dv)^2}{2}\right)$$

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{A}{N_0} \cdot \exp\left(-\frac{U + mv^2/2}{kT}\right) dvdr$$

# Распределение Бозе – Эйнштейна, Ферми – Дирака.

Если у нас имеется термодинамическая система состоящая из  $N$  частиц, энергии которых могут принимать дискретные значения  $(W_1, W_2 \dots W_n)$ , то говорят о системе квантовых чисел.

**Распределение Бозе – Эйнштейна:**

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{(W_i - \mu)/kT} - 1}$$

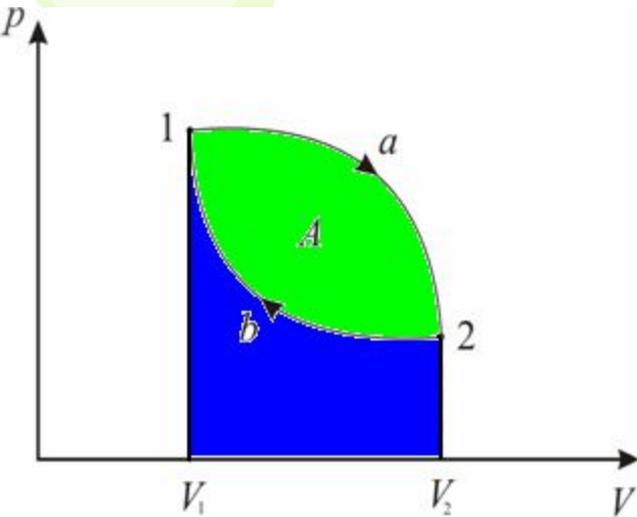
квантовые частицы с **целым спином** (**собственный момент движения**) - бозоны (например фотоны)

**Распределение Ферми – Дирака:**

$$\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{(W_i - \mu)/kT} + 1}$$

квантовые частицы с **полуцелым спином** - фермионы, например: электроны, протоны, нейтроны

# Круговые процессы. Тепловые машины.



Круговым процессом, или **циклом**, называется такой процесс, в результате которого термодинамическое тело возвращается в **исходное состояние**.

Цикл, совершаемый идеальным газом, можно разбить на процессы **расширения** (1 – 2) и **сжатия** (2 – 1) газа.

Работа расширения (определяется площадью фигуры  $1a2V_2V_11$ ) положительна ( $dV > 0$ )

Работа сжатия (определяется площадью фигуры  $2b1V_1V_22$ ) отрицательна ( $dV < 0$ )

Следовательно, **работа, совершаемая за цикл, определяется площадью, охватываемой кривой**.

# Круговые процессы. Тепловые машины.

Если за цикл совершается положительная работа

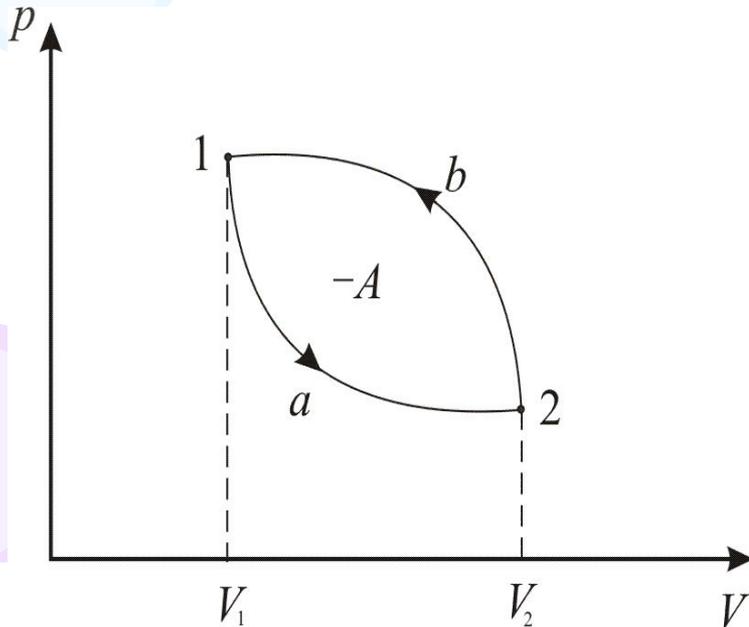
то он называется **прямым**

$$A = \oint pdV > 0$$

Если за цикл совершается отрицательная работа

$$A = \oint pdV < 0$$

он называется **обратным**



# Круговые процессы. Тепловые машины.

В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние, полное изменение внутренней энергии газа равно нулю. Первое начало термодинамики для кругового процесса

$$Q = \Delta U + A = A$$

работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты

система может теплоту как получать, так и отдавать

$$Q = Q_1 - Q_2$$

коэффициент полезного действия

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

# **Круговые процессы. Тепловые машины.**

**Процесс называют обратимым**, если он протекает таким образом, что после окончания процесса он может быть проведен в **обратном направлении** через все те же промежуточные состояния, что в прямом процесс.

никаких изменений в среде, окружающей систему, не произойдет

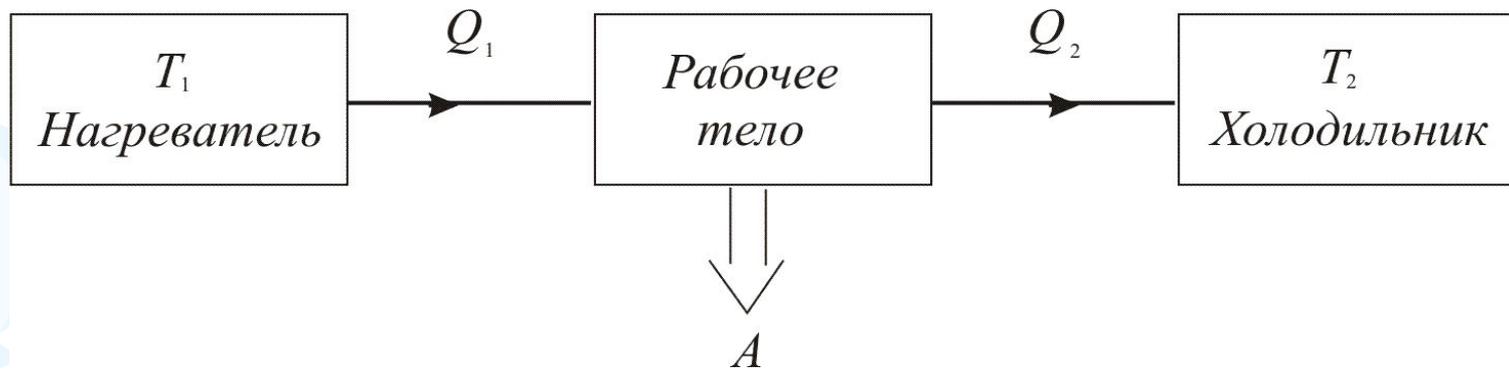
**Процесс называется необратимым**, если он протекает так, что после его окончания систему нельзя вернуть в начальное состояние через прежние промежуточные состояния

**Нельзя** осуществить необратимый круговой процесс, чтобы нигде в окружающей среде **не осталось никаких изменений.**

**Максимальным КПД** обладают машины у **которых только обратимые процессы.**

# Тепловые машины.

**Тепловой машиной** называется периодический действующий двигатель, совершающий работу за счет получаемого извне тепла

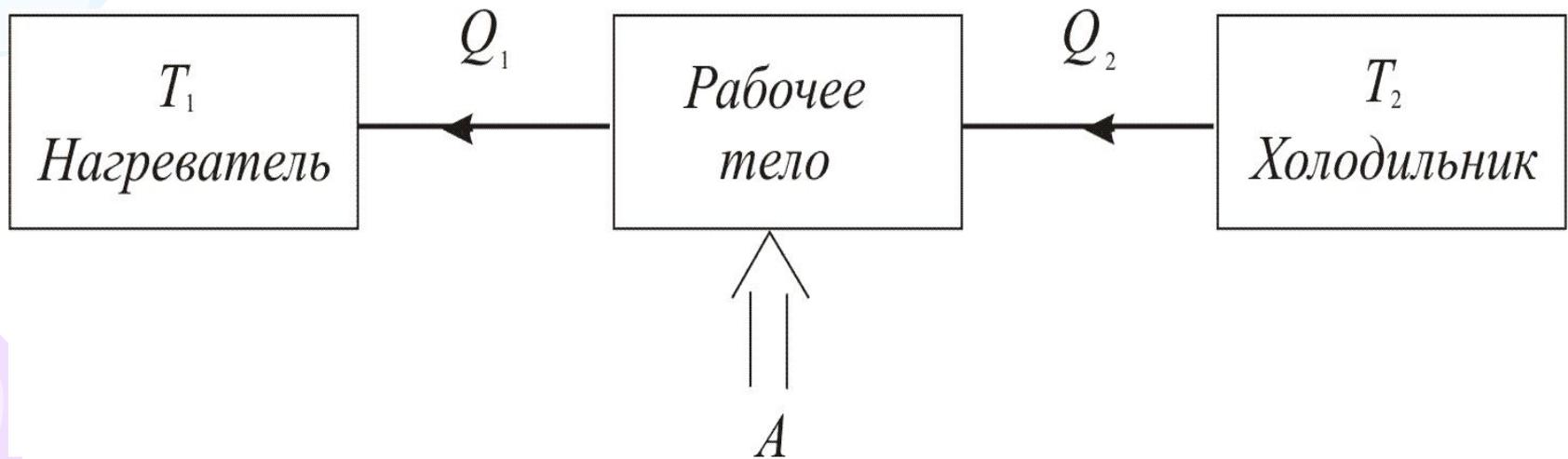


Прямой цикл используется в *тепловом двигателе*. От термостата с более высокой температурой  $T_1$  (нагреватель), за цикл отнимается количество теплоты  $Q_1$ , а термостату с более низкой температурой  $T_2$  (холодильник), за цикл передается количество теплоты  $Q_2$  и совершается работа  $A$ :

$$A = Q_1 - Q_2$$

# Тепловые машины.

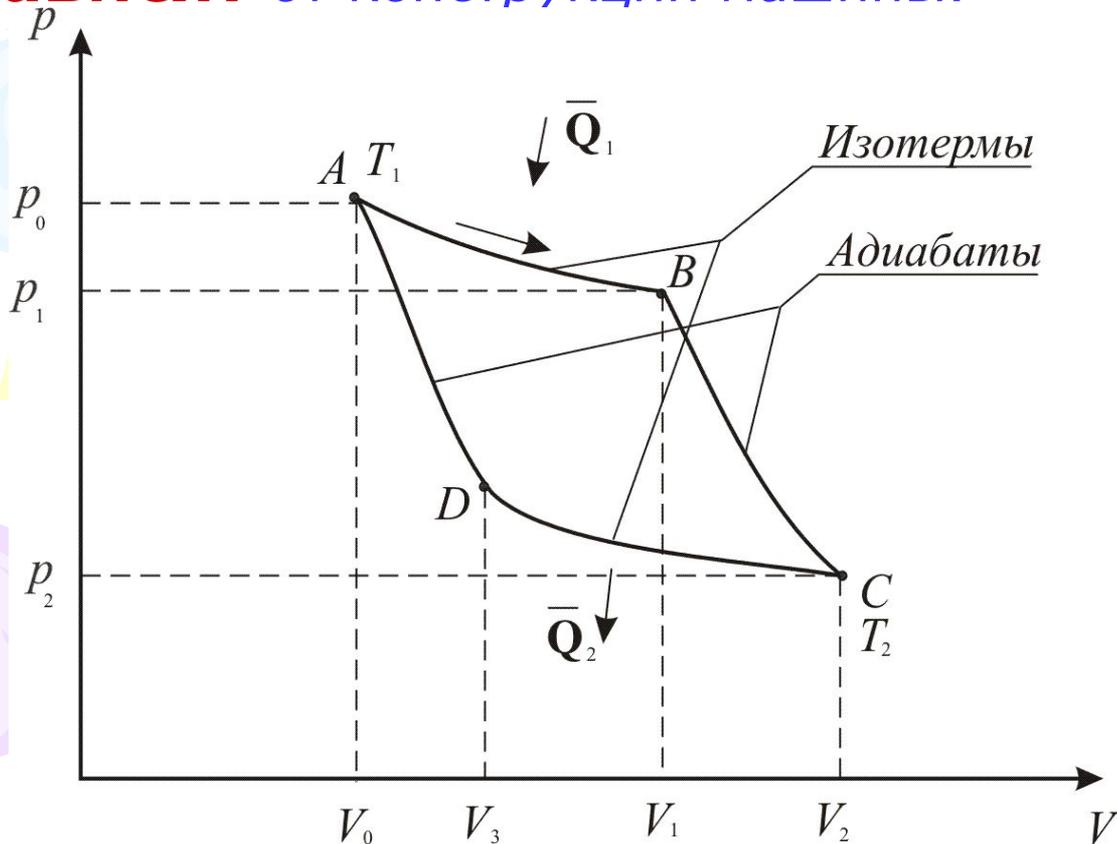
**Обратный цикл** используется в холодильных машинах – периодически действующих установках, в которых за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой. Системой за цикл поглощается при низкой температуре  $T_2$  количество теплоты  $Q_2$  и отдается при более высокой температуре  $T_1$  количество теплоты  $Q_1$ .



# Тепловые машины.

## Цикл Карно

из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей и холодильников, наибольшим **КПД** обладают **обратимые машины**. **КПД обратимых машин**, работающих при одинаковых температурах нагревателей и холодильников, равны друг другу **и не зависят** от конструкции машины.



Цикл Карно - самым экономичным, состоит из двух изотерм и двух адиабат

# Тепловые машины.

## Работа и КПД цикла Карно

**Процесс А-В.** Положительная работа, совершенная газом при изотермическом расширении одного моля газа от  $V_0$  до  $V_1$ .

Тепло, полученное от нагревателя  $Q_1$ , изотермически расширяется совершая при этом работу  $A_1$ :

**Процесс В-С** – адиабатическое расширение. Работа расширения  $A_2$  совершается за счет изменения внутренней энергии. Уравнение адиабаты:

Полученная работа на этой стадии

$$A_1 = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = Q_1,$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1},$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}.$$

$$A_2 = \frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2)$$

# Тепловые машины.

## Работа и КПД цикла Карно

**Процесс C-D** – изотермическое сжатие. На третьем этапе газ изотермический сжимается  $V_2$  до  $V_3$ . Теплота  $Q_2$ , отданная газом холодильнику при изотермическом сжатии, равна работе сжатия  $A_3$  – это работа совершаемая над газом:

$$A_3 = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} = -Q_2$$

$Q_2$  – тепло, **отданное**  
**холодильнику**

работа сжатия на последнем этапе:

$$A_4 = -\frac{R}{\gamma-1} (T_1 - T_2)$$

# Тепловые машины.

## Работа и КПД цикла Карно

$$A = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_0} + \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} - \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1}$$

$$\ln \beta = \ln \frac{V_2}{V_3} = \ln \frac{V_1}{V_0} \quad A = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln \beta > 0$$

Значит работа совершаемая газом **больше** работы внешних сил:

Работа равна площади ограниченной кривой **ABCD**.

**Из равенств следует:**

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \left| \frac{T_1}{T_2} \right|$$

**полезная работа**

$$A = Q_1 - Q_2.$$

**КПД  $\eta$  равен:**

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# Тепловые машины.

## Необратимый цикл. Холодильная машина.

Предположим, что **необратимость** цикла обусловлена тем, что теплообмен между рабочим телом и источником теплоты (**холодильник** - “источник”, **отрицательной температуры**) происходит при конечных разностях температур, т.е. нагреватель, отдавая тепло, **охлаждается** на  $\Delta T$ , а холодильник **нагревается** на  $\Delta T$ .

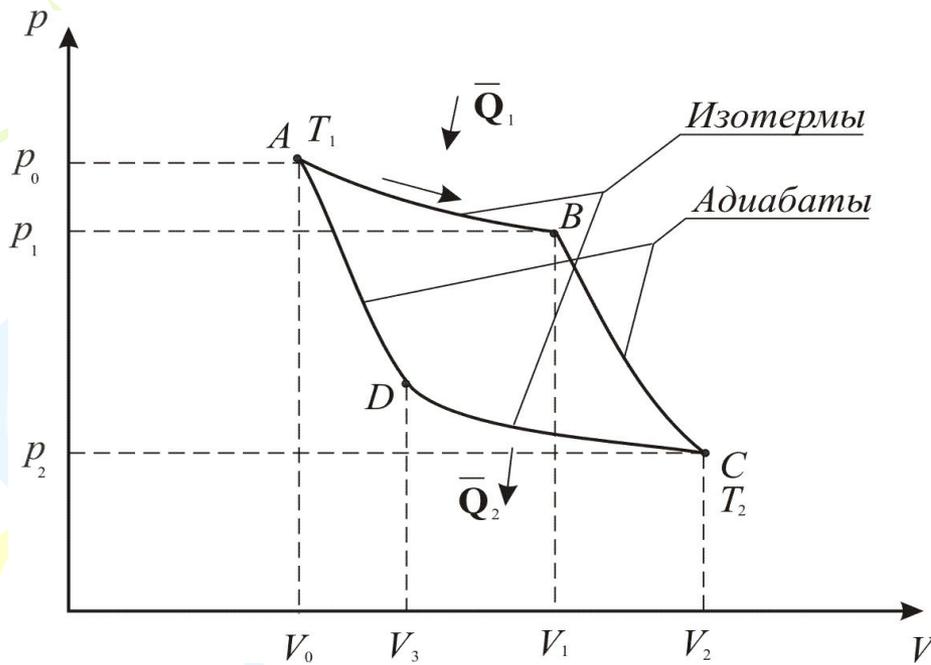
Для **необратимого**  
цикла

$$\eta_{\text{необр}} = 1 - \frac{T_2 - \Delta T}{T_1 - \Delta T} < 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}$$

# Тепловые машины.

## Холодильная машина.



$$A = (Q_1 + Q_2) < 0.$$

Для холодильных машин  
Карно

**Обратный цикл Карно.** При изотермическом сжатии  $B - A$  от газа отводится количество теплоты  $Q_1$  при  $T_1$ . В процессе  $D - C$  – изотермического расширения к газу подводится количество теплоты  $Q_2$ . В этом цикле  $Q_1 < 0$ ,  $Q_2 > 0$  и работа совершаемая над газом – отрицательна

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Из цикла Карно видно, что равны между собой отношения теплот к температурам, при которых они были получены или отданы:

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

в изотермическом процессе

Отношение теплоты  $Q_1$ , в изометрическом процессе, к температуре, при которой происходила передача теплоты, называется **приведенной теплотой**  $Q^*$ .

$$Q^* = \frac{Q}{T}$$
$$Q^*_{1-2} = \int_1^2 \frac{d'Q}{T}$$

в обратном цикле Карно имеем:

$$Q^*_{\text{Карно}} = \int_A^B \frac{d'Q}{T_1} + \int_B^C \frac{d'Q}{T} + \int_C^D \frac{d'Q}{T_2} + \int_D^A \frac{d'Q}{T}$$

$$Q^*_{\text{Карно}} = \frac{1}{T_1} \int_A^B d'Q + \frac{1}{T_2} \int_C^D d'Q = \frac{Q_1}{T_1} + \left( -\frac{Q_2}{T_2} \right) = 0$$

Этот результат справедлив для любого обратимого процесса.

$$\oint \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T} = 0.$$

# ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Из равенства нулю интеграла взятого по замкнутому контуру, следует, что

$$\frac{dQ}{T}$$

**полный дифференциал** некоторой функции, которая определяется только состоянием системы **и зависит от пути**, каким система пришла в это состояние.

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

Функция состояния, дифференциал которой называется **энтропией**.

$$\frac{dQ}{T}$$

**Энтропия** обозначается  $S$  – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре при которой произошла эта отдача.

Для обратимых процессов изменение энтропии

**равенство Клаузиуса**

$$\Delta S_{\text{обр}} = 0 \quad \text{т.к.} \quad \oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0$$

# ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии:

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + dA}{T},$$

Последняя формула определяет энтропию лишь с точностью до аддитивной постоянной, т.е. *начало энтропии произвольно.*

# ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

найдем изменения энтропии в процессах идеального газа используя

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + dA}{T},$$

$$dU = \frac{m}{\mu} C_V dT, \quad \int_1^2 \frac{dU}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \int_1^2 \frac{dT}{T} = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$dA = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{V} dV, \quad \int_1^2 \frac{dA}{T} = p dV = \frac{m}{\mu} \frac{RT}{T} \int_1^2 \frac{dV}{V} = \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{\mu} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ.

**изменение** энтропии  $\Delta S_{1 \rightarrow 2}$  идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 **зависит от** вида перехода  $1 \rightarrow 2$ .

изохорического процесса:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$V_1 = V_2$$

изобарического процесса:

$$\Delta S = \frac{m}{\mu} \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT_2}{T_1} = \frac{m}{\mu} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$p_1 = p_2$$

изотермического процесса:

$$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$T_1 = T_2$$

адиабатного процесса:

$$dQ = 0, \quad \text{то} \quad \Delta S = 0,$$

$S = const$ , адиабатный процесс по другому называют – **изоэнтропийным процессом**

# Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах .

Энтропия ( $S$ ) – величина аддитивная,  
она равна сумме всех тел входящих в систему.

$$S = \sum S$$

## Обратимый цикл Карно.

$$S = \int \frac{d'Q_{\text{обр}}}{T}$$

так как газ возвращается в исходное состояние

$$\Delta S_{\text{газа}} = 0,$$

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2},$$

так как

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

$$\Delta S_{\text{ц.к.}} = \Delta S_{\text{H}} - \Delta S_{\text{x}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0,$$

# Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах .

## Необратимый цикл.

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}, \text{ т. е.}$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|,$$

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{необр}} + \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0 \quad \Delta S_{\text{необр}} > 0$$

При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает  $dS > 0$ . Таким образом для произвольного процесса

$$\partial S \geq \frac{\partial Q}{T}$$

где « $\equiv$ » – для обратимого; « $>$ » – для необратимого, и для замкнутой системы

$$dS \geq 0$$

# **Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах . ЭНТРОПИЯ. Второе начало термодинамики.**

## **Второе начало термодинамики.**

Работа теплового двигателя.  $A = Q_1 - Q_2$ .

Чтобы **КПД** теплового двигателя был  $\eta = 1$ , должно быть выполнено условие *вечный двигатель Второго рода*

М. Карно доказал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами.

**Невозможно создание вечного двигателя Второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:**

# **Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах .**

## **Второе начало термодинамики.**

1. Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя в эквивалентной ей работе (формулировка Кельвина).
2. Невозможен двигатель Второго рода (Томсон-Планк).
3. Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус).

$$dS \geq 0$$

# Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах .

## Второе начало термодинамики.

При обратном процессе

$$dQ = TdS$$

Клаузиус доказал, что при необратимом процессе

$$dS > dQ$$

– изменение энтропии больше приведенной теплоты, тогда  $dQ < TdS$  можно объединить, тогда

$$d'Q \leq TdS$$

тогда первое и второе начала термодинамики в объединенной форме будут иметь вид:

$$TdS \geq dU + d'A$$

# Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах .

## Свободная и связанная энергии

в обратимом процессе:

$$d'A = -(dU - TdS)$$

$$d'A = -d(U - TS) - SdT$$

$$U - TS = F$$

$$d'A = -(dF + SdT)$$

$F$  – разность двух функций состояния, а поэтому и сама является функцией состояния. Ее назвали **свободной энергией**.

Если тело совершает обратный изометрический процесс, то

$$dT = 0,$$

$$d'A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_2 - F_1,$$

# Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах .

## Свободная и связанная энергии

$A_{\text{изот}} = F_1 - F_2$  - **свободная энергия** есть работа, которая могло бы совершить тело в обратном изотермическом процессе или,

**свободная энергия** – есть **максимальная возможная работа**, которую может совершить система, запасом внутренней энергии:

$$U = F + TS$$

Внутренняя энергия системы равна сумме **свободной** ( $F$ ) и **связанной** энергии ( $TS$ ).

**Связанная энергия** – часть внутренней энергии, которая **не может** быть превращена в работу

# Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах .

## Свободная и связанная энергии

При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия.

При необратимом процессе энтропия увеличивается, до того пока не прекратятся какие-либо процессы ( $F = 0$ ). Это произойдет, при достижении замкнутой системы равновесного состояния. Вывести систему из этого равновесного состояния можно затратив энергию из вне.

В термодинамике есть еще понятие

$$P = T_{\min} \Delta S,$$

– энергетическая потеря в изолированной системе

$T_{\min}$  – температура окружающей среды.

# Статистический смысл энтропии.

**Макросостояние** – это состояние вещества характеризующее его термодинамические параметры.

Состояние же системы, характеризуемое состоянием каждой входящей в систему молекулы называют – **микросостояниями**.

**Термодинамической вероятностью** или **статистическим весом** макросостояния  $W$  – называется число микросостояний, которым она может быть осуществлена

Термодинамическая вероятность  $W$  – максимальна, когда система находится в **равновесном состоянии**.

В состоянии равновесия **энтропия максимальна**

# Статистический смысл энтропии.

$S$  – аддитивная величина.  $S = \sum S$

где  $S$  – энтропия системы;

$\sum S$  – сумма энтропий тел, входящих в систему.

Вероятность сложного события  $W = W_1 W_2$

где  $W_1$  – первое состояние;  $W_2$  – второе состояние.

Поэтому аддитивной величиной является логарифм  $W$ :

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

Поэтому предложил

Больцман

$$S = k \ln W,$$

# **Статистический смысл энтропии.**

Связь между  $S$  и  $W$  позволяет несколько иначе сформулировать второе начало термодинамики:

*Наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание.*

**Энтропия** – вероятностная статистическая величина.

**Энтропия системы** – максимальна, при достижении системы (замкнутой) равновесного состояния.

# Третье начало термодинамики .

## теорема Нернста

**Энтропия** любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры равна **НУЛЮ**.

Отсюда следует, что при  $T \rightarrow 0$  сходится на нижнем пределе  $S(0) \stackrel{T_0}{=} \int \frac{dQ}{T} = const$  или  $S(0) = 0$ ,

равенство нулю рассматривается как **наиболее вероятное**

# Третье начало термодинамики .

Третье начало термодинамики иногда формулируют следующим способом:

*при абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии*

$$\Delta S_{T=0} = 0, \quad \rightarrow \quad S_{T=0} = \text{const} \quad \rightarrow \quad S_{T=0} = 0.$$

Принцип Нернста был развит Планком, предложившим при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна

$$S_{T=0} = 0, \quad \rightarrow \quad S = k \ln W, \text{ а } W = 1, \text{ то } \rightarrow \quad S_{T=0} = K \ln 1 = 0$$

Следствием Третьего начала является, то **что невозможно** охладить тело до **абсолютного нуля** (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).

# Термодинамические потенциалы.

Термодинамические потенциалы – функции состояния.

**Внутренняя энергия**  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$   $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = -p$

**Свободная энергия:**  $F = U - TS$   $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$   $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$

**Энтальпия:**  $H = U + pV$   $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$   $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

**Термодинамический потенциал Гиббса:**  $G = H - TS = +pV - TS$

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