ТЕРМОДИНАМИКА

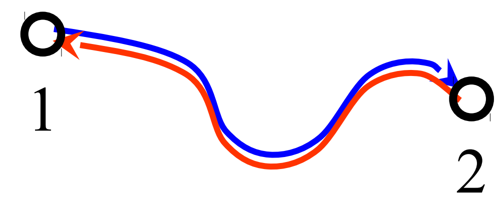
Третье начало термодинамики

Энтропия и внутренняя энергия

Введем величину $Q^* = \dfrac{Q}{T},$ *которую, при* $T = const,$ *назовем* **приведенным количеством тепла** $\Rightarrow \delta Q^* = \dfrac{\delta Q}{T}$

Очевидно, при **нагревании** $Q^* > 0,$ *а при* **охлаждении** $Q^* < 0$

> **Обратимым термодинамическим процессом (ОТПр)** *называют* **РТПр,** *в котором из* **любого конечного РТС можно** *вернуться в* **начальное РТС**



Для ***любого*** **кругового ОТПр**

N5

$$Q^*_{rev} = \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0 \quad \Leftarrow \quad \frac{\delta Q}{T} = dS$$

Функцию S **называют** ***энтропией*** **ТС**

Важнейшее *свойство* **энтропии**

> *При* **любом термодинамическом процессе** *в* **замкнутой термодинамической системе энтропия не убывает**

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

N6

Энтропия и внутренняя энергия

На основании $T5$ **первое начало термодинамики** *для* **ОТПр** *принимает вид*

$$\delta Q = TdS = dU + \delta A$$

Тогда для элементарной работы можно написать

$$\delta A = -dU + TdS + SdT - SdT = -d(U - TS) - SdT = -dF - SdT$$

где ***введено*** **обозначение:** $F = U - TS$

– свободная энергия **ТС**

$N7$

$$\delta A = -dF - SdT$$

Из $N7$ **очевидно,** *что при* $T = const$ $\delta A = -dF$ *следовательно* $A_{12} = -\Delta F$

при **изотермическом процессе работа равна убыли свободной энергии**

С помощью ***свободной энергии*** F, **внутреннюю энергию** U *можно найти, как*

$$U = F + TS$$

при этом **произведение** TS *называют* **связанной энергией**

Связанная энергия *это* **та часть внутренней энергии ТС,** *которая* **не может** *быть* **передана ТС** *в виде* **работы** (*при* $T = const$)

Третье начало термодинамики

Идеальная **тепловая машина** *работает по циклу Карно и, следовательно, является* **обратимой ТС**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = const$$

Это означает, что для идеальной **ТмП** *формулу $N2$ для* **к.п.д.** **идеальной тепловой машины** *можно записать в виде,*

где T_1 и T_2 - температуры **нагревателя** *и* **холодильника,** *соответственно*

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

S1

вечным двигателем 3-го рода *называют* **тепловую машину, температура холодильника которой равна нулю** $T_2 = 0$ K

Принцип Нернста

При **любом** *изотермическом процессе* **(T=const),** *проведенном при* $T \to 0$ $\Delta S_{T\to 0} = 0$ $\;$ (*т.е.* $S = const \Rightarrow \delta Q = TdS = 0$)

Формулировка Планка

При температуре **абсолютного нуля (T=0 K) энтропия** ***любой*** **ТС** $S = 0$

невозможен *такой* **ТП,** *в результате которого* **тело можно охладить до температуры** $T = 0$ K

$\Leftrightarrow$

вечный двигатель 3-го рода невозможен

МАКРОСИСТЕМЫ

Элементы
статистической
физики

ЭЛЕМЕНТЫ статистической физики

Кинетическая теория

Распределение Максвелла

Кинетическая теория – *это учение о* ***строении и свойствах*** **макросистем,** ***основанное на***
статистических методах ***исследования***

Будем изучать **идеальный газ –** ***вычислим относительное*** **количество частиц** ***газа, имеющих скорости в заданном*** **диапазоне скоростей**

$$\frac{dN}{N_0} = dn = f(u)du$$

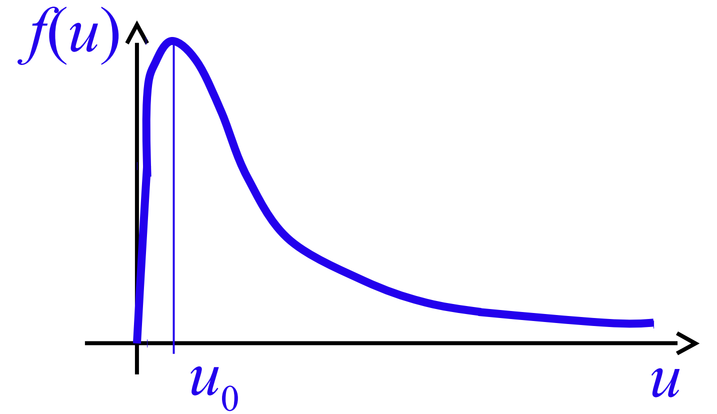
где N_0 ***- общее*** **количество частиц,** dN ***- элементарное*** **количество частиц,** ***имеющих*** **скорости** ***в элементарном диапазоне от*** u ***до*** $u+du$, $f(u)$ ***-*** ***функция распределения*** **(*частиц по скоростям*)**

Качественный вид **функции** $f(u)$ ***достаточно очевиден***

количество частиц ***газа при*** $u = 0$ ***очевидно равно нулю***

при $u \to \infty$ ***так же равно нулю***

и, следовательно, имеет максимум при некотором $u = u_0$



Максвелл ***нашел вид*** **функции распределения** ***для идеального газа***

при условии, что $u = \mathrm{v}/\mathrm{v}_{\text{в}}$ **- относительная скорость,**

$$f(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2$$

M1

M2

$$\mathrm{v}_{\text{в}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

- наиболее вероятная скорость ***частиц идеального газа с молярной массой*** μ ***при температуре*** T

Распределение Максвелла

Функция распределения ***позволяет вычислять*** ***средние значения*** **любых характеристик** ***частиц идеального газа***

$$\langle A(u)\rangle = \int_0^\infty A(u)f(u)du$$

При вычислениях **средних значений** ***по функции распределения Максвелла*** ***необходима формула,***

$$\int_0^\infty x^\alpha e^{-x}dx = \Gamma(\alpha+1)$$

где ***гамма-функция*** $\Gamma(\alpha)$ ***имеет следующие свойства***

$$\Gamma(1)=1,\ \Gamma(1/2)=\sqrt{\pi},\ \Gamma(\alpha+1)=\alpha\Gamma(\alpha),\ \Gamma(n+1)=n!$$

Найдем **среднее значение** ***относительной скорости*** u ***частиц газа*** - ***среднюю скорость***

$$\langle u\rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty u(u^2e^{-u^2})du = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty xe^{-x}dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Rightarrow \langle \mathrm{v}\rangle = \langle u\rangle \mathrm{v}_{\text{в}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\mathrm{v}_{\text{в}}$$

Найдем теперь **среднее значение** ***кинетической энергии*** ε ***частиц газа***

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{m_\mu}{2}\langle \mathrm{v}^2\rangle = \frac{m_\mu \mathrm{v}_{\text{в}}^2}{2}\langle u^2\rangle = \frac{3m_\mu \mathrm{v}_{\text{в}}^2}{4} = \left|R = kN_A\right| = \frac{3}{2}kT$$

М3

Вычисление средней энергии идеального газа

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m}{2}\langle \mathrm{v}^2 \rangle = \frac{m\mathrm{v}_{\text{в}}^2}{2}\langle u^2 \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\frac{m\mathrm{v}_{\text{в}}^2}{2}\int_0^\infty u^4 e^{-u^2}du =$$

$$= \frac{2m\mathrm{v}_{\text{в}}^2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{2}\int_0^\infty u^3 e^{-u^2}du^2 = \left| u^2 = x \right| = \frac{m\mathrm{v}_{\text{в}}^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^{3/2}e^{-x}dx =$$

$$= \frac{m\mathrm{v}_{\text{в}}^2}{\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right) = \frac{m\mathrm{v}_{\text{в}}^2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{3}{2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\right) = \frac{3m\mathrm{v}_{\text{в}}^2}{4} =$$

$$= \frac{3m}{4}\frac{2RT}{\mu} = \left| R = kN_A \right| = \frac{3}{2}kT\frac{m}{\mu}N_A = \frac{3}{2}kTN_0$$

Распределение энергии
по степеням свободы

Итак, мы нашли, что **средняя** ***кинетическая энергия*** ε ***частиц*** **идеального газа**

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

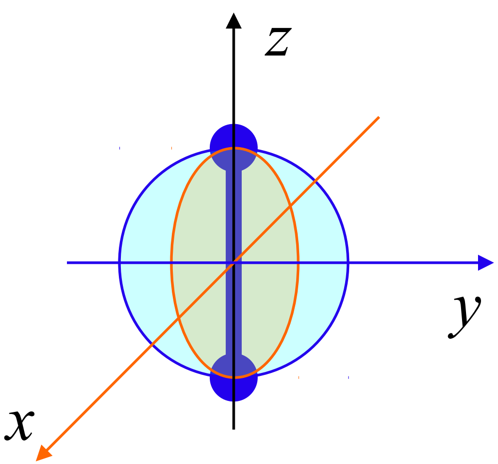
Числом степеней свободы ***любого физического объекта называют*** **минимальное количество независимых координат, необходимых** ***для описания*** **движений** ***этого объекта***

Частицы **идеального газа** ***имеют*** **3 (три)** ***степени свободы, следовательно,*** **на каждую** ***степень свободы приходится***

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

M4

2-атомная молекула



$$i = 3 + 2 = 5 \;\Rightarrow\; \langle \varepsilon \rangle = \frac{5}{2} kT$$

остальные молекулы

$$i = 6 \;\Rightarrow\; \langle \varepsilon \rangle = \frac{6}{2} kT = 3kT$$

в общем случае

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

M5

Теплоемкость многоатомных газов

***По определению,* внутренняя энергия газа *равна* сумме *кинетических энергий* его молекул**

$$U = \sum_{j=1}^{N} \langle \varepsilon_i \rangle_j$$

Тогда, с учетом формулы** $M5$**, получаем

$$U = N\langle \varepsilon_i \rangle = N\frac{i}{2}kT = \left| N = \frac{m}{\mu}N_A,\ kN_A = R \right| = \frac{i}{2}\frac{m}{\mu}RT$$

***теплоемкость при* постоянном объеме**

$$\left(c_\mu\right)_V = \frac{\mu}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left|\delta Q = dU\right| = \frac{\mu}{m}\left(\frac{\delta U}{dT}\right) = \frac{\mu}{m}\frac{i}{2}\frac{m}{\mu}R = \frac{i}{2}R$$

***теплоемкость при* постоянном давлении**

$$\left(c_\mu\right)_p = \frac{\mu}{m}\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left|\left(c_\mu\right)_p + \left(c_\mu\right)_V = R\right| = R - \left(c_\mu\right)_V = \left(\frac{i}{2}+1\right)R$$

Распределение Максвелла
для компонент импульса

Функция $M1$ ***описывает*** **распределение** ***частиц*** **идеального газа по величинам скоростей** ***этих частиц, однако*** **скорость** ***– это*** **вектор,** ***потому задача описания распределения частиц с учетом направления их движений имеет важное прикладное значение***

Функцию распределения Максвелла $f(u)$ ***можно преобразовать к виду***

$$f(u)du = \frac{1}{\sqrt{(2\pi mkT)^3}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$$

где m **- масса,** p **- импульс** ***и*** p_x, p_y, p_z **- компоненты импульса** ***частиц газа***

Тогда, очевидно, можно ввести **функцию (*здесь*** $i = x, y, z$**),** ***описывающую*** **распределение частиц** ***идеального газа*** **по компонентам импульса**

$$f(p_i) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi mkT)}} e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} \qquad M6$$

С помощью этой функции элементарное количество частиц, имеющих **компоненты импульса** ***в элементарном диапазоне от*** p_i ***до*** p_i+dp_i***, принимает вид***

$$dn = f(p_x)f(p_y)f(p_z)dp_x dp_y dp_z \qquad M7$$

Функция $M6$ ***удовлетворяет условию нормировки***

$$\int dn = n_0$$

где n_0 ***– концентрация частиц газа***

Умножим и разделим **функцию распределения Максвелла** $M1$ *на* π

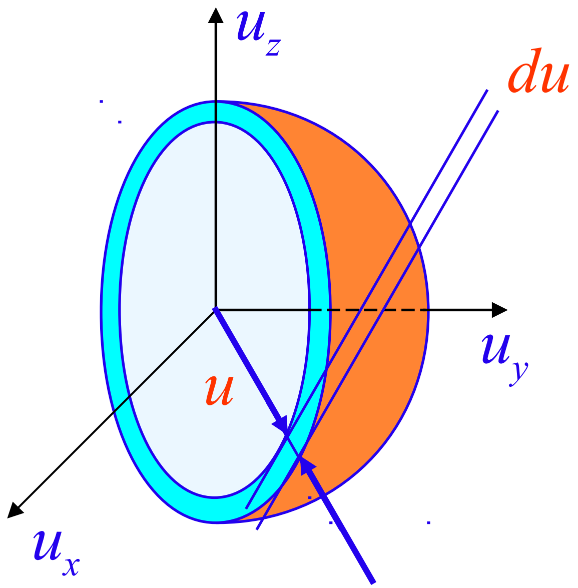
$$f(u)du = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\pi}e^{-u^2}\left(4\pi\, u^2 du\right) \;\; = \frac{1}{\sqrt{\pi^3}}e^{-u^2}du_x du_y du_z$$

Величина $4\pi u^2 du$ *– есть* **объем шарового слоя** *радиусом* u

и толщиной du

Очевидно $4\pi u^2 du = du_x du_y du_z$ *и т.е.*

С помощью **определения** $M2$ *выразим скорость* u *через импульс* p



$$u^2 = \frac{v^2\mu}{2RT} = \frac{v^2\mu}{2kN_A T} = \frac{m_A v^2}{2kT} = \frac{p^2}{2mkT}$$

Тогда

$$|u| = \frac{|p|}{\sqrt{2mkT}}$$

Следовательно *можно положить* $u_i = \dfrac{p_i}{\sqrt{2mkT}}$ *где* $i = x,\, y,\, z$

Таким образом

$$f(u)du = \frac{1}{\sqrt{(2\pi mkT)^3}}e^{-\frac{p^2}{2mkT}}dp_x dp_y dp_z$$