

Молекулярная физика и термодинамика

М.ф. и т.д. изучают макроскопические процессы в телах (твердые тела, жидкости, газы), связанные с огромным числом содержащихся в телах мельчайших частиц (атомов и молекул).

1. Молекулярная физика (молекулярно-кинетическая теория вещества) | Изучает структуру (строение) и свойства вещества, исходя из того, что тела состоят из мельчайших частиц, которые находятся в хаотичном тепловом движении и взаимодействуют друг с другом.
2. Термодинамика | изучает свойства вещества, исходя из основных фундаментальных законов: 1^{ое} и 2^{ое} начала термодинамики.

Т.д. система - совокупность тел (макроскопических), которые взаимодействуют и обмениваются энергией друг с другом и с внешними телами.

Состояние Т.д. системы задается Т.д. параметрами, совокупность физических величин, которые характеризуют состояние и свойства Т.д. системы.

Газ

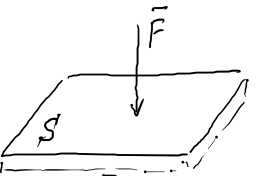
p - давление
 V - объем
 T - температура

p, V, T

T - температура, физическая величина, которая характеризует т.д. равновесие макроскопических тел системы.

Вода (жидкость) - лед (твердое тело) - пар (газ)

Температура - мера хаотичного теплового движения, интенсивности движения.



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

$$[Pa] = \frac{H}{m^2}$$

$$1 Pa = \frac{1 H}{1 m^2}$$

Лед \rightarrow вода - $0^\circ C$

Вода \rightarrow пар - $100^\circ C$

} Шкала по Цельсию ($t [^\circ C]$)

Термодинамическая шкала (по Кельвину)

$$t = -273,15^\circ C$$

$$T = 0 K \equiv t = -273,15^\circ C$$

$$1 K \equiv 1^\circ C$$

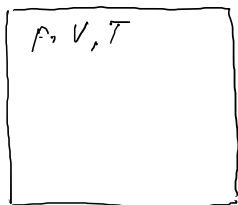
273,15 K - реперная точка

Тройная точка воды

Вода, T

Молекулярная физика (м.к.т.в.)

Идеальный газ. - молекулы, частицы - матер. точки



$f(p, T, V) = 0$ Уравнение состояния

Ид. газ - ур-е состояния ид. газа.

$$p \cdot V - \frac{M}{\mu} \cdot R T = 0 \Rightarrow pV = \frac{M}{\mu} R T$$

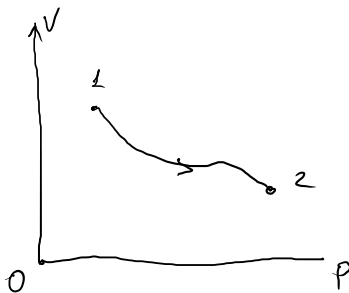
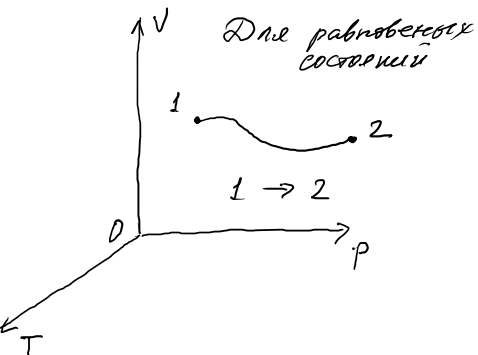
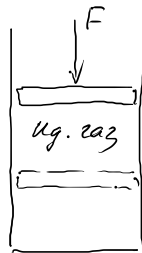
μ - молярная масса

M - масса газа

p, V, T

R - универсальная газовая постоянная

$V, p \Rightarrow T$ из $pV = \frac{M}{\mu} R T$



$$\frac{M}{\mu} = \nu; [\nu] = \text{моль}$$

$$pV = \nu R T;$$

$$p = k n T,$$

$$R = N_A \cdot k; k = \frac{R}{N_A}$$

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

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2$$

m_0 - масса молекулы

$$E_{\text{кин}i} = \frac{m_0 v_i^2}{2}$$

газ
 N - кол-во
молекул

$$v_1; v_2; \dots; v_N$$

$$v_{\text{ср}} = \frac{\sum v_i}{N} \quad \text{средняя скорость}$$

$$\langle v_{\text{кв}} \rangle = \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{N}}$$

$$v_{\text{кв ср}} \equiv v_{\text{кв}}$$

$$E_i = \frac{m_0 v_i^2}{2}$$

$$E_{\text{ср}} = \frac{\sum E_i}{N} = \frac{m_0 \langle v_{\text{кв}} \rangle^2}{2}$$

Распределение молекул по скоростям (Распределение Максвелла)

V, p, T
 N

$v_1; v_2; v_3 \dots v_N$		
	$\frac{\Delta N_i}{\Delta v N} = y_i$	
$0 - \Delta v$	ΔN_1	y_1
$\Delta v - 2\Delta v$	ΔN_2	y_2
$2\Delta v - 3\Delta v$	ΔN_3	y_3
...
...

$v = (0 \div \infty)$

$\Delta v; N = \sum \Delta N_i$

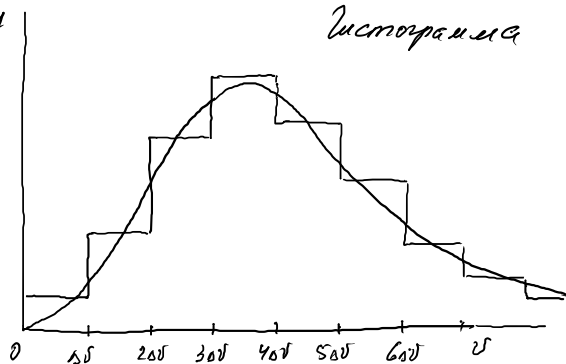
$\sum \frac{\Delta N_i}{N} = 1$

$\Delta v \rightarrow 0$

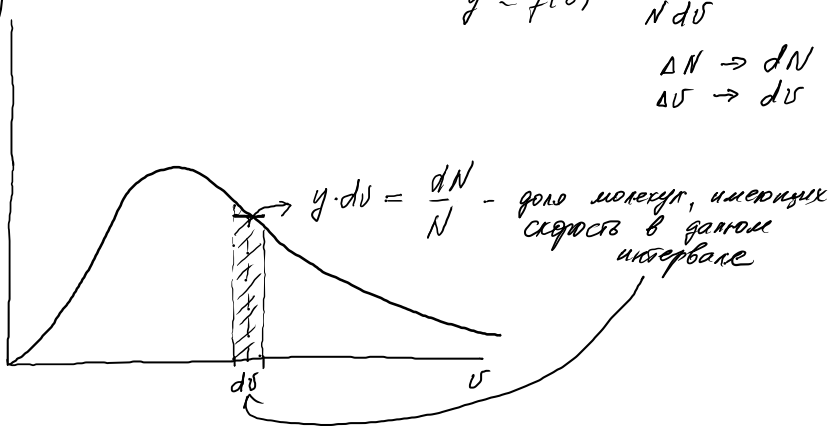
$y = f(v) = \frac{dN}{N dv}$

$\Delta N \rightarrow dN$

$\Delta v \rightarrow dv$

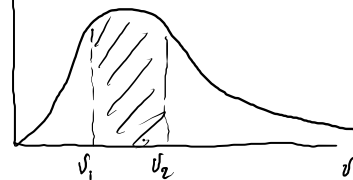


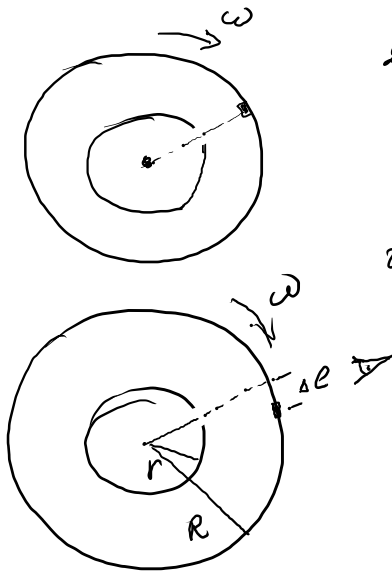
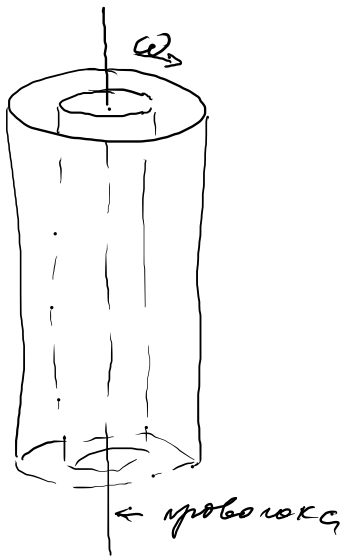
$y = f(v)$



$y = f(v)$

$\frac{\Delta N}{N} = \int f(v) dv$

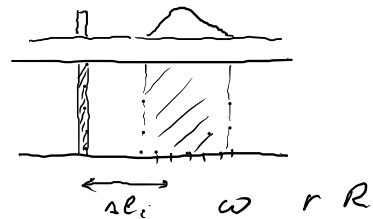




1. не вращаются

2. вращаются

ν - коэффициент Пуассона
(самосжатия)



$$y = f(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

и геангнові 203

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$$

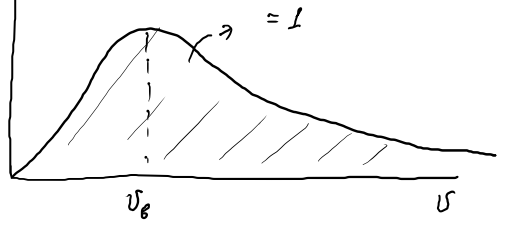
$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$e = \exp$$

$$y = f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)$$

распределение молекул по скоростям

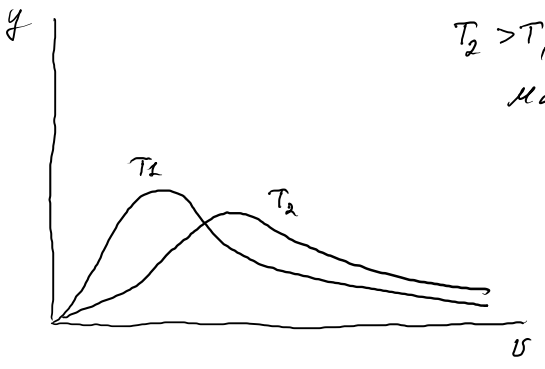
$$y = f(v, T) \quad v \rightarrow \infty ; y \rightarrow 0$$



T растет

v растет

$v_0 = ?$



$T_2 > T_1$

Максимум смещается вправо

$$\frac{dy}{dv} = 0 \quad v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$

$$v_0 = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

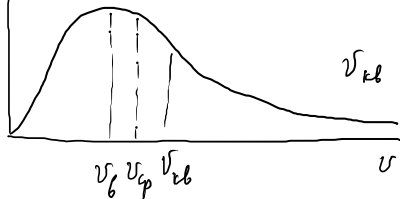
M - масса всех молекул

$$v_{cp} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} ; v_{cp} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v dN$$

$$dN = N y dv = N f(v) dv$$

$$v_{cp} = \int_0^{\infty} v f(v) dv ; \quad \overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m_0}$$

$$y = f(v) = \frac{dN}{dvN}$$

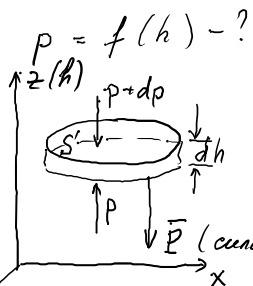


$$v_6 = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$v_{cp} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$v_{kv} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Барометрическая формула



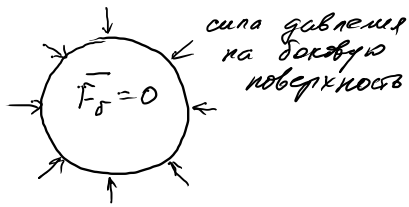
Две тенденции — 1. хаотичное тепловое движение (кинетическая энергия)
2. сила тяжести (потенциальная энергия)

Рассматриваем идеальный газ

Объем газа в выделенном элементе возьмем в форме горизонтального диска находится в равновесии

$$\sum \bar{F}_i = 0 \quad dh > 0; dp = 0$$

$$\sum \text{боковых сил} = 0$$



$$\sum \vec{F}_i = 0$$

$$\vec{F}_s + \vec{F}_p + \vec{F}_{p+dp} + \vec{P} = 0$$

\downarrow \uparrow \downarrow \downarrow

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{RT}\right)$$

Барометрическая формула.

$$pS - (p+dp)S - Mg = 0 \quad M - \text{масса всех молекул в сосуда-гуске}$$

$$pS - pS - dpS = Mg \quad M = \rho S dh$$

$$dpS = -\rho S g dh$$

$$dp = -\rho g dh$$

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$h=0 \rightarrow p=p_0$$

$$h \rightarrow p$$

$T = \text{const}$, изотермическая атмосфера

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh$$

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \int_0^h dh$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} h\right)$$

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT} h}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g}{kT} h}$$

$$p = nkT \quad p_0 = n_0 kT$$

m - молярная масса

$$M = m_0 N_A ; R = k N_A$$

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g h}{kT}}$$

n - концентрация молекул на высоте h

n_0 — " — " — " — " на $h=0$

$W_n = m_0 g h$ - потенциальная энергия молекул

$$n = n_0 e^{-\frac{W_n}{kT}}$$

Распределение по потенциальной энергии
← Распределение Больцмана

Основы термодинамики

Внутренняя энергия

Газ
 p, T, V

Внутренняя энергия т.д. системы складывается из энергии хаотичного теплового движения частиц т.д. системы и их потенциального взаимодействия.

К внутренней энергии т.д. системы не относятся кинетическая энергия движения т.д. системы как целого и потенциальная энергия т.д. системы как целого в потенциальном поле.

Внутренняя энергия - однозначная функция т.д. состояния системы

Для каждого состояния есть одно значение внутренней энергии.

U - внутренняя энергия

$$U = f(p, V, T) \quad \text{Уг. газ.} \quad U = f(T)$$

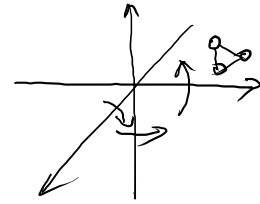
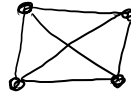
Число степеней свободы

i - число степеней свободы, минимальное число параметров для определения или задания состояния тела.

Материальная точка (молекула и др. газа)

$$i = 3; 5, 6$$

- $i = 3 (x, y, z)$



$$i_{\text{пост}} = 3$$

$$x, y, z$$

$$i_{\text{вр}} = 3$$

Молекула из двух атомов



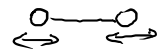
$$x_1, y_1, z_1$$

$$x_2, y_2, z_2$$

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2$$

$$i = 6 - 1 = 5 = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вр.}} = 3 + 2$$

Реальный газ



добавится степени свободы колебательные

$$\textcircled{1} i = 3; \quad \varepsilon = \frac{m v_{\text{т.б.}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\frac{\frac{3}{2} kT}{1} = \frac{1}{2} kT$$

На одну степень приходится энергия, равная $\frac{1}{2} kT$

Треугольная молекула

$$i = 3 \times 3 - 3 = 6 = i_{\text{пост.}} + i_{\text{вр.}} = 3 + 3$$



$$x_1, y_1, z_1$$

$$d_1$$

$$x_2, y_2, z_2$$

$$d_2$$

$$x_3, y_3, z_3$$

$$d_3$$

Закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул

На каждую степень свободы поступательного и вращательного движения для т.д. системы (статистическая система), находящейся в равновесии, приходится энергия $\frac{1}{2}kT$, а для колебательного движения kT (кинетическая энергия колебаний и потенциальная энергия)

i - число степеней свободы $\epsilon_{ср} = \frac{i}{2} kT$ $i = i_{пос.} + i_{вращ.} + 2i_{кол.}$

Ид. газ: $\nu = 1$ моль ; $U = \epsilon_{ср} \cdot N_A = \frac{i}{2} kT \cdot N_A = \frac{i}{2} RT$

Масса газа произвольная

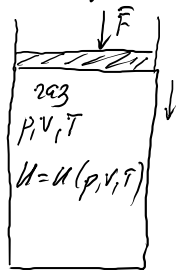
$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT ; \quad \frac{M}{\mu} = \nu$$

$$N = N_A \cdot \nu$$

$U = U(T)$

I начало термодинамики (закон сохранения энергии для т. г. процессов)

Т. г. система - меняется внутреннее энергия, механическая энергия не меняется



Два способа изменить внутр. энергию

1. Теплопередача
2. Механическая работа

$$U_1 \rightarrow U_2 \quad \Delta U = U_2 - U_1 = A \text{ (механическая работа)} + Q \text{ (теплопередача)}$$

$$\Delta U = Q - A \Rightarrow Q = \Delta U + A \quad \text{I начало т. г.}$$

Энергия, которую получает т. г. система, расходуется на изменение внутр. энергии и совершение мех. работы системы

$Q = \Delta U + A$ - в интегральной форме

$\delta Q = dU + \delta A$ - в дифференциальной форме

dU - полный дифференциал; U - функция состояния системы

$$U_1 \rightarrow U_2 \rightarrow U_1 \quad \Delta U = 0$$

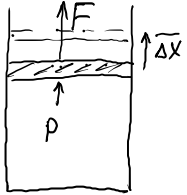
$$U = U(p, V, T)$$

Q и A зависят от вида процесса

$$Q = A; \quad A = Q$$

Механическая работа:

$$\delta A = p dV$$



$$A = (\vec{F} \Delta \vec{x}) = F \Delta x \cos \alpha = F \Delta x = p S \Delta x = p \Delta V$$

$$F = pS$$

$$\vec{F} \parallel \Delta \vec{x}$$

$$A = p \Delta V$$

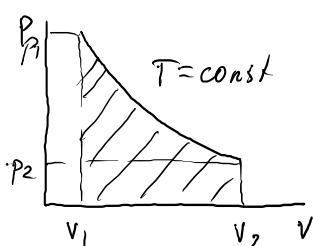
$$\delta A = p dV$$

$$V_1 \rightarrow V_2$$

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

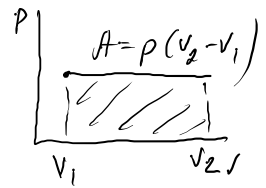
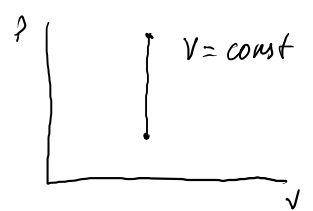
$$p = p(V)$$

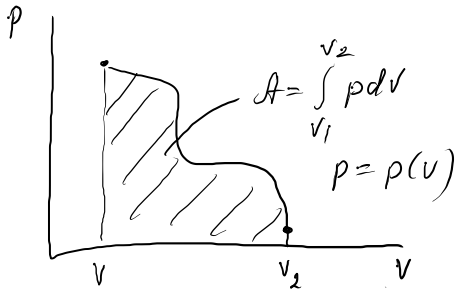
- $V = \text{const}$, изохорический процесс
 $\Delta V = 0$; $A = 0$
- $p = \text{const}$; изобарический процесс
 $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$
- $T = \text{const}$; изотермический процесс
 $pV = \frac{M}{\mu} RT$ $T = \text{const}$
 $pV = p_1 V_1 = p_2 V_2 = \frac{M}{\mu} RT$



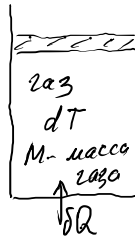
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{M}{\mu} RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} =$$

$$= \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{\mu} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$





Теплоемкость:



$$\delta Q \sim M, dT$$

$$\delta Q = c_{\text{yg}} M dT$$

c_{yg} - удельная теплоемкость

$$c_{\text{yg}} = \frac{\delta Q}{M dT}$$

$$c_{\text{yg}} \equiv \delta Q$$

$$M = 1 \text{ кг} \quad dT = 1 \text{ К}$$

$$\delta Q = c \nu dT$$

$$\nu = \frac{M}{\mu}$$

$$c = \frac{\delta Q}{\nu dT}$$

c - молярная теплоемкость

$$c \equiv \delta Q; \quad dT = 1 \text{ К} \quad \nu = \frac{M}{\mu} = 1 \text{ моль}$$

$$c = \mu c_{\text{yg}}$$

Теплоемкость зависит от вида процесса

c_v - теплоемкость при постоянной объеме

c_p - " " " " при постоянной давлении

c_T - " " " " при постоянной температуре

$$c_T = \pm \infty$$

$$c_p = c_v + R \quad \text{уп-е Майера}$$

$$c_v = \frac{i}{2} R; \quad c_p = \frac{i}{2} R + R = \frac{i+2}{2} R$$

$$U = \frac{M}{\mu} c_v T; \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Адиабатический процесс (нет теплообмена с внешней средой)

$$C_A = 0 \quad \delta Q = 0$$

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

$$\delta A = -dU$$

мех. работа совершается за счет внутренней энергии

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

$$p = f(V) - ?$$

p, V, T изменяются

$$pV = \frac{M}{\mu} RT ; \Rightarrow \nu = 1 \text{ моль}$$

$$\underline{pV = RT} \quad d(pV) = d(RT)$$

$$pdV + Vdp = R dT$$

$$pdV = -c_v dT \quad : (\text{генер.})$$

$$\delta A = -dU \quad c_v = \frac{f}{2} R$$

$$\delta A = p dV$$

$$\frac{p dV + V dp}{p dV} = - \frac{R dT}{c_v dT} = - \frac{R}{c_v} = - \frac{c_p - c_v}{c_v}$$

$$dU = c_v dT$$

$$c_p = c_v + R \Rightarrow c_p - c_v = R$$

$$1 + \frac{V dp}{p dV} = - \frac{c_p - c_v}{c_v} = - \frac{c_p}{c_v} + 1$$

Три уравнения адиабатического процесса

$$\frac{V dp}{p dV} = -\gamma$$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

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

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

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}$$

Уравнение
Гюгенса

Решая групп. ур-е

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

- уравнение адиабатического процесса

Механическая работа при адиабатическом процессе

I начало м.г. $\delta Q = dU + \delta A$; $\delta Q = 0$ для адиабатического процесса

$$\delta A = -dU; \quad dU = \frac{M}{\mu} C_v dT \quad \text{и} \quad \delta A = -\frac{M}{\mu} C_v dT; \quad A = -\frac{M}{\mu} C_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$A = \frac{M}{\mu} C_v (T_1 - T_2)$$

$$\text{Или} \quad \delta A = p dV \quad \text{и} \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$p_1 V_1$ и $p_2 V_2$ - начальные и конечные значения p и V

$$pV^\gamma = p_1 V_1^\gamma \quad \text{и} \quad p = p_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma dV$$

Изотермический процесс

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

$$dU = C_v \frac{M}{\mu} dT = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R dT - \text{гид внутренней энергии}$$

Если $p = \text{const}$ $C_p = ?$ $\delta Q = dU + \delta A - \bar{I}$ первое м.з. и

изобарический процесс

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= \frac{M}{\mu} C_p dT \\ pV &= \frac{M}{\mu} RT - \text{уравнение состояния идеального газа} \\ p dV &= \frac{M}{\mu} R dT \end{aligned} \right\}$$

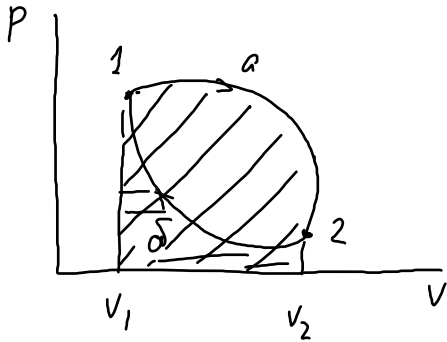
Получим уравнение после подстановки из $\delta Q = dU + \delta A$

$$C_p \frac{M}{\mu} dT = \frac{M}{\mu} C_v dT + \frac{M}{\mu} R dT \Rightarrow C_p = C_v + R - \text{уравнение Майера}$$

и $C_p = \frac{i+2}{2} R$; $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{2}$

Обратимые и необратимые процессы

Круговой процесс (цикл) — процесс, при котором т.д. системы, пройдя ряд состояний, возвращается в исходное состояние. На диаграмме, например "p-v" цикл изображается в виде замкнутой линии.



1 a 2 — расширение газа, работа $A_1 > 0$ $\equiv \equiv \equiv$

2 1 — сжатие газа, работа $A_2 < 0$ $\equiv \equiv \equiv$

При проходе цикла $A = \int p dv =$

$$= A_1 + A_2 \text{ и } A > 0$$

В противном случае, обратный цикл $A < 0$

Прямой цикл \rightarrow по часовой стрелке
Обратный цикл \rightarrow против часовой стрелки

Прямой цикл - тепловой двигатель (машинка), периодически действующее устройство, совершающее работу за счет полученной извне теплоты энергии

Обратный цикл - холодильник, периодически действующее устройство, в котором за счет работы внешних сил теплота перемещается к телу с высокой температурой от тела с низкой температурой.

В случае цикла $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$ ($U_1 = U_2$) и $Q = \Delta U + A_{пол.}$

$$Q = A_{пол.}$$

Работа, совершаемая за цикл, равна кол-ву полученной извне теплоты

Но м.г. система не только получает, но и отдает тепло:

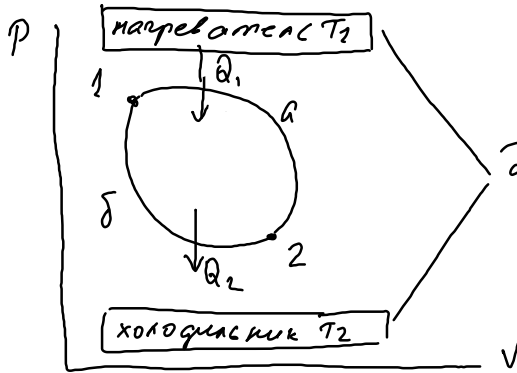
1a2 $Q_1 = \Delta U_{12} + A_1$ тепло попускает и т.д. система работа положительная

281 $-Q_2 = \Delta U_{21} - A_2$ тепло отдает и т.д. система работа отрицательная

суммируем $Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2 = A_{пол.}$

Термический к.п.д. тепловой машины $\eta = \frac{A_{пол.}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$

Q_2 - тепло отдает тепловая машина на участке 281



Два резервуара тепла (энергии), температуры, необходимы для работы тепловой машины
 $T_1 > T_2$
Газ в цилиндре под поршнем - рабочее тело тепловой машины.

Т.е. процесс является обратимым, если он может происходить в одном направлении (\rightarrow) и в обратном направлении. При этом т.е. процесс происходит в одном направлении и затем система возвращается в прежнее состояние и не происходит каких-либо изменений в среде.

Процесс, не удовлетворяющий этому условию, является необратимым. Любой равновесный процесс является обратимым. Любое промежуточное состояние есть состояние т.е. равновесия, для него безразлично, в каком направлении идет процесс.

В реальных процессах происходит рассеяние (диссипация) энергии и они являются необратимыми.

Затем рассматривают отраженные процессы: 1. многие процессы в природе и технике близки к обратимым
2. эти циклы эквивалентны и дают максимальный к.п.д.
Показывают пути повышения к.п.д. реальных тепловых машин

II начало термодинамики

I начало т. д. не позволяет указать направление протекания тепловых процессов. Это делает II начало т. д.

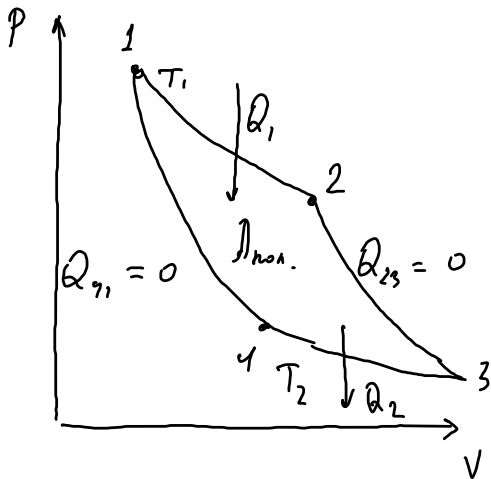
Для совершения полезной работы требуется тепловая машина.

Н. Карно (1796 - 1832) доказал, что необходимо два источника энергии с разными температурами. Невозможен вечный двигатель второго рода, т. е. работающий с одним источником тепла.

Или невозможен т. д. процесс, единственным результатом которого было бы превращение всей поступившей теплоты от одного источника тепла, нагревателя, в работу

Цикл Карно

Н. Карно предложил цикл газ тепловой машины, имеющий максимальный к.п.д. Это цикл Карно. В явном виде процесс обратимый процесс, он состоит из двух изотерм и двух адиабат. КПД газ цикла Карно зависит от двух температур, T_1 и T_2 . Рабочим телом является идеальный газ



1-2 и 3-4 - изотермы

2-3 и 4-1 - адиабаты

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

Q_1 - получает рабочее тело от нагревателя при T_1

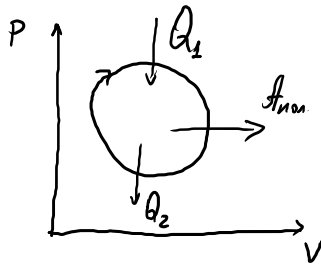
Q_2 - отдает тепло холодному резервуару при T_2

Можно показать, что для цикла Карно

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

Для любого прямого цикла

И показано м.г. $Q = \Delta U + A_{\text{пол.}}$



$$\Delta U = 0;$$

$$Q = A_{\text{пол.}}$$

~~$$A_{\text{пол.}} = Q$$~~

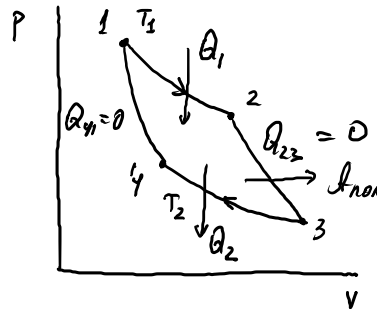
$$A_{\text{пол.}} = Q_1 - Q_2$$

$$Q_2 = 0$$

$$\eta = \frac{A_{\text{пол.}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = 1$$

Для цикла Карно



$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \checkmark$$

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

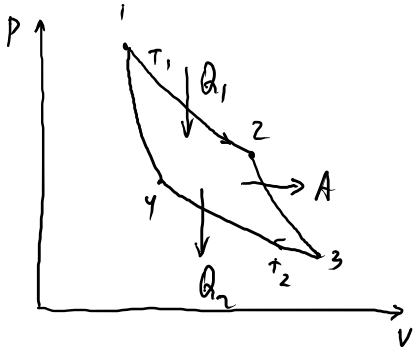
$$\eta < 1$$



$A_{\text{пол.}}$
Тепловой процесс

$$T_1 > T_2$$

Энтропия



$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$Q_1 > 0$$

$$Q_2 < 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0; \quad Q_2 < 0$$

$\frac{Q}{T}$ - *универсальная
температура*

Учен Карно

$$\frac{Q_1}{T_1} + 0 + \frac{Q_2}{T_2} + 0 = 0$$

1-2 $\frac{Q_1}{T_1}$

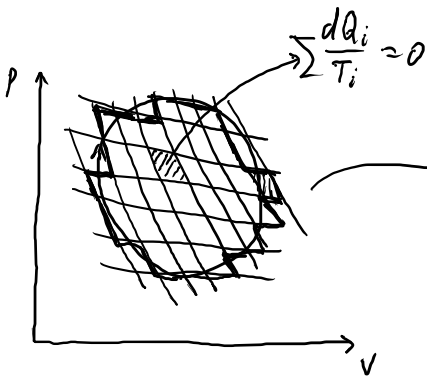
2-3 0

3-4 $\frac{Q_2}{T_2}$

4-1 0

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

*Сумма универсальных
температур равна "0"*



$$\sum \frac{dQ_i}{T_i} = 0$$

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} = 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad \oint ds = 0$$

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

S - энтропия $S = S(p, V, T)$

Энтропия S - функция состояния термодинамической системы, $S = S(p, V, T)$,
дифференциал dS которой равен элементарному тепловому приросту, $\frac{dQ}{T}$

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

$\Delta S = 0$ для обратимых равновесных ^{круговых} процессов (циклов)

Если круговой процесс необратимый, хотя бы на участке, то $\Delta S > 0$

Таким образом, энтропия любой т. системы возрастает или
остаётся неизменной (для обратимых процессов), т.е. $\Delta S \geq 0$

Неравенство Клаузиуса

Все процессы в природе ведут к возрастанию энтропии. } формулировка II начала термодинамики.

$$\Delta S \geq 0$$

формулировки II начала термодинамики

1. Невозможен круговой процесс (цикл), единственным результатом которого было бы производство (совершение) работы за счет охлаждения только теплового резервуара (термостата).
2. Всякая термодинамическая система стремится к состоянию равновесия, т.е. к состоянию с максимальной энтропией, т.е. невозможен вечный тепловой двигатель (машина) второго рода!
3. Невозможен тепловой процесс, единственным результатом которого является превращение тепла (энергии), взятого от нагревателя, в эквивалентную ему работу.
4. Все процессы в природе ведут к возрастанию энтропии.
5. Энтропия любой т. системы возрастает или остается неизменной (для обратимых процессов), т.е. $dS \geq 0$. Или в замкнутых системах энтропия не уменьшается.

6. Два термодинамических системы, находящиеся в тепловом контакте и не находящиеся в тепловом равновесии, будут обмениваться тепловой энергией таким образом, что тело с более высокой температурой будет отдавать телу с более низкой температурой до тех пор, пока оба тела не достигнут одинаковой температуры, т.е. придут в тепловое равновесие. Тепло (энергия) само по себе не может перейти от более холодного тела (с меньшей температурой) к более теплому телу (с большей температурой).
7. Невозможен вечный двигатель второго рода, т.е. работающий с одним источником тепла (термостатом).
8. Второе начало (закон) термодинамики указывает направление протекания тепловых процессов и вводит понятие энтропии, $dS = \frac{dQ}{T}$, $S = S(p, V, T)$. Критерием самопроизвольного протекания процесса в замкнутой (изолированной) термодинамической системе является $\Delta S > 0$ (необратимый процесс, цикл) или $\Delta S = 0$ (обратимый процесс, цикл).
9. К.п.д. цикла Карно невозможно превзойти никаким образом, а его величина зависит только от температур: наиболее высокой, T_1 , верхней изотермы, расширения газа, и наиболее низкой, T_2 , нижней изотермы, сжатия газа. $\eta = 1 - T_2/T_1$.

Энтропия и термодинамическая вероятность. Формула Больцмана

Макроскопическое состояние т.г. системы характеризуется т.г. параметрами.

Для газа: p - давление, V - объем, T - температура.

Пусть система состоит из N атомов или молекул, они находятся в хаотичном тепловом движении. При нормальных условиях одна молекула сталкивается за одну секунду с другими молекулами $\sim 10^9$ раз.

При этом макросостояние т.г. не меняется, т.е. не меняются p, V, T .

Состояние газа (т.г. системы), характеризуемое положениями и скоростями всех частиц (молекул, атомов) - это микросостояние. Оно непрерывно меняется, т.к. положения и скорости частиц меняются в результате хаотичного теплового движения. Таким образом, одному макросостоянию т.г. системы соответствует множество микросостояний.

Т.г. вероятность - это число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние (p, V, T) т.г. системы - Ω , это величина $\Omega \geq 1$.

Пример: V - объем газа в сосуде

n - кол-во молекул

N - кол-во ячеек в сосуде, которые могут занимать частицы

Объем ячейки $\sim d^3$; d - размер молекулы; $d = 10^{-10}$ м

$$\text{Тогда } N = \frac{V}{d^3}$$

$N \gg n$ - выполняется всегда.

Общее число микросостояний равно числу способов, которыми можно разместить n молекул по N ячейкам.

Если частицы различимы между собой, то

$$W = \frac{N!}{(N-n)!}$$

Формула Больцмана связывает между собой т.д. вероятность и энтропию т.д. системы

$$S = k \ln W$$

k - постоянная Больцмана.

Состояние равновесия т.г. системы - это наиболее вероятное состояние, реализуемое максимальным числом микросостояний.

Т.г. система всегда "стремится" перейти в состояние с максимальной т.г. вероятностью, т.е. в равновесное состояние с максимальной энтропией. Таким образом, энтропия любой системы растет; т.е. есть всегда элементы необратимых процессов.

$$S = k \ln W$$

10. Т.г. система всегда стремится перейти в состояние с максимальной т.г. вероятностью. Это еще одна из формулировок второго начала т.г. Указывает на направление тепловых процессов.

Второй закон $S = R \ln W$

$$\bar{T} \text{ (среднее значение м. г.)} \quad \delta Q = dU + \delta A$$

Для 1 моля газа

$$\delta Q = C_v dT + p dV \quad ; \quad T$$

$$\frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

$$\frac{\delta Q}{T} = d(C_v \ln T + R \ln V), \text{ м.к.} \quad \frac{p}{T} = \frac{R}{V} \text{ из } pV = RT \text{ и } \frac{p}{T} dV = R \frac{dV}{V}$$

$$\frac{\delta Q}{T} = dS - \text{полный дифференциал}$$

$$d(C_v \ln T + R \ln V) - \text{полный дифференциал}$$

$$dS = d(C_v \ln T + R \ln V)$$

δ означает малое изменение величин Q и A , не является полным дифференциалом. Только $U = U(p, V, T)$ - функция состояния и dU - полный дифференциал.

Если $T = \text{const}$

$$\underline{dS = R d \ln V}$$

Для 1 моля газа $n = N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$, занимающего объем

V_1 и V_2

$$W_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - N_A)!} \quad \text{и} \quad W_2 = \frac{N_2!}{(N_2 - N_A)!}, \quad \text{где}$$

N_1 и N_2 - число ячеек, которые могут занять молекулы в объеме V_1 и V_2

$N_1 = \frac{V_1}{d^3}$ и $N_2 = \frac{V_2}{d^3}$; Отметим, что при больших n выполняется следующее равенство: $n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n$ - формула Стирлинга

Тогда

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{N_2! (N_1 - N_A)!}{N_1! (N_2 - N_A)!} = \frac{\left(\frac{N_2}{e}\right)^{N_2} \left(\frac{N_1 - N_A}{e}\right)^{N_1 - N_A}}{\left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1} \left(\frac{N_2 - N_A}{e}\right)^{N_2 - N_A}}$$

$N_1 \gg N_A = n$

$N_2 \gg N_A = n$

и $N_A = n$ пренебрегаем при невысоких давлениях

Тождество $\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{N_2}{N_1}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}$; $\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A}$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{N_A} \ln \frac{W_2}{W_1}; \quad dS = R d \ln V; \quad \int_{S_1}^{S_2} dS = R \int_{V_1}^{V_2} d \ln V, \text{ тогда}$$

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{R}{N_A} \ln \frac{W_2}{W_1} = k \ln W_2 - k \ln W_1; \quad \frac{R}{N_A} = k$$

$$\left. \begin{aligned} S_2 &= k \ln W_2 \\ S_1 &= k \ln W_1 \end{aligned} \right\}$$

Таким образом

$$S = k \ln W$$

— формула Больцмана