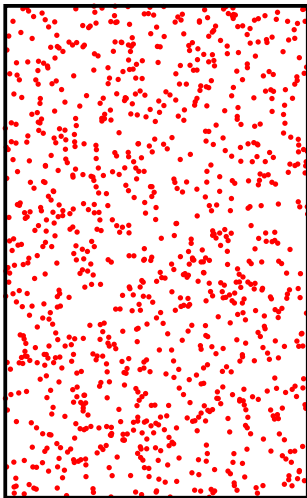


Лекция 2
0 трех началах

Термодинамическая система



- Число частиц N в системе очень велико $N \sim N_A = 6 \cdot 10^{23}$. В расчетах мы всегда можем полагать $N \gg 1$. В нашем курсе мы не рассматриваем системы с переменным N
- Относительные флуктуации макропараметров пропорциональны $1/\sqrt{N}$ и, как правило, ничтожно малы
- Движение и взаимодействие частиц в системе должно иметь заметный характер
- Выбранная система должна за разумное время достигать состояния термодинамического равновесия

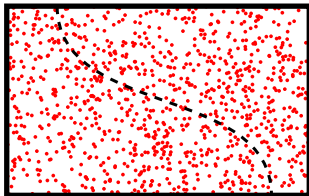
равновесная термодинамика изучает системы
ТОЛЬКО в состоянии равновесия

нет задачи описать движение всех частиц!

сосредотачиваем внимание на макропараметрах

Аддитивность и неаддитивность

мысленно разделим термодинамическую систему
на две необязательно равные части



АДДИТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

*параметр системы равен
сумме параметров подсистем*

- масса, объем, электрический заряд...
- внутренняя энергия, теплоемкости...

растут пропорционально N

НЕАДДИТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

*параметры подсистем равны
параметру всей системы*

- температура, разумеется
- давление и всяческие плотности

не растут пропорционально N

(Квази)равновесный процесс

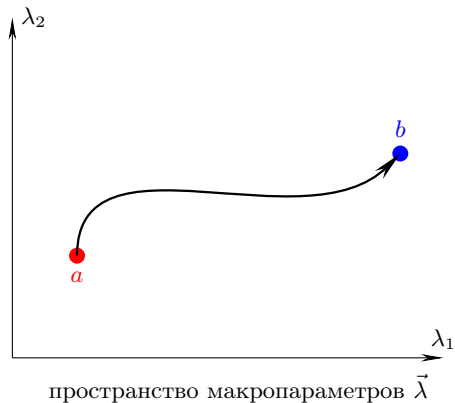


график процесса состоит из череды
равновесных состояний

у неравновесного процесса
такого графика быть не может

- Обозначим набор $n+1$ макропараметров системы

$$\vec{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_n, T), \quad n \ll N_A$$

Не все из них независимы: есть уравнения состояния и прочие связи

- В квазиравновесном процессе параметры $\vec{\lambda}$ меняются **медленно**, и система проходит через череду равновесных состояний
- Такой процесс можно обратить, пройдя те же состояния в обратном порядке
- В таком процессе можно рассчитывать различные интересные нас приращения:

$$\int_a^b \sum_{i=1}^{n+1} f_i(\vec{\lambda}) d\lambda_i \quad \begin{array}{l} \text{криволинейный} \\ \text{интеграл II рода!} \end{array}$$

Результат может зависеть и от «формы пути», если под интегралом стоит не дифференциал какой-либо функции от $\vec{\lambda}$

Внутренняя энергия системы

сумма кинетических энергий теплового движения частиц
и потенциальных энергий их взаимодействия

Перейдем в систему центра масс, где суммарный импульс частиц равен нулю.

- 1) поступательное движение

$$K_{\text{mov}} = \sum_i \frac{|\mathbf{p}_{ci}|^2}{2m}$$

- 2) вращательное движение

$$K_{\text{rot}} = \sum_i \frac{L_i^2}{2I}$$

- 3) колебательное движение

$$K_{\text{osc}} \sim \text{внутримолекулярные движения}$$

Потенциальными могут быть как внутренние, так и внешние взаимодействия

- 1) внешние взаимодействия

$$\Pi_{\text{ext}} = \sum_i \Pi(\mathbf{r}_i)$$

- 2) межмолекулярные взаимодействия

$$\Pi_{\text{m-m}} = \sum_{\{ij\}} \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

- 3) внутримолекулярные взаимодействия

$$\Pi_{\text{int}} \sim \text{внутримолекулярные силы}$$

Внутренняя энергия системы

сумма кинетических энергий теплового движения частиц
и потенциальных энергий их взаимодействия

I НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

(закон сохранения энергии)

$$dU = \delta Q - \delta A \text{ или } \Delta U = Q - A$$

U — внутренняя энергия системы
(точнее, ее усредненное значение)

A — работа системы (в обобщенном смысле)

Q — количество теплоты, ей переданное

dU — полный дифференциал параметра U
 δA и δQ не являются полными дифференциалами

Перейдем в систему
суммарный импульс

1) поступательное

$$K_{\text{mov}} = \sum_i \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i}$$

2) вращательное

$$K_{\text{rot}} = \sum_i \frac{L_i^2}{2I_i}$$

3) колебательное движение

$K_{\text{osc}} \sim$ внутримолекулярные движения

быть как внутрен-
взаимодействия

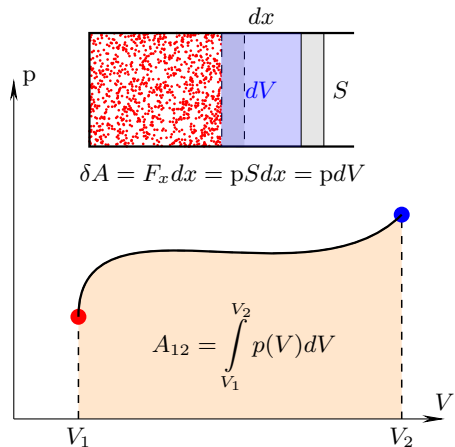
ия

взаимодействия

3) внутримолекулярные взаимодействия

$\Pi_{\text{int}} \sim$ внутримолекулярные силы

I начало термодинамики для газов



A — «площадь под графиком» процесса
в (p, V) -координатах.

(разумеется, зависит от формы графика)

- Выберем независимые параметры $\vec{\lambda} = (V, T)$:
 T — потому что необходима
 V — потому что $\delta A = p dV$
- Все прочие параметры выразим через (V, T) , включая внутреннюю энергию:

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

- В итоге I начало принимает форму

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

для полных дифференциалов

$$\int_a^b dU = U(\vec{\lambda}_b) - U(\vec{\lambda}_a) \equiv \Delta U$$

для неполных дифференциалов

$$\int_a^b \delta Q = Q_{ab}$$

Идеальный газ и реальные газы

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

- Молекулы бесконечно малых размеров
 - Нет взаимодействия на расстоянии
 - Межмолекулярные столкновения редки и допускается ими пренебречь
-
- U — функция только температуры
 - Работает закон Дальтона

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

- Молекулы имеют конечные размеры
 - Есть взаимодействие на расстоянии
 - Межмолекулярные столкновения нередки и требуют специального учета
-
- U — функция не только температуры
 - Закон Дальтона не работает

Теплоемкости газов ($C = \delta Q/dT$)

(V, T) – представление

1) **изохора** ($dV = 0 \Rightarrow \delta A = 0$)

$$C_V = \left(\frac{dU + 0}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

2) **изобара** ($p = \text{const}$)

$$C_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

3) **любой процесс** $V(T)$

$$C_{np} = C_V + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{np}$$

идеальный газ

$$pV = \nu RT \text{ и } U = \frac{f}{2} \nu RT$$

$$1) C_V = \frac{f}{2} \nu R$$

$$2) p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{pV}{T} = \nu R$$

$$C_p = C_V + \nu R$$

(формула Майера)

$$3) (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{\nu RT}{V}$$

$$C_{np} = C_V + \nu R \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{np}$$

Теплоемкости газов ($C = \delta Q/dT$)

(V, T) – представление

1) **изохора** ($dV = 0 \Rightarrow \delta A = 0$)

$$C_V = \left(\frac{dU + 0}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow dU = C_V dT$$

2) **изобара** ($p = \text{const}$)

$$C_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p$$

$$\Rightarrow \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = C_p dT$$

3) **любой процесс** $V(T)$

$$C_{\text{пр}} = C_V + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\text{пр}}$$

идеальный газ

$$pV = \nu RT \text{ и } U = \frac{f}{2} \nu RT$$

$$C_V = \frac{f}{2} \nu R$$

$$C_p = \frac{pV}{T} = \nu R$$

$$C_p = C_V + \nu R$$

(Майера)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{\nu RT}{V}$$

$$C_{\text{пр}} = C_V + \nu R \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\text{пр}}$$

в общем случае теплоемкости **непостоянны**

$$U = U(V, T) \Rightarrow C_V = C_V(V, T) \Rightarrow C_p = C_p(V, T)$$

определение процесса с заданной $C_{\text{пр}}$
при известных C_V , C_p и $p(V, T)$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{пр}} - C_V}{C_p - C_V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Политропный процесс

- Рассмотрим идеальный газ:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{\text{пр}} = \frac{C - C_V}{C_p - C_V} \frac{V}{T}$$

$$\frac{C_p - C_V}{C - C_V} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$TV^{\frac{C_p - C_V}{C - C_V}} = \text{const}$$

- Подставим $T = pV/\nu R$

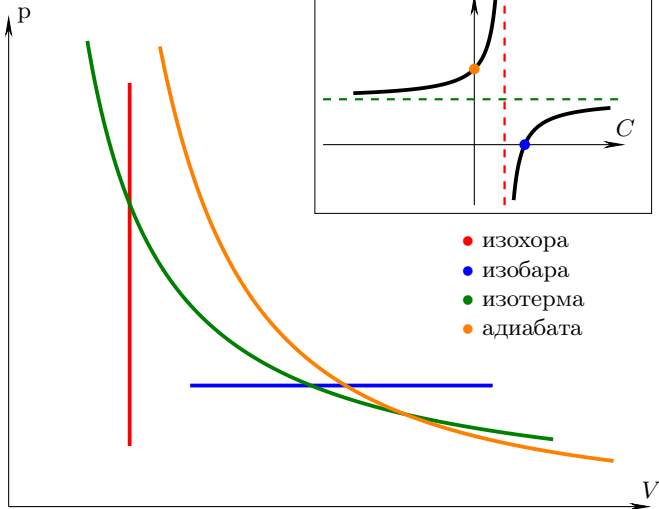
уравнение политропы

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

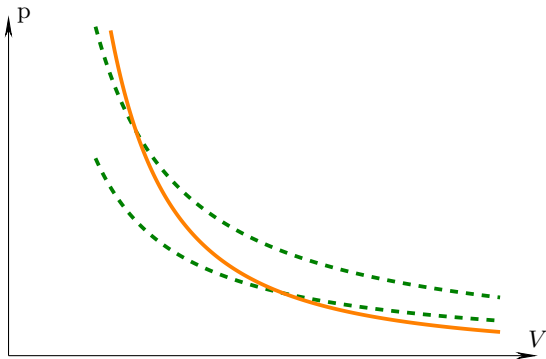
$$\text{где } n = \frac{C_p - C}{C_V - C}$$

(показатель политропы)

процесс с постоянной C



Адиабатический процесс



адиабата пересекает изотермы

уравнение адиабаты идеального газа

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

где $\gamma = C_p/C_V$
(показатель адиабаты)

- Система теплоизолирована:

$$\delta Q = 0$$

- Внутренняя энергия непостоянна:

$$dU = -\delta A \Rightarrow \Delta U = -A$$

- Теплоемкость процесса $C = 0$

- изохора: $V = \text{const}$

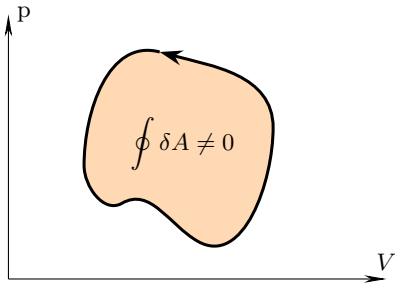
- изобара: $p = \text{const}$

- изотерма: $T = \text{const}$

- адиабата: $??? = \text{const}$

Термодинамическая энтропия

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



$$\oint \delta A = \oint \delta Q \neq 0$$

$$\oint dU = 0$$

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

- **II начало термодинамики** имеет много форм. Одно его математическое следствие звучит так: в любом равновесном процессе

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

- S — функция состояния системы, именуемая **энтропия**:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{и} \quad \int_a^b \frac{\delta Q}{T} = S(\vec{\lambda}_b) - S(\vec{\lambda}_a)$$

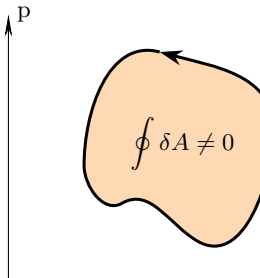
- Очень просто считаются теплоемкости:

$$C_{\text{пр}} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{пр}} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{пр}}$$

- Адиабата — процесс с $S = \text{const}$

Термодинамическая энтропия

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



$$\oint \delta A = \oint \delta Q$$

$$\oint dU = 0$$

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

энтропия идеального газа

$$1) dU = C_V dT \quad 2) \delta A = p dV = \nu R T \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$$

$$S = C_V \ln T + \nu R \ln V + S_0$$

постоянную S_0 определить затруднительно

$$C_{пр} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{пр} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{пр}$$

- II начало термодинамики имеет много форм. Одно его математическое следствие звучит так:

процессе

й дифференциал!

системы,

$$\frac{\delta Q}{T} = S(\vec{\lambda}_b) - S(\vec{\lambda}_a)$$

я теплоемкости:

- Адиабата — процесс с $S = \text{const}$