



Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

П.А. Поляков, А.И. Слепков

**ДИНАМИЧЕСКАЯ, СТАТИСТИЧЕСКАЯ
МЕХАНИКА И ТЕРМОДИНАМИКА
(КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ)**

Часть 6

Термодинамика

Москва - 2007

Оглавление

Глава 13. Первое начало термодинамики	5
П.13.1. Термодинамический подход к описанию молекулярных явлений.....	5
П.13.2. Первое начало термодинамики.....	5
П.13.3. Теплоемкость.....	6
П.13.3.1. Теплоемкость системы.....	6
П.13.3.2. Теплоемкость идеального газа. Уравнение Майера.....	7
П.13.3.3. Процессы с идеальным газом.....	8
П.13.3.4. Политропический процесс. Уравнение политропы и его частные случаи.....	9
П.13.3.5. Классическая теория теплоемкости твердых тел. Закон Дюлонга и Пти. Ограниченность классического подхода к теории теплоемкости.....	11
Глава 14. Второе начало термодинамики	14
П.14.1. Циклические процессы. Преобразование теплоты в работу.....	14
П.14.1.1. Тепловой двигатель и холодильная машина.....	14
П.14.1.2. Цикл Карно.....	15
П.14.2. Второе начало термодинамики. Формулировки Томсона (Кельвина) и Клаузиуса.....	16
П.14.3. Первая теорема Карно.....	17
П.14.4. Абсолютная термодинамическая шкала температур.....	17
П.14.5. Вторая теорема Карно.....	19
П.14.6. Неравенство Клаузиуса.....	21
П.14.7. Понятие энтропии. Закон возрастания энтропии.....	23
П.14.7.1. Равенство Клаузиуса.....	23
П.14.7.2. Энтропия. Закон возрастания энтропии.....	23
П.14.7.3. Энтропия идеального газа.....	25
П.14.8. Термодинамические функции.....	25
Глава 15 Фазовые переходы	26
П.15.1. Фазовые переходы.....	26
П.15.2. Фазовые переходы первого рода.....	27
П.15.2.1. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса.....	27
П.15.2.2. Тройная точка.....	28
П.15.3. Фазовые переходы второго рода.....	29
Глава 16. Реальные газы	32
П.16.1. Реальные газы.....	32
П.16.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	32
П.16.2.1. Уравнение Ван-дер Ваальса.....	32
П.16.2.2. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.....	33
П.16.2.3. Изотермы Ван-дер-Ваальса.....	34

П.16.2.4. Область двухфазных состояний. Метастабильные состояния (перегретая жидкость, переохлажденный пар).....	34
П.16.2.5. Критические параметры газа Ван-дер-Ваальса.....	35
П.16.3. Закон соответственных состояний.....	36

Глава 13. Первое начало термодинамики.

П.13.1. Термодинамический подход к описанию молекулярных явлений.

Введение Задача термодинамики – феноменологическое исследование свойств материальных тел, которые характеризуются макроскопическими параметрами, на основе общих законов без выяснения микроскопических механизмов процессов.

Выводы термодинамики основаны на общих принципах или началах.

Возникновение термодинамики – начало 19 века, она служила основой теплотехники. Ее задача – исследование особенностей превращения тепла в работу.

Понятие термодинамического равновесия.

Температура – мера нагретости. Тела находятся в состоянии термодинамического равновесия, если их температуры одинаковы.

Изолированная система тел – такая система тел, которая не может обмениваться энергией с окружающими телами. Каково бы не было начальное состояние тел изолированной системы в ней в конце концов установится термодинамическое равновесие и прекратятся все макроскопические процессы.

Термоскоп – пробное тело, служащее для констатации одинаковости или различия температур.

Эмпирическая шкала температур.

Идеально-газовая шкала температур. По закону Бойля-Мариотта Произведение объема V данной массы газа на его давление p зависит только от температуры. Это произведение принимается за термометрическую величину. Определенная таким образом температура очень слабо зависит от природы газа.

Обратимые и необратимые процессы.

Равновесным процессом называется процесс перехода из одного равновесного состояния в другое. В том случае, когда процесс проводится быстро, в разных частях объема может измениться давление и температура. В этом случае процесс называется неравновесным. Обратимым называется процесс, для которого возможен обратный переход из конечного состояния в начальное через те же промежуточные состояния. Для того чтобы процесс был обратимым, он должен быть равновесным.

П.13.2. Первое начало термодинамики.

Работа, совершаемая газом, по определению равна
$$\delta A = pSdx = pdV. \quad (13.2.1)$$

Работа положительна, если газ расширяется (объем, занимаемый газом увеличивается) и – отрицательна, если объем уменьшается.

Теплота – это энергия в форме молекулярного движения.

Процесс обмена внутренними энергиями соприкасающихся тел, не сопровождающийся производством макроскопической работы называется теплообменом. Энергия, переданная телу окружающей средой в результате теплообмена, называется количеством тепла (или просто теплом), полученным в таком процессе. δQ положительна, если она сообщается системе и отрицательна, если забирается от нее.

Внутренняя энергия – энергия хаотического движения частиц, из которых состоит веществ, и энергия их взаимодействия.

dU – положительна, если внутренняя энергия системы увеличивается.

Первое начало термодинамики.

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (13.2.2)$$

или

$$\delta Q = dU + pdV \quad (13.2.3)$$

Первое начало термодинамики является законом сохранения энергии с учетом внутренней (или тепловой) энергии. На основе этого уравнения невозможно предсказать направление процесса.

В первом начале используются бесконечно малые величины $\delta Q, dU, \delta A$. Знак d или δ зависит от того, является ли рассматриваемая величина полным дифференциалом. Поскольку внутренняя энергия системы является функцией состояния, то ее изменение является полным дифференциалом. Изменение теплоты и работы полными дифференциалами не являются – их значение зависит от процесса, который производится над термодинамической системой

13.3. Теплоемкость.

П.13.3.1. Теплоемкость системы (тела).

Теплоемкость по определению равна

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (13.3.1)$$

Понятие теплоемкости формировалось в науке в XVIII веке. Теплоемкость зависит от условий, при которых передается телу тепло.

Теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (13.3.2)$$

равна

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right). \quad (13.3.3)$$

В этом случае работа равна нулю и $\delta Q = dU$.

Теплоемкость при постоянном давлении

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p. \quad (13.3.4)$$

В этом случае

$$\delta Q = dU + pdV = d(U + pdV)_p \quad (13.3.5)$$

Величину $H = U + pV$ называют *энтальпией*, тогда можно записать

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (13.3.6)$$

Соотношение между теплоемкостями

Поскольку в общем случае $U=U(T,V)$ (зависимость от объема возникает, если учитывается потенциальная энергия взаимодействия), то

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (13.3.7)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV, \quad (13.3.8)$$

то есть

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT}. \quad (13.3.9)$$

При $V=\text{const}$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (13.3.10)$$

Если $p=\text{const}$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (13.3.11)$$

П.13.3.2. Теплоемкость идеального газа. Уравнение Майера.

Для идеального газа $U=U(T)$, а объем (для одного моля идеального газа) связан с температурой и давлением соотношением

$$V = \frac{RT}{p}. \quad (13.3.12)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \frac{R}{p}. \quad (13.3.13)$$

В результате из (13.3.11) получаем

$$C_p = C_V + R. \quad (13.3.14)$$

Это уравнение называется *уравнением Майера*.

Отметим, что встречающиеся в этом уравнении теплоемкости отнесены к молю идеального газа, их называют молярными.

Теплоемкость идеального газа

В общем случае, когда молекула имеет i степеней свободы, ее средняя кинетическая энергия равна $U = \frac{i}{2}kT$. Тогда теплоемкости при постоянном объеме и давлении определяются из соотношений

$$C_V = \frac{i}{2}RT, \quad C_p = \frac{i+2}{2}RT. \quad (13.3.15)$$

Если газ одноатомный, то его молекула имеет три степени свободы. На каждую степень свободы приходится энергия $U = \frac{1}{2}kT$. В этом случае

$$C_V = \frac{3}{2}RT, C_p = \frac{5}{2}RT. \quad (13.3.16)$$

Если молекула газа двухатомная, то у нее 5 степеней свободы

$$C_V = \frac{5}{2}RT, C_p = \frac{7}{2}RT. \quad (13.3.17)$$

Если атомы в такой сложной молекуле могут совершать колебательное движение, то энергия молекулы становится равной $U = \frac{7}{2}kT$, так как на колебательную степень приходится энергия kT .

Согласно полученным выше формулам, теплоемкость газа не зависит от температуры, что действительно справедливо для широкого интервала температур. Однако, эксперимент свидетельствует о наличии температурной зависимости теплоемкости от температуры. Качественно такая зависимость для теплоемкости C_V для молекулярного водорода представлена на рисунке (13.3.1). При низкой температуре теплоемкость равна $3/2R$, при комнатных температурах - $5/2R$, при высоких температурах - $7/2R$.

Таким образом, при низких температурах - это точечная частица с тремя степенями свободы, при комнатных - жесткая гантель. При дальнейшем повышении температуры в такой молекуле возбуждается колебательная степень свободы. Включение вращательной степени свободы происходит при температуре $T_{вр} = 85.5$ К, колебательные степени включаются при $T_{кол} = 6410$ К. При таких температурах значительная часть молекул разлагается на атомы.

Для молекулярного азота
 $T_{вр} = 2.86$ К, $T_{кол} = 3340$ К.

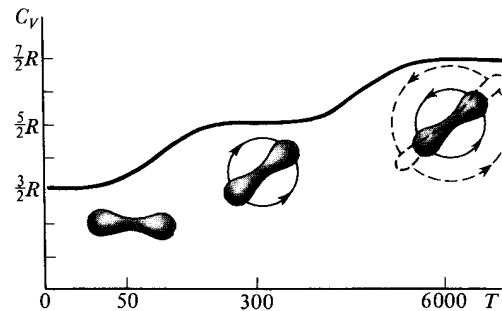


Рис. 13.3.1

Для молекулярного кислорода
 $T_{\text{вр}} = 2.09 \text{ К}$, $T_{\text{кол}} = 2260 \text{ К}$

Понижение этих температур связано с повышением масс молекул

П.13.3.3. Процессы с идеальным газом.

При **Изохорном процессе** ($V = \text{const}$)

$$\Delta U = C_V \Delta T,$$

$$\Delta A = 0,$$

$$\Delta Q = \Delta U.$$

При **Изобарном процессе**

$$\Delta U = C_V \Delta T,$$

$$\Delta A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1),$$

$$\Delta Q = C_V \Delta T + p(V_2 - V_1) = C_V \Delta T + R \Delta T.$$

При **Изотермическом процессе** ($T = \text{const}$)

$$\Delta U = C_V \Delta T,$$

$$\Delta A = \int_1^2 p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При **Адиабатном процессе** ($Q = \text{const}$)

$$\Delta Q = 0,$$

$$\Delta U = C_V \Delta T.$$

Для моля идеального газа справедливо соотношения

$$T = \frac{pV}{R} = \frac{pV}{C_p - C_V},$$

$$C_V dT + p dV = 0,$$

поэтому

$$\frac{dT}{T} + \frac{p dV}{C_V T} = \frac{dT}{T} + \frac{p dV}{C_V \frac{pV}{C_p - C_V}} = \frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0.$$

Здесь обозначено

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}.$$

Интегрируя последнее соотношение, получаем

$$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{const},$$

откуда следует

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

(13.3.18)

Для перехода к переменным p, V воспользуемся уравнением состояния $pV = RT$, получим

$$pV^\gamma = const \quad (13.3.19)$$

Для другой пары переменных p, T найдем

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = const \quad (13.3.20)$$

Работа при адиабатном процессе равна

$$\Delta A = \int_1^2 p dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} [V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}] = \frac{RT_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right]. \quad (13.3.21)$$

Так как

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1},$$

то

$$A = \frac{R(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \quad (13.3.22)$$

Работа при адиабатном процессе всегда меньше, чем при изотермическом процессе.

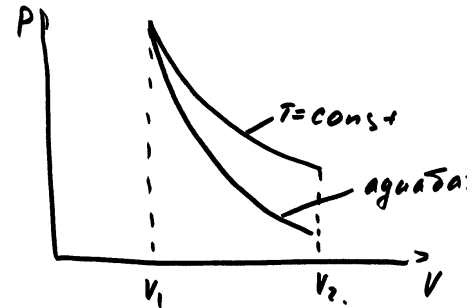


Рис 13.3.2

П.13.3.4. Политропический процесс. Уравнение политропы и его частные случаи.

Процесс, в котором теплоемкость остается постоянной величиной называется политропным.

$$CdT = C_V dT + p dV$$

Проводя такие же действия как и при выводе адиабатного процесса получаем

$$(C - C_V) dT - \frac{RT}{V} dV = 0,$$

$$(C - C_V) dT - \frac{C_p - C_V T}{V} dV = 0,$$

откуда

$$\frac{dT}{T} - \frac{C_p - C_V}{(C - C_V)} \frac{dV}{V} = 0.$$

Интегрируя, получаем

$$TV^{n-1} = const. \quad (13.3.23)$$

Здесь обозначено

$$\frac{C_p - C_V}{C_V - C} = n - 1. \quad (13.3.24)$$

В переменных p, V соотношение (13.3.23) примет вид

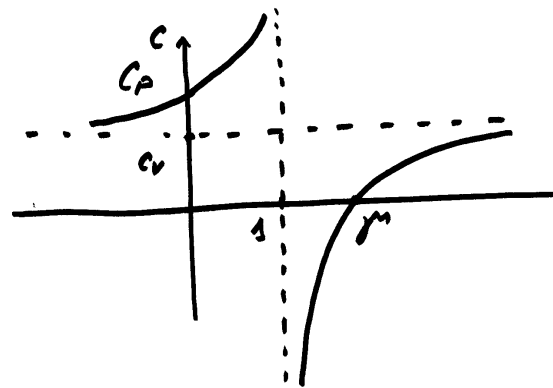


Рис. 13.3.3

$$pV^n = const. \quad (13.3.25)$$

Для переменных T, p получим

$$Tp^{\frac{1-n}{n}} = const. \quad (13.3.26)$$

Соотношение (13.3.24) можно записать иначе

$$C = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1}, \quad (13.3.27)$$

из которого для теплоемкостей элементарных процессов имеем

	n	C
Изобарный	0	C_p
Изотермический	1	$C_T \rightarrow \pm\infty$
Адиабатический	γ	0
Изохорический	$\pm\infty$	C_V

П.13.3.5. Классическая теория теплоемкости твердых тел. Закон Дюлонга и Пти. Ограниченность классического подхода к теории теплоемкости.

В классической теории теплоемкости твердых тел предполагается, что твердое тело находится в кристаллическом состоянии. Атомы колеблются около положений равновесия в узлах кристаллической решетки. Для каждого атома колебания могут происходить в трех взаимно перпендикулярных плоскостях. В соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы. На каждую колебательную степень свободы приходится энергия kT . Таким образом, если тело состоит из N атомов, то оно обладает энергией

$U = 3NkT$, а теплоемкость этого тела равна

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \quad (13.3.28)$$

Из классической теории теплоемкости следует, что теплоемкость твердых тел величина постоянная.

Молярная теплоемкость равна.

$$C_V = 3N_A k = 3R \quad (13.3.29)$$

Это закон Дюлонга (1785-1838) и Пти (1791-1820).

(Этот закон был сформулирован в 1819 г. в виде эмпирического правила: *произведение удельной теплоемкости химического элемента на его атомную массу приблизительно одинаково для всех элементов и составляет около 6 кал/(К моль)*)

Экспериментальные значения теплоемкости некоторых элементов при нормальных условиях представлены в таблице

Элемент	C_V , кал/(К·моль)	Элемент	C_V , кал/(К·моль)
C	1,44	Pt	6,11
B	2,44	Au	5,99
Al	5,51	Pb	5,94
Ca	5,60	U	6,47
Ag	6,11		

Качественный вид зависимости теплоемкости твердых тел от температуры представлен на рисунке 13.3.4.

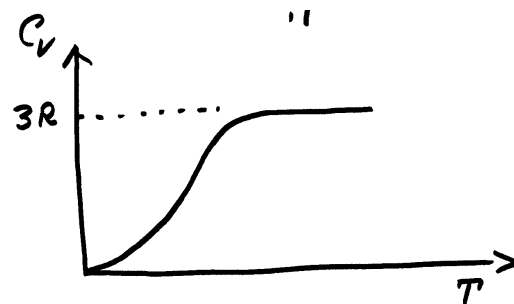


Рис. 13.3.4

Ограниченность классической теории теплоемкости

1. Классическая теория не дает правильной зависимости теплоемкости от температуры для всего температурного диапазона.
2. Теория не последовательна – атом не точка, но его вращательные степени не учитываются, то же относится и к двухатомным молекулам. У них, кроме того, не учитываются колебательные степени свободы.
3. Теплоемкость металлов. Атом состоит из положительно заряженных ионов, колеблющихся в узлах кристаллической решетки и свободных электронов. Количество электронов по порядку то же, что и количество ионов. По теореме о равнораспределении энергии между частицами вклад электронов в теплоемкость должен быть сопоставим с вкладом ионов. Однако в классической теории вклад электронного газа не учитывается.

Основные идеи квантовой теории теплоемкости состоят в следующем

1. Внутренняя энергия атомных систем может принимать лишь дискретные значения.

2. Энергетический спектр осциллятора состоит из бесконечного числа равноотстоящих уровней

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (13.3.30)$$

здесь ν – частота осциллятора, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с

3. Если кинетическая энергия $kT \ll h\nu$,

то атом не возбуждается, он находится в состоянии с нулевой энергией. Колебания атомов не вносят вклад в теорию теплоемкости.

4. Вращение молекул влияет на теплоемкость аналогичным образом. Энергия вращения также квантуется

$$\varepsilon_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1), \quad (13.3.31)$$

где I – момент инерции молекулы.

Глава 14. Второе начало термодинамики.

П.14.1. Циклические процессы. Преобразование теплоты в работу.

П.14.1.1. Тепловой двигатель и холодильная машина.

Рассмотрим пример превращения теплоты в работу на примере газовой термодинамической системе, находящейся в герметическом цилиндре с подвижным поршнем (см. рис. 14.1.1). Будем изображать термодинамические процессы, происходящие в системе на диаграмме PV . Пусть в начальный момент времени система находилась в точке 1. Приведем дно цилиндра в тепловой контакт с нагревателем. Газ начнет нагреваться, а поршень – подниматься. Этот процесс будет происходить при постоянном давлении. На диаграмме PV он соответствует прямой 1-2. При переходе из точки 1 в точку 2 газ совершит работу PdV . Для того, чтобы провести циклический процесс, при котором будет совершаться положительная работа, нам необходимо вернуться в первоначальную точку, совершив меньшую работу. Можно сначала охладить газ (2-3), что приведет к понижению давления, затем сжать до первоначального объема (3-4), затем перейти в исходное состояние. Таким образом, для изменения количества теплоты в системе на каждом участке циклического процесса, имеем

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + A_{12} > 0 \quad (14.1.1)$$

$$Q_{23} = U_3 - U_2 + 0 < 0 \quad (14.1.2)$$

$$Q_{34} = U_4 - U_3 + A_{34} < 0 \quad (14.1.3)$$

$$Q_{41} = U_1 - U_4 + 0 > 0 \quad (14.1.4)$$

На участках 12 и 41 система получает тепло, на 23 и 43 – отдает.

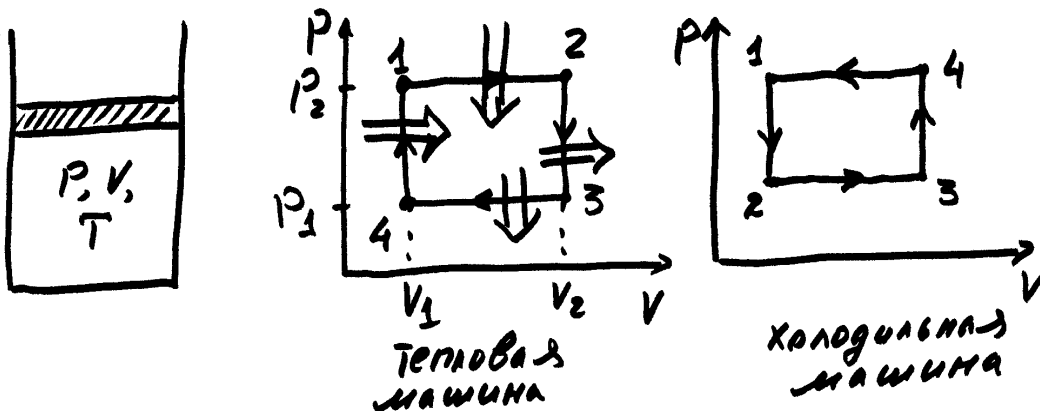


Рис.14.1.1

Суммарная работа равна $A_{12} + A_{34}$. На рисунке 14.1.1 она равна площади прямоугольника 1234. Суммируя (14.1.1) - (14.1.4) получаем

$$Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = Q^+ - Q^- = A_{12} + A_{12} = A \quad (14.1.5)$$

Отношение тепла, переданного тепловой машине к полезной работе называется коэффициентом полезного действия тепловой машины (КПД)

$$\eta = \frac{A}{Q_+} = \frac{Q^+ - Q^-}{Q^+}. \quad (14.1.6)$$

В том случае, когда тот же цикл проводится в обратном направлении, за счет внешней работы, производимой над рабочим телом, тепло отбирается от холодильника и передается нагревателю. Такая машина называется холодильной. Эффективность работы холодильной машины можно оценивать, либо, по способности повышения температуры тела с более высокой температурой (такую машину называют тепловым насосом), либо, по способности понижения температуры тела с более низкой температурой (холодильной машиной).

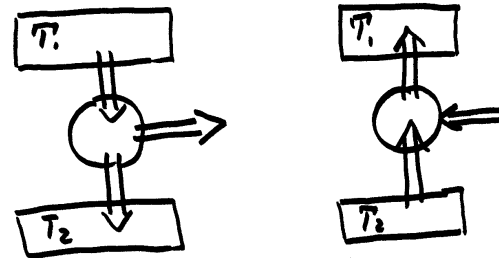


Рис.14.1.2. Принципиальная схема тепловой и холодильной машин

В первом случае ее можно рассчитывать по формуле

$$\xi_1 = \frac{Q_1}{A}. \quad (14.1.7)$$

Эта величина связана с эффективностью прямого цикла следующим образом

$$\xi_1 = \frac{Q_1}{A} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\eta}. \quad (14.1.8)$$

Во втором случае (холодильник) эффективность обратного цикла оценивается по понижению температуры более холодного тела

Тогда выражения для эффективности имеет вид $\xi_2 = \frac{Q_2}{A}$. Она связана с эффективностью прямого цикла следующим образом

$$\xi_2 = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{\eta} - 1. \quad (14.1.9)$$

Таким образом, для осуществления превращения тепловой энергии в работу необходимо иметь нагреватель, холодильник и рабочее тело.

Принципиальные схемы тепловой и холодильной машины показаны на рисунке 14.1.2.

П.14.1.2. Цикл Карно.

Среди различных циклических процессов, которые можно совершить над рабочим телом, особое место занимает цикл Карно, состоящий из двух адиабат и

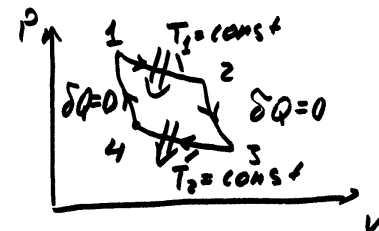


Рис.14.1.3.

двух изотерм. Такой цикл можно провести квазистатически (обратимо), используя два термостата – нагреватель и холодильник. Рассчитаем количество теплоты приходящее в систему Q^+ и количество теплоты уходящее из системы Q^-

$$Q^+ = \int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 p dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (14.1.10)$$

Аналогично для Q^- , получим

$$Q^- = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (14.1.11)$$

Из уравнения адиабаты следует

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad (14.1.12)$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

Отсюда имеем

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (14.1.13)$$

Учитывая это равенство для КПД цикла Карно получим

$$\eta = \frac{A}{Q^+} = \frac{Q^+ - Q^-}{Q^+} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (14.1.14)$$

П.14.2. Второе начало термодинамики. Формулировки Томсона (Кельвина) и Клаузиуса.

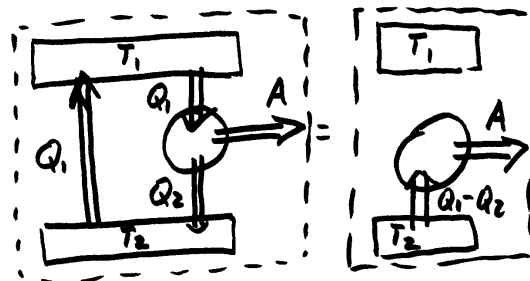
Формулировка Кельвина: *Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого является производство работы и обмен с одним тепловым резервуаром.*

Превращение теплоты в работу обязательно должно сопровождаться передачей теплоты от нагревателя к холодильнику. (1851 г. В.Томсон (Кельвин)).

Формулировка Клаузиуса. *Невозможен циклический процесс, единственным результатом которого была бы передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому* (1850 г. Клаузиус).

Эквивалентность формулировок Клаузиуса и Томсона (Кельвина).

Если возможен процесс, единственным результатом которого было бы передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому, то соединив такое устройство с тепловой машиной (см. рисунок) мы получим машину, отбирающую в циклическом процессе тепло от холодильника и



эквивалентность формулировок

Рис.14.2.1

превращающего его в работу (см. рисунок 14.2.1). Левая часть рисунка относится к формулировке Клаузиуса, а правая – Кельвина.

II.14.3. Первая Теорема Карно.

Коэффициент полезного действия тепловой машины, работающей по циклу Карно зависит только от температур нагревателя T_1 и холодильника T_2 , и не зависит от устройства машины и вида используемого вещества.

Рассмотрим две машины Карно, имеющие общий нагреватель и общий холодильник. Пусть эффективность первой машины – η_1 , а второй – η_2 . Покажем, что это предположение несовместимо со вторым началом термодинамики. Цикл Карно – квазистатический, поэтому он может проходить как в прямом, так и в обратном направлении.

1. Первая машина проходит цикл в прямом направлении, то есть производит работу. Пусть в результате m циклов она отобрала Q_1 от нагревателя, Q_2 – передала холодильнику, произвела работу $A = Q_1 - Q_2$. Эту работу мы можем запасти, например, в виде потенциальной энергии.

2. Остановим первую машину и используем произведенную работу (потенциальную энергию) для того, чтобы запустить вторую машину в обратном направлении. Вторая машина будет работать как холодильная машина. Пусть в результате m' циклов она заберет тепло Q_2' от холодильника и передаст Q_1' нагревателю, при этом над машиной будет совершена работа A' .

3. В результате работы первой и второй машины:

Нагреватель отдал тепло $(Q_1 - Q_1')$

Холодильник отдал тепло $(Q_2' - Q_2)$

Машина совершила работу

$$A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q_1' - Q_2') = \eta Q_1 - \eta' Q_1'$$

Выберем целые числа m и m' так, чтобы $Q_1 - Q_1' = 0$.

Тогда результат кругового процесса будет следующим

Нагреватель отдал тепло $(Q_1 - Q_1') = 0$ – состояние нагревателя не изменилось

Холодильник отдал тепло $(Q_2 - Q_2') = (\eta - \eta') Q_1 > 0$

Машина совершила работу $A - A' = \eta Q_1 - \eta' Q_1' = (\eta - \eta') Q_1 > 0$

Таким образом, единственным результатом кругового процесса будет производство работы за счет эквивалентного количества тепла, заимствованного от холодильника. Но это противоречит второму началу термодинамики в формулировке Кельвина. Отсюда следует, что $\eta = \eta'$

II.14.4. Абсолютная термодинамическая шкала температур.

Пусть температуры нагревателя и холодильника t_1 и t_2 измерены каким-либо термометром. Поскольку КПД цикла Карно зависит только от температуры нагревателя и холодильника, то можно записать.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) \quad (14.4.1)$$

Таким образом, цикл Карно можно использовать для построения термодинамической температурной шкалы.

Из (14.4.1) следует, что

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2) \quad (14.4.2)$$

Рассмотрим два цикла Карно, PV диаграммы которых показаны на рисунке 14.4.1. По существу это три цикла:

1234 с температурами нагревателя и холодильника t_1, t_2 ,

4356 с температурами нагревателя и холодильника t_2, t_3 ,

1256 с температурами нагревателя и холодильника t_1, t_3 .

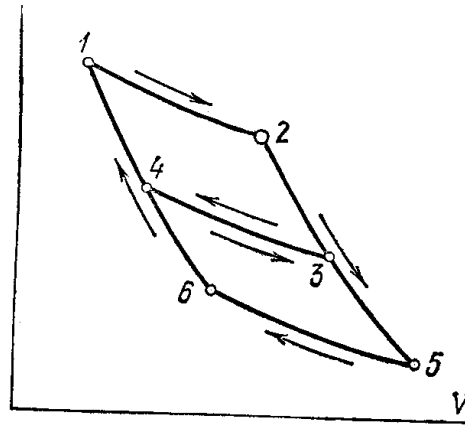


Рис.14.4.1

Поэтому можно записать:

для цикла 1234

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(t_1, t_2), \quad (14.4.3)$$

для цикла 4356

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_2, t_3), \quad (14.4.4)$$

для цикла 1256

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \varphi(t_1, t_3). \quad (14.4.5)$$

Отсюда следует, что

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \frac{Q_2}{Q_3} = \varphi(t_1, t_2) \varphi(t_2, t_3), \quad (14.4.6)$$

то есть

$$\varphi(t_1, t_2) \varphi(t_2, t_3) = \varphi(t_1, t_3) \quad (14.4.7)$$

В результате имеем

$$\varphi(t_1, t_2) = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)} \quad (14.4.8)$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(t_1, t_3)}{\varphi(t_2, t_3)} \quad (14.4.9)$$

Поскольку это соотношение верно для любого значения t_3 , то его можно зафиксировать. То есть функции в правой части соотношения (14.4.9) являются функциями одного аргумента. Таким образом, можно записать

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)} \quad (14.4.10).$$

Так как функция θ зависит только от температуры, то ее можно принять за меру температуры тела. Тогда отношения температуры нагревателя и холодильника будет определяться из цикла Карно

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (14.4.11)$$

Для того, чтобы полностью определить температурную шкалу можно определить две реперные точки, например, точку плавления льда θ_1 и точку кипения воды θ_2 . Далее следует принять, что разность этих температур равна определенному числу, например, $\theta_2 - \theta_1 = 100$ (градусов Кельвина). Построенная таким образом шкала называется абсолютной термодинамической шкалой. Для построения шкалы можно также приписать определенное значение температуры какой-либо постоянной температурной точке. В качестве такой точки удобно выбрать температуру тройной точки воды, в которой температуре приписывается значение 273.16. Поскольку тройная точка воды может быть воспроизведена с большой степенью точности, то именно такой подход и был выбран в 1954 г. на Десятой генеральной конференции по мерам и весам для построения абсолютной термодинамической температурной шкалы. Таким образом, считается, что температура тройной точки воды равна 273.16 К **точно** (по определению).

Исходя из второго начала термодинамики, можно доказать, что температура не меняет своего знака. То есть температура не может быть отрицательной. Действительно, пусть тело с отрицательной температурой принято в качестве холодильника (теплоприемника) в цикле Карно. Тогда из (14.4.10) следует, что тепло забирается от холодильника, а не передается ему. То есть тепло забирается от нагревателя, забирается от холодильника и все превращается в работу, но это противоречит второму началу термодинамики. Таким образом, отрицательных температур не может быть.

Примечание. В физике иногда используют понятие отрицательная температура. Оно используется для неравновесных процессов, когда может нарушаться распределение Больцмана (например, в лазерах). Если для описания процесса может использоваться распределение Больцмана как интерполяционная формула, в которой $T < 0$, то такую температуру формально называют отрицательной.

П.14.5. Вторая теорема Карно

Коэффициент полезного действия всякой тепловой машины не может превосходить КПД идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно с теми же самыми температурами нагревателя и холодильника.

Рассмотрим две машины, имеющие общий нагреватель и общий холодильник. Пусть первая машины совершает круговой процесс – неважно, обратимый или необратимый. Вторая машина работает по циклу Карно.

1. Пусть первая машина, совершая круговой процесс в прямом направлении, отобрала Q_1 от нагревателя, Q_2 - передала холодильнику, произвела работу $A=Q_1-Q_2$.

2. Вторая машина совершает процесс в обратном направлении и забирает тепло Q_2' от холодильника и передаст Q_1' нагревателю, при этом над машиной будет совершена работа A'

3. В результате работы первой и второй машины:

Нагреватель отдал тепло (Q_1-Q_1')

Холодильник отдал тепло $(Q_2'-Q_2)$

В результате двух процессов была совершена работа $A - A' = (Q_1 - Q_2) - (Q_1' - Q_2') = \eta Q_1 - \eta' Q_1'$ (14.5.1)

На основании первой теоремы Карно и определения абсолютной температуры можно записать

$$\frac{Q_1'}{T_1} = \frac{Q_2'}{T_2} \quad (14.5.2)$$

Воспользуемся теперь формулировкой Томсона (Кельвина)

Пусть нагреватель отдал тепло

$$(Q_1 - Q_1') = 0 \quad (14.5.3)$$

то есть в результате двух процессов состояние нагревателя не изменилось

Холодильник отдал тепло

$$(Q_2 - Q_2') = Q_2 - T_2 \frac{Q_1'}{T_1} = T_2 \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1'}{T_1} \right) \quad (14.5.4)$$

Машина совершила работу

$$A - A' = Q_2' - Q_2 \quad (14.5.5)$$

Эта работа не может быть положительной в соответствии с формулировкой второго начала Томсоном. Поэтому

$$A - A' \leq 0 \quad (14.5.6)$$

Отсюда следует, что

$$T_2 \left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1'}{T_1} \right) \geq 0 \quad (14.5.7)$$

или

$$\left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1'}{T_1} \right) = \frac{Q_1}{T_2} \left(\frac{Q_2}{Q_1} - \frac{T_2}{T_1} \right) \geq 0 \quad (14.5.8)$$

Так как $\frac{Q_1}{T_2} \geq 0$, то

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (14.5.9)$$

Вторая теорема Карно доказана. Эта теорема позволяет определить верхний предел коэффициента полезного действия любой тепловой машины.

Пример. Паровая машина работает при температуре котла $T_1=420$ К, $T_2=293$ К (комнатная температура).

Для КПД такой машины выполняется соотношение

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{127}{423} \approx 30\%$$

П.14.6. Неравенство Клаузиуса.

Рассмотрим общий случай, когда в циклическом процессе тепловая машина I находится в тепловом контакте с произвольным числом тепловых резервуаров. На рисунке тепловые резервуары условно обозначены R_1, R_2, \dots, R_n .

Пусть в циклическом процессе тепловая машина получала и отдавала теплоту. Эта теплота равна $Q_\Sigma = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n$. В том случае, когда тепловая машина совершает работу эта теплота больше нуля и равна совершенной работе.

Пусть после того, как указанный процесс закончился, между этими резервуарами и вспомогательным резервуаром R_0 были включены n машин Карно. Произвольная i -я машина Карно получила от R_0 тепло Q_{0i} , а от R_i - Q_i' .

На основании первой теоремы Карно и определения абсолютной температуры можно записать

$$\frac{Q_{0i}'}{T_0} + \frac{Q_i'}{T_i} = 0 \quad (14.6.1)$$

Общее количество тепла, отданное резервуаром R_0 , равно

$$Q_0 = \sum Q_{0i} = -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i'}{T_i} \quad (14.6.2)$$

В результате единого процесса, совершенного системой I и машинами Карно произошло следующее

Резервуар R_0 отдал тепло Q_0

Резервуар R_i ($i=1, \dots, n$) отдал тепло $Q_i + Q_i'$

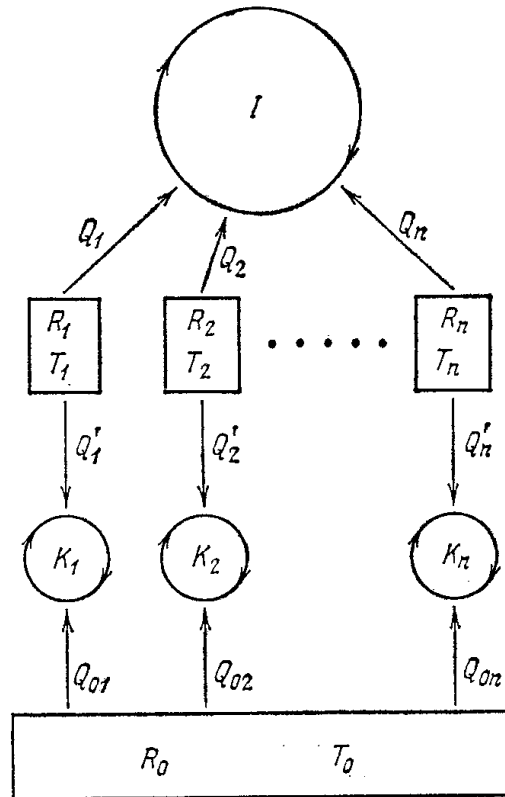


Рис.14.6.1.

Вся система совершила работу

$$A = Q_0 + \sum_{i=1}^n (Q_i + Q_i') \quad (14.6.3)$$

Далее воспользуемся вторым началом термодинамики в формулировке Томсона

Пусть выполняются условия

$$(Q_i + Q_i') = 0 \quad (14.6.4)$$

Тогда работа, совершенная в результате такого процесса, равна $A=Q_0$. При этом в каждом из рассматриваемых n резервуаров не произойдет никаких изменений (суммарное тепло, отданное каждым из них, равно нулю). Используя (14.6.1) и (14.6.1) получим

$$Q_0 = -T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i'}{T_i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (14.6.5)$$

Произведенная работа не может быть положительной, так как это противоречило бы второму началу термодинамики в формулировке Томсона. Поэтому $A \leq 0$.

Следовательно, в результате кругового процесса, совершенного системой I и n машинами Карно должно выполняться следующее соотношение

$$Q_0 = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (14.6.6)$$

Отметим, что

- 1) n может быть любым.
- 2) произвольный циклический процесс может быть сведен к уже рассмотренному.
- 3) при $n=2$ из (14.6.5) следует теорема Карно.

В общем случае для произвольного процесса $n \rightarrow \infty$. Поэтому неравенство (14.6.5) можно записать в виде

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (14.6.7)$$

Это соотношение называется **неравенством Клаузиуса**.

Рассуждая аналогично тому, как это было сделано при выводе второй теоремы Карно можно получить условие, определяющее максимальное значение КПД тепловой машины

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_{1\max} - T_{2\min}}{T_{1\max}}, \quad (14.6.8)$$

где $T_{1\max}, T_{2\min}$ - максимальное значение температуры нагревателя и минимальное значение температуры холодильника соответственно.

П.14.7. Понятие энтропии. Закон возрастания энтропии.

П.14.7.1. Равенство Клаузиуса.

Рассмотрим неравенство Клаузиуса для частного случая кругового обратимого процесса. Поскольку обратимый процесс является равновесным, то в каждый момент времени температура рабочего тела равна температуре соответствующего теплового резервуара, то есть в неравенстве Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (14.7.1)$$

под температурой T следует понимать температуру рабочего тела.

Пусть рассматриваемый процесс проводится в обратном направлении, тогда можно записать

$$\oint \frac{\delta Q'}{T'} \leq 0 \quad (14.7.2)$$

Учтем, что система проходит через те же состояния, что и в прямом круговом процессе, поэтому $\delta Q' = -\delta Q, T' = T$.

Из (14.7.1) и (14.7.2) следует, что

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 - \quad (14.7.3)$$

это равенство, полученное для обратимого процесса, называется равенством Клаузиуса.

П.14.7.2. Энтропия. Закон возрастания энтропии.

Рассмотрим два произвольных состояния системы 1 и 2, представленных на диаграмме 14.7.1. Из (14.7.3) следует, что значение

интеграла $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ не зависит от пути, по которому система переводится из состояния 1 в состояние 2. Величина $\frac{\delta Q}{T}$ (ее называют

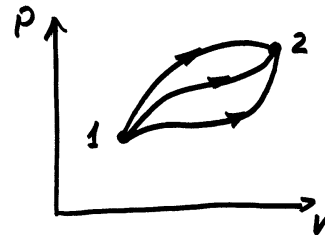


Рис.14.7.1.

приведенным количеством тепла) является полным дифференциалом. Это позволяет ввести новую функцию состояния – *энтропию*. По определению

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (14.7.4)$$

то есть каждому состоянию можно приписать некоторое значение энтропии с точностью до постоянной величины.

Заметим, что процесс перехода из состояния 1 в состояние 2 должен быть обратимым, только в этом случае для определения изменения энтропии можно воспользоваться (14.7.4).

Пример. Цикл Карно в переменных S, T .

Величину S можно использовать в качестве термодинамического параметра для описания термодинамических процессов. Особенно удобен этот параметр для расчета количества теплоты. Так цикл Карно на диаграмме T, S представляет собой прямоугольник (см. рис. 14.7.2)

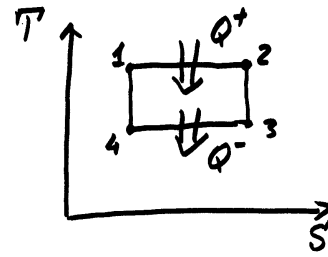


Рис. 14.7.2

Предположим теперь, что система переходит из состояния 1 в состояние 2 произвольным образом. Пусть обратный процесс перехода из 2 в 1 является равновесным.

В этом случае в силу неравенства Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (14.7.5)$$

так как

$$S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta Q}{T}, \text{ то}$$

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (14.7.6)$$

Для неравновесного процесса температура T не равна температуре системы (она может быть вообще не определена). В соответствии с п.14.6 под температурой T следует понимать температуру окружающей среды.

Переход (в том числе неравновесный) из состояния 1 в состояние 2 возможен и для адиабатически изолированной системы, в этом случае $\delta Q = 0$ и

$$S_2 \geq S_1 \quad (14.7.7)$$

это и есть закон возрастания энтропии: **энтропия адиабатически изолированной системы не может убывать – она либо возрастает, либо остается постоянной.**

Отметим без вывода соотношение, связывающее энтропию и термодинамическую вероятность Γ

$$S = k \ln \Gamma, \quad (14.7.8)$$

где Γ – число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию. Эта формула носит название – **формула Больцмана.**

Замечания.

1) Поскольку система, предоставленная сама себе, стремится к равновесию (состоянию с максимальной вероятностью), то энтропия такой системы либо остается постоянной, либо возрастает.

2) Энтропия в равновесных процессах может как убывать, так и возрастать.

3) Единица измерения энтропии $[S] = \frac{Дж}{К}$

14.7.3. Энтропия идеального газа

Вычислим энтропию одного моля идеального газа для равновесных процессов. Воспользуемся первым началом термодинамики

$\delta Q = C_V dT + p dV$, тогда

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (14.7.9)$$

То есть

$$S = C_V \ln T + R \ln V + const = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \quad (14.7.10)$$

Для изменения энтропии при переходе из состояния 1 в состояние 2:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (14.7.11)$$

из этого соотношения легко получить

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (14.7.12)$$

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2/p_2}{T_1/p_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (14.7.13)$$

П.14.8. Термодинамические функции.

Кроме энтропии можно ввести и другие функции состояния.

Для квазистатического процесса можно записать

$$\delta Q = dU + p dV \quad (14.8.1)$$

или

$$dU = T dS - p dV \quad (14.8.2)$$

Энтальпия. Можно ввести функцию состояния, которую называют энтальпией

$$H = U + pV, \quad (14.8.3)$$

тогда исключая из (14.8.2) внутреннюю энергию получим

$$dH = T dS + V dP \quad (14.8.4)$$

при постоянном давлении энтальпия дает количество тепла, полученное системой.

Энтальпия – тепловая функция или теплосодержание.

$$dH = \delta Q$$

Свободная энергия (введена Гельмгольцем)

$$\Psi = U - TS \quad (14.8.5)$$

Легко показать, что

$$d\Psi = -S dT - p dV \quad (14.8.6)$$

Свободная энергия, убыль которой в квазистатическом изотермическом процессе дает работу, произведенную системой.

Термодинамический потенциал (введен Гиббсом).

$$\Phi = \Psi + pV = U - TS + pV \quad (14.8.7)$$

для его дифференциала имеем

$$d\Phi = -S dT + V dp \quad (14.8.8)$$

Глава 15 Фазовые переходы.

П.15.1. Фазовые переходы.

Фаза - физически однородная часть вещества, отделенная от остальных частей системы границами раздела, так, что она может быть извлечена из системы механическим путем.

Например, твердая, жидкая и газообразная фазы; твердые фазы с различной кристаллической структурой и т.д.

Равновесие фаз предполагает механическое и тепловое равновесие, а также равновесие по отношению к взаимным превращениям фаз. Тепловое равновесие – равенство температур, механическое равновесие – равенство давлений по разные стороны от границы раздела фаз (в случае кривых границ это условие может нарушаться из-за действия сил поверхностного натяжения).

Агрегатное состояние вещества - твердое, жидкое или газообразное состояние вещества.

Конденсированное состояние - жидкое или твердое состояние

Испарение или парообразование – переход вещества из конденсированного состояния в газообразное.

Сублимация или возгонка – переход из твердого состояния непосредственно в газообразное состояние. (Превращения льда на морозе или кристаллов йода при нагреве в газ)

Плавление – переход из твердого состояния в жидкое.

Затвердевание или кристаллизация – обратный переход из жидкого состояния в твердое.

Конденсация – обратный переход из газообразного в жидкое.

Полиморфизм - способность вещества в твердом состоянии реализовываться в различных кристаллических модификациях. (Углерод - графит, алмаз. Твердое железо - четыре различных модификации).

Полиморфные превращения – тоже фазовые превращения.

Условие равновесия фаз.

Термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = m_1\varphi_1 + m_2\varphi_2, \quad (15.1.1)$$

где φ_1, φ_2 - удельные термодинамические потенциалы вещества в этих фазах. Суммарная масса вещества остается постоянной величиной, то есть $m_1 + m_2 = m = const$.

Изменения, происходящие в системе, происходят таким образом, чтобы термодинамический потенциал принял наименьшее значение, возможное в рассматриваемых условиях. Если термодинамический потенциал одной фазы больше, чем потенциал другой фазы, например, $\varphi_1 > \varphi_2$, то изменения происходят таким образом, что уменьшается объем (масса вещества, находящегося в этой фазе) 1-й фазы.

Равновесие будет наблюдаться только при выполнении условия

$$\varphi_1 = \varphi_2 \quad (15.1.2)$$

Из условия (15.1.2) следует, что при любых фазовых превращениях удельный термодинамического потенциала остается неизменным. Таким образом, при изменении состояния вещества его удельный термодинамический потенциал меняется непрерывно и не терпит разрыва при фазовых переходах (такой разрыв терпят, например, - удельный объем, удельная теплоемкость, удельная энтропия и др.).

II.15.2. Фазовые переходы первого рода.

II.15.2.1. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса.

Проведем цикл Карно с двухфазной системой, например, с жидкостью и ее насыщенным паром. Давление насыщенного пара однозначно определяется его температурой, поэтому изотерма для такой системы в то же время является изобарой (см. рис. 15.2.1).

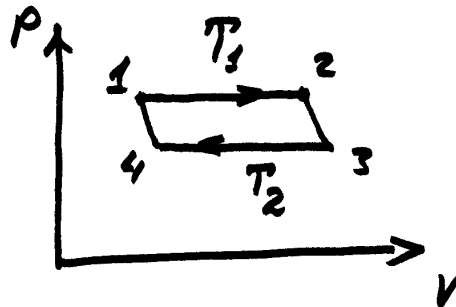


Рис.15.2.1.

Процесс 1-2 – изотермический процесс. Система получает тепло q_{12} . Жидкость испаряется, газ совершает работу. Пусть в этом процессе испарилась единица массы жидкости. Тогда работа равна

$$A_{12} = p(T_1)(v_1 - v_2). \quad (15.2.1)$$

Здесь изменение объема равно разности удельных объемов газа v_1 и жидкости v_2 . Процесс 2-3 – адиабатическое расширение по бесконечно малой адиабате, пока температура системы не сравняется с температурой холодильника T_2 . Переход 3-4 является изотермическим сжатием, при котором совершается работа

$$A_{34} = -p(T_2)(v_1 - v_2). \quad (15.2.2)$$

На участке 4-1 система возвращается в исходное состояние по адиабате. Работой на адиабатах можно пренебречь.

Полная работа системы

$$\begin{aligned} A &= A_{12} + A_{34} = p(T_1)(v_1 - v_2) - p(T_2)(v_1 - v_2) = \\ &= (p(T_1) - p(T_2))(v_1 - v_2) = \frac{dp}{dT} \Delta T (v_1 - v_2) \end{aligned} \quad (15.2.3)$$

Поскольку для КПД цикла Карно выполняется соотношение

$$\frac{A}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (15.2.4)$$

то

$$\frac{dp}{dT} \frac{\Delta T(v_1 - v_2)}{q_1} = \frac{\Delta T}{T}. \quad (15.2.5)$$

Отсюда следует

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)} \equiv \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)}, \quad (15.2.6)$$

где величина q_{12} - удельная теплота испарения. Это уравнение носит название **уравнение Клапейрона-Клаузиуса**.

Уравнение Клапейрона -Клаузиуса верно также и для фазового перехода из твердого состояния в жидкое. В этом случае

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)}, \quad (15.2.7)$$

здесь q_{23} - удельная теплота плавления, v_2, v_3 - удельные объемы для жидкой и твердой фазы.

Пример. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Будем считать, что удельная теплота фазового перехода не зависит от температуры. Тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)} = \frac{q_{12}}{Tv} = \frac{\mu q_{12}}{RT^2} p,$$

здесь учтено, что удельный объем пара много больше удельного объема жидкости ($v_1 \equiv v$) и, кроме того, для пара выполняется уравнение Клапейрона- Менделеева, которое для единицы массы имеет вид

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

Из получившегося уравнения следует,

$$\frac{dp}{p} = \frac{\mu q_{12}}{RT^2} dT.$$

После интегрирования этого соотношения получаем

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\mu q}{RT} + \frac{\mu q}{RT_0}.$$

Отсюда окончательно находим

$$p = p_0 e^{\frac{\mu q}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

П.15.2.2. Тройная точка.

Пусть в равновесии находятся три фазы вещества газообразная, жидкая и твердая. В этом случае условия равновесия имеют вид

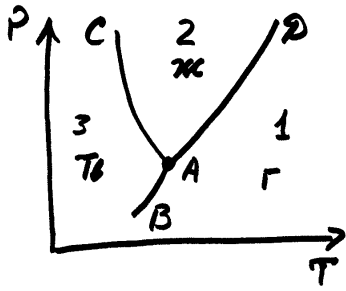


Рис.5.2.1.

$$\begin{aligned} \varphi_1(p, T) &= \varphi_2(p, T) \\ \varphi_2(p, T) &= \varphi_3(p, T) \\ \varphi_1(p, T) &= \varphi_3(p, T) \end{aligned} \quad (15.2.8)$$

Эти условия относятся к конкретному значению температуры и давления. Три уравнения определяют три кривых на зависимостях $p(T)$ совокупность этих трех зависимостей называется **диаграммой состояния**.

Кривая AD относится к равновесию между жидкостью и газом – **кривая испарения**.

Кривая AC- равновесие между жидкой и твердой фазой – **кривая плавления**.

AB - кривая равновесия между твердой фазой и газом – **кривая возгонки**.

Три фазы могут находиться друг с другом в равновесии в одной точке, эта точка называется **тройной**.

Вблизи тройной точки из первого начала термодинамики следует, что

$$q_{13} = q_{12} + q_{23}, \quad (15.2.9)$$

Так как

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_1 - v_2)} \approx \frac{q_{12}}{Tv_1} \text{ и } \frac{dp}{dT} = \frac{q_{13}}{T(v_1 - v_3)} \approx \frac{q_{13}}{Tv_1}, \quad (15.2.10)$$

то

$\frac{dp_{13}}{dT} > \frac{dp_{12}}{dT}$ - наклон кривой возгонки больше, чем наклон кривой испарения.

Тройная точка воды практически совпадает с точкой плавления при нормальном давлении (на 0.008 К выше температуры плавления). Давление в тройной точке равно 4.58 мм.рт.ст.).

Замечание.

Четыре или более число фаз химически однородного вещества не могут находиться в равновесии между собой ни при каких давлениях и температурах.

II.15.3. Фазовые переходы второго рода.

Классификацию фазовых переходов удобно строить с использованием термодинамического потенциала.

При фазовых переходах удельный термодинамический потенциал

$$\varphi = \frac{\Phi}{m} = \frac{U - TS + pV}{m} \quad (15.3.1)$$

непрерывен,

то есть

$$d\varphi = -sdT + vdp = 0. \quad (15.3.2)$$

Фазовые переходы первого рода.

Фазовые переходы, при которых терпят разрыв первые производные $\varphi(T,p)$, называются фазовыми переходами первого рода. Переходы, которые подчиняются уравнению Клапейрона – Клаузиуса происходят с изменением удельного объема и выделением или поглощением тепла. Так как

$$s = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_T \quad (15.3.3)$$

и, кроме того,

$$q = T(s_2 - s_1), \quad (15.3.4)$$

то все рассмотренные фазовые переходы (испарение, плавление, ...) можно отнести к фазовым переходам первого рода.

Фазовые переходы второго рода.

Фазовыми переходами второго рода называются переходы, при которых непрерывны первые производные удельного термодинамического потенциала и терпят разрыв вторые производные $\varphi(T,p)$.

То есть

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad (15.3.5)$$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial T\partial p} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial T\partial p} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (15.3.6)$$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial p^2} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (15.3.7)$$

Из этих соотношений видно, что при фазовых переходах второго рода может терпеть разрыв

удельная теплоемкость c_p ,

коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad (15.3.8)$$

изотермический коэффициент сжатия

$$\gamma = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (15.3.9)$$

Примеры фазовых превращений второго рода.

Переход железа (или других металлов или сплавов) из ферромагнитного состояния в парамагнитное (температура такого фазового перехода называется точкой Кюри). Аналогичные превращения, при которых меняются диэлектрические свойства вещества, испытывают т.н. сегнетоэлектрики.

Фазовый переход второго рода – переход в сверхпроводящее состояние.

Примером фазового перехода является переход жидкого гелия из состояния He I в состояние He II (см. диаграмму состояния). Температура такого перехода называется λ точкой. Особенностью состояния жидкий He II является то, что он обладает свойством сверхтекучести.

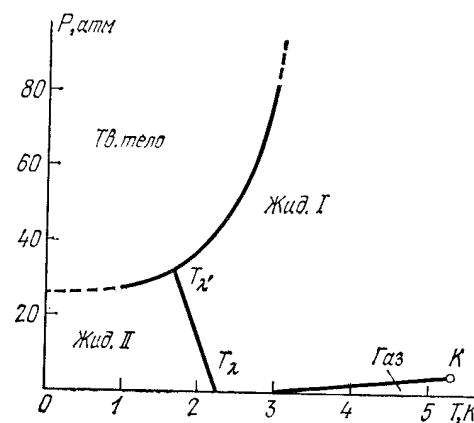


Рис.15.3.1.

Глава 16. Реальные газы.

П.16.1. Реальные газы.

Уравнение Клапейрона- Менделеева выполняется для реальных газов приближенно из-за наличия взаимодействия молекул друг с другом. На больших расстояниях – это силы притяжения, их *называют силами Ван-дер-Ваальса* (1837-1923). Притяжение электрически нейтральных атомов возникает из-за электрической поляризации. В этом случае каждый атом можно рассматривать как диполь. Можно показать, что модуль силы притяжения таких диполей зависит от расстояния по закону

$$F \sim \frac{1}{r^7}.$$

Следовательно потенциал сил Ван-дер-Ваальса меняется обратно пропорционально шестой степени расстояния между молекулами. На малых расстояниях между молекулами возникают силы отталкивания. Однозначной формулы, описывающей взаимодействие любых молекул нет. Хорошую аппроксимацию для многих случаев дает функция такого вида

$$E_n = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6},$$

где a_1 и a_2 постоянные, зависящие от типа атома. Эта зависимость называется *потенциалом Леннарда-Джонса*. Первое слагаемое соответствует силам отталкивания, второе – притяжения. При малых расстояниях из данной аппроксимации следует, что преобладают силы отталкивания, при больших – притяжения (см. рис. 16.2.1).

Наличие сил притяжения и отталкивания приводит к тому, что свойства реальных газов отличаются от свойств идеального газа, в частности, реальные газы при увеличении давления превращаются в жидкость.

П.16.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

П.16.2.1. Уравнение Ван-дер Ваальса.

Для описания свойств реальных газов могут использоваться различные варианты уравнений состояния.

Наибольшее распространение получило уравнение Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Это уравнение соответствует модели газа в виде твердых упругих шариков, которые могут притягиваться друг к другу. Потенциал взаимодействия для газа Ван-дер-Ваальса может быть качественно представлен в виде

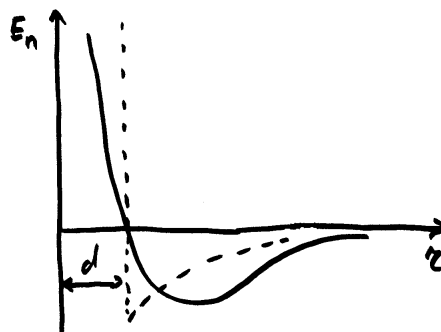


Рис. 16.2.1

пунктирной линии на рисунке 16.2.1.

Поскольку молекулы представляют собой упругие шарики, то реальный объем газа должен быть уменьшен на некоторую величину b , которая определяется размерами и количеством молекул. Учитывая, что молекулы не могут подходить друг к другу на расстояние меньше диаметра, реальный газ, состоящий из N частиц можно представить, как газ, состоящий из $N/2$ точечных частиц и $N/2$ частиц с радиусом, равным d . Тогда выражение для b будет иметь вид

$$b = \frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi d^3. \quad (16.2.1)$$

То есть в уравнении состояния вместо V следует взять $V-b$.

Рассмотрим, к чему приводит наличие сил притяжения между молекулами. Давление, оказываемое на стенки сосуда молекулами газа, уменьшается. Это уменьшение для каждой отдельной молекулы, ударяющейся о стенку пропорционально концентрации молекул внутри объема. При этом количество молекул, ударяющихся о стенку и передающих ей свой импульс, тоже пропорционально концентрации газа, поэтому давление, действующее на стенку уменьшается на величину, пропорциональную квадрату концентрации, то есть на величину, обратно пропорциональную квадрату объема газа и прямо пропорционально квадрату числа частиц.

Таким образом, уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса можно записать в виде

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad (16.2.2)$$

где ν - число молей, a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса.

П.16.2.2. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса включает в себя кинетическую энергию хаотического движения молекул и потенциальную энергию их взаимодействия. Кинетическая энергия пропорциональна температуре газа и равна $C_V T$, здесь для простоты пренебрегается зависимостью теплоемкости от температуры.

Изменение потенциальной энергии равно той работе, которую нужно совершить против сил притяжения, при изменении объема от V_1 до V

$$A = \int_{V_1}^V \nu^2 \frac{a}{V^2} dV = -\nu^2 \frac{a}{V} + \nu^2 \frac{a}{V_1} \quad (16.2.3)$$

Для потенциальной энергии необходимо произвести нормировку, то есть определить, когда она равна нулю. Удобно считать, что потенциальная энергия равна нулю, когда молекулы удалены на бесконечно большие расстояния ($V_1 \rightarrow \infty$). В этом случае, находясь на конечном расстоянии друг от друга, молекулы будут иметь отрицательную потенциальную энергию. Окончательное выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса находим

$$U = C_V T - v^2 \frac{a}{V} \quad (16.2.4)$$

П.16.2.3.Изотермы Ван-дер-Ваальса.

Рассмотрим вид изотерм ВдВ на плоскости pV . Для этого раскроем скобки и умножим правую и левую часть уравнения (16.2.2) на V^2 . В результате получим

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + AV - ab = 0 \quad (16.2.5)$$

Это уравнение третьей степени относительно V , причем давление и температура в него входят как параметры. Поскольку коэффициенты этого уравнения вещественны, то оно имеет либо три, либо один корень. То есть кривая соответствующая постоянной температуре пересекается с изобарой $p = \text{const}$ либо в одной, либо в трех точках. Типичный вид изотерм ВдВ показан на рисунке (16.2.2).

Изотерма, соответствующая $T_{кр}$ отделяет область изотерм, имеющих одну точку пересечения с изобарами от области изотерм, имеющих три точки пересечения с изобарами.

Экспериментальные изотермы отличаются от изотерм ВдВ в той области, где могут существовать три корня. На участке кривой СВ давление растет с увеличением объема, на этом участке система не может находиться в устойчивом положении, малейшее изменение параметров приведет к тому, что флуктуации будут усиливаться

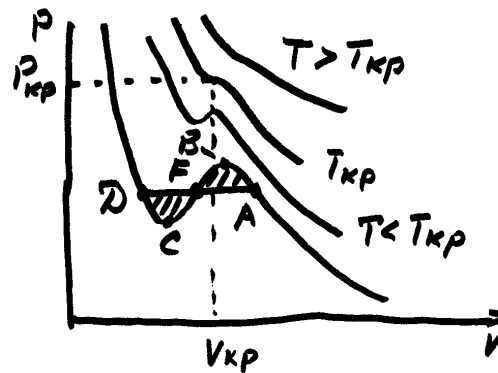


Рис. 16.2.2

П.16.2.4.Область двухфазных состояний. Метастабильные состояния (перегретая жидкость, переохлажденный пар).

Эксперимент показывает, что вместо кривой ABCD (см. рис. 16.2.2) осуществляется переход по прямой AFD. Причем точка A соответствует газообразному состоянию, точка D- жидкому. Область AD- это область двухфазных состояний.

Экспериментально также установлено, что могут существовать участки АВ и DC. Эти участки соответствуют переохлажденному пару и перегретой жидкости соответственно. Однако эти участки не являются стабильными. Их называют *метастабильными состояниями*. При небольших внешних воздействиях на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние. Реально переохлажденный пар получается следующим образом: берутся чистые пары вещества в замкнутом сосуде, затем происходит охлаждение пара. Параметры пара при достаточно сильном охлаждении могут соответствовать одной из точек на кривой АВ. Если в объем, занимаемый паром внести очаги

конденсации, то на них начинается конденсация и в колбе образуется туман.

Перегретая жидкость получается следующим образом: берется чистая жидкость, лишенная не только примесей, но и пузырьков воздуха. Удаление пузырьков воздуха достигается длительным кипячением. Если такую жидкость нагреть в чистой колбе, то жидкость может быть нагрета до такого состояния, когда по всем параметрам она соответствует двухфазному состоянию, однако продолжает оставаться жидкостью. Введение в такую жидкость небольшого количества инородных веществ приводит к бурному кипению по всему объему.

П.16.2.5. Критические параметры газа Ван-дер-Ваальса.

В критическом состоянии все три корня уравнения газа ВдВ одинаковы, то есть можно записать

$$(V - V_{кр})^3 = V^3 - 3V_{кр}V^2 + V_{кр}^2V - V_{кр}^3 = 0 \quad (16.2.6)$$

Сравнивая (16.2.6) и (16.2.5) получаем систему равенств

$$3V_{кр} = b + \frac{RT_{кр}}{P_{кр}},$$

$$3V_{кр}^2 = \frac{a}{P_{кр}},$$

$$3V_{кр}^3 = \frac{ab}{P_{кр}}.$$

Отсюда следует

$$V_{кр} = b, P_{кр} = \frac{a}{27b^2} \quad (16.2.7)$$

$$T_{кр} = \frac{8a}{27Rb} \quad (16.2.8)$$

Решая обратную задачу можно определить параметры уравнения ВдВ через известные критические параметры вещества

$$a = 3P_{кр}V_{кр}^2, b = \frac{V_{кр}}{3}, R = \frac{8P_{кр}V_{кр}}{3T_{кр}} \quad (16.2.9)$$

Значения критических параметров для некоторых веществ даны в таблице

Значение критических параметров

Вещество	$T_{кр}$, К	$P_{кр}$, 10^5 Па	$V_{кр}$, 10^{-3} м ³ /кг
Водород	33,2	13,29	32,26
Азот	126,0	33,93	3,22
Кислород	164,3	50,34	2,32
Хлор	417,1	77,08	1,75
Водяной пар	647,25	220,53	2,50

П.16.3. Закон соответственных состояний.

Заменяем в уравнении ВдВ (16.2.2) значения a, b, R их выражениями через критические параметры

$$\left(p - \frac{3P_{кр}V_{кр}^2}{V^2} \right) \left(V - \frac{V_{кр}}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{P_{кр}V_{кр}}{T_{кр}} T \quad (16.3.1)$$

Разделим обе части этого уравнения на $P_{кр}V_{кр}$ и обозначим

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}, \pi = \frac{P}{P_{кр}}, \varphi = \frac{V}{V_{кр}},$$

получим уравнение

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad (16.3.2)$$

Это уравнение носит название: "**приведенное уравнение состояния**".

Это уравнение одинаково для всех веществ, так как в него не входят явным образом коэффициенты, зависящие от свойств того или иного вещества. Различие состоит в том, что входящие в это уравнение величины измеряются в разных единицах, так как единицы измерения зависят от критических параметров рассматриваемого вещества.

Утверждение о том, что **всякое уравнение состояния, записанное в безразмерных параметрах τ, π, φ , должно быть одинаковым для всех веществ** называется **законом соответственных состояний**.