

Лекция 12

Содержание предыдущей лекции

Феноменологическая термодинамика

- Термодинамическое равновесие и температура.
- Внутренняя энергия. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.
- Первое начало термодинамики.
- Теплоемкость. Уравнение Майера. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга-Пти.
- Адиабатический процесс, политропический процесс и его частные случаи, обратимые и необратимые процессы.
- Преобразование теплоты в механическую работу. Цикл Карно и его коэффициент полезного действия.

Контрольный вопрос

**Теплоемкость одноатомного газа
при повышении температуры:**

- а) растет,**
- б) не изменяется,**
- в) понижается,**
- г) нельзя однозначно сказать.**

$$i = 3 \quad C_v = (i/2)R$$

**Теплоемкость одноатомного газа
при повышении температуры не изменяется.**

б)

Содержание сегодняшней лекции

Феноменологическая термодинамика

- Энтропия и ее статистический смысл.
- Энтропия как количественная мера хаотичности.
- Второе начало термодинамики. Теорема Нернста.
- Фазовые превращения.
- Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
- Реальные газы.
- Уравнение Ван-дер-Ваальса.
- Критическая изотерма. Эффект Джоуля-Томсона.

Энтропия и ее статистический смысл

Замкнутая система из двух тел с разной температурой.

**Теплопередача от более нагретого тела к менее нагретому –
выравнивание температур.**

**Бесконечно долгое существование тел с одинаковыми
температурами (равновесное состояние).**

**Тепловое равновесие двух тел:
невозможность протекания таких процессов,
при которых температура одного из двух тел,
стала бы больше или меньше, чем у другого тела.**

Энтропия и ее статистический смысл

Закрытый сосуд:

**стремление к более равномерному распределению молекул
– переход от неравновесного к равновесному состоянию.**

**Невозможность самопроизвольной
концентрации молекул в одном месте.**

Энтропия и ее статистический смысл

**Стремление изолированной системы перейти
в состояние с минимумом энергии,
состояние хаоса, беспорядка.**

Направленность всех процессов во Вселенной к беспорядку.

Энтропия и ее статистический смысл

Микросостояние системы – конкретная конфигурация составных частей системы (распределение молекул в объеме газа в фиксированный момент времени).

Макросостояние системы – одна из возможных реализаций совокупности микросостояний системы, описываемое с использованием макроскопических переменных (давление, плотность, температура).

Определенная связь между макросостоянием и возможными микросостояниями замкнутой системы.

Энтропия и ее статистический смысл

Предположение: равновероятность реализации различных микросостояний в изолированной системе.

Эксперимент:

вероятность реализации макросостояний, ассоциированных с менее упорядоченными микросостояниями, намного больше, чем таковых, ассоциированных с более упорядоченными микросостояниями.



Энтропия и ее статистический смысл

Возможность реализации конкретного макросостояния различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микроскопическое состояние системы.

Статистический вес Ω макросостояния – число различных микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние.

Неудобство использования понятия «статистический вес»:

- **слишком большие величины,**
- **неаддитивность (невозможность суммирования статистических весов, их перемножают).**

Энтропия как количественная мера хаотичности

Функция $S = k \ln \Omega$ - энтропия системы
(k – постоянная Больцмана).

Второе начало термодинамики -
(закон возрастания энтропии):
энтропия изолированной системы
может либо только возрастать,
либо по достижении максимального значения
оставаться постоянной (не может убывать).

Энтропия – функция состояния системы.

Второе начало термодинамики

Изолированная система: $d'Q = 0$.

Обратимый процесс:

энтропия постоянна ($dS = 0$) $\rightarrow S = \text{const.}$

$$dS = \frac{d'Q}{T}.$$

Необратимый процесс:

рост энтропии $\rightarrow dS > 0$.

$$dS > \frac{d'Q}{T}.$$

T – температура теплового резервуара,
от которого система получает энергию.

Теорема Нернста

(третье начало термодинамики)

Упорядоченное или неслучайное состояние – состояние, осуществляемое небольшим числом способов.

Беспорядочное или случайное состояние – состояние, осуществляемое многими способами.

Энтропия – мера степени беспорядка в системе.

Статистический вес состояния при $T = 0$ равен нулю.

Теорема Нернста: энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении температуры к нулю (Нернст):

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

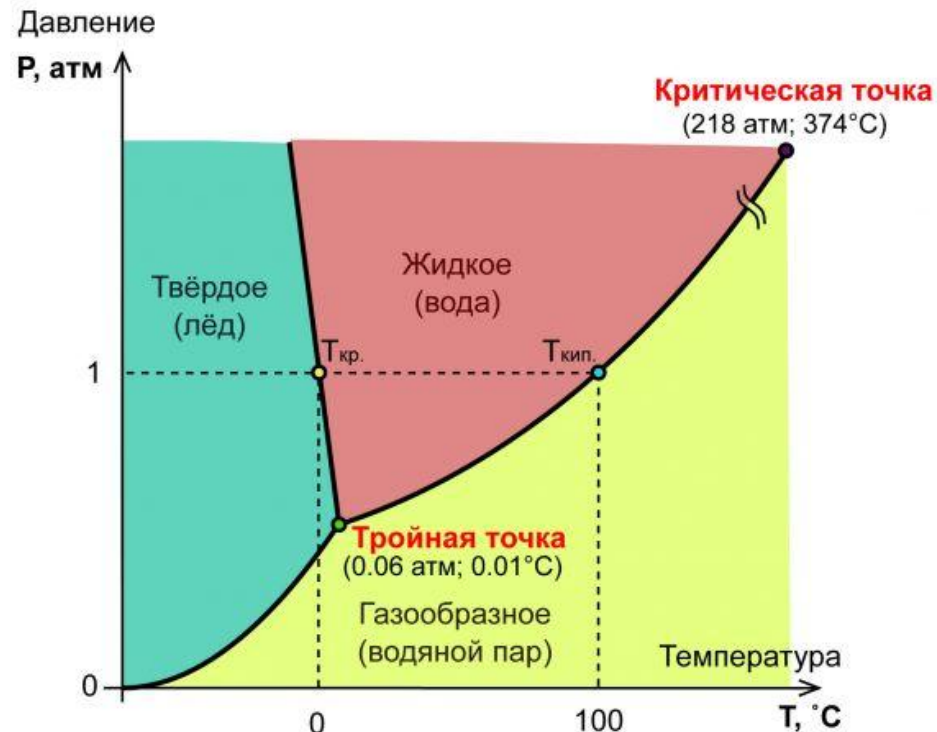
Энтропия как количественная мера хаотичности

**Использование понятия «энтропия»
для определения направленности процессов в природе.**

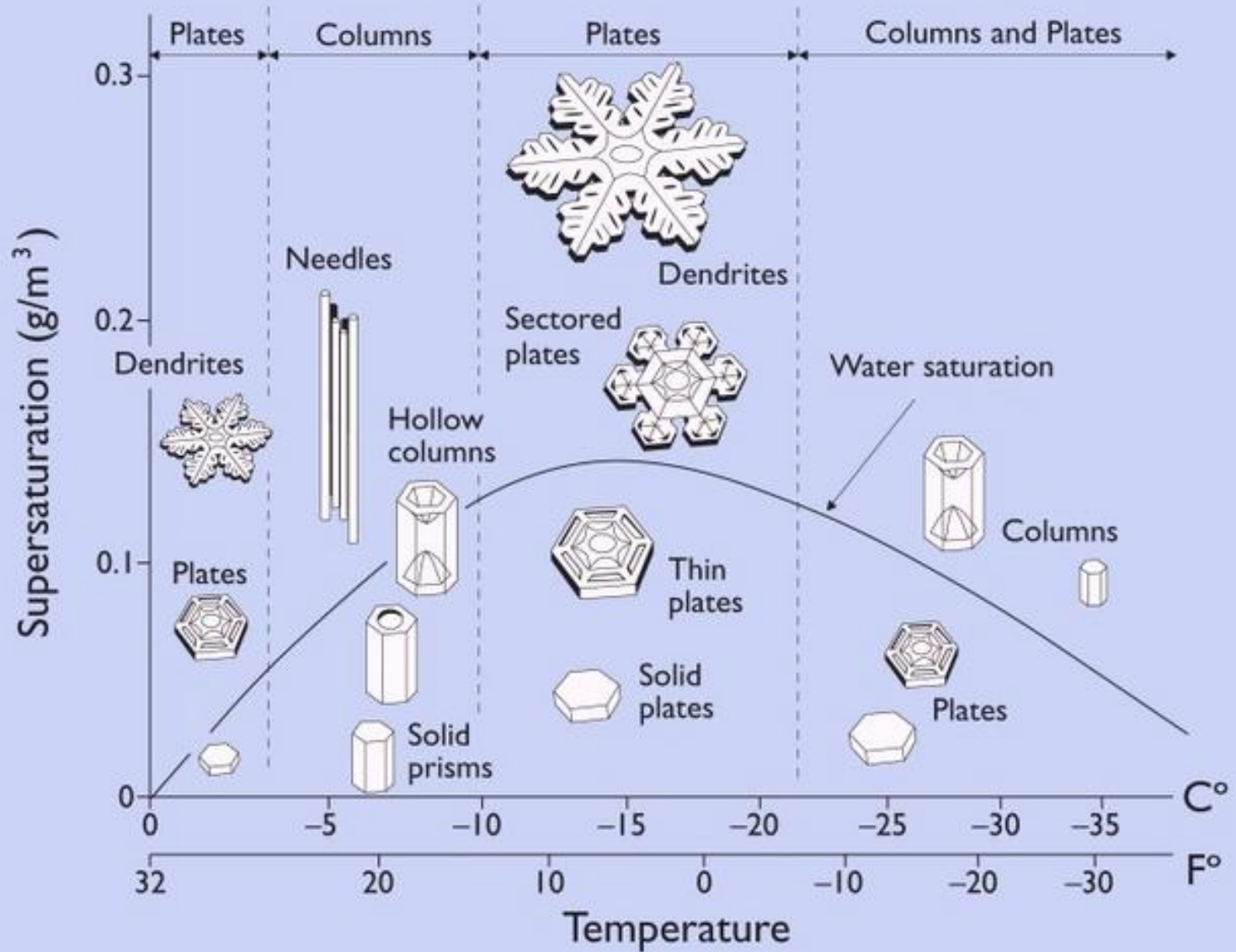
Фазовые превращения

Фаза в термодинамике –
совокупность одинаковых по свойствам частей системы.

Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) –
графическое отображение равновесного состояния системы
в тех или иных термодинамических координатах.



Фазовая диаграмма для льда

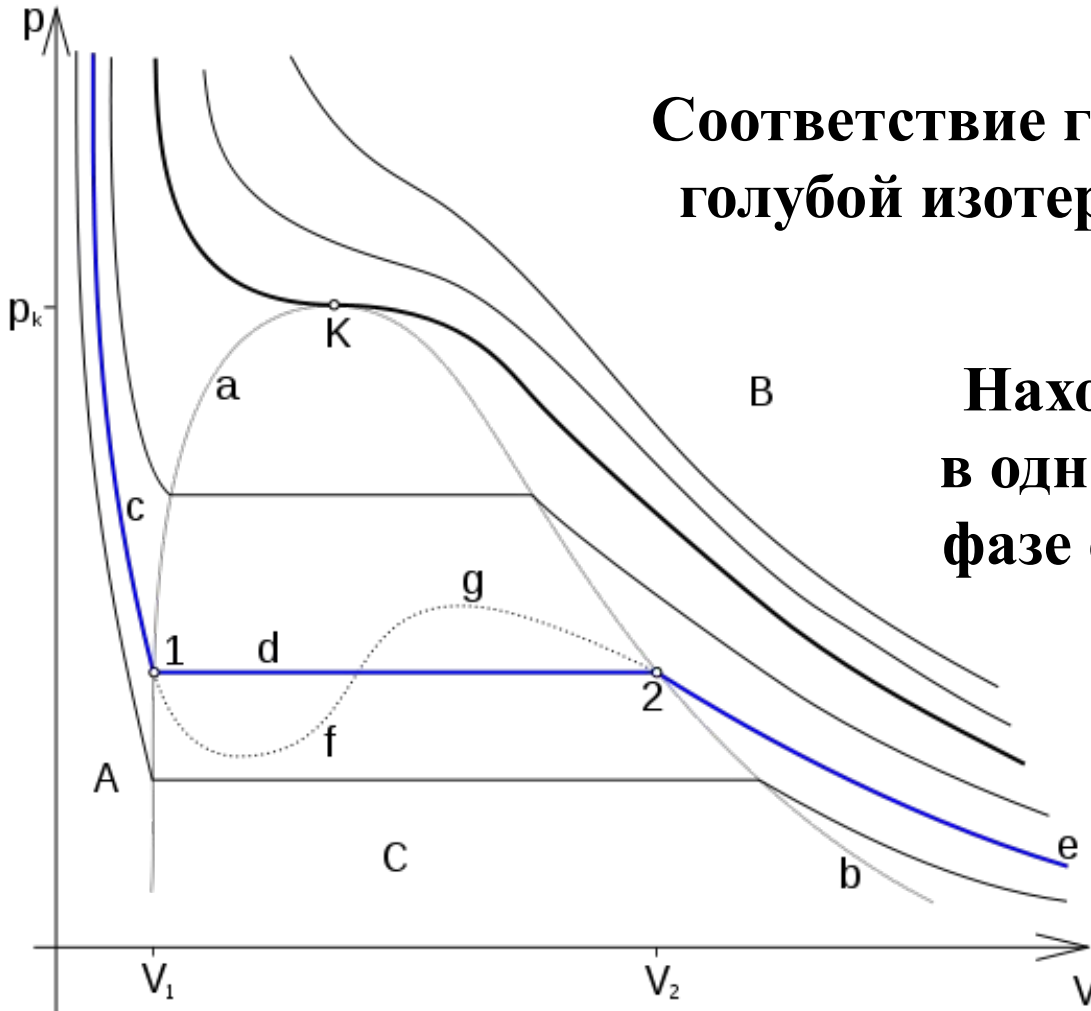


Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

**Уравнение Клапейрона-Клаузиуса –
термодинамическое уравнение,
относящееся к квазистатическим (равновесным) процессам
перехода вещества из одной фазы в другую
(испарение, плавление, сублимация, полиморфное
превращение и др.).**

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Изотермы для различных температур на диаграмме p - V .

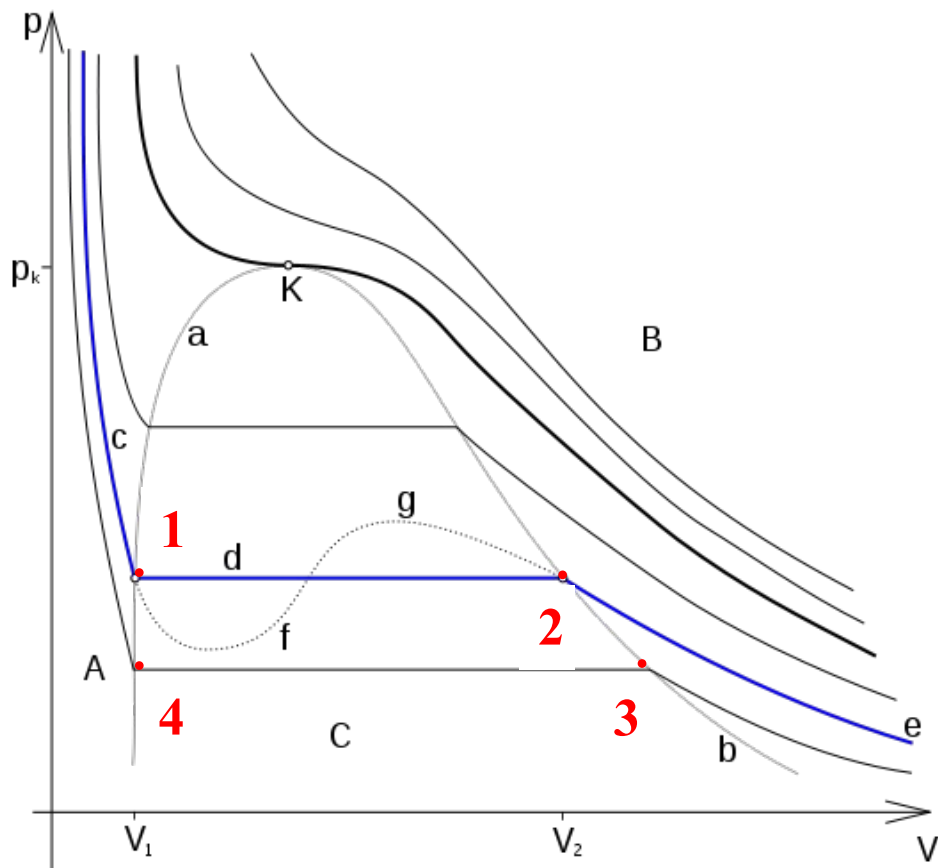


Соответствие горизонтального участка голубой изотермы фазовому переходу.

Нахождение всего вещества в одной фазе слева и в другой фазе справа от этого участка.

Двухфазное состояние вещества в пределах участка.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса



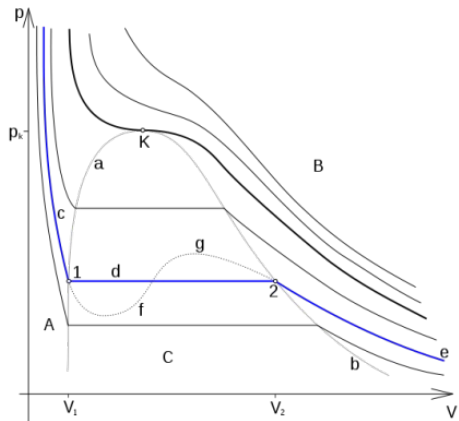
Цикл Карно при бесконечно малой разности температур:

1→2: сообщение теплоты и перевод тела из фазы А в фазу В

2→3: адиабатическое охлаждение на dT

3→4: отведение теплоты и перевод тела в фазу А

4→1: адиабатический нагрев



Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Соответствие между совершенной
работой и площадью цикла

$$\Delta A = dp(V_2 - V_1).$$

Количество теплоты, сообщенной телу, $\Delta Q = Lm$,
 L – удельная теплота фазового перехода.

Кпд цикла Карно $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$.

$$\Delta A = \eta \Delta Q = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \Delta Q = \Delta Q \frac{dT}{T}.$$

$$\Delta A = dp(V_2 - V_1) \quad \Delta A = \eta \Delta Q = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \Delta Q = \Delta Q \frac{dT}{T} \quad \Delta Q = Lm$$

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$dp(V_2 - V_1) = Lm \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L(T)m}{T \Delta V}$$

- уравнение Клапейрона-Клаузиуса, описывающее зависимость равновесного давления от температуры для однокомпонентной системы, состоящей из двух равновесно сосуществующих фаз (например, жидкости и пара).

Реальные газы

Справедливость уравнения

$$pV_M = RT$$

для описания поведения 1 моля реального газа только при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах.

Повышение давления и понижение температуры – увеличение плотности реального газа.

Необходимость введения поправок и получения уравнения состояния для широкого интервала плотностей газа.

Реальные газы

Уравнение Ван-дер-Ваальса $\left(p + \frac{a}{V_{\text{м}}^2} \right) (V_{\text{м}} - b) = RT$

- самое простое уравнение, дающее хороший результат.

p – давление, оказываемое на газ извне
(равное давлению газа на стенки сосуда),

a и b – константы Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путем.

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT$$

Реальные газы

Связь поправки a/V_M^2 с добавкой к внешнему давлению, которая обусловлена взаимным притяжением молекул.

Связь поправки b с объемом, занимаемым самими молекулами.

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT$$

Критическая изотерма

Ван-дер-Ваальсовский газ – воображаемый газ, точно подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса.

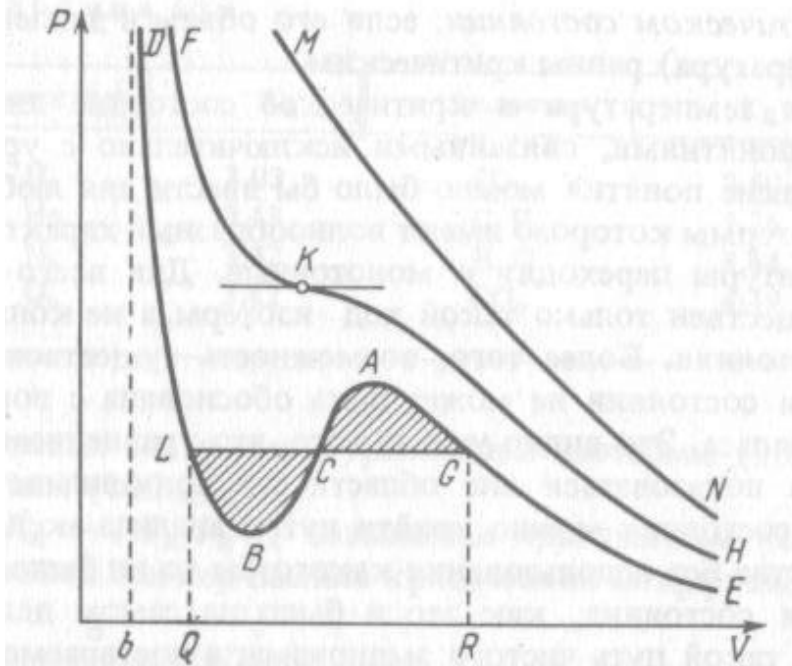
Уравнения изотерм для Ван-дер-Ваальсовского газа

$$pV_M^3 - (RT + pb)V_M^2 + aV_M - ab = 0.$$

Решение уравнения 3-й степени по V – один или три вещественных корня.

Соответствие каждому корню точки на плоскости (V, p) , в которой изобара $p = \text{const}$ пересекает изотерму.

Критическая изотерма



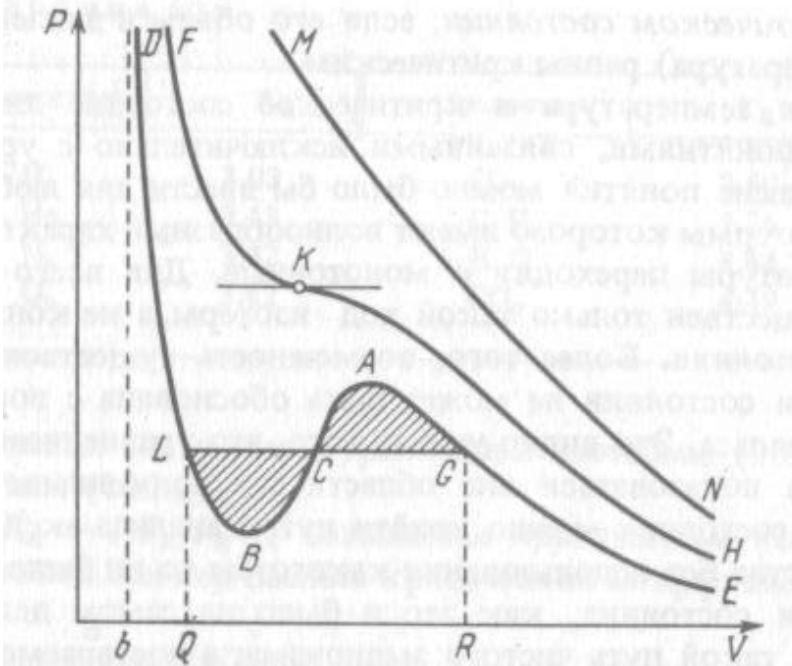
**Высокие температуры и
любые давления:**

**одна точка пересечения изобары
(вид изотермы – монотонно
опускающаяся кривая MN).**

Более низкие температуры и надлежащие давления:

**три точки пересечения - L, C, G
(волнообразный участок $LBCAG$).**

Критическая изотерма



Критические
температура и давление:

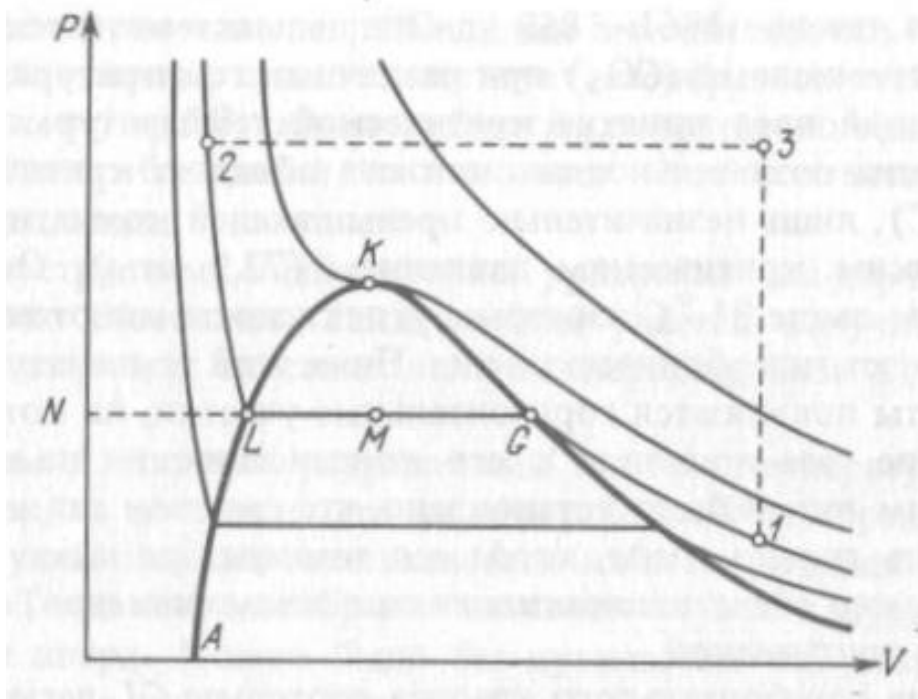
**критическая точка K –
точка перегиба**

**(изотерма не опускается вниз)
на критической изотерме FKN –
три корня равны между собой.**

p_k, V_k, T_k – критические давление, объем и температура.

Точка K – вещество в критическом состоянии.

Фазовые превращения между газообразным и жидким состояниями вещества



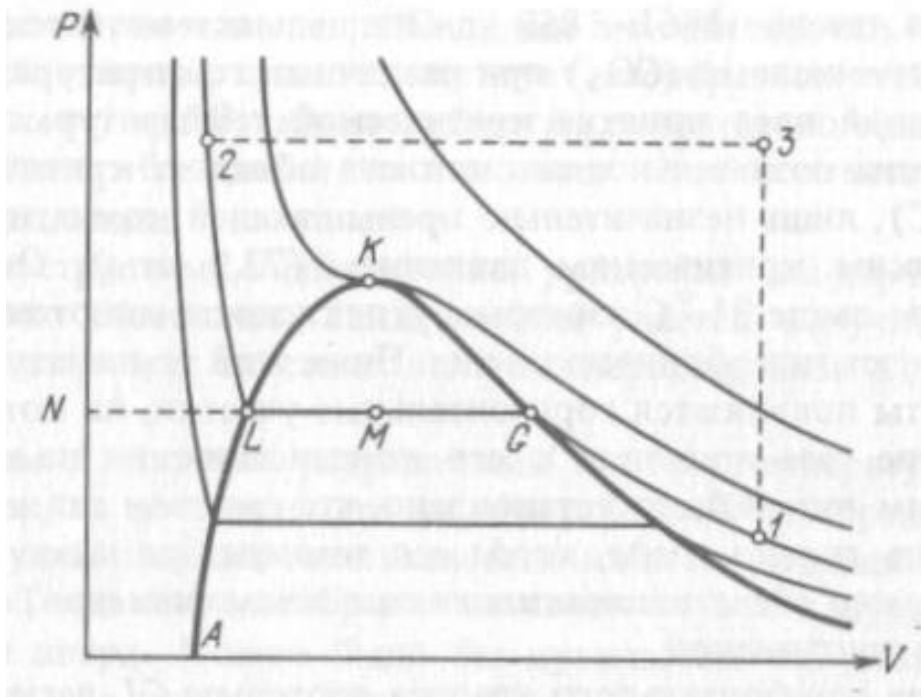
Кривая $ALKG$ –
деление плоскости VP
на однофазную и
двухфазную области.

Соответствие области
выше кривой $ALKG$ –
однофазным, физически
однородным состояниям.

Соответствие области ниже кривой $ALKG$ –
двухфазной, физически неоднородной области,
состоящей из жидкости и ее насыщенного пара.

Фазовые превращения между газообразным и жидким состояниями вещества

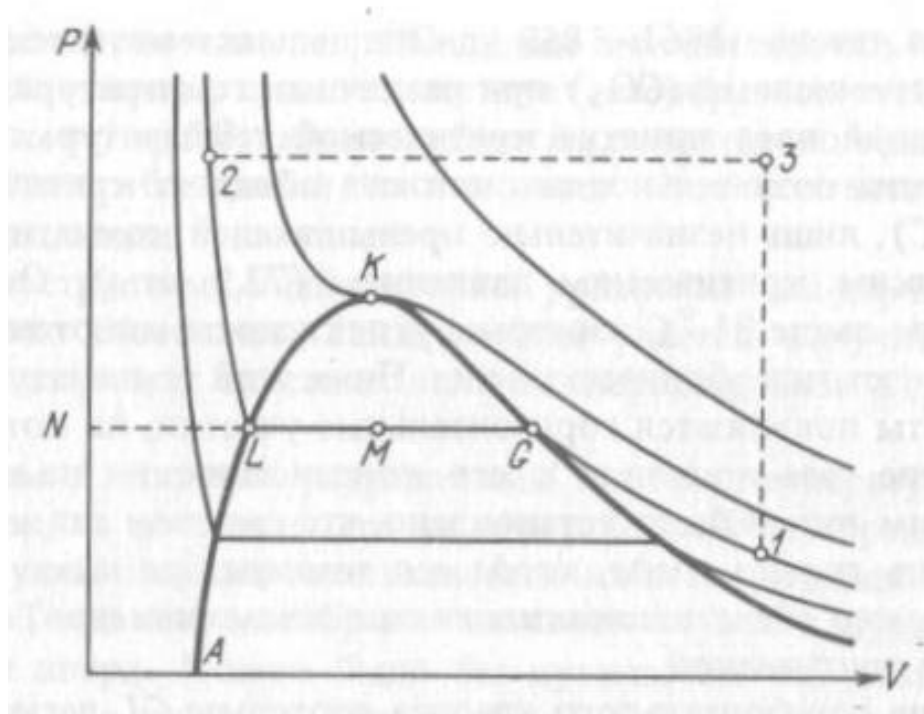
Фазовое превращение газа в жидкость
через двухфазную область:



- изотермическое сжатие газа (кривая $1G$),
- превращение газа в жидкость (кривая $1GML$),
- изотермическое сжатие жидкости (кривая $L2$).

Фазовые превращения между газообразным и жидким состояниями вещества

Фазовое превращение газа через однофазную область:



- **изохорический нагрев (прямая 13) выше критической изотермы,**
- **изобарическое охлаждение (прямая 32) ниже критической изотермы,**

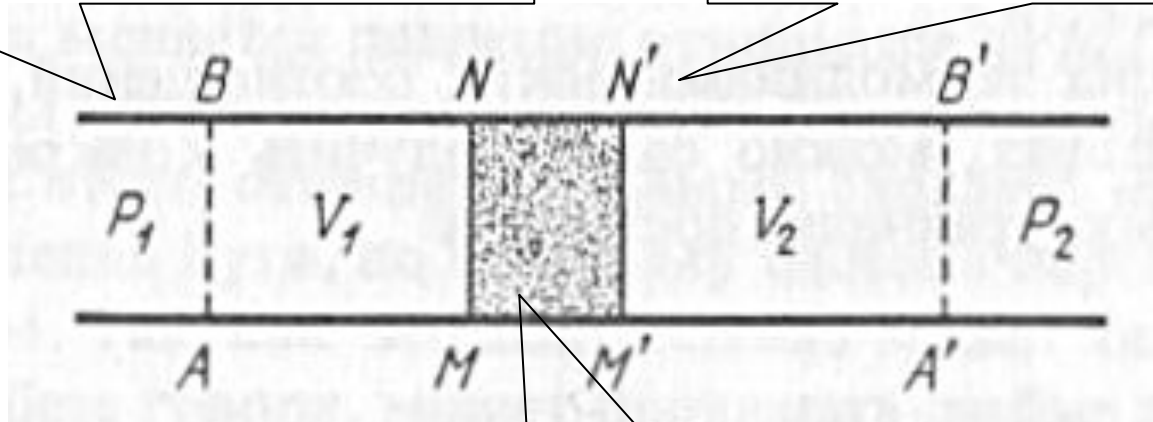
Непрерывный переход физически однородного вещества из газообразного состояния в жидкое.

Эффект Джоуля-Томсона

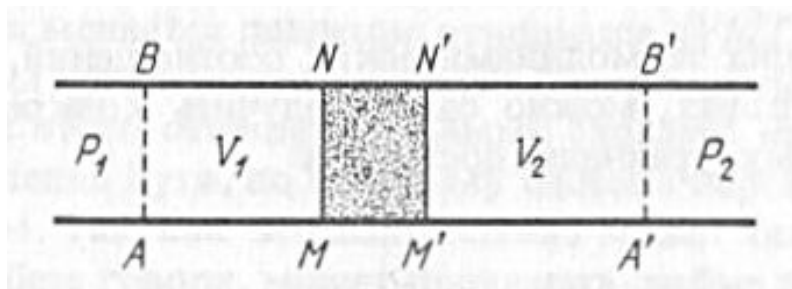
Эффект Джоуля-Томсона –
изменение температуры газа при течении через пробку.

цилиндрическая трубка,
окруженная теплоизолирующим
материалом

MN и $M'N'$ – металлические сетки



пробка из плотной ваты
или очесов шелка



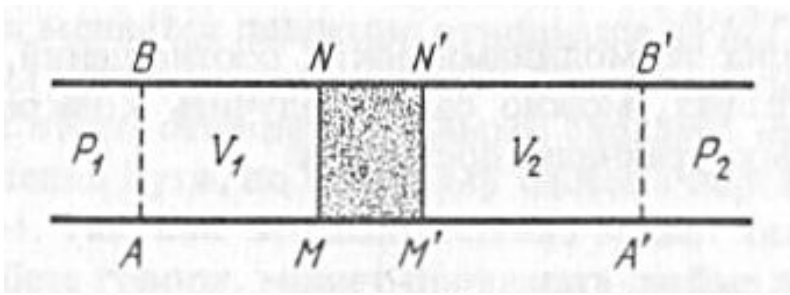
Эффект Джоуля-Томсона

Ламинарное и медленное течение газа через пробку под действием разности давлений p_1 и p_2 .

Стационарный процесс – отсутствие теплообмена между пробкой и газом.

Наличие тепловой защиты (стенки трубки) – адиабатический процесс течения газа.

Термодинамически равновесные состояния газа по обе стороны от пробки в любой момент времени.

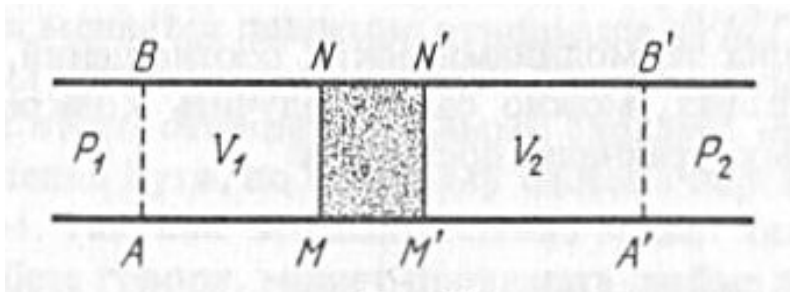


Эффект Джоуля-Томсона

S – площадь поперечного сечения трубки,

V_1 – объем пространства $ABNM$, занимаемый газом до прохождения через пробку,

V_2 – объем пространства $A'B'N'M'$, занимаемый газом после прохождения через пробку.

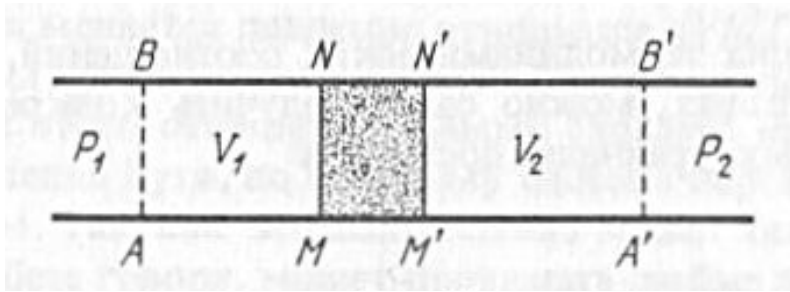


Эффект Джоуля-Томсона

$p_1 \cdot S \cdot AM = p_1 V_1$ – работа, совершаемая над газом, при перемещении границы AB в положение MN .

$p_2 \cdot S \cdot MA' = p_2 V_2$ – работа, совершаемая газом, по перемещении границы $M'N'$ в положение $A'B'$.

$A = p_2 V_2 - p_1 V_1$ – полная работа, совершенная газом.



Эффект Джоуля-Томсона

Отсутствие теплообмена между газом и окружающей средой – адиабатический процесс.

Неизменность физического состояния пробки и ее внутренней энергии.

1-ое начало термодинамики для системы:

$$U_2 - U_1 + A = 0,$$

$U_2 - U_1$ – изменение внутренней энергии газа.

$$U_2 - U_1 + A = 0$$

Эффект Джоуля-Томсона

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

$I = U + pV$ – энтальпия газа.

**Энтальпия – функция состояния,
приращение которой при изобарическом процессе
дает теплоту, полученную системой.**

В процессе Джоуля-Томпсона энтальпия I газа не меняется.

Эффект Джоуля-Томсона

Эксперимент Джоуля-Томпсона:

тем меньшее изменение температуры газа при прохождении через пробку, чем ближе он к идеальному.

Вывод: внутренняя энергия идеального газа не зависит от занимаемого им объема.

Теплоемкость идеального газа $C_V = \frac{dU}{dT}$

- функция только температуры.

Контрольный вопрос

Энтропия более упорядоченного состояния по сравнению с энтропией менее упорядоченного состояния:

- а) больше,**
- б) такая же,**
- в) меньше,**
- г) нет однозначного ответа.**