

5. КРАТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

Лекция № 1

Введение

Цель лекции: опираясь на термодинамический метод исследования свойств веществ, ввести основные понятия и определения, дать классификацию термодинамических свойств веществ.

Ключевые слова: термодинамическая система, компонент системы, независимые компоненты,

зависимые компоненты, изолированная (замкнутая) система, закрытая система, открытая система, состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние), процесс, фаза, гомогенная система, гетерогенная система, экстенсивные свойства, интенсивные свойства, общие свойства, удельные свойства, молярные свойства.

Краткое содержание

При изучении равновесных теплофизических свойств веществ используется термодинамический (феноменологический) метод, в основе которого лежат три закона, называемых началами. Первое начало – это есть закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамической системе. Второе начало указывает на направление процессов, происходящих в системе. Третье начало говорит о невозможности достижения абсолютного нуля температуры. Термодинамический метод даёт возможность предсказать те особенности поведения термодинамической систем, которые свойственны целому классу систем и не зависят от индивидуальных различий. Иными словами, этот метод позволяет вычислить некоторые термодинамические свойства веществ, если известны какие-либо другие их свойства. Точность результатов зависит от точности исходных данных.

Термодинамическая система – совокупность материальных тел, способных вступать во взаимодействие (обмениваться энергией и массой) с окружающей средой. Компонент системы – всякое химически индивидуальное вещество. Простейшая термодинамическая система – однокомпонентное (“чистое”) вещество. Многокомпонентные системы – газовые смеси, растворы, сплавы и т.д. Независимые компоненты – компоненты, не вступающие в химические реакции. Зависимые компоненты – химически реагирующие компоненты.

Возможности взаимодействия системы с окружающей средой определяются условиями их сопряжения. Изолированная (замкнутая) система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни массой. Закрытая система – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой. Открытая система – система с переменной массой.

Состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние) – состояние изолированной системы, которое при неизменных внешних условиях не меняется со временем. Состояние системы изображается точкой на диаграмме состояний в любых переменных. Процесс – переход системы из одного состояния в другое. Чтобы процесс на диаграмме состояний можно было изображать непрерывной линией, он должен протекать достаточно медленно для того, чтобы параметры состояния успели выровняться по всему объёму системы.

Фаза – часть термодинамической системы, однородная по своим макроскопическим свойствам.

Гомогенная система – однофазная система. Гетерогенная система – система из различных фаз, разделённых поверхностями раздела. Все реальные системы гетерогенны, поэтому гомогенная система – абстракция.

Экстенсивные (аддитивные) свойства зависят от количества вещества в системе, например, масса, объём системы и т.д. Интенсивные свойства не зависят от количества вещества в системе, например, давление, плотность, температура и т.д.

Общие свойства отнесены ко всей массе вещества и обозначаются заглавными буквами (V, U, S и т.д.)

Удельные свойства отнесены к единице массы вещества и обозначаются малыми буквами (v, u, s и т.д.)

Молярные свойства отнесены к одному молю вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение термодинамической системы, компонента системы, независимых и зависимых компонент.
2. Какая система называется изолированной (замкнутой)?
3. Какая система называется закрытой?
4. Какая система называется открытой?
5. Состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние).
6. Что такое процесс?
7. Что называется фазой? Какие системы называются гомогенными? гетерогенными?
8. Свойства интенсивные и экстенсивные.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 2

Некоторые термические и калорические величины

Цель лекции: дать определение некоторых термодинамических свойств системы.

Ключевые слова: термические свойства, калорические свойства, изотермический коэффициент сжимаемости α_T , адиабатный коэффициент сжимаемости α_S , коэффициент объемного расширения β_P , термический коэффициент давления γ_V , внутренняя энергия U , энтропия S , энтальпия H , свободная энергия F , потенциал Гиббса G .

Краткое содержание

Термические свойства – свойства, связанные с температурой. Калорические свойства – свойства, связанные с внутренней энергией.

Изотермический коэффициент сжимаемости α_T - относительное изменение объема при изменении давления на единицу в изотермических условиях:

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1)$$

Адиабатный коэффициент сжимаемости α_S - относительное изменение объема при изменении давления на единицу в адиабатных условиях:

$$\alpha_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S. \quad (2)$$

Коэффициент объемного расширения β_P - относительное изменение объема при изменении температуры на единицу в изобарных условиях:

$$\beta_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (3)$$

Термический коэффициент давления γ_V - относительное изменение давления при изменении температуры на единицу в изохорных условиях:

$$\gamma_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (4)$$

Внутренняя энергия U термодинамической системы – кинетическая энергия теплового хаотического движения частиц и потенциальная энергия межчастичного взаимодействия.

Энтропия S – функция состояния, которая вводится для определения меры необратимого рассеяния энергии.

Энтальпия (теплосодержание, тепловая функция Гиббса) H характеризует состояние термодинамического равновесия системы при выборе в качестве независимых переменных энтропии S и давления p .

Свободная энергия (энергия Гельмгольца) F характеризует состояние термодинамического равновесия системы при выборе в качестве независимых переменных объёма V и температуры T .

Потенциал Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) G характеризует состояние термодинамического равновесия системы при выборе в качестве независимых переменных давления p и температуры T .

Вопросы для самоконтроля

1. Какие свойства называются термическими?
2. Какие свойства называются калорическими?
3. Дать определение изотермического коэффициента сжимаемости.
4. Дать определение адиабатного коэффициента сжимаемости.
5. Дать определение коэффициента объёмного расширения.
6. Дать определение термического коэффициента давления.
7. Что такое внутренняя энергия U , энтропия S , энтальпия H , свободная энергия F , потенциал Гиббса G ?

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории тепловых свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 3

Функции процесса и функции состояния. Первое начало термодинамики

Цель лекции: ввести понятия функций процесса и функций состояния, обратимых и необратимых процессов, сформулировать первое начало термодинамики как закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамической системе.

Ключевые слова: функция состояния, функция процесса, первое начало термодинамики, энергия системы, теплота, сообщённая системе, работа, совершаемая системой против внешних сил, обратимый процесс, необратимый процесс.

Краткое содержание

Функции состояния – свойства, которые в данном состоянии определяются однозначно, независимо от того, какой процесс приводит систему к этому состоянию U, S, G, H и т.д..

Функции процесса зависят от того, как система перешла в данное состояние, т.е. зависят от процесса (тепло Q , сообщённое системе, работа A системы и т.д.).

Энергия (от греч. *energia* – действие, деятельность) – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи, подчиняющаяся закону сохранения. Понятие энергии связывает воедино все явления природы. Всё сказанное в полной мере относится и к внутренней энергии.

Первое начало термодинамики: внутренняя энергия системы является однозначной функцией её состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

Внутренняя энергия может изменяться за счёт двух различных процессов: совершения над телом работы A' и сообщения ему количества теплоты Q .

Форма передачи энергии, связанная с изменением внешних параметров системы, т.е. на **макроскопическом** уровне, называется **работой**.

Форма передачи энергии без изменения внешних параметров, т.е. на **микроскопическом** уровне, называется **теплотой**.

$$dU = \delta Q + \delta A' = \delta Q - \delta A. \quad (5)$$

Формула (4) – первое начало термодинамики;

dU - полный дифференциал, δA , δQ - неполные дифференциалы.

Другой вид первого начала термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (6)$$

Количество теплоты, подведённое к системе, расходуется на увеличение внутренней энергии системы и на совершение системой работы против внешних сил.

Элементарная работа в термодинамике $\delta A = p \cdot dV$

Работа A_{12} при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 будет:

$$A_{12} = \int_1^2 p \cdot dV. \quad (7)$$

Диаграмма процессов в переменных (pV) называется рабочей диаграммой в соответствии с графической интерпретацией интеграла.

Обратимым называется такой процесс, который, будучи проведён в обратном направлении, возвращает систему в исходное состояние через те же промежуточные состояния, что и при прямом процессе, но в обратной последовательности, при этом состояние тел вне системы остаются неизменными.

Чисто механические процессы (без трения) обратимы. Но так как трение неустранимо, часть механической энергии системы переходит во внутреннюю, а затем наблюдается *диссипация* энергии – рассеяние её в окружающую среду. Все реальные процессы необратимы. Неравновесный процесс, в принципе, необратим. Обратимый процесс – идеализированная модель реальных процессов, необходимая для их изучения.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем функция состояния отличается от функции процесса?
2. Сформулировать первое начало термодинамики,
3. Что такое теплота, сообщённая системе?
4. Что такое работа, совершаемая системой против внешних сил?
5. Какой процесс называется обратимым? необратимым?

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 4

Давление

Цель лекции: ввести понятие давления, раскрыть физический смысл давления в газах, получить размерность давления и единиц измерения давления в СИ и внесистемных

единиц, ознакомить со способами измерения давления, дать вывод основного уравнения молекулярно-кинетической теории.

Ключевые слова: давление, импульс, средняя квадратичная скорость, размерность давления, единицы измерения давления, идеальный газ.

Краткое содержание

Давление – физическая величина, характеризующая интенсивность нормальных, т.е. перпендикулярных к поверхности сил, с которыми одно тело действует на поверхность другого:

$$p = \frac{dF_n}{dS}, \quad (8)$$

где dF_n - нормальная составляющая силы, действующей на площадку dS .

Размерность давления: dimension $p = M L^{-1} T^{-2}$.

Единица измерения давления в СИ: $[p] = Pa = \frac{H}{m^2}$.

Внесистемные единицы давления: 1 мм рт. ст. = 133,3 Па,

1 атм $\approx 1,01325 \cdot 10^5 Pa$ $10^5 Pa = 760$ мм рт. ст.

Давление в газах связано с передачей импульса при столкновениях со стенкой молекул газа, находящихся в тепловом движении. Впервые физический смысл давления в газах раскрыл Даниил Бернулли. Давление, оказываемое газом на стенки сосуда, обусловлено ударами молекул о стенку. Эти удары молекул о стенку приводят к её деформации, т.е. в стенке возникает сила упругости, равная по величине и противоположно направленная силе давления со стороны газа.

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов: давление газа равно 2/3 от средней кинетической энергии хаотического движения молекул, содержащихся в

единице объёма газа:

$$p = \frac{2}{3} n \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} n \langle E_k \rangle, \quad (9)$$

где $n = \frac{N}{V}$ – число частиц в единице объёма газа,

m - масса одной молекулы газа,

$\langle v^2 \rangle$ - квадрат средней квадратичной скорости молекул газа,

$\langle E_k \rangle$ - средняя кинетическая энергия поступательного хаотического движения молекулы газа.

При выводе уравнения используются второй и третий законы Ньютона, закон Паскаля.

Уравнение называется основным, так как оно связывает между собой макроскопический параметр – давление с микроскопическими характеристиками движения молекулы.

Вопросы для самоконтроля

1. Какая физическая величина называется давлением?
2. Какова размерность давления?
3. В каких единицах измеряется давление в СИ?
4. Какие внесистемные единицы измерения давления Вы знаете?
5. Каков физический смысл давления в газах?
5. Вывести основное уравнение молекулярно-кинетической теории.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 5.

Температура. Внутренняя энергия термодинамической системы

Цель лекции: раскрыть физический смысл температуры как статистической величины, которой обладает система, состоящая из большого числа частиц, постоянной Больцмана как коэффициента пропорциональности между единицей измерения энергии и единицей измерения температуры, дать определение единицы измерения температуры в СИ – кельвина, ввести понятие идеального газа, рассказать о внутренней энергии термодинамической системы и идеального газа.

Ключевые слова: температура, постоянная Больцмана, температурные шкалы, реперные точки, 1 кельвин, идеальный газ, внутренняя энергия термодинамической системы, внутренняя энергия идеального газа, число степеней свободы.

Краткое содержание

Температура – физическое свойство, которым обладает система, состоящая из большого числа частиц – статистическая величина (как и давление).

Основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов даёт связь между давлением, которое газ оказывает на стенки сосуда, и средней кинетической энергией его молекул. С другой стороны, из опыта известно, что изменить давление газа в закрытом сосуде (при $V = \text{const}$) можно, только нагрев или охладив газ, т.е. изменив его температуру. Следовательно, есть связь и между температурой и средней кинетической энергией молекул.

Температура *не аддитивна*, т.е. температура всего тела не равна сумме температур его частей. В любой части изолированной системы температура одна и та же. Если два тела привести в тепловой контакт, то с течением времени их температуры выравниваются, т.е. наступает состояние *теплового равновесия*. При этом тела обмениваются между собой кинетическими энергиями молекул. Следовательно, температуру можно было бы измерять в единицах энергии. Но так как единица измерения температуры – градус – была выбрана раньше, чем единица измерения энергии, ввели коэффициент пропорциональности между этими величинами. Это удобно сделать в следующем виде:

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = kT \quad \text{или} \quad \frac{2}{3} \langle E_k \rangle = kT, \quad (10)$$

где k – постоянная Больцмана. Ее значение было определено экспериментально.

$k = 1,380662(44) \cdot 10^{-23}$ Дж/К (на 1980 год).

Постоянная Больцмана – коэффициент пропорциональности между единицей измерения энергии и единицей измерения температуры – фундаментальная физическая константа.

Температура – физическая величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения хаотически движущихся молекул. Кинетическая энергия вращательного и колебательного движения сложных молекул и потенциальная энергия взаимодействия молекул не связаны с понятием температуры.

Для измерения температуры издавна пользуются тем, что при изменении температуры тела изменяются и его свойства – длина, объём, электрическое сопротивление и т.д. Для создания термометра выбирают какое-либо вещество (термометрическое тело) и определённую величину, характеризующую свойство вещества (термометрическое свойство). Затем определяют единицу измерения температуры – градус, т.е. определяют термометрическую шкалу. Существует несколько различных термометрических шкал: Цельсия, Кельвина, Реомюра, Фаренгейта.

Размер градуса устанавливается следующим образом. Выбирают две температуры (они должны быть легко воспроизводимы) – реперные точки. Обычно это температура таяния льда и кипения воды при нормальном атмосферном давлении. Затем этот интервал делят на некоторое число равных частей – градусов, а одной из этих двух температур приписывают определённое числовое значение. Тем самым определяется значение второй температуры и любой промежуточной.

В шкале Цельсия температура таяния льда при нормальном атмосферном давлении 0°C , температура кипения воды 100°C .

В шкале Кельвина (абсолютной или термодинамической шкале) в качестве термометрического тела выбирается идеальный газ и за нуль принимается температура, при которой давление идеального газа было бы равно нулю (абсолютный нуль). Так как давление идеального газа не может быть отрицательным, то абсолютная термодинамическая температура принимает только положительные значения.

В СИ шкала температур устанавливается только по одной реперной точке – температуре тройной точки воды. Единица температуры “кельвин” устанавливается на основании температурного интервала “абсолютный нуль” – температура тройной точки воды, которой приписывается значение 273,16 (точно). Указание “точно” было принято в Генуе в 1954 году на X Генеральной конференции по мерам и весам, чтобы размер градуса не изменялся с повышением точности измерения температуры. Абсолютный нуль температур – не реперная точка, а температура, на 273,16 К ниже температуры тройной точки воды.

1 кельвин равен $1/273,16$ части температурного интервала от абсолютного нуля температур до температуры тройной точки воды.

Тройная точка – условия равновесного сосуществования трех фаз вещества (например, жидкой, твёрдой и газообразной) – для каждого вещества свои.

Внутренняя энергия – энергия физической системы, зависящая от её внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает кинетическую энергию теплового хаотического движения всех микрочастиц системы (все виды движения: поступательное, вращательное и колебательное) и потенциальную энергию взаимодействия этих частиц между собой.

Кинетическая энергия движения системы как целого и её потенциальная энергия в поле внешних сил во внутреннюю энергию не входят (всё это – внешняя энергия).

Внутренняя энергия, как и любой другой вид энергии, – функция состояния физической системы.

Идеальный газ – газ, молекулы которого рассматриваются как материальные точки, взаимодействующие между собой по законам соударения упругих шаров, т.е. в модели идеального газа пренебрегают собственным объёмом молекул и силами взаимодействия между ними.

Наиболее близко свойствам идеального газа соответствуют достаточно разреженные газы. Простота модели идеального газа делает её удобной для рассмотрения многих вопросов молекулярно-кинетической теории.

Внутренняя энергия идеального газа складывается только из кинетической энергии теплового хаотического движения частиц.

Введём понятие о числе степеней тела (системы).

Число степеней свободы – число независимых переменных, которыми определяется состояние системы в механике – положение, а, следовательно, и движение системы в пространстве).

С понятием температуры связана кинетическая энергия только поступательного движения частиц (3 степени свободы).

$$\frac{2}{3} \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = kT \quad \text{или} \quad \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (11)$$

Теорема Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Движение молекул хаотическое, поэтому оно будет равновероятным вдоль осей x , y и z . Поэтому на каждую степень свободы молекулы приходится в среднем одинаковая энергия $\frac{1}{2} kT$.

Обозначим число степеней свободы молекулы через i . Тогда $\langle E_k \rangle = \frac{i}{2}kT$ - средняя кинетическая энергия одной молекулы.

Внутренняя энергия U_M одного моля идеального газа:

$$U_M = \frac{i}{2}kT \cdot N_A = \frac{i}{2}RT, \quad \text{т.к. } kN_A = R, \quad (12)$$

где N_A - число Авогадро.

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры и не зависит от объёма.

Составная часть внутренней энергии реального газа – потенциальная энергия взаимодействия молекул между собой, которая зависит от расстояния между молекулами, а, следовательно, от объёма газа. Для реального газа $U = U(T, V)$.

Вопросы для самоконтроля

1. Какой физический смысл имеет температура? В чём состоит особенность этой физической величины?
2. Какой физический смысл имеет постоянная Больцмана?
3. Что необходимо сделать для создания термометра?
4. Дать определение единицы измерения температуры в СИ – кельвина.
5. Какой газ называется идеальным?
6. Из чего складывается и от чего зависит внутренняя энергия термодинамической системы?
7. Из чего складывается и от чего зависит внутренняя энергия идеального газа?

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 6

Дифференциальные уравнения термодинамики. Обобщённые силы и обобщённые координаты. Характеристические функции. Соотношения Максвелла

Цель лекции: дать представление о методах, используемых в термодинамике для изучения свойств веществ – методе циклов и методе характеристических функций. Дать определение обобщённых сил и обобщённых координат. Дать анализ характеристических функций. Получить соотношения Максвелла.

Ключевые слова: метод циклов, метод характеристических функций, обобщённые силы, обобщённые координаты, характеристические функции, внутренняя энергия, энтропия. Энтальпия, свободная энергия, потенциал Гиббса, соотношения Максвелла.

Краткое содержание

В термодинамике для изучения свойств веществ используются два метода: метод циклов и метод характеристических функций.

Метод циклов основан на введении искусственных обратимых циклов при анализе какого-либо вопроса. Хотя метод циклов во всех случаях приводит к правильным результатам, его нельзя считать совершенным, так как он требует чисто искусственных построений и обходных путей при решении конкретных задач.

Второй метод – метод термодинамических функций – широко распространён в настоящее время. Он позволяет, во-первых, установить связь между различными

термодинамическими свойствами в состоянии термодинамического равновесия, во-вторых, найти условия, определяющие это состояние равновесия.

Соотношение между параметрами состояния, вытекающее из свойств рассматриваемой системы, содержит новую функцию, которая называется термодинамической функцией. Среди термодинамических функций, число которых, вообще говоря, неограниченно велико, выделяют характеристические функции, которые обладают тем свойством, что при надлежаще выбранных параметрах состояний частные производные характеристических функций по этим параметрам равны какому-либо другому параметру состояния. Применение этих характеристических функций и составляет существо второго метода термодинамики.

Гиббс ввёл 4 характеристические функции: внутреннюю энергию U , энтальпию H , свободную энергию F , термодинамический потенциал Гиббса G .

Объединённое уравнение первого и второго начал термодинамики для равновесных процессов в общем случае имеет вид:

$$dU = T dS - p dV + Y_1 dx_1 + Y_2 dx_2 + \dots \quad (13)$$

В случае только теплового и механического воздействия окружающей среды на закрытую систему формула (12) примет вид:

$$dU = T dS - p dV. \quad (14)$$

Если система имеет переменную массу или находится во внешнем силовом поле, например, магнитном или электрическом, то в правой части уравнения (12) будут присутствовать члены вида $Y dx$, характеризующие те или иные виды энергии, передаваемой системе из окружающей среды.

Величины, стоящие в правой части (12) под знаком дифференциала, называются обобщёнными силами, перед знаком дифференциала – обобщёнными координатами. Так как характеристические функции – функции состояния, то их дифференциалы будут полными дифференциалами.

$$\text{Из (13) видно, что } U = U(S, V) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (15)$$

Беря смешанные вторые производные от U по сопряжённым независимым переменным S и V и приравнявая их, получим:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (16)$$

Используя преобразования Лежандра, получим для свободной энергии $F = U - TS$:

$$dF = -S dT - p dV, \quad (17)$$

т.е. $F = F(V, T)$.

$$\text{Тогда} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad (18)$$

$$\text{и} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (19)$$

Для энтальпии $H = U + pV$ с помощью преобразований Лежандра получим:

$$dH = T dS + V dp, \quad (20)$$

т.е. $H = H(S, p)$.

$$\text{Тогда} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (21)$$

$$\text{и} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (22)$$

Для изобарно-изотермического потенциала Гиббса $G = U + pV - TS$ с помощью преобразований Лежандра получим:

$$dG = -S dT + V dp, \quad (23)$$

т.е. $G = G(p, T)$.

Тогда
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad (24)$$

и
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (25)$$

Соотношения (14), (15), (17), (18), (20), (21), (23), (24) называются соотношениями Максвелла. Они находят себе многочисленные приложения в разных вопросах.

Вопросы для самоконтроля

1. В чём состоит метод циклов при изучении свойств веществ?
2. В чём состоит метод характеристических функций при изучении свойств веществ?
3. Внутренняя энергия.
4. Свободная энергия
5. Энтальпия.
6. Потенциал Гиббса.
7. Получить соотношения Максвелла.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 7

Уравнение состояния

Цель лекции: дать определение уравнения состояния термодинамической системы, рассказать, какую физическую информацию можно извлечь из уравнения состояния, каким требованиям должно удовлетворять уравнение состояния, рассмотреть уравнение состояния идеального газа и некоторые уравнения состояния реального газа (Ван-дер-Ваальса, уравнение состояния в вириальной форме), дать анализ уравнения Ван-дер-Ваальса.

Ключевые слова: уравнение состояния, термическое уравнение состояния, калорическое уравнение состояния, идеальный газ, уравнение Менделеева – Клапейрона, парциальное давление, закон Дальтона, реальный газ, уравнение Ван-дер-Ваальса, критическое состояние, бинадаль, спинодаль, уравнение состояния в вириальной форме.

Краткое содержание

Уравнение состояния связывает между собой параметры состояния системы, находящейся в термодинамическом равновесии:

$$f(p, V, T, m, M, \dots) = 0. \quad (26)$$

Термическое уравнение состояния в качестве одной из переменных содержит температуру.

Калорическое уравнение состояния в качестве одной из переменных содержит внутреннюю энергию.

Уравнение состояния не может быть выведено с помощью только одних законов термодинамики, а определяется из опыта или рассчитывается теоретически на основе

представлений о строении вещества методами статистической физики. Уравнение состояния в компактной аналитической форме содержит широкую информацию о различных свойствах вещества.

Требования, предъявляемые к уравнению состояния:

1. любое уравнение состояния должно хорошо описывать экспериментальные данные;
2. должен выполняться предельный переход, т.е. при $p \rightarrow 0$ любое уравнение состояния должно переходить в уравнение состояния идеального газа;
3. должны выполняться два критических условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{кр}, V_{кр}} = 0 \text{ - первое критическое условие,}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{кр}, V_{кр}} = 0 \text{ - второе критическое условие.}$$

Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клапейрона):

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (27)$$

Закон Дальтона: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений компонентов.

Исторически первым уравнением состояния был закон Бойля – Мариотта $pV = const$ при $T = const$ и уравнение Клапейрона $\frac{pV}{T} = const$.

Отклонения от закона Бойля – Мариотта были экспериментально обнаружены вскоре после открытия этого закона. Основываясь на экспериментах Эндрюса (1869), голландский физик Ван-дер-Ваальс предложил своё уравнение состояния реального газа (1873), которое для одного моля имеет следующий вид:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (28)$$

где a , b - индивидуальные поправки Ван-дер-Ваальса, имеющие ясный физический смысл.

Наиболее общим уравнением состояния реального газа является уравнение состояния в вириальной форме, теоретически обоснованное Майером и независимо от него Боголюбовым в 1930 – 1940 годах:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (29)$$

Здесь $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ - вириальные коэффициенты, характеризующие взаимодействие двух, трёх и т.д. молекул.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение уравнения состояния термодинамической системы.
2. Какую физическую информацию можно извлечь из уравнения состояния?
3. Каким требованиям должно удовлетворять уравнение состояния?
4. Вывести уравнение состояния идеального газа.
5. Рассказать об изопроцессах.
6. Вывести уравнение Ван-дер-Ваальса и дать его анализ.
7. Уравнение состояния реального газа в вириальной форме.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.

2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.
5. Корзун И.Н., Поярков И.В. Физика реального газа и жидкости. – Алматы, Қазақ университеті, 2007. – 166 с.

Лекция № 8

Силы и потенциалы межмолекулярного взаимодействия

Цель лекции: рассказать о силах межмолекулярного взаимодействия, о причинах, вызывающих появление этих сил, о выборе направления сил притяжения и сил отталкивания; дать определение потенциала межмолекулярного взаимодействия, дать связь между силой и потенциалом межмолекулярного взаимодействия, рассмотреть некоторые сферически симметричные потенциалы.

Ключевые слова: силы межмолекулярного взаимодействия, потенциал межмолекулярного взаимодействия, силы притяжения, силы отталкивания, эффективный диаметр молекулы, абсолютно твёрдая сфера, точечный центр притяжения, точечный центр отталкивания, прямоугольная потенциальная яма. Потенциал Сёзерленда, потенциал Леннард-Джонса.

Краткое содержание

Существование сил взаимодействия между нейтральными атомами (молекулами) подтверждается многочисленными опытными фактами. Атомы и молекулы являются сложными электрическими системами и силы взаимодействия между ними являются в конечном итоге силами электрического происхождения. Межмолекулярные силы f действуют на очень малых расстояниях (около $10^{-7} - 10^{-8}$ см), поэтому закон Кулона неприменим:

$$f \sim \frac{1}{r^n}, \quad n > 2.$$

Так как межмолекулярные силы потенциальные, то

$$f = -\text{grad}\varphi, \quad (30)$$

где φ - потенциал межмолекулярного взаимодействия.

Если поле сферически симметрично (для неполярных молекул) то силы будут центральными, т.е.

$$\varphi = -\int_{\infty}^r \vec{f} \cdot d\vec{r}. \quad (31)$$

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется работой, которую нужно совершить, чтобы переместить молекулу из бесконечности в данную точку поля против сил, действующих на эту молекулу со стороны остальных.

В соответствии с выбором положительного направления координатной оси силы отталкивания считаются положительными, силы притяжения отрицательными. Удобно разделить межмолекулярные силы на три типа: короткодействующие (отталкивания), далекодействующие (притяжения) и средние (действующие на средних расстояниях). Такая классификация обусловлена различием в математических методах расчёта этих сил. Далее рассматриваются некоторые простейшие потенциалы межмолекулярного взаимодействия.

1. Абсолютно твёрдая сфера – простейшая модель атома. Даёт лишь грубое представление о сильных короткодействующих силах отталкивания (т.е. о том, что молекула обладает объёмом).
2. Точечный центр отталкивания – материальная точка, окружённая полем сил отталкивания:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^\nu}. \quad (32)$$

3. Точечный центр притяжения – материальная точка, окружённая полем сил притяжения:

$$\varphi(r) = -\frac{B}{r^\mu} \quad (33)$$

4. Прямоугольная потенциальная яма – абсолютно твёрдая сфера, окружённая поясом сил притяжения глубиной ε . Хотя и в грубой форме, принимается в расчёт наличие как сил притяжения, так и сил отталкивания.

5. Потенциал Сёзерленда – твёрдая сфера диаметром σ , окружённая полем сил притяжения:

$$\varphi(r) = 0 \quad \text{при } r < \sigma, \quad \varphi(r) = -\frac{B}{r^\mu} \quad \text{при } r > \sigma. \quad (34)$$

6. Потенциал Леннард-Джонса – материальная точка, окружённая полем сил притяжения и отталкивания

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^\nu} - \frac{B}{r^\mu}. \quad (35)$$

Наиболее часто используется потенциал (12-6) Леннард-Джонса:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (36)$$

где ε – глубина потенциальной ямы, т.е. максимальное значение энергии притяжения.

Вопросы для самоконтроля

1. Силы межмолекулярного взаимодействия.
2. Потенциал межмолекулярного взаимодействия.
3. Силы притяжения, силы отталкивания, эффективный диаметр молекулы.
4. Абсолютно твёрдая сфера, точечный центр притяжения, точечный центр отталкивания, прямоугольная потенциальная яма.
5. Потенциал Сёзерленда, потенциал Леннард-Джонса.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.
5. Корзун И.Н., Поярков И.В. Физика реального газа и жидкости. – Алматы, Қазақ университеті, 2007. – 166 с.

Лекция № 9

Равновесие термодинамической системы

Цель лекции: рассказать о видах термодинамического равновесия (по аналогии с механическим равновесием), получить условия для механического и термического равновесия в изолированной системе.

Ключевые слова: устойчивое равновесие, неустойчивое равновесие, малоустойчивое равновесие, изолированная система, обратимый процесс, необратимый процесс, условие механического равновесия, условие термического равновесия.

Краткое содержание

Теория термодинамического равновесия была разработана Гиббсом по образцу механической статики Лагранжа, т.е. путём обобщения и распространения принципа виртуальных (возможных) перемещений на термодинамические системы.

Равновесие термодинамических систем по аналогии с механическим может быть устойчивым (стабильным), неустойчивым (лабильным) и малоустойчивым (метастабильным).

Равновесное состояние называется устойчивым, если по устранению возмущения, вызвавшего отклонение системы от этого состояния, система самопроизвольно возвращается в первоначальное состояние равновесия.

В случае неустойчивого равновесия при сколь угодно малом возмущении термодинамическая система к нему не возвращается. В термодинамических системах и окружающей среде всегда происходят незначительные изменения (флуктуации плотности, температуры и другие малые возмущения), которые вызывают незначительные отклонения системы от состояния равновесия. Поэтому неустойчивое состояние равновесия в реальных системах существовать не может.

Малоустойчивое состояние равновесия характеризуется тем, что при достаточно малых возмущениях система сама по себе возвращается к этому состоянию, но если возмущение превысит некоторую характерную для данной системы величину, система самопроизвольно в исходное состояние не вернётся.

Если в результате того или иного возмущения (возникшей разности температур, давлений и т.п.) система отклонилась от состояния устойчивого равновесия, то, после того, как она предоставлена самой себе, в ней возникают и протекают различные необратимые процессы, заключающиеся в выравнивании температур, давлений, затухании механических колебаний и т.п. Со временем в результате этих процессов система достигнет состояния термодинамического равновесия, при котором необратимые процессы уже протекать не могут. В этом состоянии система может находиться сколь угодно долго, пока поддерживаются неизменными внешние условия. Для перевода системы в другое равновесное состояние необходимы те или иные внешние воздействия.

Обратимым называется процесс, который возвращает систему в исходное состояние через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, но в обратной последовательности, при этом в окружающей среде не происходит никаких изменений.

Объединённое уравнение первого и второго законов термодинамики для простейших термодинамических систем имеет вид:

$$T dS \geq dU + p dV . \quad (37)$$

Знак неравенства здесь относится к необратимым процессам.

Система, не находящаяся в равновесии (с градиентами каких-либо параметров) переходит в равновесие за счёт последовательности необратимых процессов. Таким образом, для системы, не находящейся в равновесии, в (36) будет только знак неравенства.

В изолированной системе, находящейся в состоянии равновесия, температура и давление во всех её частях одинаковы.

$$\text{Условия механического равновесия: } p_1 = p_2 = \dots \quad (38)$$

$$\text{Условия термического равновесия: } T_1 = T_2 = \dots \quad (39)$$

Условия механического и термического равновесия справедливы как для однородных, так и для неоднородных (многофазных) систем.

Вопросы для самоконтроля

1. Устойчивое равновесие.
2. Неустойчивое равновесие.
3. Малоустойчивое равновесие.
4. Обратимый процесс, необратимый процесс.
5. Получить условие механического равновесия.
6. Получить условие термического равновесия.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.

2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 10

Общие условия равновесия для различных случаев сопряжения термодинамической системы с окружающей средой

Цель лекции: рассмотреть условия равновесия простейших систем, состояние которых определяется лишь двумя независимыми переменными, при различных внешних условиях (различных условиях сопряжения системы с окружающей средой); рассмотреть 5 частных случаев.

Ключевые слова: термодинамическое равновесие, внешние условия, независимые параметры состояния, внутренняя энергия, объем, температура, давление, энтропия, количество теплоты, подведенное к системе.

Краткое содержание

Рассмотрим условия равновесия простейших систем, состояние которых определяется лишь двумя независимыми переменными, при различных внешних условиях (различных условиях сопряжения системы с окружающей средой, 5 частных случаев).

1. Полностью изолированная система при неизменном объеме.

Постоянные внешние параметры: $U = \text{const}$, $V = \text{const}$.

Условия равновесия: $S = S_{\max}$, $dS = 0$, $d^2S < 0$. (40)

При заданных внешних условиях все необратимые процессы протекают в системе таким образом, что энтропия системы возрастает, достигая своего максимума в положении равновесия.

2. Система находится в термостате при постоянном объеме.

Постоянные внешние параметры: $T = \text{const}$, $V = \text{const}$.

Условия равновесия: $F = F_{\min}$, $dF = 0$, $d^2F > 0$. (41)

При заданных внешних условиях все необратимые процессы протекают в системе в таком направлении, что общая свободная энергия системы непрерывно уменьшается, достигая своего минимума в положении равновесия.

3. Система находится в термостате при постоянном внешнем давлении.

Постоянные внешние параметры: $T = \text{const}$, $p = \text{const}$.

Условия равновесия: $G = G_{\min}$, $dG = 0$, $d^2G > 0$. (42)

При заданных внешних условиях все необратимые процессы протекают в системе в таком направлении, что термодинамический потенциал Гиббса системы непрерывно уменьшается, достигая своего минимума в положении равновесия.

4. Система занимает постоянный объем и энтропия её поддерживается неизменной.

Постоянные внешние параметры: $V = \text{const}$, $S = \text{const}$.

Для поддержания постоянства энтропии необходимо всё время отнимать энергию от системы и передавать её внешним телам, иначе в необратимом процессе энтропия должна была бы расти.

При заданных внешних условиях все необратимые процессы протекают в системе в таком направлении, что внутренняя энергия системы непрерывно уменьшается, достигая своего минимума в положении равновесия.

Условия равновесия: $U = U_{\min}$, $dU = 0$, $d^2U > 0$. (43)

5. Система находится при постоянном внешнем давлении и энтропия её поддерживается неизменной.

Постоянные внешние параметры: $p = \text{const}$, $S = \text{const}$.

При заданных внешних условиях все необратимые процессы протекают в системе в таком направлении, что энтальпия системы непрерывно уменьшается, достигая своего минимума в положении равновесия.

Условия равновесия: $H = H_{\min}, \quad dH = 0, \quad d^2H > 0.$ (44)

Вопросы для самоконтроля

1. Рассмотреть 5 частных случаев условий равновесия простейших систем, состояние которых определяется лишь двумя независимыми переменными, при различных внешних условиях (различных условиях сопряжения системы с окружающей средой).

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 11

Равновесие фаз чистого вещества. Химический потенциал

Цель лекции: дать определение химического потенциала, показать, что для однокомпонентной системы химический потенциал совпадает с удельным потенциалом Гиббса.

Ключевые слова: компонент системы, фаза, поверхность раздела, закрытые системы, открытые системы, химический потенциал, удельный потенциал Гиббса.

Краткое содержание

В зависимости от значений температуры и давления вещество может находиться в той или иной фазе. При определённых условиях различные фазы вещества могут сосуществовать друг с другом в равновесии, образуя единую систему, которая будет гетерогенной. Фазы отделены друг от друга физическими поверхностями раздела, через которые происходит обмен веществом, т.е. фазы – открытые системы. Всё сказанное справедливо и для однокомпонентных, и для многокомпонентных систем. Внутренняя энергия многокомпонентной системы зависит не только от обычных параметров V и S , но её изменение связано также с изменением числа частиц (или массы) за счёт различных процессов (испарения, плавления, конденсации и т.д.), а также за счёт возможных химических реакций.

Тогда объединённое уравнение первого и второго начал для обратимых процессов примет вид:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (45)$$

Здесь dN_i - изменение числа частиц i -го сорта,

μ_i - коэффициент пропорциональности, который называется химическим потенциалом.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j}, \quad N_j \neq N_i. \quad (46)$$

Так как внутренняя энергия входит в общие выражения всех остальных характеристических функций, то изменение последних, очевидно, тоже зависит от изменения числа частиц компонентов за счёт различных обратимых процессов в данной гетерогенной системе.

Модифицируя термодинамические потенциалы F, H, G с учётом переменного числа частиц, получим:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_j}, \quad N_j \neq N_i. \quad (47)$$

Химический потенциал i -го компонента μ_i может быть определён как энергия, на которую возрастает любой из термодинамических потенциалов системы при добавлении к ней одной частицы i -го сорта при постоянстве остальных параметров состояния.

Эквивалентное определение: химический потенциал μ_i равен работе, затрачиваемой на увеличение в системе числа молекул i -го сорта на единицу при постоянстве остальных параметров состояния.

Химический потенциал – интенсивная функция состояния.

Внутренняя энергия однокомпонентной открытой системы будет изменяться за счёт притока тепла, работы при изменении объёма, а также за счёт изменения массы:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right) dM, \quad (48)$$

$$dU = T dS - p dV + \mu dM. \quad (49)$$

Отсюда
$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S,V}. \quad (50)$$

По аналогии с многокомпонентными системами можно получить:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial M} \right)_{p,S} = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{p,T}. \quad (51)$$

Можно показать, что для однокомпонентной открытой системы химический потенциал μ совпадает с удельным потенциалом Гиббса $g = \frac{G}{M}$: $\mu \equiv g$.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение химического потенциала.
2. Связать химический потенциал с производными от термодинамических потенциалов по числу частиц i -го сорта.
3. Получить формулы для химического потенциала для однокомпонентной открытой системы.
4. Показать, что для однокомпонентной системы химический потенциал совпадает с удельным потенциалом Гиббса.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция №12

Условия фазового равновесия, кривая фазового равновесия

Цель лекции: получить условие химического равновесия фаз, рассмотреть условия фазового равновесия, кривую фазового равновесия.

Ключевые слова: фаза, химический потенциал, условия механического равновесия, условия термического равновесия, условия химического равновесия, кривая фазового равновесия.

Краткое содержание

Для открытых систем к условиям механического ($p_1 = p_2$) и термического ($T_1 = T_2$) равновесия нужно добавить условия, исключающие переход массы из одной фазы в другую. Этим условием будет равенство химических потенциалов фаз:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (52)$$

Условия (38), (39) и (52) можно объединить в виде соотношения:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (53)$$

Анализ (53) позволяет сделать следующие выводы:

1) при равновесии однокомпонентной двухфазной системы p и T связаны между собой, т.е. перестают быть независимыми переменными; каждая из этих переменных есть некоторая функция другой, т.е. $p = p(T)$; состояние каждой фазы двухфазной системы определяется не двумя, а одним параметром (p либо T), график функции $p = p(T)$ называется кривой фазового равновесия двухфазной системы; зная кривую равновесия, можно для каждого давления определить температуру, при которой имеет место равновесие между фазами, и, наоборот, для каждой температуры давление; в соответствии с различными видами агрегатных состояний вещества получаем в общем случае три кривых равновесия: жидкость – пар, твёрдое тело – пар, жидкость – твёрдое тело; кроме того, с учётом различных аллотропических модификаций могут существовать ещё и другие кривые равновесия (между различными модификациями, а также между этими модификациями твёрдого вещества и другими агрегатными состояниями);

2) условие равновесия (53) не зависит от масс отдельных фаз, оно справедливо при любом соотношении масс, включая предельные случаи, когда масса одной фазы полностью переходит в другую.

Вопросы для самоконтроля

1. Получить условие химического равновесия фаз.
2. Рассмотреть условия фазового равновесия, кривую фазового равновесия.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 13

Равновесие трёх фаз чистого вещества. Тройная точка. Правило фаз Гиббса

Цель лекции: рассмотреть равновесие трёх фаз чистого вещества, получить условия, при которых три фазы чистого вещества будут находиться в состоянии динамического равновесия (параметры тройной точки), вспомнить, где используется температура тройной точки воды, сформулировать правило фаз Гиббса.

Ключевые слова: чистое вещество, фаза, условия термодинамического равновесия, потенциал Гиббса, химический потенциал, тройная точка, компонент системы, правило фаз Гиббса.

Краткое содержание

Рассмотрим равновесие трёх фаз данного чистого вещества. Так как данная трёхфазная система находится в равновесии, то давление и температура во всех фазах одинаковы (выполняются условия механического и термического равновесия). Можно показать, что условием химического равновесия трёх фаз является равенство между собой их химических потенциалов, т.е.

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T). \quad (54)$$

Отсюда следует, что равновесие трёх фаз чистого вещества имеет место только при определённых значениях p и T : $p = p_{тр}$, $T = T_{тр}$.

Состояние с параметрами $p_{тр}$, $T_{тр}$, отвечающее равновесию трёх фаз вещества, называется тройной точкой вещества. Параметры тройной точки – физические константы вещества.

Чистое вещество может иметь несколько тройных точек, в зависимости от того, сколько сочетаний из трёх различных фаз возможно для данного вещества.

Температура тройной точки воды $T_{тр} = 273,16K = 0,01^{\circ}C$ используется в качестве реперной точки при построении температурной шкалы Кельвина.

Используя условия термодинамического равновесия, можно показать, что однокомпонентная система, состоящая из 4-х фаз, не может быть в равновесии ни при каких значениях давления p и температуры T . Это справедливо для любого числа фаз, большего трёх.

Полученный результат представляет собой частный случай правила фаз Гиббса, устанавливающего число независимых переменных f для систем, состоящих из n независимых компонент, находящихся в m фазах. Это число независимых переменных, достаточное для однозначного определения свойств всех равновесно сосуществующих фаз, называется числом степеней свободы системы.

По правилу фаз Гиббса

$$f = n - m + 2. \quad (55)$$

С помощью правила фаз Гиббса можно определить, может ли существовать в равновесии система с некоторыми произвольными значениями m и n :

$$m \leq n + 2. \quad (56)$$

При равновесии системы число фаз меньше или равно числу компонентов плюс два.

Из правила фаз Гиббса следует, что максимально возможное число фаз, находящихся в равновесии в чистом веществе, равно трём.

Вопросы для самоконтроля

1. Равновесие трёх фаз чистого вещества.
2. Получить условия, при которых три фазы чистого вещества будут находиться в состоянии динамического равновесия (параметры тройной точки).
3. Правило фаз Гиббса.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 14

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса. Фазовые переходы первого рода

Цель лекции: вывести уравнение Клапейрона – Клаузиуса и его выражение для фазовых переходов первого рода, дать его анализ, рассмотреть фазовые диаграммы, привести примеры фазовых переходов первого рода.

Ключевые слова: агрегатное состояние, фаза, фазовый переход, уравнение Клапейрона – Клаузиуса, удельный объём, удельная теплота фазового перехода, температура фазового перехода, фазовые диаграммы.

Краткое содержание

Процесс перехода одной фазы данного вещества в другую при постоянных значениях температуры и давления называется равновесным фазовым переходом. В термодинамике различают фазовые переходы различных родов или порядков, в зависимости от того, первая или вторая производная от химического потенциала μ (или потенциала Гиббса G) в точке фазового перехода терпит разрыв, т.е. изменяется скачком. Классификация была предложена Паулем Эренфестом.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса связывает между собой в дифференциальной форме давление и температуру на линии фазового перехода:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}, \quad (57)$$

где s_2, s_1 - удельные энтропии второй и первой фаз,

v_2, v_1 - удельные объёмы второй и первой фаз.

Фазовые переходы первого рода – такие фазовые переходы, при которых в состоянии фазового равновесия химические потенциалы фаз одинаковы, а их первые производные различаются на конечную величину, т.е. меняются скачком.

Так как для однокомпонентной системы химический потенциал тождественно совпадает с удельным потенциалом Гиббса, то

$$\mu \equiv g = u - Ts + pv. \quad (58)$$

Учитывая, что $du = T ds - p dv$, получим:

$$d\mu = v dp - s dT, \quad (59)$$

т.е.

$$\mu = \mu(p, T) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -s. \quad (60)$$

Тогда для фазовых переходов первого рода

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T, \quad \text{т.е.} \quad v_1 \neq v_2, \quad (61)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p, \quad \text{т.е.} \quad s_1 \neq s_2. \quad (62)$$

Очевидно, что такой фазовый переход сопровождается работой фазового перехода $p(v_2 - v_1)$ и требует затраты теплоты фазового перехода $q_{12} = T(s_2 - s_1)$.

Тогда уравнение (57) примет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}, \quad (63)$$

где q_{12} - удельная теплота фазового перехода.

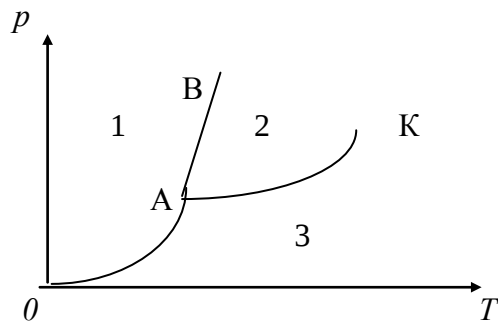
Экспериментальные данные для фазовых переходов первого рода:

1. скачком изменяется удельный объём v или плотность $\rho = \frac{1}{v}$;
2. скачком изменяется удельная энтропия s , т.е. необходима затрата теплоты фазового перехода, $q_{12} \neq 0$;
3. возможны метастабильные состояния;
4. теплоёмкость в точке перехода бесконечно велика.

Примеры: все переходы из одного агрегатного состояния в другое, многие переходы из одних кристаллических модификаций в другие (например, переход серы ромбической в моноклинную и наоборот), переход сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в магнитном поле и др.

Интегрирование уравнения (63) можно выполнить только при некоторых упрощающих предположениях. Тогда получим уравнение кривой фазового перехода $p = f(T)$ в явном виде.

Совокупность кривых фазового перехода – фазовая диаграмма.



1 – твёрдое состояние, 2 – жидкость, 3 – газ

A – тройная точка, K – критическая точка

OA – сублимация (возгонка), конденсация

AB – плавление, кристаллизация

AK – испарение, конденсация

Вопросы для самоконтроля

1. Вывести уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
2. Получить модификацию уравнения Клапейрона – Клаузиуса для фазовых переходов первого рода, дать его анализ.
3. Рассмотреть фазовые диаграммы.
4. Рассмотреть фазовые переходы первого рода, привести примеры.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

Лекция № 15

Различные случаи фазового равновесия. Фазовые переходы второго рода

Цель лекции: рассмотреть равновесие жидкость – пар, твёрдое тело – пар и твёрдое тело – жидкость как частные случаи фазового равновесия первого рода; рассказать о фазовых переходах второго рода, привести примеры.

Ключевые слова: фаза, фазовый переход первого рода, фазовый переход второго рода, уравнение Клапейрона – Клаузиуса, твёрдое тело, жидкость, пар, фазовые переходы второго рода.

Краткое содержание

Рассмотрим частные случаи фазового равновесия.

Равновесие жидкость – пар.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (63) интегрируется при следующих упрощающих предположениях:

- удельный объем пара много больше, чем удельный объем жидкости ($v_2 \gg v_1$), поэтому v_1 пренебрегаем по сравнению с v_2 ;
- пар можно рассматривать как идеальный газ, подчиняющийся уравнению Менделеева - Клапейрона, откуда $v_2 = \frac{V_2}{m} = \frac{R_0 T}{p}$, где $R_0 = \frac{R}{M}$ – удельная газовая постоянная;
- теплота парообразования не зависит (или слабо зависит) от температуры, поэтому можно принять $q_{12} = const$.

Проинтегрировав (63), получим:

$$p = p_0 \exp \left[\frac{q_{12}}{R_0} \left(\frac{1}{T_{н.к}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (64)$$

где p_0 - нормальное атмосферное давление,

$T_{н.к}$ - температура нормального кипения, т.е. такая температура, при которой давление насыщенных паров равно нормальному атмосферному давлению p_0 .

Равновесие твёрдое тело – пар.

Так как система твёрдое тело – пар существует только при давлении $p < p_{тр}$, где $p_{тр}$ - давление в тройной точке, а $p_{тр}$ для большинства веществ достаточно мало, то все сделанные ранее допущения будут справедливы и в этом случае. Интегрируя (63),

получим:

$$p = p_{тр} \exp \left[\frac{q_{12}}{R_0} \left(\frac{1}{T_{тр}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (65)$$

где $T_{тр}$ - температура тройной точки.

Равновесие твёрдое тело – жидкость

Для данного случая равновесия v_1 - удельный объём твёрдого тела, v_2 - удельный объём жидкости, и пренебречь v_1 по сравнению с v_2 нельзя. Поэтому используется

эмпирическое правило Симона:

$$\frac{q_{12}}{p(v_2 - v_1)} = a = const, \quad (66)$$

т.е. отношение теплоты плавления к работе плавления есть величина постоянная в широком интервале параметров. Константу a определяют из данных по фазовому равновесию при высоких давлениях.

Тогда в результате интегрирования получим:

$$p = p_0 \left(\frac{T}{T_{н.п.}} \right)^a. \quad (67)$$

Здесь $T_{н.п.}$ - температура нормального плавления, при $T = T_{н.п.}$ $p = p_0$.

Фазовые переходы второго рода

Экспериментальные факты:

- нет затраты теплоты фазового перехода, $q_{12} = 0$, т.е. $\Delta s = 0$;
- нет скачка v (или ρ);
- нет метастабильных состояний;
- скачком изменяются C_p , α_T , β_p .

Примеры: переход ферромагнетиков в парамагнетики в отсутствие магнитного поля (точка Кюри), переход сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в отсутствие магнитного поля, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, переход в критическое состояние, переходы в бинарных сплавах, связанные с изменением упорядоченности кристалла.

Фазовый переход второго рода называют λ -точкой, так как поведение многих физических свойств вблизи точки фазового перехода напоминает букву λ .

Вопросы для самоконтроля

1. Рассмотреть частные случаи фазового равновесия.
2. Рассказать о фазовых переходах второго рода.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.