

Семинар 3. Необратимые процессы. Термодинамические потенциалы

Клименок Кирилл Леонидович

15.02.2022

1 Теоретическая часть

1.1 Изменение энтропии в необратимых процессах

В прошлый раз мы познакомились с новой функцией состояния — энтропией. Она оказалась достаточно удобной для объединения первого и второго начала и для описания циклов. Но что делать, если процессы, которые происходят с нашей системой неравновесны или необратимы?

На лекции мы на ряде примеров показали следующее: пусть у нас есть 2 ТД равновесных состояния, переход между которыми произошел неравновесно. Тогда мы можем организовать такой равновесный процесс, чтобы вернуть все обратно и посчитать изменение энтропии в этом процессе. Это и будет соответствовать разности энтропии между этими 2 состояниями. Причем, надо сказать, что есть процесс изначальный неравновесный процесс протекает самопроизвольно, то энтропия увеличивается.

Еще один момент, который следует озвучить это как нам можно извлекать максимальную работу из системы: равновесно или нет? Ну и тут на помощь придет наиболее простая аналогия с поршнем, который двигается бесконечно медленно или с конечной скоростью. Для бесконечно медленного процесса можно сказать, что давление, оказываемое газом на поршень в любой момент одинаковое во всем объеме. Если же этот процесс неравновесен, т.е. поршень едет с конечной скоростью, в газе около поршня появляется разрежение, что приводит к пониженному давлению и, следовательно, меньшей работе.

1.2 Термодинамические потенциалы

Запишем объединенное первое и второе начала термодинамики:

$$TdS = dU + PdV$$

И рассмотрим отдельно функцию внутренней энергии:

$$dU = TdS - PdV$$

то есть это полный дифференциал функции двух переменных: энтропии и объема. Это означает, что мы можем записать следующее:

$$U = U(S, V); \frac{\partial U}{\partial S} = T, \frac{\partial U}{\partial V} = P$$

Это означает, что если мы знаем как внутренняя энергия зависит энтропии и объема, то мы знаем все о других макропараметрах. Иными словами это естественные переменные для U .

Вводятся и другие функции состояния:

$$\begin{aligned}H &= U + PV \Rightarrow dH = TdS + PdV \\F &= U - TS \Rightarrow dF = -SdT - PdV \\G &= U + PV - TS \Rightarrow dG = -SdT + VdP\end{aligned}$$

Их смысл мы подробно обсудили на лекциях, но я кратко повторю. Энтальпия показывает какой тепловой эффект будет в процессе при постоянном давлении, свободная энергия Гельмгольца — сколько работы можно извлечь из системы постоянного объема, а энергия Гиббса — сколько работы можно извлечь из системы, при механическом равновесии со средой.

2 Практическая часть

2.1 Задача 0.9

Условие Найти изменение свободной энергии ΔF и термодинамического потенциала Гиббса ΔG для 1 кг водяного пара при изотермическом ($T = 298$ К) увеличении давления от 1.0 до 2.0 мбар. Водяной пар считать идеальным газом.

Решение Это простая задача на использование определения новых для нас термодинамических потенциалов. Но перед тем как работать с ними запишем уравнение состояния для пара и вытащим недостающий для нас из условия макропараметр V и его дифференциал:

$$V = \nu RT \frac{1}{P} \Rightarrow dV = -\nu RT \frac{dP}{P^2}$$

Теперь пишем определение свободной энергии через дифференциал:

$$dF = -SdT - PdV$$

Процесс изотермический, следовательно $dT = 0$, а это упрощает задачу:

$$dF = -PdV \Rightarrow \Delta F = \int_{P_1}^{P_2} \nu RT \frac{PdP}{P^2} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 95.4 \text{ кДж}$$

Аналогично делаем и с потенциалом Гиббса:

$$dG = VdP \Rightarrow \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \nu RT \frac{dP}{P} = \frac{m}{\mu} RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 95.4 \text{ кДж}$$

2.2 Задача 4.43-44

Условие В объеме $V_1 = 3$ л находится $\nu_1 = 0.5$ моль кислорода O_2 , а в объеме $V_2 = 2$ л — $\nu_2 = 0.5$ моль азота N_2 при температуре $T = 300$ К. Найти максимальную работу, которая может быть произведена за счет изотермического смешения этих газов в суммарном объеме $V_1 + V_2$. что будет, если процесс смешивания будет адиабатическим?

Решение Тут надо обсудить, когда работа будет максимальна. Мы знаем, что объединенное второе и первое начало можно записать в виде неравенства:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

В случае изотермического процесса изменения внутренней энергии не происходит, что дает нам возможность сказать, что работа тогда:

$$\delta A \leq TdS$$

И отсюда естественно следует, что работа будет максимальна в квазистатическом процессе. Тогда мы можем организовать этот самый процесс используя 2 полупрозрачные перегородки, крайне медленно перемещая вначале одну, а затем вторую до тех пор, пока газы не перемешаются полностью во всем объеме. Давайте запишем изменение энтропии каждого газа:

$$\Delta S_{O_2} = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \Delta S_{N_2} = \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Окончательно. максимальная работа будет:

$$A = T(\Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2}) = T \left(\nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Что изменится, если процесс будет адиабатическим? Рассуждения такие же, но у нас меняется температура (следовательно и внутренняя энергия), а вот энтропия, наоборот остается постоянной. Что это нам дает? Мы находим конечную температуру, а далее опять пользуемся объединенным первым и вторым началом, чтобы рассчитать максимальную работу:

$$0 = \Delta S = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2} = \nu_1 C_V R \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + \nu_2 C_V R \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

итоговая температура:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{1/5}$$

А максимальная работа:

$$A = \Delta U = (\nu_1 + \nu_2) C_V (T_2 - T_1)$$

2.3 Задача 4.75

Условие В теплонепроницаемом сосуде под подвижным поршнем находится один моль идеального одноатомного газа. В некоторый момент времени давление на поршень мгновенно увеличивается в два раза. После установления теплового равновесия давление также мгновенно уменьшается в два раза, возвращаясь к первоначальному значению. Определить изменение энтропии S газа.

Решение В этой задаче не так много физики, сколько математики, но ее стоит разобрать. Процессы здесь неравновесные и их 2. Рассмотрим их. Первый — изобарическое и расширение без подвода тепла при давлении $2P$ от начальных T и V до T_2 и V_2 . Давайте свяжем их между собой:

$$\begin{cases} 2P(V_2 - V) = -\frac{3}{2}R(T_2 - T) \\ 2PV_2 = RT_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_2 = \frac{3}{5}T + \frac{4}{5}\frac{PV}{R} \\ V_2 = \frac{R}{2P}T_2 \end{cases}$$

Второй же процесс — это изобарическое сжатие при давлении P до T_3 и V_3 . Для него можно записать аналогичную систему уравнений:

$$\begin{cases} P(V_3 - V_2) = -\frac{3}{2}R(T_3 - T_2) \\ 2PV_3 = RT_3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_3 = \frac{12}{25}T + \frac{16}{25}\frac{PV}{R} \\ V_3 = \frac{R}{P}T_3 \end{cases}$$

Далее вспоминаем, что на старте газ находился в равновесии, что дает нам право сказать, что $PV = RT$. Это существенно упрощает полученные температуру и объем:

$$T_3 = \frac{28}{25}T; V_3 = \frac{28}{25}V$$

А теперь мы знаем все промежуточные состояния и для них запишем изменение энтропии:

$$\Delta S = \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = C_V \ln \frac{T_2}{T} + R \ln \frac{V_2}{V} + C_V \ln \frac{T_3}{T_2} + R \ln \frac{V_3}{V_2} = C_V \ln \frac{T_3}{T} + R \ln \frac{V_3}{V} = \frac{5}{2}R \ln \frac{28}{25}$$

Основной вывод, который можно сделать здесь, это то, что энтропия увеличилась в результате неравновесных процессов.

2.4 Задача 5.38

Условие Один из методов получения очень низких температур основан на использовании зависимости термодинамических величин некоторых веществ (парамагнитных солей) от индукции магнитного поля B . В не слишком сильных полях свободная энергия соли имеет вид $F = F_0 - \alpha B^2/T$. Определить количество теплоты, поглощаемое солью при изотермическом размагничивании от поля $B = B_0$ до поля $B = 0$ при температуре T .

Решение Как всегда, при первом прочтении становится максимально непонятно что нам делать с данной информацией. Для решения таких задач нам стоит раскручивать их от того, что мы хоть немного понимаем. Нас спрашивают о тепловом эффекте, да еще и при постоянной температуре. Это должно сразу навести нас на мысли о том, что этот тепловой эффект будет считаться через изменение энтропии:

$$Q = T\Delta S$$

Но энтропия нам не дана. Ее видимо надо искать из свободной энергии. Как это делать? Универсальный совет: смотрим на тот потенциал, который нам выдали, смотрим на его полный дифференциал и из него находим интересное нам нечто с использованием частных производных. Конкретно в этой задаче все очень легко:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Rightarrow S = -\frac{\alpha B^2}{T^2}$$

Тогда заявленное изменение энтропии это:

$$\Delta S = \frac{\alpha B_0^2}{T^2} \Rightarrow Q = \frac{\alpha B_0^2}{T}$$

2.5 Задача 5.75

Условие Термодинамический потенциал Гиббса некоторой системы задается выражением $G(P, T) = aT(1 - \ln T) + RT \ln P - TS_0 + U_0$, где a , R , S_0 , U_0 — постоянные. Выразить внутреннюю энергию U и энтальпию H как функции объема V и температуры T и определить физический смысл константы a .

Решение Эта задача выглядит еще хуже, чем прошлая, так как нам просто дали формулу и сказали найти по ней еще какие-то другие формулы вообще без какого-либо физического контекста. Самые пытливые из вас наверняка осознали, что все эти постоянные видимо напрямую соотносятся с явными физическими величинами, но это все равно не спасает. Ну и ладно. Единственное, что мы пока знаем — это определение потенциала Гиббса и его дифференциал. Воспользуемся этим:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \Rightarrow S = S_0 + a \ln T - R \ln P$$

Это уже существенно упрощает жизнь, так как явно видно, что это идеальный газ и про него мы и так все знаем. Тогда смысл a становится очевидным — это C_P

Теперь про выражение для внутренней энергии и энтальпии. Начнем с U :

$$G = U + PV - TS \Rightarrow U = G - PV + TS = C_P T(1 - \ln T) + RT \ln P - TS_0 +$$

$$+ U_0 - RT + T(S_0 + C_P \ln T - R \ln P) = U_0 + (C_P - R)T$$

Что делаем с энтальпией? То же самое:

$$H = U + PV = U_0 + (C_P - R)T + RT = U_0 + C_P T$$

2.6 Комментарии к задачам из задания

Нулевки просто аккуратно расписать изменения энтропии

Задача 4.43-44 Решена

Задача 4.47 Это цикл, но с необратимым куском. Можно посчитать искомое изменение энтропии просто на обратимом куске и все

Задача 4.75 Решена

Задача 5.32 Идеино напоминает 5.75, дифференцируем и находим необходимое

Задача 5.38 Решена

Задача 5.54 Пользуемся первым и вторым началом, так как это цикл, то считаем изменение энтропии равным нулю, а работу считаем, как обычную механическую — сила на перемещение

Задача 5.75 Решена

Задача Т3 Идеино напоминает 4.75, просто немного другой процесс