

газ равномерно заполнит весь сосуд, его квазистатически сжимают до начального объема теплонепроницаемым поршнем. Определить изменения энтропии ΔS и внутренней энергии ΔU по сравнению с их первоначальными значениями. Молярная теплоемкость $C_V = \text{const}$ и константа a для газа Ван-дер-Ваальса известны, а константа $b = 0$.

4.27. При политропическом расширении одного моля многоатомного газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, энтропия увеличилась на $\Delta S = \dot{R}$. Теплоемкость процесса $C = 4R$, теплоемкость газа при постоянном объеме $C_V = 3R$. Во сколько раз n увеличился объем газа, если начальный объем был равен утроенному критическому объему?

4.28. На рис. 4.8 показан цикл, проводимый с газом Ван-дер-Ваальса. Найти КПД этого цикла.

4.29. Цикл Карно с температурами T_1 и T_2 проводят дважды: один раз с идеальным газом, другой — с газом Ван-дер-Ваальса. Максимальные объемы газов в обоих случаях одинаковы, минимальные — тоже. Сравнить КПД этих циклов.

4.30. Показать, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, в опыте Джоуля — Томсона всегда нагревается, если $a = 0$. Определить повышение температуры ΔT .

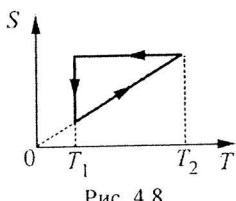


Рис. 4.8

§5. Системы с переменным числом частиц

Краткие теоретические сведения

Если число частиц N в системе не является постоянным, то N можно включить в число независимых переменных параметров, определяющих ее состояние. В этом случае в (3.11) появится учитывающее изменение N дополнительное слагаемое, и неравенство (3.11) примет вид:

$$TdS(U, V, N) \geq dU + pdV - \mu dN. \quad (5.1)$$

Здесь $\mu = (\partial U / \partial N)_{S, V}$ — химический потенциал, определяющий изменение внутренней энергии термодинамической системы при изменении числа частиц на одну при постоянных V (система не совершает работы) и S (отсутствует теплообмен с окружающими телами). Неравенство (5.1) является математической формулировкой второго начала термодинамики для системы с переменным числом частиц.

Подобные слагаемые появляются и в формулах (3.1) — (3.4), которые в этом случае принимают вид:

$$dU(S, V, N) \leq TdS - pdV + \mu dN, \quad (5.2)$$

$$dF(V, T, N) \leq -pdV - SdT + \mu dN, \quad (5.3)$$

$$dH(S, p, N) \leq TdS + Vdp + \mu dN, \quad (5.4)$$

$$dG(T, p, N) \leq -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (5.5)$$

Знак равенства в (5.1) — (5.5) относится к обратимым процессам. В этом случае из этих формул следует, что

$$\begin{aligned} \mu &= (\partial U / \partial N)_{S, V} = (\partial F / \partial N)_{T, V} = (\partial H / \partial N)_{S, p} \\ &= (\partial G / \partial N)_{T, p} = -T(\partial S / \partial N)_{U, V}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Кроме того, входящие в выражения для полных дифференциалов dU , dF , dG и dH температура, давление, объем, энтропия и химический потенциал удовлетворяют следующим соотношениям:

$$(\partial T / \partial N)_{S, V} = (\partial \mu / \partial S)_{V, N}, \quad (\partial p / \partial N)_{S, V} = -(\partial \mu / \partial V)_{S, N}, \quad (5.7)$$

$$(\partial p / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial V)_{N, T}, \quad (\partial S / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial T)_{N, V}, \quad (5.8)$$

$$(\partial T / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial S)_{p, N}, \quad (\partial V / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial p)_{S, N}, \quad (5.9)$$

$$(\partial S / \partial N)_{T,p} = -(\partial \mu / \partial T)_{p,N}, \quad (\partial V / \partial N)_{T,p} = (\partial \mu / \partial p)_{T,N}, \quad (5.10)$$

которые дополняют формулы (3.9). При переменном числе частиц в качестве независимой переменной можно использовать химический потенциал. Тогда для переменных V , T , μ вместо свободной энергии удобно ввести большой термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \mu) = F - \mu N$, дифференциал которого удовлетворяет неравенству:

$$d\Omega \leq -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (5.11)$$

В равновесном состоянии

$$S = -(\partial \Omega / \partial T)_{V,\mu}, \quad p = -(\partial \Omega / \partial V)_{T,\mu}, \quad N = -(\partial \Omega / \partial \mu)_{V,T} \quad (5.12)$$

и имеют место равенства $(\partial p / \partial \mu)_{T,V} = (\partial N / \partial V)_{T,\mu}$, $(\partial S / \partial V)_{T,\mu} = (\partial p / \partial T)_{V,\mu}$, $(\partial S / \partial \mu)_{T,V} = (\partial N / \partial T)_{V,\mu}$. Условие устойчивости состояний находящейся в термостате системы с переменным числом частиц, объем которой и химический потенциал остаются постоянными, записывается в виде

$$\delta\Omega = 0, \quad \delta^2\Omega > 0. \quad (5.13)$$

Соотношения, аналогичные (5.11) – (5.13), можно записать и для других термодинамических потенциалов при использовании в качестве независимых переменных S , p , μ и T , p , μ .

Термодинамические потенциалы при изменении числа частиц меняются пропорционально N . В макроскопических телах $N \gg 1$, и во многих случаях возможно упрощение, связанное с выполнением так называемого предельного перехода. При $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ их отношение должно оставаться постоянным. Из сказанного вытекает, что термодинамические потенциалы должны зависеть от аддитивных и неаддитивных параметров следующим образом: $U = Nf_1(S/N, V/N)$, $F = Nf_3(V/N, T)$, $H = Nf_2(S/N, p)$, $S = Nf_4(V/N, U/N)$ и $G = Nf_5(p, T)$.

С учетом (5.6) из последней формулы легко получить, что

$$G = \mu N. \quad (5.14)$$

Термодинамические системы разделяют на два класса — гомогенные, внутри которых физические свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому, и гетерогенные, состоящие из нескольких

физически однородных тел. Гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо физические свойства, называется фазой. Подчеркнем, что нельзя отождествлять агрегатные состояния с фазами, которых может быть достаточно много, тогда как агрегатных состояний всего четыре (твердое, жидкое, газообразное и плазменное). Гетерогенными системами являются, например, совокупности различных агрегатных состояний одного и того же вещества или различных его кристаллических модификаций. Химически индивидуальные вещества, допускающие выделение из термодинамической системы и независимое существование, называются компонентами. Например, смесь газов является однофазной, но многокомпонентной системой, а состоящая из жидкости и ее пара система — двухфазной, но однокомпонентной.

Общее условие равновесия для системы с переменным числом частиц имеет вид $\delta S = 0$. Из него в частности можно получить условия фазового равновесия в однокомпонентной двухфазной системе:

$$T_1 = T_2 = T, \quad p_1 = p_2 = p, \quad (5.15)$$

$$\mu_1(T_1, p_1) = \mu_2(T_2, p_2). \quad (5.16)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам. Из (5.15), (5.16) следует уравнение

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p), \quad (5.17)$$

определяющее кривую фазового равновесия $p(T)$. Дифференцируя (5.17), можно получить уравнение Клапейрона — Клаузиуса:

$$dp/dT = \lambda/T(v_1 - v_2), \quad (5.18)$$

где λ — удельная теплота перехода из одной фазы в другую, а $v_{1,2}$ — удельные объемы вещества в первой и второй фазах.

Примеры решения задач

Пример 5.1. Найти выражения для внутренней энергии, энтропии и химического потенциала газа Ван-дер-Ваальса в равновесном состоянии.

Решение. Выберем в качестве независимых термодинамических параметров объем V , температуру T и число частиц N . Дифференциал внутренней энергии в этом случае имеет вид:

$$dU = (\partial U / \partial V)_{T,N} dV + (\partial U / \partial T)_{V,N} dT + (\partial U / \partial N)_{V,T} dN.$$

Подставляя его в (5.1), получим для равновесных процессов соотношение

$$\begin{aligned} TdS &= (\partial U / \partial T)_{V,N} dT + [(\partial U / \partial V)_{T,N} + p] dV + \\ &+ [(\partial U / \partial N)_{T,V} - \mu] dN. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Из последней формулы видно, что

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial T)_{V,N} &= T(\partial S / \partial T)_{V,N} = \tilde{C}_{V,N}, \\ (\partial U / \partial V)_{T,N} + p &= T(\partial S / \partial V)_{T,N} = T(\partial p / \partial T)_{V,N} = \\ &= vRT / (V - vb) = kNT / (V - Nb / N_A), \\ T(\partial S / \partial N)_{T,V} &= (\partial U / \partial N)_{T,V} - \mu, \end{aligned} \quad (5.20)$$

где $C_{V,N}$ – теплоемкость газа. При записи (5.20) использовались формулы (2.7) и (3.9), уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса (4.1) и равенство $R = kN_A$. Выражение для частной производной $(\partial U / \partial V)_{T,N}$ можно получить из (5.20):

$$(\partial U / \partial V)_{T,N} = -p + T(\partial p / \partial T)_{V,N} = aN^2 / V^2.$$

Восстанавливая U по частным производным $(\partial U / \partial V)_{T,N}$, $(\partial U / \partial T)_{V,N}$ и $(\partial U / \partial N)_{V,T}$, находим внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса:

$$U(V, T, N) = \tilde{C}_{V,N}T - aN^2 / V. \quad (5.22)$$

В правой части последнего равенства отсутствует произвольная функция числа частиц. Это связано с тем, что при $a = 0$ и $b = 0$ формула для $U(V, T, N)$ должна переходить в выражение для внутренней энергии идеального газа.

Из формулы (5.20) видно, что $(\partial S / \partial V)_{T,N} = kN / (V - Nb / N_A)$, а $(\partial S / \partial T)_{V,N} = T^{-1}(\partial U / \partial T)_{V,N} = \tilde{C}_{V,N} / T$. Восстанавливая $S(V, T, N)$ по найденным частным производным, получим

$$S = kN \ln(V - Nb / N_A) + \tilde{C}_{V,N} \ln T + NS_0(V / N, T). \quad (5.23)$$

Для определения химического потенциала μ подставим $(\partial S / \partial N)_{T,V}$ и $(\partial U / \partial N)_{T,V}$ в формулу (5.21)

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{C}_{V,N} T / N - 2aN / V - T[k \ln(V - Nb / N_A) + \\ &+ (\tilde{C}_{V,N} / N) \ln T + S_0 - bkN / N_A(V - Nb / N_A)]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Пример 5.2. Используя условие равновесия двух фаз (5.17) при температуре T и давлении p , вывести уравнение Клапейрона – Клаузиуса (5.18). Удельную теплоту перехода λ из одной фазы в другую считать известной.

Решение. Из равенства (5.17) непосредственно следует, что

$$(\partial \mu_1 / \partial T)_p dT + (\partial \mu_1 / \partial p)_T dp = (\partial \mu_2 / \partial T)_p dT + (\partial \mu_2 / \partial p)_T dp. \quad (5.25)$$

Из соотношений (5.14) и (3.8) видно, что входящие в последнюю формулу частные производные могут быть выражены через энтропию $S_{1,2}$, объем $V_{1,2}$ и полное число частиц N :

$$\begin{aligned} (\partial \mu_{1,2} / \partial T)_p &= (\partial G_{1,2} / \partial T)_p / N = -S_{1,2} / N, \\ (\partial \mu_{1,2} / \partial p)_T &= (\partial G_{1,2} / \partial p)_T / N = V_{1,2} / N. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазам. Подставляя (5.26) в (5.25), и учитывая, что $\lambda = T(S_1 - S_2)/m$, где m – масса вещества, получаем уравнение (5.18).

Фазовые переходы, происходящие при постоянной температуре T^* с поглощением или выделением скрытой теплоты $T^*(S_2 - S_1)$, называются фазовыми переходами первого рода (см. рис. 5.1). К их числу относятся плавление, кристаллизация, кипение, некоторые переходы из одной кристаллической модификации в другую.

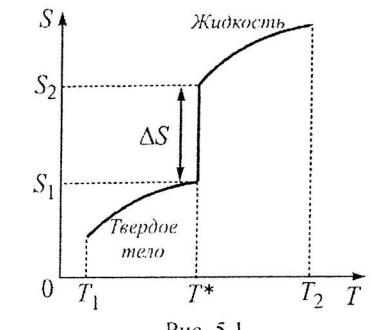


Рис. 5.1

Пример 5.3. Найти зависимость давления насыщенного пара p от температуры T , считая, что удельная теплота парообразования λ не зависит от T , а удельный объем жидкости пренебрежимо мал по сравнению с удельным объемом пара*. Давление насыщенного пара при температуре T_0 равно p_0 , молярная масса μ .

Решение. При сформулированных предположениях уравнение Клапейрона – Клаузиуса принимает вид $dp/dT = \lambda m / TV_0 = \lambda p\mu / RT^2$, где m и V_0 – соответственно масса и объем газа, μ – его молярная масса. Разделяя в этом уравнении переменные и интегрируя (с учетом начальных условий), получаем $p = p_0 \exp[\mu\lambda(T - T_0)/RTT_0]$. Таким образом, с ростом температуры давление насыщенного пара резко увеличивается.

Пример 5.4. Определить удельную теплоемкость c насыщенного пара, расширяющегося (или сжимающегося) при температуре T таким образом, что во время процесса он все время остается насыщенным. Объемом жидкости по сравнению с объемом ее насыщенного пара пренебречь. Удельная теплота парообразования – λ .

Решение. Запишем первое начало термодинамики для массы m пара $c_m dT = dH - V dp$, где H – энталпия (см. (3.3)), откуда его удельная теплоемкость $c = c_p - (V/m)(dp/dT)$. При записи последнего равенства учтено, что $c_p = m^{-1}(\partial H / \partial T)_p$. Подставим в формулу для c производную dp/dT , которую выразим из (5.18). Пренебрегая в полученном выражении объемом жидкости по сравнению с объемом пара, окончательно получаем $c = c_p - \lambda/T$.

Задание для самостоятельной работы

5.5. Уксусная кислота при атмосферном давлении плавится при температуре $t = 16,6^\circ\text{C}$. Разность удельных объемов ее жидкой и твердой

* Эти упрощения допустимы вдали от критической температуры, если интервал изменения температуры не слишком широк.

фаз $\Delta v = 0,16 \text{ см}^3/\text{г}$. Точка плавления уксусной кислоты смещается на $\Delta T = 1 \text{ К}$ при изменении давления на $\Delta p = 41 \text{ атм}$. Оценить удельную теплоту плавления λ уксусной кислоты.

5.6. Найти давление p насыщенного водяного пара при температуре $t = 101^\circ\text{C}$. Давление насыщенного пара при температуре $t_0 = 100^\circ\text{C}$ равно $p_0 = 1 \text{ атм}$. Удельная теплота парообразования $\lambda = 2,26 \text{ МДж}/\text{кг}$. Молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г}/\text{моль}$.

5.7. Кусок льда помещен в адиабатическую оболочку при температуре $T = 273 \text{ К}$ и атмосферном давлении. Оценить, насколько изменится температура льда и какая его часть при этом расплавится, если лед адиабатически сжать до давления $p = 100 \text{ атм}$? Удельные объемы воды и льда соответственно равны $v_1 = 1 \text{ см}^3/\text{г}$ и $v_2 = 1,09 \text{ см}^3/\text{г}$. Теплоемкость льда $c_2 = 0,6 c_1$, где $c_1 = 4,2 \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$ – теплоемкость воды. Удельная теплота плавления льда $\lambda = 2,26 \text{ МДж}/\text{кг}$.

5.8. Под каким давлением вода будет кипеть при $t = 95^\circ\text{C}$? Удельная теплота испарения воды $\lambda = 2258,4 \text{ Дж}/\text{г}$. При $t_0 = 100^\circ\text{C}$ давление насыщенных паров равно $p_0 = 10^5 \text{ Па}$. Молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г}/\text{моль}$.

5.9. В закрытом сосуде объемом $V_0 = 5 \text{ л}$ находится $M = 1 \text{ кг}$ воды при температуре $t = 100^\circ\text{C}$. Пространство над водой занято насыщенным водяным паром (воздух откачен). Найти увеличение массы насыщенного пара Δm при повышении температуры системы на $\Delta T = 1 \text{ К}$. Удельная теплота парообразования $\lambda = 2,26 \text{ МДж}/\text{кг}$, молярная масса воды $\mu = 18 \text{ г}/\text{моль}$, давление насыщенных паров при 100°C равно $p_0 = 10^5 \text{ Па}$, плотность воды $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$. При расчетах пар считать идеальным газом. Удельным объемом воды пренебречь по сравнению с удельным объемом пара.