

ЛЕКЦИЯ 4

Третье начало термодинамики. Фазовые переходы

КПД цикла Карно:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_x|}{Q_H} = 1 - \frac{T_x}{T_H},$$

$\eta = 1$, если $T_x = 0$. Но тогда $Q_x = 0$, следовательно, получится вечный двигатель второго рода, так как компенсация $Q_x = 0$. А такого быть не может. При $N \rightarrow \infty$ теплоемкость тел падает. Как ведет себя энтропия при $T \rightarrow 0$?

Теорема 4.1 (Кернста). *Третье начало термодинамики.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, x_2) - S(T, x)] = 0, \quad \text{где } x = P, V, \dots$$

или

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0.$$

По мере приближения к абсолютному нулю температур, энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо параметров состояния и принимает одну и ту же постоянную величину при $T = 0$, которую можно считать нулем.

$$S \rightarrow 0 \quad \text{при } T \rightarrow 0.$$

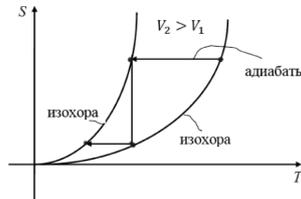


Рис. 4.1.

Далеко не все тела являются равновесными, так, ими являются кристаллические тела, а стеклоподобные таковыми не являются. В третьем начале термодинамики речь как раз не о стеклах.

Следствие 4.1. 1. *Недостижимость абсолютного нуля температур $T = 0$.*

2. *При $T \rightarrow 0$: $C_P \rightarrow 0$ и $C_V \rightarrow 0$.*

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V dT}{T}, \quad S(T, P) = \int_0^T \frac{C_P dT}{T},$$

$$(C_P, C_V \sim T^3, C_P - C_V \sim T^7).$$

3. *Вырождение идеального газа (идеальный газ при $T \rightarrow 0$ просто не существует).*

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln V + S_0,$$

$\ln T \rightarrow -\infty \Rightarrow S \rightarrow -\infty$, что противоречит третьему началу термодинамики.

4.1. Фазовые превращения

Фаза — гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других фаз четко выраженными границами.

1. Плавление и кристаллизация;
2. парообразование и конденсация;
3. сублимация (возгонка).

Мы будем говорить о фазовых переходах между равновесными состояниями

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

где μ — химический потенциал.

Фазовые переходы характеризуются скачкообразным изменением параметров: плотность вещества (удельный объем), энтропия, внутренняя энергия, энтальпия (*эктенсивные параметры*).

Но есть параметры, которые остаются непрерывными во время фазового перехода — температура и давление (*интенсивные параметры*)

$$\begin{cases} d\Psi = -SdT - PdV + \mu dN, \\ dI = TdS + VdP + \mu dN, \\ d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN. \end{cases} \quad T \text{ и } P \text{ не зависят от } N.$$

$U = U(S, V, N) = N \cdot f_1\left(\frac{S}{N}; \frac{V}{N}\right)$ — внутренняя энергия,

$I = I(S, P, N) = N \cdot f_2\left(\frac{S}{N}; p\right)$ — энтальпия,

$\Psi = \Psi(T, V, N) = N \cdot f_3\left(T; \frac{V}{N}\right)$ — свободная энергия,

$\Phi = \Phi(T, P, N) = N \cdot f_4(T, P)$ — термодинамический потенциал Гиббса.

$$\boxed{\mu = \frac{\Phi}{N}}$$

— химический потенциал равен термодинамическому потенциалу Гиббса, приходящемуся на одну молекулу.

$$\Rightarrow d\mu = -sdT + vdP, \text{ где } s = \frac{S}{N} \quad v = \frac{V}{N}.$$

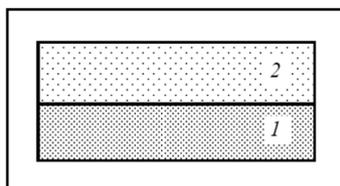


Рис. 4.2.

Рассмотрим двухфазную систему:

1 — вода, 2 — пар. Рассмотрим бесконечно малый процесс парообразования.

$$\begin{array}{lll} T_1 = T_2 = T & U = \text{const} & dU_1 = -dU_2 \\ P_1 = P_2 = P & V = \text{const} & dV_1 = -dV_2 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 + \quad dU_1 &= T dS_1 - P dV_1 + \mu_1 dN_1 \\
 + \quad dU_2 &= T dS_2 - P dV_2 + \mu_2 dN_2
 \end{aligned}
 \Rightarrow TdS + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0 \Rightarrow$$

$$TdS = (\mu_1 - \mu_2)dN_2$$

В состоянии равновесия

$$S = S_{max}, \quad dS = 0, \quad \Rightarrow \quad \mu_1 = \mu_2$$

Если $\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow dN_2 > 0$, т. е. идет парообразование.

Химический потенциал — мера равновесия в двухфазной системе.

$$\Phi_{\text{пара}} = m_{\text{пара}}\varphi_{\text{пара}}, \quad \Phi_{\text{воды}} = m_{\text{воды}}\varphi_{\text{воды}}$$

где φ — удельный термодинамический потенциал Гиббса.

Рассмотрим процесс парообразования при постоянной температуре. Сжимаем ненасыщенный (перегретый) пар. Паром называется газ, у которого параметры ниже критических.

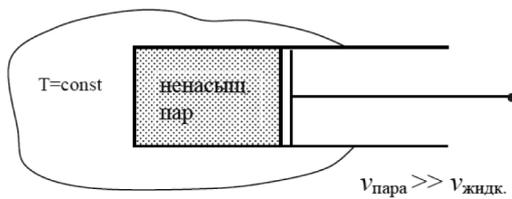


Рис. 4.3.

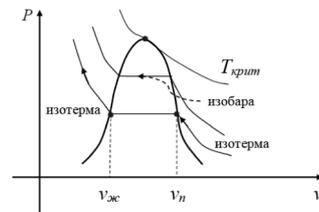


Рис. 4.4.

Скачкообразно в процессе меняется удельный объем и плотность, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия (все экстенсивные параметры, то есть те, которые можно разделить на число частиц). Давление и температура непрерывны, следовательно $\Phi = \text{const}$. Условие фазового равновесия: $\Phi_1 = \Phi_2$ или $\mu_1 = \mu_2$.



Рис. 4.5.

Объем системы

$$V = m_{\text{п}}v_{\text{п}} + m_{\text{ж}}v_{\text{ж}}, \quad dV = dm (v_{\text{п}}(T) - v_{\text{ж}}(T))$$

Внутренняя энергия

$$U = m_{\text{п}}U_{\text{п}} + m_{\text{ж}}U_{\text{ж}}$$

Энтальпия

$$I = m_{\text{п}}i_{\text{п}} + m_{\text{ж}}i_{\text{ж}}, \quad dI = dm (i_{\text{п}}(T) - i_{\text{ж}}(T))$$

Термодинамический потенциал Гиббса

$$\Phi = m_{\text{п}}\varphi_{\text{п}} + m_{\text{ж}}\varphi_{\text{ж}}, \quad d\Phi = dm(\varphi_{\text{п}}(T) - \varphi_{\text{ж}}(T)) = 0$$

Энтропия

$$S = m_{\text{п}}s_{\text{п}} + m_{\text{ж}}s_{\text{ж}}, \quad dS = dm(s_{\text{п}}(T) - s_{\text{ж}}(T))$$

$$d(m_{\text{п}} + m_{\text{ж}}) = 0, \quad -dm_{\text{п}} = dm_{\text{ж}} = -dm$$

Из первого начала термодинамики $\delta Q = dU + PdV$. Удельная теплота перехода:

$$\lambda = \frac{\delta Q}{dm} = U_{\text{п}} - U_{\text{ж}} + P(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}) = i_{\text{п}} - i_{\text{ж}} = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}}).$$



Рис. 4.6.

Если в перегретую жидкость кинуть щепотку соли, то жидкость сразу начинает кипеть, т. е. возвращается в равновесное состояние.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

— термодинамическое тождество.

Для двухфазных систем:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{dP}{dT}.$$

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса для двухфазных систем:

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{s_{\text{п}} - s_{\text{ж}}}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})}}$$

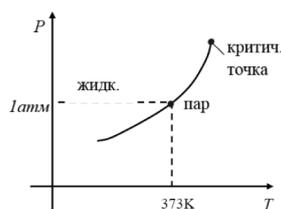


Рис. 4.7.

$$\lambda = T(s_{\text{п}} - s_{\text{ж}}).$$

При $\lambda = \text{const}$, $v_{\text{п}} \gg v_{\text{ж}}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{Tv_{\text{п}}}.$$

Уравнение состояния:

$$Pv_{\text{п}} = \frac{1}{\mu}RT.$$

Следовательно,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T} \cdot \frac{\mu P}{RT} = \frac{\lambda\mu P}{RT^2}, \quad \frac{dP}{P} = \frac{\lambda\mu}{R} \frac{dT}{T^2},$$

$$P_{\text{нас}}(T) = P_0 e^{-\frac{\lambda\mu}{RT}},$$

где λ — теплота перехода.