

Статистическая физика (7 семестр).

1. Термодинамическая система. Внутренние и внешние параметры термодинамической системы.

ТДС – это макроскопическая система, которая содержит большое число частиц и находится в состоянии тд равновесия.

Величины, определяемые положением не входящих в нашу систему внешних тел, называются *внешними параметрами*. К ним относятся: объем системы, напряженность силового поля и т.д.

Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называются *внутренними параметрами*. К ним относятся: плотность, давление, энергия, поляризованность, намагниченность и др.

2. Гомогенные и гетерогенные системы. Фазы и компоненты.

Гомогенные – это такие системы, внутри которых свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому.

Гетерогенными называются системы, которые состоят из нескольких физически однородных, или гомогенных, тел, так что внутри систем имеются разрывы непрерывности в изменении их свойств.

Фаза – это физически однородная макроскопическая часть системы, отделенная от других частей чётко выделенной границей, так что она может быть выделена из системы механическим путём. Или гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства (и соответствующие им параметры), называется *фазой*.

Компоненты – это химически разные части системы, количество вещества которых не зависит от других компонент.

3. Состояние термодинамического равновесия. Равновесные процессы. Обратимые, необратимые.

Состояние термодинамического равновесия – это такое состояние системы, при котором при фиксированных внешних параметрах и отсутствии потоков система переходит в состояние, из которого самопроизвольно выйти не может.

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*, а промежуток времени, в течение которого система возвращается в состояние равновесия, называется *временем релаксации*.

Процесс называется *равновесным* или *квазистатическим*, если все параметры системы изменяются физически бесконечно медленно, так что система все время находится в равновесных состояниях.

Физически бесконечно медленным или *равновесным* изменением какого-либо параметра a называют такое его изменение со временем, когда скорость da/dt значительно меньше средней скорости изменения этого параметра при релаксации; так, если при релаксации параметр a изменился на Δa , а время релаксации равно τ , то при равновесных процессах

$$\frac{da}{dt} \ll \frac{\Delta a}{\tau}.$$

Если изменение какого-либо параметра a происходит за время t , меньшее или равное времени релаксации τ ($t \leq \tau$), так что

$$\frac{da}{dt} \geq \frac{\Delta a}{\tau},$$

то такой процесс называется *неравновесным* или *нестатическим*. Сам процесс релаксации является, следовательно, неравновесным процессом.

ОБРАТИМЫЙ ПРОЦЕСС - процесс перехода термодинамич. системы из одного состояния в другое, к-рый может протекать как в прямом, так и в обратном направлении через те же промежуточные состояния. О. п. должен протекать столь медленно, чтобы его можно было рассматривать как непрерывный ряд равновесных состояний. Это означает, что процесс должен быть медленным по сравнению с процессами установления термодинамич. равновесия в данной системе. Строго говоря, О. п. характеризуется бесконечно медленным изменением термодинамич. параметров (плотности, давления, темп-ры и др.), определяющих равновесие системы. Такие процессы наз. также *квазистатическими* или *квазиравновесными*.

Необратимым называется процесс, при котором обратный переход системы из 2 в 1 нельзя осуществить без изменений в окружающих телах.

4. Внутренняя энергия. Работа и тепло.

Всякая ТДС состоит из огромного числа частиц. Энергия этих непрерывно движущихся и взаимодействующих частиц называется *энергией системы*. Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Часть энергии, состоящая из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, называется *внешней энергией*. Остальная часть энергии системы называется *внутренней энергией*.

Работой называется обмен энергией системы с окружающей средой при изменении внешних параметров.

Теплотой называют процесс обмена энергией без изменения внешних параметров, но с изменением энтропии.

5. Условная температура. Процессы в термостате. Принцип температуры (нулевое начало термодинамики).

Эмпирической температурой тела называют установленную опытным путем меру отклонения термодинамического состояния тела от состояния теплового равновесия с тающим льдом, находящимся под нормальным атмосферным давлением.

Температурой называется величина, выражающая состояние внутреннего движения равновесной системы, имеющая одно и то же значение у всех частей сложной равновесной системы независимо от числа частиц в них и определяемая внешними параметрами и энергией, относящимся к каждой такой части.

Положение о существовании температуры как особой функции состояния равновесной системы является *нулевым началом термодинамики*.

Термостат – тело с настолько большой теплоемкостью ($C \rightarrow \infty$), что его температура при теплообмене с какой-либо системой не изменяется.

Закон Джоуля: энергия идеального газа, находящегося при постоянной температуре, не зависит от занимаемого им объема.

6. Условная энтропия. Процессы в адиабате. Принцип энтропии.

Адиабат – изолированный сосуд ($\delta Q=0$)

7. Абсолютная температура и абсолютная энтропия идеального газа.

АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА - согласно второму началу термодинамики, $1/T$ - интегрирующий множитель для кол-ва теплоты δQ , полученной системой при любом обратимом процессе, поэтому $\delta Q/T = dS$ — дифференциал ф-ции состояния S (энтропии). Это позволяет ввести абс. термодинамич. шкалу Кельвина с помощью обратимых

термодинамич. циклов, напр. Карно цикла. А. т. связана с энтропией, внутр. энергией U и объёмом V соотношением $1/T = (dS/dU)_V$.

Энтропия (от греч. entropía — поворот, превращение), понятие, впервые введенное в термодинамике для определения меры необратимого рассеяния энергии. В термодинамике понятие «Э.» было введено Р. Клаузиусом (1865), который показал, что процесс превращения теплоты в работу следует общей физической закономерности - второму началу термодинамики. Его можно сформулировать строго математически, если ввести особую функцию состояния — Э.

Так, для термодинамической системы, совершающей квазистатически (бесконечно медленно) циклический процесс, в котором система последовательно получает малые количества теплоты dQ при соответствующих значениях абсолютной температуры T , интеграл от «приведенного» количества теплоты dQ/T по всему циклу равен нулю

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0, \text{ т. н. равенство Клаузиуса.}$$

Это равенство, эквивалентное второму началу термодинамики для равновесных процессов, Клаузиус получил, рассматривая произвольный циклический процесс как сумму очень большого, в пределе бесконечного, числа элементарных обратимых Карно циклов. Математически равенство Клаузиуса необходимо и достаточно для того, чтобы выражение

$$dS = dQ/T$$

представляло собой полный дифференциал функции состояния S , названное «Э.» (дифференциальное определение Э.).

Абсолютная энтропия - $S = k_B \ln \Omega$; Ω - стат. вес – число микроскопических состояний, характеризующих данное макроскопическое состояние.

8. Термическое и калорическое уравнения состояния.

Термическое и калорическое уравнения состояния – это уравнения, связывающие температуру T , внешние параметры a_i и какой-либо равновесный внутренний параметр $b_k = f_k(a_1, \dots, a_n; T)$.

Если внутренним параметром является внутренняя энергия $U = U(a_1, \dots, a_n; T)$ – *уравнение энергии* или *калорическое уравнение состояния*.

Если внутренним параметром является сопряженная внешнему параметру a_i обобщенная сила A_i ($b_k = A_i$), то уравнения

$$A_i = A_i(a_1, \dots, a_n; T) \quad (i=1, 2, \dots, n)$$

называются *термическими уравнениями состояния*.

Число термических и калорического уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы, т.е. числу независимых параметров, характеризующих состояние системы.

Калорическое уравнение состояния идеального газа $U = \int C_V dT = C_V T + U_0$.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \text{ - уравнение Ван-дер-Ваальса – термическое уравнение состояния.}$$

Более точными термическими уравнениями для реального газа являются первое и второе уравнения Дитеричи

$$p(V-b) = RT e^{-a/(RTV)},$$

$$\left(P + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b) = RT$$

$$\text{Уравнение Бертло } \left(P + \frac{a}{V^2 T}\right)(V-b) = RT.$$

Термическое уравнение состояния в вириальной форме

$$pV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots\right),$$

9. Якобиан $\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}$, его свойства.

ЯКОБИАН (определитель Якоби) – полилинейный антисимметричный функционал, удовлетворяющий условию нормировки **или** функциональный определитель спец. вида, составленный из частных производных 1-го порядка. Пусть заданы m ф-ций

$$x_i = \varphi_i(t_1, \dots, t_m, t_{m+1}, \dots, t_n)$$

$i=1, 2, \dots, m$, имеющих частные производные 1-го порядка по переменным t_1, t_2, \dots, t_m , тогда якобианом этих ф-ций называют определитель вида

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial t_1} & \frac{\partial \varphi_1}{\partial t_2} & \dots & \frac{\partial \varphi_1}{\partial t_m} \\ \frac{\partial \varphi_2}{\partial t_1} & \frac{\partial \varphi_2}{\partial t_2} & \dots & \frac{\partial \varphi_2}{\partial t_m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \varphi_m}{\partial t_1} & \frac{\partial \varphi_m}{\partial t_2} & \dots & \frac{\partial \varphi_m}{\partial t_m} \end{vmatrix}$$

кратко обозначаемый символом

$$\frac{D(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m)}{D(t_1, t_2, \dots, t_m)}.$$

Модуль Я. характеризует растяжение (сжатие) элементарного объёма при переходе от переменных x_1, x_2, \dots, x_m к переменным t_1, t_2, \dots, t_m .

Свойства якобиана:

$$1) \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(\eta, \xi)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} = \frac{\partial(y, x)}{\partial(\eta, \xi)},$$

$$2) \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(U, V)} \frac{\partial(U, V)}{\partial(\xi, \eta)}; \quad x=x(U(\xi, \eta); V(\xi, \eta)); \quad y=y(U(\xi, \eta); V(\xi, \eta));$$

$$3) \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \frac{1}{\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)}}; \quad \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = 1;$$

$$4) \frac{\partial x}{\partial \xi} \Big|_{\eta} = \frac{\partial(x, \eta)}{\partial(\xi, \eta)} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \eta}{\partial \xi} & \frac{\partial \eta}{\partial \eta} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial \xi} & \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \eta}{\partial \xi} & \frac{\partial \eta}{\partial \eta} \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial \xi}{\partial \xi} & \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}} = \frac{\partial x}{\partial \xi} \Big|_{\eta=Const};$$

5) Пятое свойство – уравнение состояния. $f(x, y, z)=0$

$$\text{Следствие: } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

10. Адиабатический потенциал (Внутренняя энергия). Соотношение полноты дифференциала для внутренней энергии.

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - PdV$$

11. Первое начало термодинамики.

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

$\delta Q = dU + \delta W$; вечный двигатель 1го рода не \exists или работу нельзя создать из ничего и превратить в ничто.

12. Теплоёмкость. Соотношение Майера.

Теплоёмкость определяет количество теплоты, необходимое для изменения температуры системы на 1 К.

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT}; C_p - C_v = R \text{ - соотношение Майера;}$$

13. Основные термодинамические процессы. Политропные процессы.

Возможны 5 процессов:

- изотермический ($T = \text{Const}$);
- адиабатический ($\delta Q = 0$);
- политропный ($C = \text{Const}$);
- изохорный ($V = \text{Const}$);
- изобарный ($P = \text{Const}$).

При политропном процессе $C = \delta Q/dT = \text{Const}$ и $\delta Q = CdT$ (для адиабатного процесса $C=0$).

Если a – внешний параметр и A – сопряженный ему силовой параметр, то по 1му началу ТД для простой системы $\delta Q = dU + A da$. Поэтому для политропы

$$CdT = C_a dT + [(\partial U / \partial a)_T + A] da.$$

Используя

$$C_A - C_a = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_T + A \right] \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A;$$

получаем

$$(C - C_a) dT = \frac{C_A - C_a}{\left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_A} da.$$

Если $C \neq C_a$, то

$$dT + \frac{C_A - C_a}{C_a - C} \left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da = 0;$$

Это дифференциальное уравнение политропы в переменных T и a . Если из уравнения состояния $T = T(A, a)$ найти

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da + \left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_a dA \quad (***)$$

и подставить в формулу (***), тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A} \right)_a dA + \frac{C_A - C}{C_a - C} \left(\frac{\partial T}{\partial a} \right)_A da = 0.$$

Отсюда дифференциальное уравнение адиабаты ($C=0$) для простой системы имеет вид

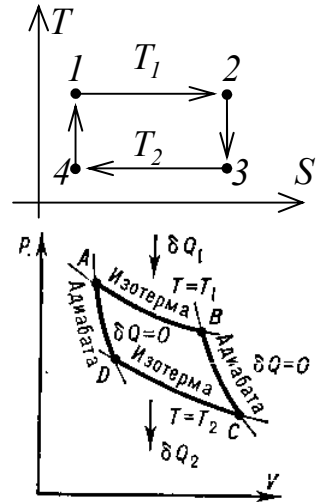
$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \gamma \left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da = 0,$$

где $\gamma = C_A/C_a$.

Уравнение политропы $pV^n = \text{Const}$, где показатель политропы $n = [C_p - C]/[C_v - C]$.

14. Круговые процессы. Цикл Карно. КПД цикла Карно.

КАРНО ЦИКЛ — круговой обратимый процесс, состоящий из двух изотермич. и двух адиабатич. процессов. Впервые рассмотрен Н. Л. С. Карно в 1824 как идеальный цикл для теплового двигателя, в котором рабочее вещество приводят в тепловой контакт с двумя тепловыми резервуарами: нагревателем (с темп-рой T_1) и холодильником (с темп-рой $T_2 < T_1$). На рис. изображён К. п. для идеального газа, координатами служит давление P и объём V . Сначала рабочее вещество приводят в тепловой контакт с нагревателями, а затем оно изотермически расширяется, получая от нагревателя теплоту δQ_1 и совершая работу (кривая АВ). После этого рабочее вещество расширяется адиабатически (кривая ВС) и охлаждается до темп-ры T_2 . Затем устанавливают тепловой контакт с холодильником и изотермически сжимают рабочее вещество, отбирая теплоту δQ_2 (линия CD). Завершают К. ц. адиабатич. сжатием рабочего вещества (отрезок DA), возвращая его в исходное состояние. В результате внутр. энергия рабочего вещества не изменяется, поэтому произведённая работа соответствует разности $\delta Q_1 - \delta Q_2$. Если проводить процесс в обратном направлении, то, совершая работу, можно передать часть теплоты от холодильника к нагревателю (обратный К. ц.). Анализируя К. ц., можно доказать Карно теорему о макс. кпд тепловых машин, $\eta = (T_1 - T_2)/T_1$ это доказательство используют для формулировки второго начала термодинамики.



Цикл Карно для идеального газа на диаграмме P-V. Площадь ABCD численно равна совершаемой работе.

Коэффициентом полезного действия η теплового двигателя называется отношение работы W , производимой машиной за цикл, к количеству теплоты Q_1 , получаемому машиной за этот цикл:

$$\eta = W/Q_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

КПД цикла Карно не зависит от природы рабочего вещества и предельных адиабат, а определяется только температурами теплоотдатчика и теплоприемника (1я тема Карно).

КПД необратимой машины $\eta_{\text{необр}} = W_{\text{нр}}/Q_1$ меньше КПД обратимой машины $\eta_{\text{обр}} = W/Q_1$ (вторая тема Карно): $\eta_{\text{необр}} < \eta_{\text{обр}}$.

15. Тепловые и холодильные машины. Максимальная работа (КПД) производимая тепловой машиной.

16. Второе начало термодинамики. Равенство Клаузиуса.

Второе начало термодинамики выражает закон о существовании энтропии у всякой равновесной системы и неубывании ее при любых процессах в изолированных и адиабатно изолированных системах. Или в то время, как теплоту нельзя превратить в работу полностью без компенсации (невозможен вечный двигатель второго рода), работу в теплоту можно превратить без всяких компенсаций. $\delta Q = TdS$.

Равенство Клаузиуса $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$.

17. Введение абсолютной температуры и абсолютной энтропии, основанное на постулате Каратеодори.

Принцип Каратеодори или постулат адиабатической невозможности: в окрестности любого равновесного состояния А существуют другие равновесные процессы, в которые нельзя перейти из А путем адиабатического процесса.

18. Принцип Нернста (Третье начало термодинамики) и следствие из него.

Принцип Нернста: энтропия в любой равновесной ТД системе при $T=0$ не зависит от каких-либо переменных ТД параметров и является постоянной.

Следствия:

1) Любая $S=0$ при $T=0$;

2) Термический коэффициент давления $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$ при $T=0$;

3) Коэффициент объемного расширения $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$ при $T=0$;

4) Недостижимость абсолютного нуля;

$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$; if $T=0$ then $S=0$ but $S = \oint dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_l} = \frac{Q_l}{T} \neq 0$ – противоречие.

19. Термодинамические коэффициенты. Независимые термодинамические коэффициенты.

20. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критическая точка. Закон соответственных состояний.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \text{ - уравнение Ван-дер-Ваальса}$$

Закон соответственных состояний гласит, что если для 2х газов два приведенных параметра совпадают, то и третий приведенный параметр у них тоже совпадает.

21. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса.

22. Процессы Гей-Люссака (Расширение газа в пустоту).

23. Процесс Джоуля-Томпсона. Охлаждение газов.

24. Термодинамика магнетиков.

$$dU = TdS - \frac{1}{4\pi} HdB$$

25. Второе начало термодинамики для нестатических процессов. Неравенство Клаузиуса. Основное уравнение и неравенство термодинамики.

$$\frac{\delta Q_{\text{нест}}}{T} < dS; TdS \geq dU + \sum_{i=1}^n A_i da_i;$$

26. Термодинамические потенциалы. Преобразование Лежандра. Метод термодинамических функций.

| Потенциал | Независимые переменные | Сопряженные переменные | Термодинамические соотношения | Название |
|---------------------------------|-------------------------|--|--|--|
| $U \equiv E, U$ | $dU = TdS - PdV; V, S$ | $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right _V$; $P = -\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _S$ | $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right _S = -\left. \frac{\partial P}{\partial S} \right _V$ | Адиабатический потенциал |
| $F = U - TS$ | $dF = -SdT - PdV; V, T$ | $S = -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right _V$; $P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right _T$ | $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right _V$ | Изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца |
| $H = U + PV$ | $dH = TdS + VdP; S, P$ | $T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right _P$; $V = \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right _S$ | $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right _S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right _P$ | Энтальпия или Тепловая функция |
| $G = U - TS + PV$ $= H - TS$ | $dG = -SdT + VdP; T, P$ | $S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right _P$; $V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right _T$ | $\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right _T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _P$ | Потенциал Гиббса или свободная энтальпия |

27. Уравнения Максвелла. (Основные дифференциальные уравнения термодинамики).

28. Свободная энергия Гельмгольца. (Изотермический потенциал). Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

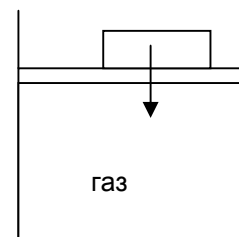
$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \text{ - Уравнение Гиббса-Гельмгольца}$$

29. Энтальпия (Тепловая функция, теплосодержание).

Физический смысл энтальпии – энергия расширенной системы.

Решая задачу о грузе, помещенном на сосуд с газом, получаем соотношение для некоторого ТДП, являющегося внутренней энергией расширенной системы. Из преобразований Лежандра находим, что этот потенциал – энтальпия.

$$H = U + p^* s^* h = U + p^* V$$



30. Потенциал Гиббса. (Изобарический потенциал)

31. Система с переменным количеством вещества. Большой термодинамический потенциал Гиббса.

$$dU = TdS - PdV - \mu dN$$

$\Omega = F - \mu N$ – большой ТД потенциал;

32. Химический потенциал.

Вводится в задаче о ТДС с переменным числом частиц.

В этой задаче Первое начало ТД изменяется: источником энергии в систему также может быть резервуар частиц (система открыта).

$$\delta Q = dU + \delta W - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

Где μ_i – энергия, которую нужно приложить к системе для того, чтобы число частиц сорта i изменилось на dN_i . μ_i – химический потенциал. Имеет размерность [энергия/частица]. Хим. потенциал является аддитивной величиной.

33. Теорема Гиббса-Дюгема.

$$U = TS - PV - \mu N; SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

34. Процессы выравнивания. Закон возрастания энтропии.

35. Встречная диффузия двух газов. Парадокс Гиббса.

Парадокс заключается в том, что при приведении в контакт двух сосудов с одним и тем же газом энтропия результирующей системы должна вырасти.

Решение парадокса в том, что выражение используемое нами для энтропии не является аддитивным.

Считая энтропию для N молей газа получаем формулу

$$S = \frac{NR}{\gamma - 1} \ln(TV^{\gamma-1}) + BN - NR * \ln N$$

При приведении в контакт двух сосудов с газами получаем

$$\Delta S = S - S_1 - S_2 = N_1 R * \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 R * \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} > 0$$

36. Условие равновесия и устойчивости термодинамических систем.

37. Экстремальные свойства термодинамических функций.

38. Основные термодинамические неравенства. (Вывод).

$$C_p > C_v > 0;$$

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_T < 0$$

39. Равновесие фаз.

Фаза – физически однородная часть вещества, отделенная от других частей четко выраженной границей.

В состоянии фазового равновесия ТДП Гиббса имеет минимум.

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0$$

Достигается минимум при условии $p, V = \text{const}$.

При фазовых превращениях общее количество вещества не меняется.

$$N_1 + N_2 = N = \text{const} \Rightarrow dN_2 = -dN_1$$

$$\text{Получаем условие для ТДП Гиббса } dG_{p,T} = (\mu_1 - \mu_2) dN_1$$

Условие равновесия фаз имеет вид $\mu_1 = \mu_2$, где μ – химический потенциал.

40. Фазовые переходы первого рода.

Фазовым переходом n -ого порядка по Эренфесту называется такой ф.п., при котором фазовый потенциал и все его производные являются непрерывными, а n -я не является непрерывной.

При фазовых переходах 1 рода скачок испытывают энтропия, молярный объем и т.п.

При фазовых переходах 2 рода скачок испытывают теплоемкость, коэффициент теплового расширения, коэффициенты сжатия и т.п.

Примеры:

1 рода – переходы жидкое-газообразное, жидкое-твердое состояния

2 рода – ферромагнитное-парамагнитное состояния.

41. Уравнение Клайперона-Клаузиуса. (Вывод).

КЛАПЕЙРОНА - КЛАУЗИУСА УРАВНЕНИЕ - выражает связь наклона кривой равновесия двух фаз с теплотой фазового перехода и изменением фазового объема. Согласно К.-К. у., вдоль кривой фазового равновесия

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

где L_{12} - уд. теплота фазового перехода 1-»-2 (испарения, плавления, сублимации), $V_2 - V_1$ - скачок объема, $V_2 - V_1$ - уд. (молярные) объемы фаз, T - абс. темп-ра, p - давление.

К.-К. у. является следствием общего условия равновесия фаз Гиббса - равенства их хим. потенциалов ($\mu_1 = \mu_2$) из к-рого следует, что вдоль кривой равновесия фаз выполняется равенство

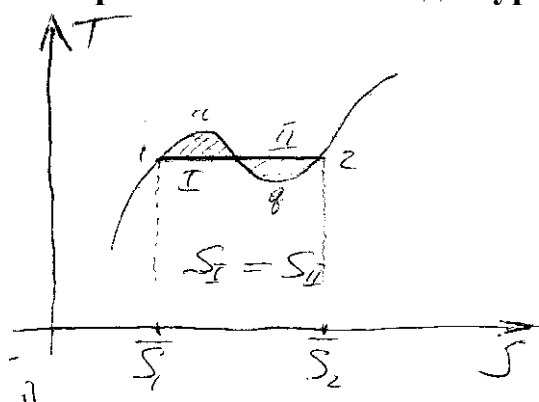
$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

где $S_2 - S_1$ - скачок энтропии при фазовом переходе 1->2; скачок энтропии связан с теплотой перехода соотношением: $L_{12} = (S_2 - S_1)T$. Из К.-К. у. следует, что темп-ра фазового перехода изменяется с давлением согласно ур-нию

$$\frac{dT}{dp} = \frac{(V_2 - V_1)T}{L_{12}}.$$

42. Правило Максвелла для уравнения Ван-дер-Ваальса.

$$S_I = S_0$$



43. Принцип Ле-Шателье – Брауна. (Качественный анализ)

Система реагирует на внешнее воздействие возникновением внутренних процессов, препятствующих внешнему воздействию.

44. Равновесие трёх фаз.

Система уравнений

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

$$\mu_2(p, T) = \mu_3(p, T)$$

Определяет тройную точку. Для воды $T = 273 + 0,0078K$, $p = 0,006$ атм. В критической точке исчезают различия между фазами. Для некоторых веществ (гелий) тройной точки не существует.

45. Метастабильные состояния. Явления перегрева и переохлаждения.

Метастабильное - состояние неустойчивого равновесия физической системы, в котором система может находиться длительное время.

Метастабильные состояния соответствуют одному из минимумов термодинамического потенциала системы при заданных внешних условиях. Устойчивому (стабильному) состоянию отвечает самый глубокий минимум. Однородная система в метастабильном состоянии удовлетворяет условиям устойчивости равновесия термодинамического $C_p > C_v > 0$, $(dP / dV)_T < 0$, относительно малых возмущений физических параметров (энтропии, плотности и др.). При достаточно больших возмущениях система переходит в абсолютно устойчивое состояние. Большой класс метастабильных состояний связан с фазовыми переходами 1-го рода (кристалл \leftrightarrow жидкость \leftrightarrow газ).

Вводится дополнительная энергия границы раздела между фазами, так что

$$F = F_1 + F_2 + \alpha\sigma.$$

Аналогично для ТДП Гиббса $G = N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \alpha\sigma$

Фазовые переходы происходят не мгновенно, а с возникновением зародышей малой фазы. Условие протекания перехода $L \gg a$, где a – постоянная решетки.

Макроскопический параметр L находится из соотношения $\frac{\alpha\sigma}{N_2\mu_2} \sim \frac{1}{L}$

Если присутствуют примеси, то их $L > R_{кр}$ и метастабильное состояние не наблюдается.

46. Зародыши жидкой фазы в газе.

47. Фазовые переходы второго рода. Уравнение Эренфеста.

48. Термодинамика сверхпроводников.

$$dG^* = -SdT + VdP - VMdH$$

Формула Рутгерса для скачка теплоемкости у сверхпроводника и обычного металла

$$C_S - C_n = \frac{VT}{4\pi} \left(\frac{\partial H_K}{\partial T} \right)_P^2$$

49. Многокомпонентные системы. Правила фаз.

Правила фаз Гиббса $r \leq 2 + n$, где n – число компонент, r – количество фаз

Количество независимых переменных $N = 2 - r + n$

50. Химическое равновесие в однородной системе. Закон действующих масс.

Отношение произведения степеней концентраций веществ, вступающих в реакцию, к произведению степеней концентраций веществ, появляющихся в результате реакции, с показателями, равными соответствующим стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при постоянных температуре и давлении.

$$\prod_i c_i^{v_i} = p^{-\sum_i v_i} \exp \left[-\frac{1}{kT} \sum_i v_i \mu_{0i}(T) \right] = K_c(T, p);$$

v_i – числа молекул веществ в реакции или стехиометрические коэффициенты

c_i – концентрация i -го газа

p – общее давление смеси

51. Локальное равновесие. Основное уравнение неравновесной термодинамики

$$Tds = du + pdv - \sum_{i=1}^n \mu_i c_i - \text{основное уравнение неравновесной ТД}$$

u – локальная плотность внутренней энергии

v – удельный объем

s – локальная энтропия

Все величины – локально равновесные * *

52. Уравнение баланса и законы сохранения

$Tds = du + pdv - \sum_{i=1}^n \mu_i c_i$ - основное уравнение неравновесной ТД

$$\rho \frac{\partial b}{\partial t} = -\text{div} \vec{I}_B + \sigma_B - \text{ур-е баланса}$$

I_B – плотность полного потока экстенсивной величины $B(x, y, z, t) = \rho b$,

ρ - плотность вещества

b – значение величины B , отнесенное к массе

σ_B – изменение B за счёт ее источников, отнесенное к объему и времени.

53. Соотношение взаимности Онсагера и принцип Кюри

Соотношение взаимности Онсагера: поток связан с ТД силами линейным соотношением

$I_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k$, где L_{ik} – кинетический коэффициент.

$$L_{ik} = L_{ki}$$

Принцип Кюри: «поток и ТД сила, которая вызывает этот поток имеют одинаковый тензорный вид (характер)»

54. Принцип Онсагера, принцип Пригожина

$$\sigma(I, X) = \sum_{i=1}^n I_i X_i - \text{производство энтропии};$$

$$\phi(X, X) = \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n L_{ik} X_i X_k \geq 0;$$

$$I_i = \frac{\partial \phi}{\partial X_i} = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k;$$

Вариационный принцип Онсагера: для действительно происходящего в системе процесса выражение

$$\rho \dot{S} + \text{div} I_S - \phi(X, X) = \sigma(I, X) - \phi(X, X);$$

имеет максимум по сравнению со всеми виртуальными необратимыми процессами с теми же потоками, но различными сопряженными им силами. Варьируя это выражение по силам X_i при постоянных потоках I_i получаем

$$\begin{aligned} \delta[\sigma(I, X) - \phi(X, X)]_I &= \delta \left[\sum_{i=1}^n I_i X_i - \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n L_{ik} X_i X_k \right]_I = \\ &= \sum_{i=1}^n I_i \delta X_i - \sum_{i,k=1}^n L_{ik} X_k \delta X_i = \sum_{i=1}^n \left(I_i - \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \right) \delta X_i \end{aligned}$$

Что при использовании линейных законов приводит к условию экстремума

$$\delta(\sigma - \phi)_I = 0.$$

Принцип максимума производства энтропии Пригожина: стационарное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость возникновения энтропии имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния.

$$\sigma = L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0$$

$$[\partial\sigma/\partial X_2]X_1=2(L_{21}X_1+L_{22}X_2)=2I_2=0,$$

что является условием экстремума.

55. Универсальный критерий эволюции Глейсдорфа – Пригожина

$$\frac{\partial p_x}{\partial t} \leq 0$$