

Лекция 2.3 ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Е.В. Феськова,
канд. пед. наук, доцент кафедры «Инженерный бакалавриат CDIO»

Красноярск 2019

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

Внутренняя энергия U — энергия хаотического (теплового) движения микрочастиц системы (молекул, атомов, электронов, ядер и т. д.) и энергия взаимодействия этих частиц



$$U = \frac{i}{2} k T N_A = \frac{i}{2} R T$$

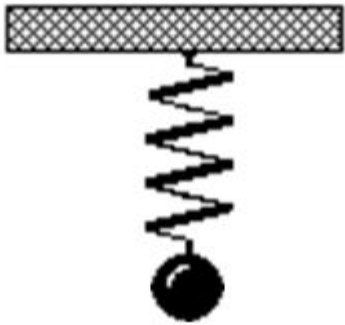
Внутренняя энергия для одного моля газа

$$U = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T = \frac{i}{2} \nu R T$$

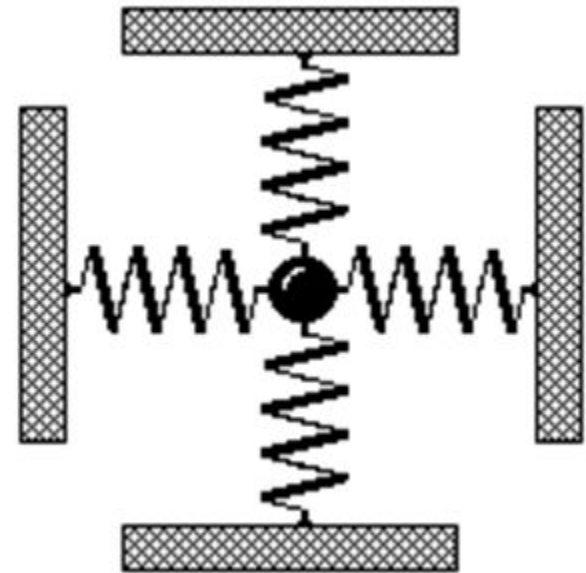
Внутренняя энергия для произвольной массы газа

СТЕПЕНИ СВОБОДЫ ТЕЛА

Число степеней свободы тела - это число независимых координат, которые необходимо задать для определения положения тела в пространстве



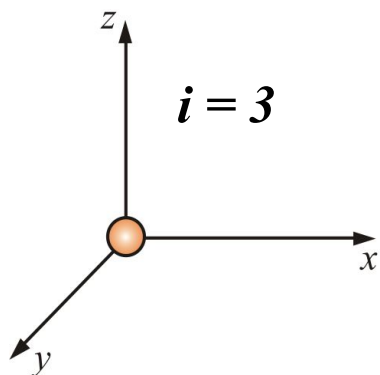
$$i = 1$$



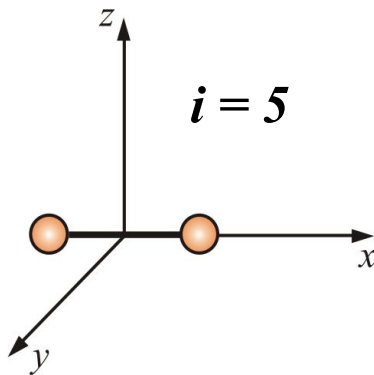
$$i = 2$$

ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЫ

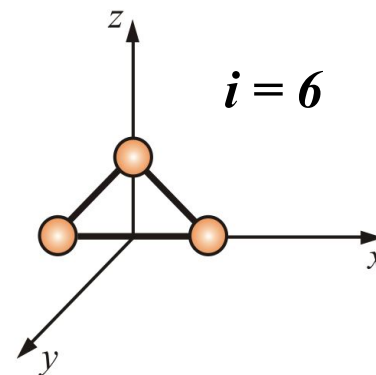
Число степеней свободы молекулы (i) называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве



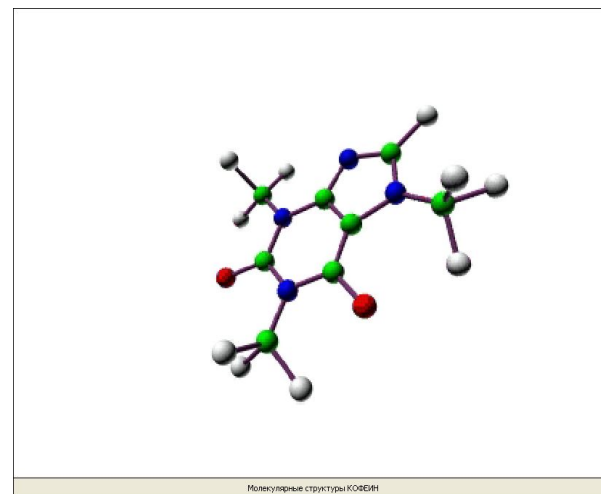
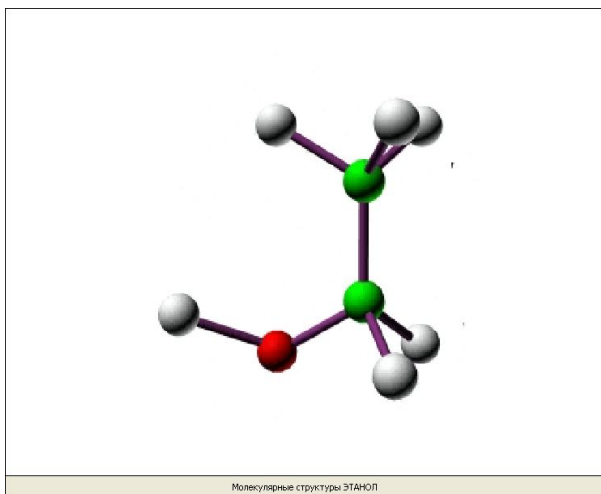
He, Ar, Ne...



O₂, H₂, N₂...



H₂O, CO₂, NH₃...



ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЫ

Больцман доказал, что, средняя энергия, приходящаяся на каждую степень свободы равна

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} kT$$

Для i степеней свободы на одну молекулу $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$

сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы

Средняя энергия многоатомной молекулы

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} kT$$

для одноатомной молекулы $i = 3$ $\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$

для двухатомной молекулы $i = 5$ $\langle E \rangle = \frac{5}{2} kT$

для трёхатомной молекулы $i = 6$ $\langle E \rangle = \frac{6}{2} kT$

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Внутренняя энергия идеального газа – это кинетическая энергия движения его молекул

$$E = N \cdot \left\langle \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right\rangle = \frac{i}{2} N k T = \frac{i}{2} \nu R T$$

$$U = \frac{i}{2} \nu R T$$

$$U = \frac{i}{2} p V$$

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

$$\Delta U = Q + A$$

теплота, сообщаемая системе (положительная), расходуется на изменение её внутренней энергии и на совершение работы (положительная) **над системой**

$$\Delta U = Q - A$$

изменение внутренней энергии тела равно разности сообщаемой телу теплоты и **произведённой телом работы (сама система)**

При отсутствии потоков энергии, когда $Q = 0$, выполнение системой работы A приводит к тому, что $U < 0$, и энергия системы убывает.

Запас внутренней энергии U ограничен, и процесс, когда система бесконечно долго выполняет работу без подвода энергии извне, невозможен, что запрещает существование **вечных двигателей первого рода.**

Термодинамическая система
Механическая энергия = const
Внутренняя энергия - изменяется

совершения над
системой работы

сообщения ей
теплоты

Обмен
механической
энергией
характеризуется
совершённой
работой A

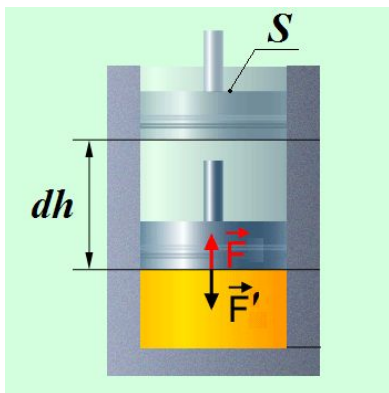
Обмен
внутренней
энергией
характеризуется
количеством
переданного
тепла Q

**Энергия механического движения
может
превращаться в энергию теплового
движения, и наоборот
соблюдается закон сохранения и
превращения энергии**

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

В каждом состоянии система обладает **определенным** значением внутренней энергии, поэтому можно записать

$$U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1$$



Работа - мера переданной энергии от одного тела к другому, от одной термодинамической системы к другой

газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние dh , то производит над ним работу

$$\delta A = F dh = p S dh =$$

S – площадь поршня
 $S dh = dV$ – изменение объема

Полная работа A , совершаемая газом при изменении его объема

Выражение справедливо при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел

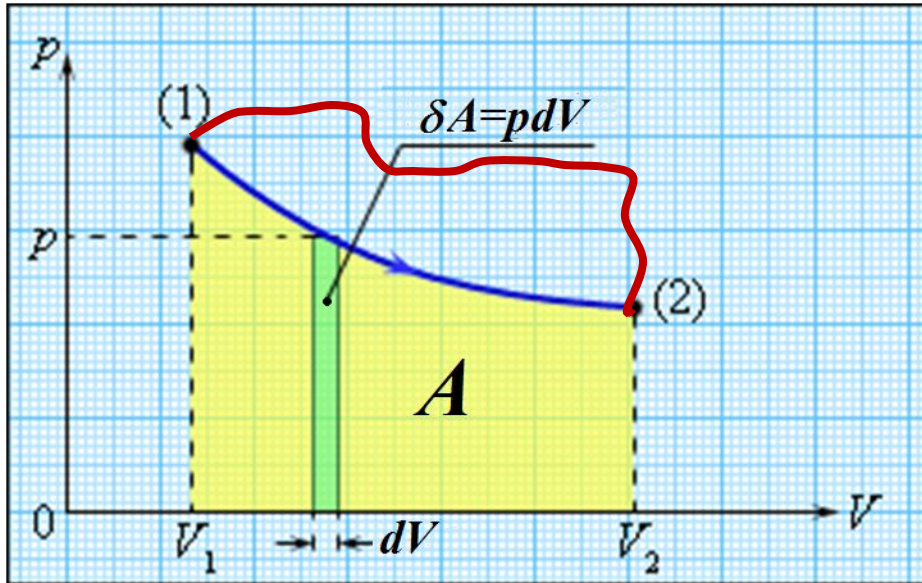
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Теплота Q и работа A зависят от того, каким образом совершен переход из состояния 1 в состояние 2 (изохорически, адиабатически), а **внутренняя энергия U не зависит**

Недостатки первого начала термодинамики:

первое начало термодинамики не указывает, в каком направлении идут процессы изменения состояния

РАБОТА ГАЗА



Работа газа равна площади под кривой $p(V)$

Из рисунка видно, что площадь и работа газа зависит от вида процесса, по которому система переводится из состояния 1 в состояние 2.

Значит работа газа не является функцией его состояния, а является функцией процесса



Для каждого изопроцесса работа будет определяться по-разному

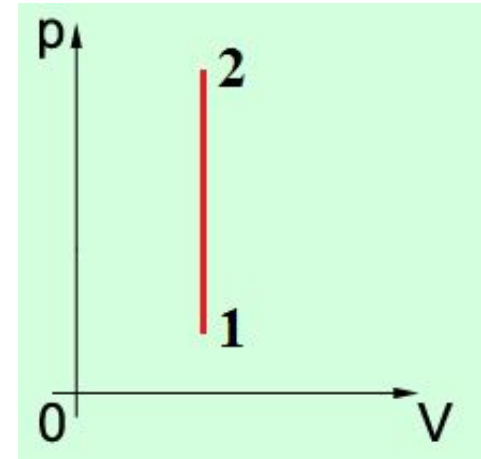
РАБОТА ГАЗА ПРИ ИЗОПРОЦЕССАХ

1. Изохорный процесс

$$V = const, \quad dV = 0$$

$$A = 0$$

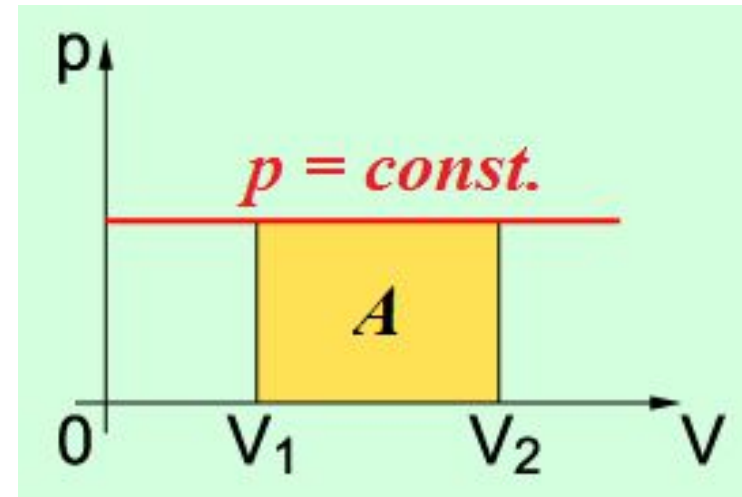
Газ не совершает никакой работы



2. Изобарный процесс

Работа при изобарическом процессе будет рассчитываться по формуле:

$$A = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$



РАБОТА ГАЗА ПРИ ИЗОПРОЦЕССАХ

1. Изотермический процесс

Выразим p из уравнения Менделеева - Клапейрона

$$pV = \nu RT \quad p = \nu RT \frac{1}{V}$$

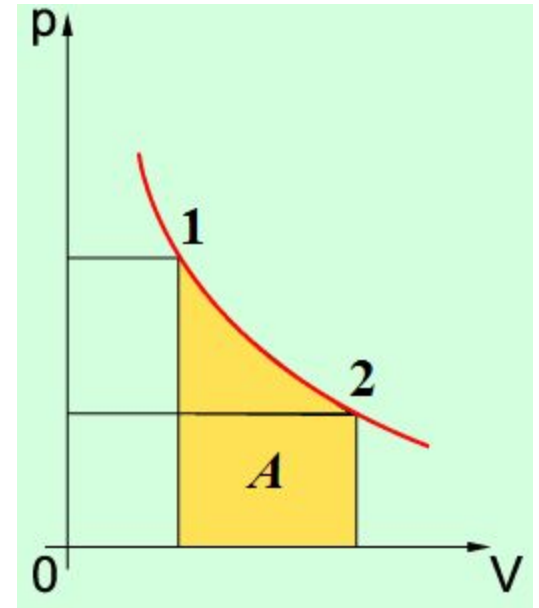
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V}$$

$$A = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$A = \nu RT (\ln V_2 - \ln V_1)$$



$$A = \nu RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$



КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ

Количество теплоты Q - это величина энергии теплового движения молекул, переданной от одного тела к другому посредством теплообмена между телами, положение тел может не изменяться.

Теплота, полученная телом, считается положительной, а теплота, отданная телом — отрицательной

СПОСОБЫ ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ



Существуют три вида теплообмена: конвекция, теплопроводность и излучение.

Конвекция – это передача теплоты между неравномерно нагретыми частями движущихся газов или жидкостей. А также между газами или жидкостями и твердыми телами.

Теплопроводность состоит в передаче теплоты от одной части нагретого тела к другой более холодной

Излучение происходит без непосредственного контакта тел, обменивающихся энергией, и заключается в испускании и поглощении телами энергии электромагнитного поля

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Теплоёмкость — физическая величина, определяемая как отношение количества теплоты Q , поглощаемой/выделяемой термодинамической системой при бесконечно малом изменении её температуры T , к величине этого изменения dT .

$$C = \frac{dQ}{\nu dT}$$

Теплоёмкость – величина неопределённая, поэтому пользуются понятиями **удельной** и **молярной теплоёмкости**

Удельная теплоёмкость $c_{уд}$ – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1 градус
 $[c_{уд}] = \text{Дж/К}$

$$c_{уд} = \frac{dQ}{m dT}$$

Молярная теплоемкость C_M – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля газа на 1 Кельвин
 $[C_M] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

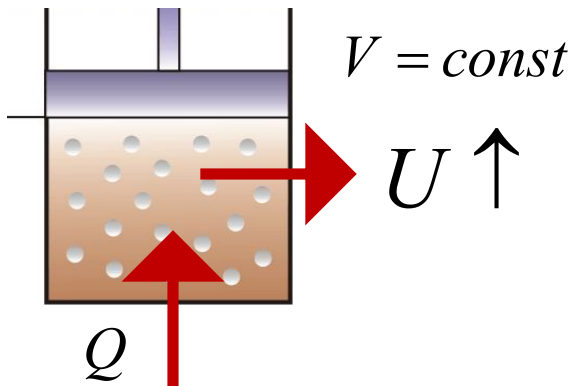
$$C_M = \frac{dQ}{\nu dT}$$

Связь молярной и удельной теплоемкостью $C_M M_{уд}$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

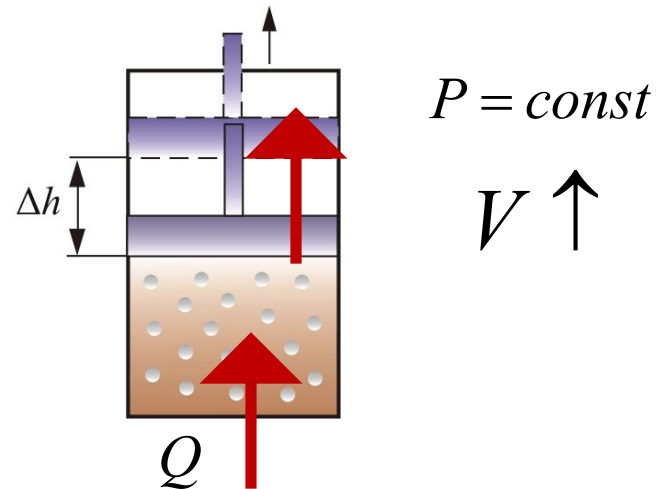
Теплоёмкость термодинамической системы зависит от изменения состояния системы при нагревании

Теплоёмкость при
постоянном объёме C_V



всё подводимое тепло идёт на
нагревание газа

Теплоемкость при
постоянном давлении C_P



подводимое тепло идет на
совершение работы

РАСЧЕТ МОЛЯРНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ В ИЗОПРОЦЕССАХ

1. Изотермический процесс

$$T = \text{const} \quad \Delta U = 0$$

$$Q = A$$

$$C_T = \frac{Q}{\nu \Delta T} = \pm \infty$$

2. Изохорный процесс

$$A = 0 \quad Q = \Delta U$$

$$\Delta U = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$$

$$C_V = \frac{Q}{\nu \Delta T} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{i}{2} R$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

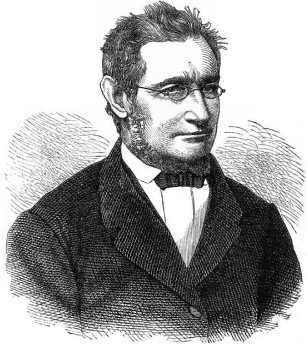
3. Изобарный процесс

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

$$C_p = \frac{Q}{\nu \Delta T} = \frac{\Delta U}{\nu \Delta T} + \frac{p \Delta V}{\nu \Delta T} = C_V + R$$

$$C_p = \frac{i + 2}{2} R$$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА



Юлиус Роберт фон Майер
немецкий физик
(1814 – 1878)

$$C_V = \frac{i}{2}R$$

$$C_P = \frac{i+2}{2}R$$

$$pV_M = RT$$



$$C_P = C_V + R$$

уравнение Майера для одного моля газа

Следствия из уравнения Майера:

показывает, что C_P всегда больше C_V на величину молярной газовой **постоянной**, т.к. при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа

$$C_P > C_V$$

Физический смысл универсальной газовой постоянной: R – численно равна работе, совершаемой одним молем газа при нагревании на один градус при изобарическом процессе

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

молярные теплоемкости определяются числом степеней свободы и не зависят от температуры. Это утверждение молекулярно-кинетической теории справедливо в широком интервале температур только для одноатомных газов

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

$$\gamma - 1 = \frac{R}{C_V}$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$U = \frac{PV}{\gamma - 1}$$

Из опыта с **двухатомными** газами

$$C_V \approx 20,8 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

Из опыта с **многоатомными** газами

$$C_V \approx 25 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$$

Молекулы многоатомных газов нельзя рассматривать как материальные точки.

Необходимо учитывать **вращательное** движение молекул и число степеней свободы этих молекул

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

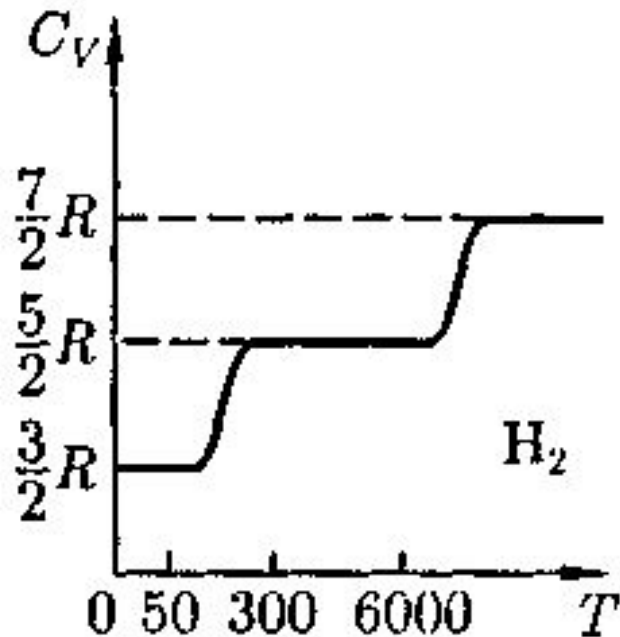
Число атомов в молекуле	Число степеней свободы	Поступательное движение	Вращательное движение	Колебательное движение	Теплоемкость C_V	Теплоемкость C_P	Коэффициент Пуассона
1	3	3	-	-	$C_V = \frac{3}{2}R$	$C_P = \frac{5}{2}R$	1,67
2 жесткие связи	5	3	2	-	$C_V = \frac{5}{2}R$	$C_P = \frac{7}{2}R$	1,4
2 упругие связи	7	3	2	1	$C_V = \frac{7}{2}R$	$C_P = \frac{9}{2}R$	1,29
3 жесткие связи	9	3	3	-	$C_V = \frac{6}{2}R$	$C_P = \frac{8}{2}R$	1,33

Жесткие связи – нет деформации

Упругие связи (квазиупругие) – есть деформация

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

качественная экспериментальная зависимость молярной теплоемкости C_V водорода



высокие температуры

→
поступательное, вращательное и колебательное движение молекул

комнатные температуры

→
поступательное и вращательное движение молекул

низкие температуры
50 К

→
поступательное движение молекул

Ступенчатый характер температурной зависимости для многоатомных молекул доказывает, что

энергия внутримолекулярных движений имеет дискретный спектр значений

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

	Название процесса			
	Изохорический Закон Шарля	Изобарический Закон Гей-Люссака	Изотермический Закон Бойля–Мариотта	Адиабатический
Условие протекания процесса	$V = \text{const}$	$P = \text{const}$	$T = \text{const}$	$dQ = 0$ $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$
Связь между параметрами состояния	$\frac{P}{T} = \text{const}$	$\frac{V}{T} = \text{const}$ $PdV = \frac{m}{\mu} RdT$	$PV = \text{const}$	$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

	Название процесса			
	Изохорический Закон Шарля	Изобарический Закон Гей-Люссака	Изотермический Закон Бойля–Мариотта	Адиабатический
Работа в процессе	$dA = 0$ $A = 0$	$A = P \cdot (V_2 - V_1)$ $A = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$	$A = \frac{m}{M} RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ $A = \frac{m}{M} RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$	$A = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$ $A = \frac{m}{M} R \frac{T_2 - T_1}{\gamma - 1}$ $A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right)$
Количество теплоты	$Q = \frac{m}{M} R \frac{(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $Q = \frac{V(P_2 - P_1)}{\gamma - 1}$	$Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P (V_2 - V_1)$ $Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$	$dQ = dA$ $Q = A$	$dQ = 0$ $Q = 0$

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

	Название процесса			
	Изохорический Закон Шарля	Изобарический Закон Гей-Люссака	Изотермический Закон Бойля–Мариотта	Адиабатический
Изменение внутренней энергии	$dU = dQ$ $U = Q$	$U = \frac{P(V_2 - V_1)}{\gamma - 1}$ $U = \frac{m}{M} R \frac{(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$	$dU = 0$ $U = 0$	$\Delta U = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{(\gamma - 1)}$ $\Delta U = \frac{m}{M} R \frac{T_2 - T_1}{(\gamma - 1)}$ $\Delta U = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right]$
Теплоёмкос ть	$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{i}{2} R$ $C_V = \frac{m}{M} \frac{R}{(\gamma - 1)}$	$C_P = \frac{m}{M} \frac{\gamma R}{(\gamma - 1)}$ $C_P = \frac{i + 2}{2} R$	$C_T = \infty$	$C_{ад} = 0$

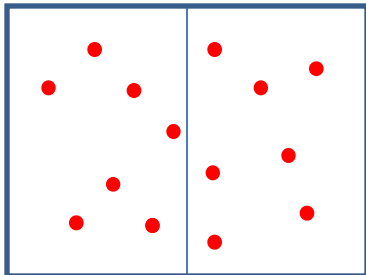
МАКРО- И МИКРОСОСТОЯНИЯ

Макросостояние – это состояние, заданное с помощью величин, характеризующих всю систему в целом (p, V, T)

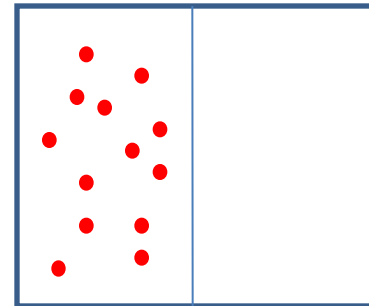
Одному макросостоянию может соответствовать множество микросостояний

Микросостояние – состояние макросистемы при котором заданы состояния всех молекул, входящих в систему; это состояние, заданное с помощью координат и импульсов всех молекул

Равновесному макросостоянию соответствует наибольшая термодинамическая вероятность



Неравновесному макросостоянию соответствует наименьшая термодинамическая вероятность



МАКРО- И МИКРОСОСТОЯНИЯ

Система может испытывать небольшие отклонения от равновесного состояния. Их называют флуктуациями



ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Обратимый термодинамический процесс — процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без изменений в окружающей среде

Необходимым и достаточным условием обратимости термодинамического процесса является его равновесность

! При определенных условиях некоторые термодинамические процессы можно сделать обратимыми – это квазистатические процессы, текущие медленно и представляющие собой последовательность равновесных состояний

Необратимый термодинамический процесс — процесс, не допускающий возможности возвращения системы в первоначальное состояние без изменений в окружающей среде

М. Планк:
необратимый процесс – результаты которого нельзя уничтожить, нельзя добиться того, чтобы все в природе вернулось в исходное состояние

Реальные процессы

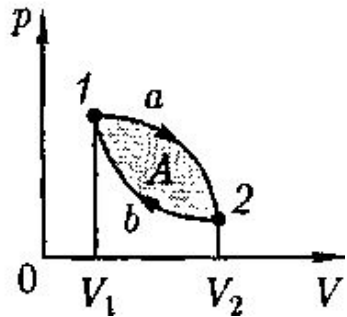
протекают с конечной скоростью;
сопровождаются трением, диффузией и теплообменом;
конечная разность температур между системой и внешней средой.

Реальные процессы неравновесны и необратимы

КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

Круговой процесс (или цикл) — процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное

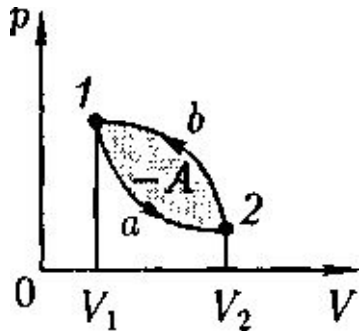
Работа, совершаемая газом за цикл, определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой



Прямой цикл — совершается **положительная работа** (цикл протекает по часовой стрелке) — часть полученного тепла превращается в работу

$$A_{\text{ц}} = Q_1 - Q_2$$

используется **в тепловых двигателях**, совершающих работу за счет полученной извне теплоты



Обратный цикл — совершается **отрицательная работа** (цикл протекает против часовой стрелки) — количество теплоты, отданное за цикл равно полученной теплоте плюс работа, совершенная над газом за цикл

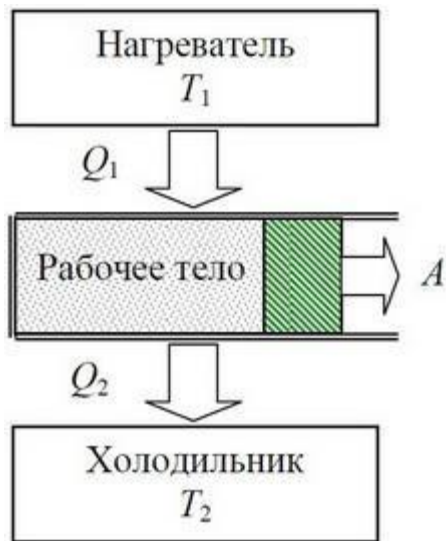
$$Q_{\text{в}} = Q_1 + A$$

используется **в холодильных машинах**, работа совершается внешними силами, тепло переносится к более нагретому телу

ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Тепловые двигатели — устройства, обеспечивающие превращение химической энергии топлива в механическую работу.

Осуществляется это следующим образом: расширяющийся газ давит либо на поршень, вызывая его перемещение, либо на лопасти турбины, сообщая ей вращение



В нагревателе происходит сгорание топлива, выделяется количество теплоты Q_1 , нагреватель при этом нагревается до температуры T_1

Рабочее вещество, расширяясь, совершает работу A : $A = Q_1 - Q_2$

Теплота Q_1 не может полностью превратиться в работу. Часть Q_2 через теплопередачу от нагретшегося корпуса, выделяется в окружающую среду (холодильник) с температурой T_2

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1$$

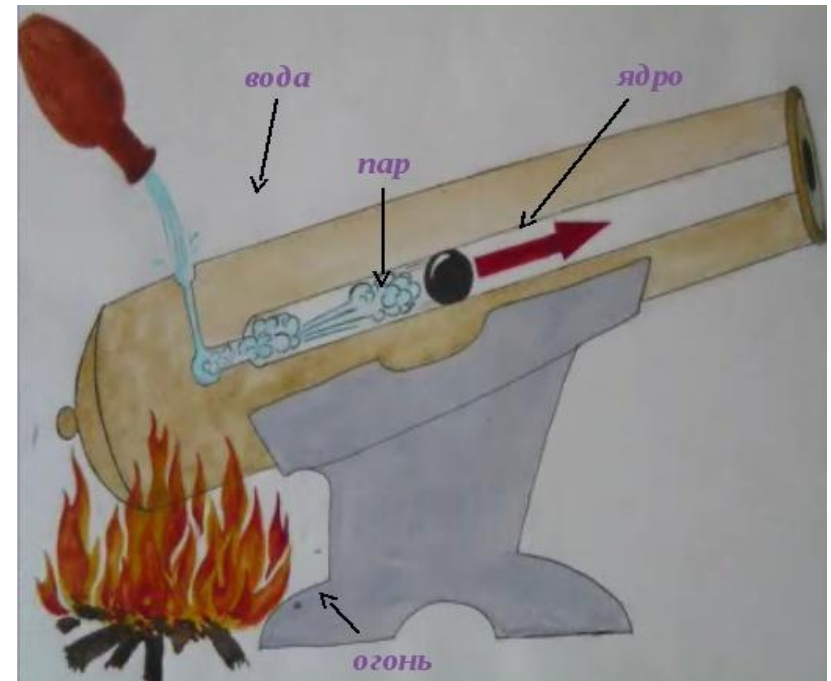
Если $Q_2 = 0$ т. е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, что противоречит второму началу термодинамики

ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ



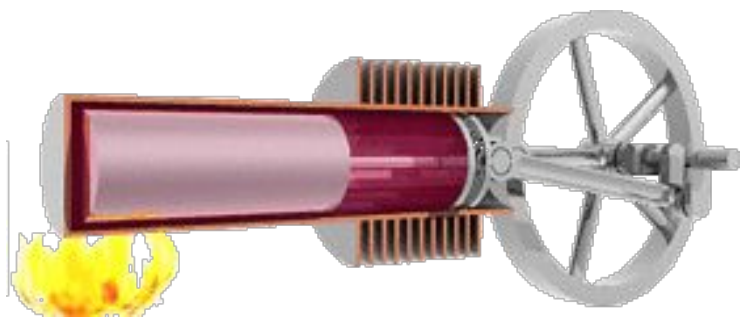
Паровая турбина Герона Александрийского (II или I в до нашей эры).
Выходящий из трубок пар, заставлял вращаться шар

Паровая пушка Архимеда (III в до нашей эры)

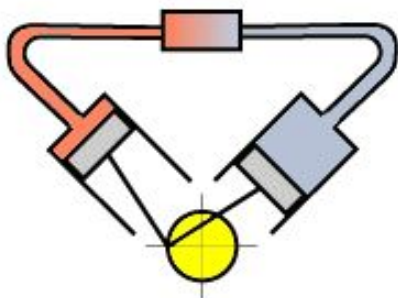


ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

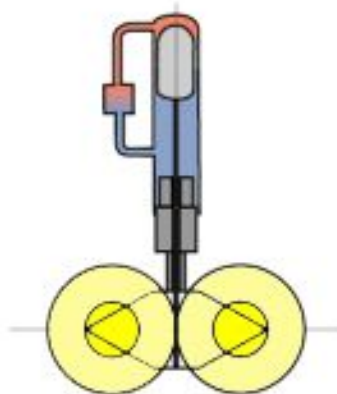
Двигатель Стирлинга — тепловая машина, в которой рабочее тело, в виде газа или жидкости, движется в замкнутом объёме, разновидность двигателя внутреннего сгорания. Основан на периодическом нагреве и охлаждении рабочего тела с извлечением энергии из возникающего при этом изменения объёма рабочего тела.



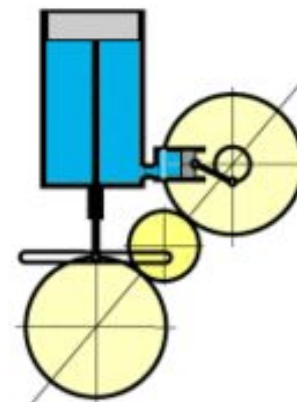
Работает от любого перепада температур
Простота конструкции (запускается самостоятельно)
Большой запас работоспособности
Экономичность (КПД до 31,25 %)
Экологичность (нет выхлопа из цилиндров, уровень шума меньше, чем у поршневых двигателей внутреннего сгорания)



Альфа-Стирлинг



Бета-Стирлинг с ромбическим механизмом и регенератором

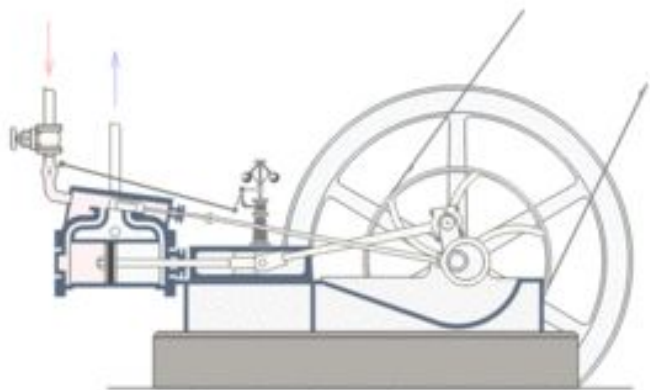


Гамма-Стирлинг без регенератора

ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

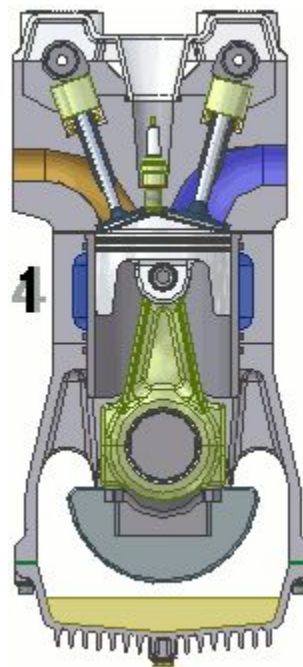
Паровая машина — тепловой двигатель внешнего сгорания, преобразующий энергию водяного пара в механическую работу возвратно-поступательного движения, а затем во вращательное движение вала.

В более широком смысле **паровая машина** — любой двигатель внешнего сгорания, который преобразует энергию пара в механическую работу



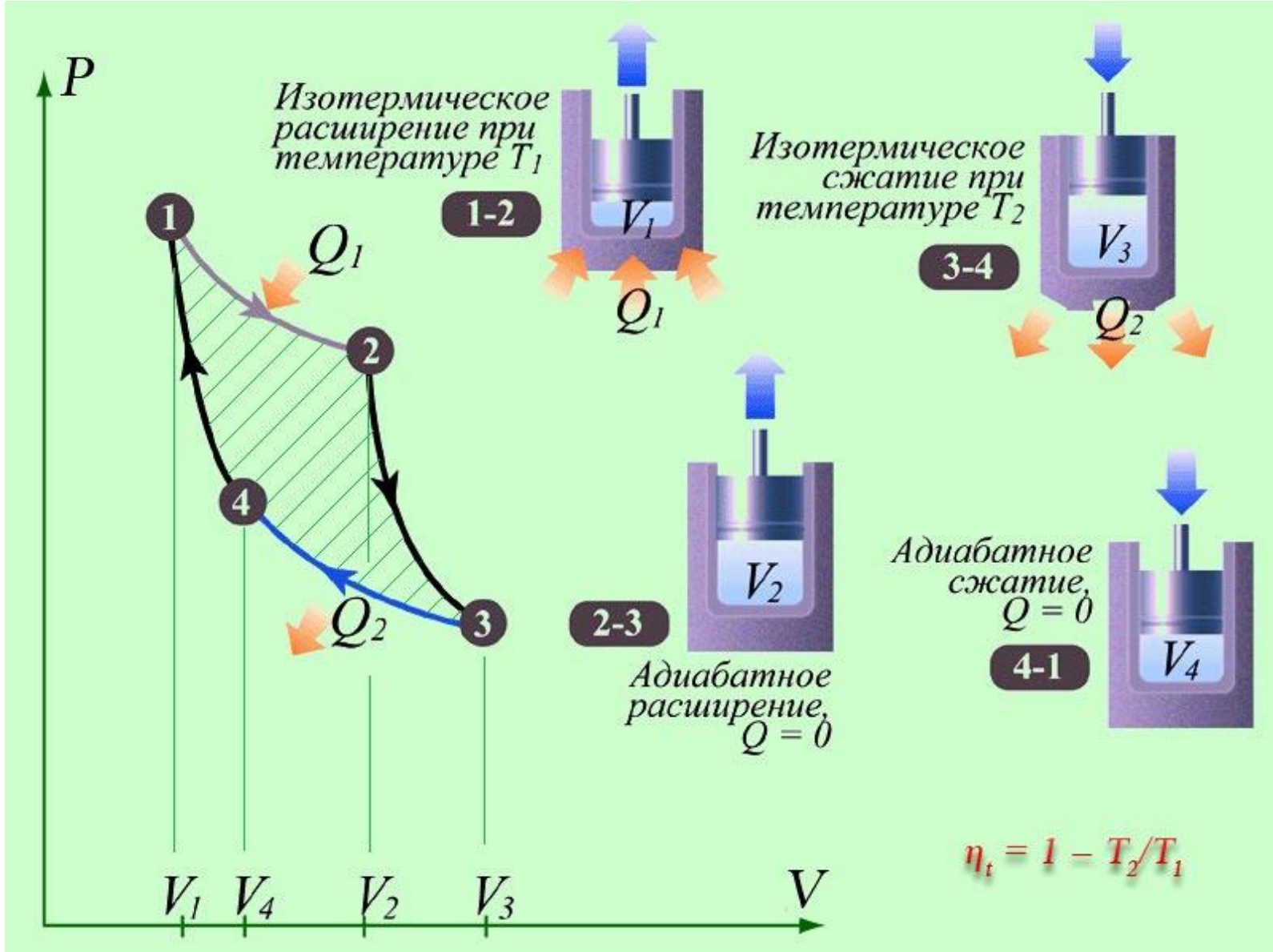
Используется любой вид топлива
Работает на больших высотах, эффективность их работы возрастает в связи с низким атмосферным давлением
Экономичность (КПД от 8-60 %)

Поршневой двигатель — двигатель внутреннего сгорания, в котором тепловая энергия расширяющихся газов, образовавшаяся в результате сгорания топлива в замкнутом объёме, преобразуется в механическую работу поступательного движения поршня за счёт расширения рабочего тела (газообразных продуктов сгорания топлива) в цилиндре, в который вставлен поршень



КПД до 60 %

ЦИКЛ КАРНО (прямой)



ЦИКЛ КАРНО (обратный)

Обратный цикл Карно положен в основу действия **тепловых насосов**.

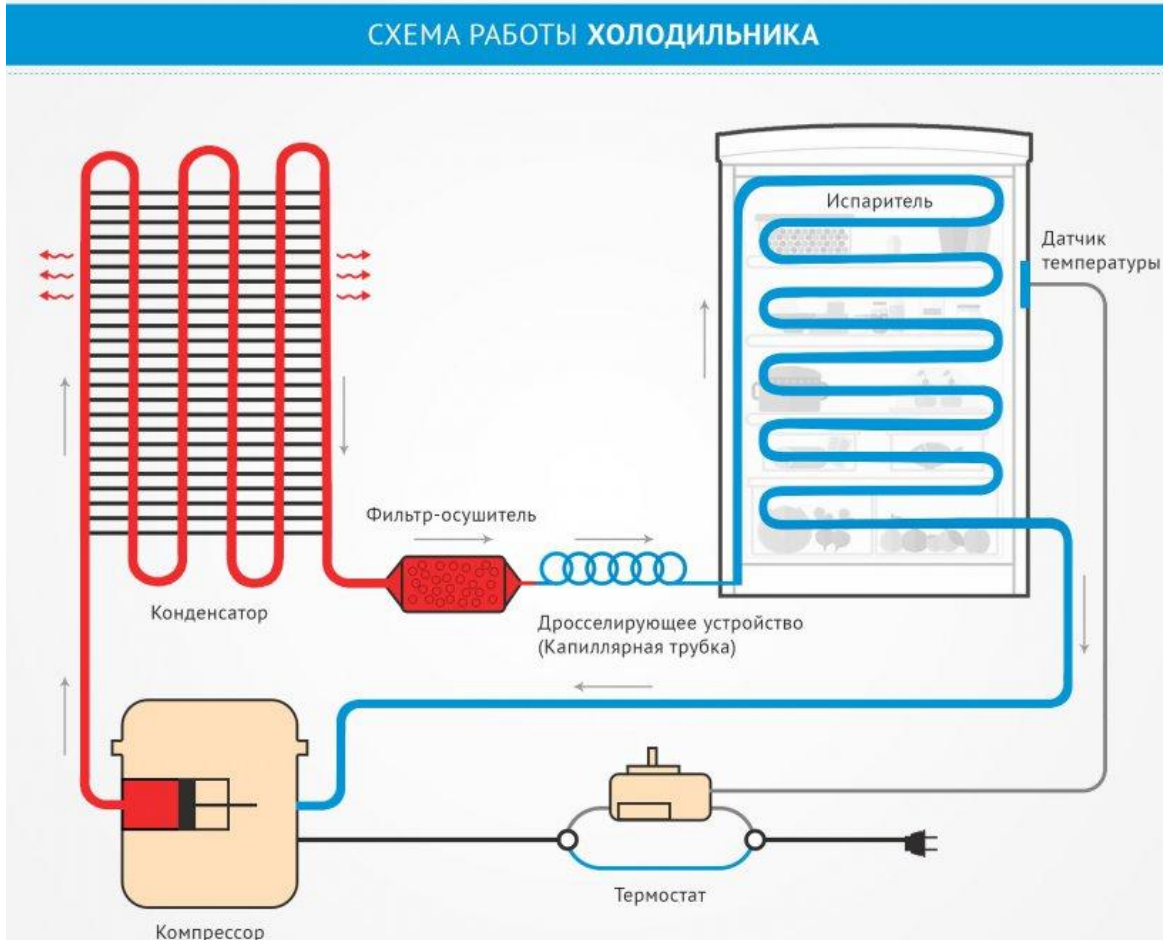
тепловые насосы должны как можно больше тепловой энергии отдают горячему телу. Часть энергии берется от окружающей среды с низкой температурой, а часть получают за счет механической работы, производимой компрессором



ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Принцип работы холодильной установки:

сжатый компрессором воздух охлаждается при расширении когда проходит через змеевик

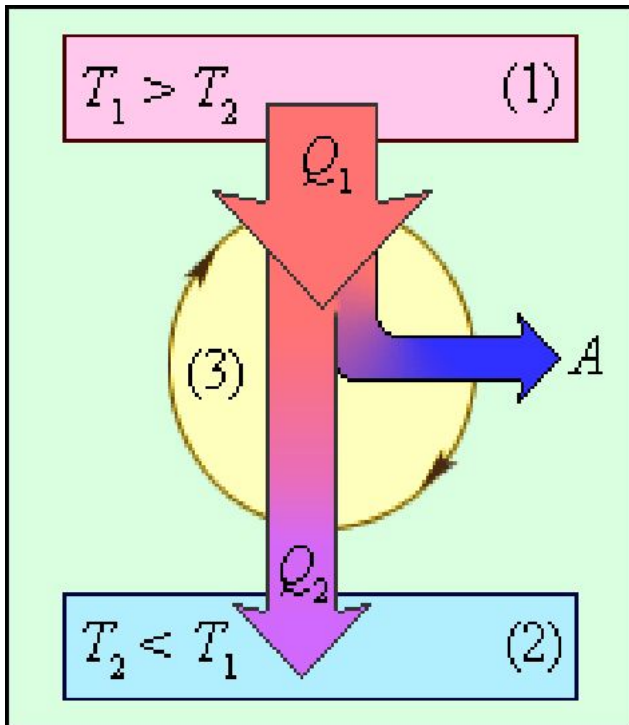


без совершения работы нельзя передать теплоту от менее нагретого тела к более нагретому.

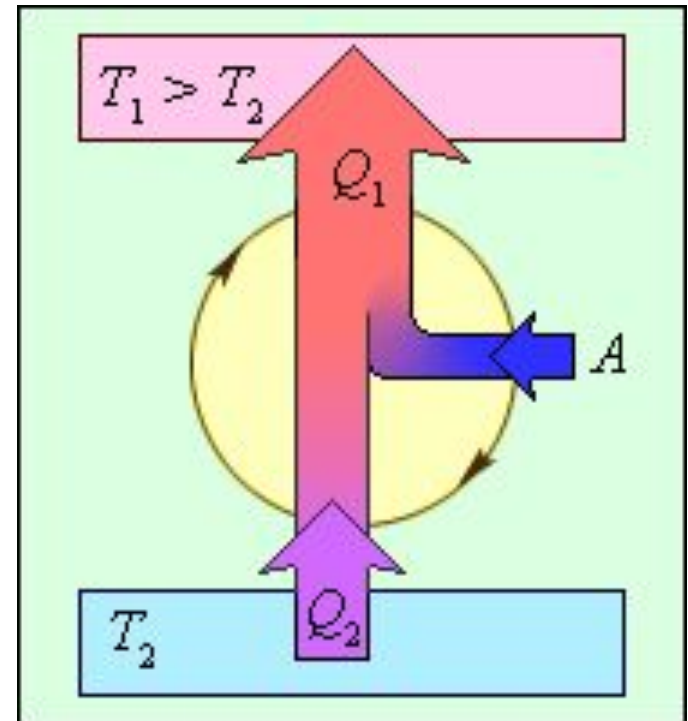
Это утверждение есть второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса

ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

Тепловые машины



Холодильные машины



- 1 – нагреватель
- 2 – холодильник
- 3 – рабочее тело

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние и полное изменение внутренней энергии газа равно нулю

$$Q = \Delta U + A =$$

первое начало термодинамики для кругового процесса, т.е. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты

в результате кругового процесса система может теплоту как получать, так и отдавать, поэтому

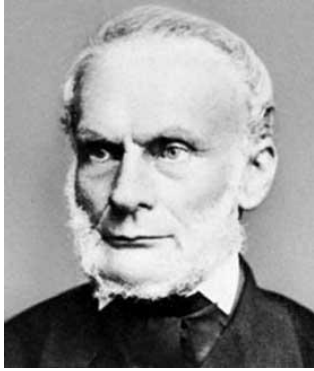
$$Q = Q_1 - Q_2$$

где Q_1 — количество теплоты, полученное системой
 Q_2 — количество теплоты, отданное системой

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

термический коэффициент полезного действия для кругового процесса по циклу Карно

ЭНТРОПИЯ



Рудольф Клаузиус
немецкий физик
(1822 – 1888)

Энтропия (S) – количественная характеристика, указывающая направление процессов. Это функция состояния, независящая от пути перехода в это состояние

Из цикла Карно следует, что равны между собой отношения теплот к температурам, при которых они были получены или отданы в изотермическом процессе

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} = \frac{|Q_2|}{|T_2|}$$

Энтропия S – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре, при которой происходил этот процесс
энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Энтропия (с точки зрения статистики) – функция, характеризующая меру беспорядочности теплового движения

упорядоченная система имеет низкую энтропию, неупорядоченная система – высокую энтропию

ЭНТРОПИЯ

Для обратимых процессов в замкнутой системе **изменение энтропии**

$$\Delta S_{\text{обр}} = \oint_{\text{К.}} \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} =$$

это выражение называется **равенством Клаузиуса**

$\Delta S_{\text{обр}} \geq 0$ **Неравенство Клаузиуса (второе начало термодинамики)** — энтропия замкнутой системы может возрасть (необратимый процесс), или оставаться постоянной (обратимый процесс)

Энтропия – величина аддитивная, т.е. она равна сумме энтропий всех тел входящих в систему

$$S = \sum S_i$$

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то изменение энтропии равно

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + A}{T}$$

изменение энтропии идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 **не зависит от вида процесса** перехода 1-2

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} \left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

ЭНТРОПИЯ

<p>Изохорический процесс: $V_1 = V_2$</p>	$\Delta S = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$ <p>энтропия возрастает т.к. $T_1 < T_2$</p>
<p>Изобарический процесс: $P_1 = P_2$</p>	$\Delta S = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1},$ <p>энтропия возрастает т.к. $V_1 < V_2$</p>
<p>Изотермический процесс: $T_1 = T_2$</p>	$\Delta S = mR \ln \frac{V_2}{V_1},$ <p>энтропия возрастает т.к. $V_1 < V_2$</p>
<p>Адиабатический процесс:</p>	<p>$dQ = 0,$ энтропия равна нулю $\Delta S = 0$ изоэнтروпийный процесс</p>

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Свободная энергия Гиббса (или просто **энергия Гиббса**, или **потенциал Гиббса**, или **термодинамический потенциал** в узком смысле) — это величина, изменение которой в ходе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы.

Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях.

Математически это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS$$

где U — внутренняя энергия, P — давление, V — объем, T — абсолютная температура, S — энтропия.

ГИПОТЕЗА ТЕПЛОВОЙ СМЕРТИ ВСЕЛЕННОЙ

Все реальные тепловые процессы протекают с увеличением энтропии, то есть устанавливается тепловое равновесие



упорядоченность в окружающем мире исчезает
плотности частиц и температуры выравниваются
энергия рассеивается



В результате через какое-то время прекратится движение молекул, прекратится жизнь, останется молекулярный хаос

Такое состояние было названо тепловой смертью Вселенной

Второй закон термодинамики не является абсолютным и получен для ограниченных масштабов, земных, значит нет оснований распространять его на всю Вселенную

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Второе начало термодинамики можно сформулировать как **закон возрастания энтропии замкнутой системы** при необратимых процессах: необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы возрастает

Формулировки второго начала термодинамики:

по Кельвину: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу

$$Q_1 \neq A$$

по Клаузиусу: невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому

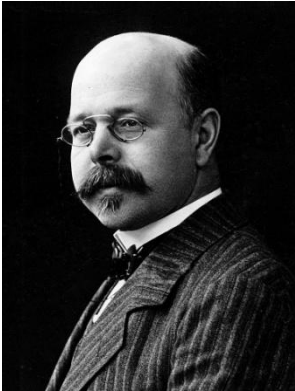
по Томпсону-Планку: невозможен вечный двигатель второго рода



Первое и второе начала термодинамики в объединенной форме имеют вид

$$TdS \geq dU + dA$$

ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ



**Вальтер Герман
Нернст**
немецкий физик
(1864 – 1941)

Недостатки первого и второго начал термодинамики в том, что они не позволяют определить значение энтропии при абсолютном нуле $T = 0^\circ \text{K}$

На основании обобщения экспериментальных исследований свойств веществ при сверхнизких температурах был установлен закон

Третье начало термодинамики, или теорема Нернста — Планка: энтропия всех тел в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю кельвин: $\Delta S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$



Следствия третьего начала термодинамики:

невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры).

теплоемкости C_p и C_v при 0 K равны нулю

Иначе был бы возможен вечный двигатель второго рода - периодически действующий двигатель, совершающий работу за счет охлаждения источника теплоты

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Фаза - термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся от других возможных равновесных состояний того же вещества.

Фазовый переход - переход вещества от одной фазы в другую, всегда связан с качественными изменениями свойств вещества.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА

скачкообразно изменяются: плотность вещества, внутренняя энергия, энтропия, свободная энергия, концентрация и т. п.

Скрытая теплота – теплота, поглощаемая при переходе заданного количества вещества из одной фазы в другую в условиях равновесия между ними.

Плавление, кристаллизация, испарение, конденсация, сублимация, десублимация

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ВТОРОГО РОДА

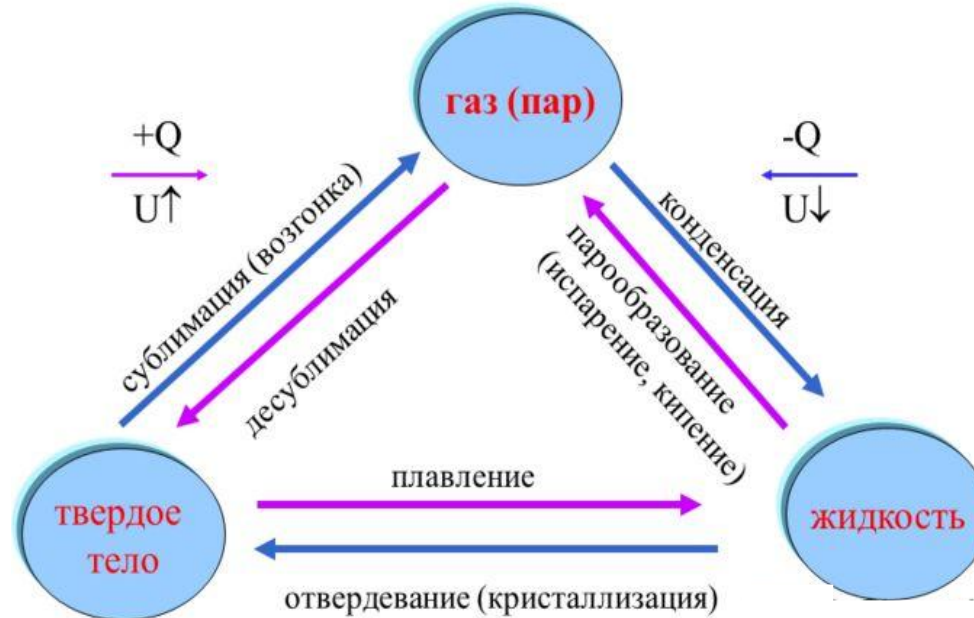
скачкообразно изменяются: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, электропроводность и т. д.

Переход металлов из ферромагнитного в парамагнитное состояние, сверхпроводники – в обычное состояние

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Примерами фазового перехода первого рода являются:

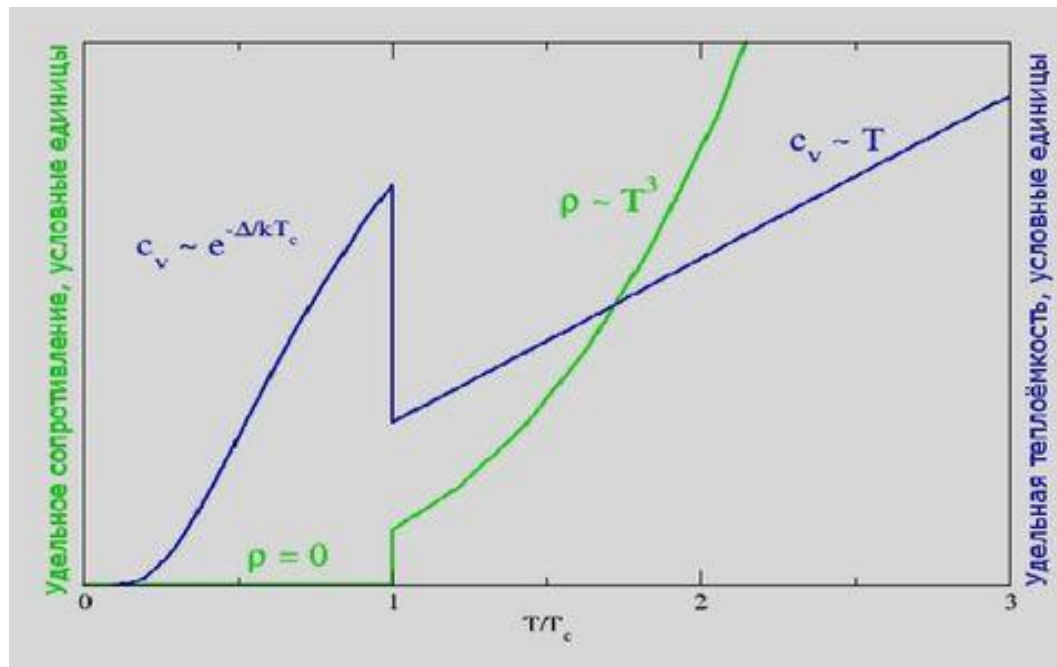
1. Изменения агрегатного состояния вещества: превращение жидкости в газ (испарение) и обратный процесс превращение газа в жидкость (конденсация).
2. Переход вещества из твердого состояния в жидкое (плавление) и обратный переход из жидкого в твердое состояние (кристаллизация).
3. Превращение твердого тела непосредственно в газ (сублимация или возгонка).



ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Примерами фазового перехода второго рода являются:

1. Переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние.
2. Переход некоторых металлов и сплавов из нормального состояния в сверхпроводящее состояние.
3. Переход магнитного вещества из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние при нагревании магнетика до определенной температуры, называемой точкой Кюри.



ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Фазовые превращения – это переход вещества из одной фазы в другую, связанный с качественными изменениями свойств вещества, при изменении внешних условий. Характерной особенностью этих процессов является их **скачкообразность**

Равновесие фаз — состояние, при котором фазы в термодинамической системе находятся в состоянии теплового, механического и химического равновесия.
Не происходит массообмена

Типы равновесий:

Тепловое равновесие означает, что все фазы вещества в системе имеют одинаковую температуру.

Механическое равновесие означает равенство давлений по разные стороны границы раздела соприкасающихся фаз.

Химическое равновесие выражается в равенстве химических потенциалов всех фаз вещества

ПОВЕДЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕНЕНИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Фазовый переход «твердое тело – жидкость»

1. Переход вещества из твердого состояния (фазы) в жидкое называется **плавлением**, а обратный – **кристаллизация**
2. При плавлении система поглощает тепло, а при отвердевании – отдает тепло.
3. В процессе плавления температура системы остается постоянной до тех пор, пока вся система не расплавится эта температура называется **температурой плавления**.
4. **Закон плавления:** количество тепла dQ , которое необходимо для плавления вещества массой dm , пропорционально этой массе:

$$\partial Q = \lambda dm$$

Коэффициент пропорциональности λ - удельная теплота плавления.

При плавлении энтропия возрастает, а при кристаллизации уменьшается

ПОВЕДЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕНЕНИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Фазовый переход «жидкость – газ»

1. Переход вещества из жидкости в газовую фазу называется **испарением**, а обратный переход – **конденсацией**.
2. При испарении система поглощает тепло, при конденсации – теряет.
3. Процессы испарения и конденсации протекают в широком диапазоне температур, но фазовым переходом они являются лишь тогда, когда процесс захватывает всю массу вещества. Это происходит при определенной температуре T_k , которая называется **температурой кипения**. Для каждого вещества температура кипения своя.
4. **Закон испарения**: количество тепла dQ , необходимое для испарения вещества массой dm , пропорционально этой массе:

$$\partial Q = r dm$$

Коэффициент пропорции r - удельной теплотой испарения.

При испарении энтропия возрастает, а при конденсации уменьшается

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Если система **однокомпонентная**, т.е. состоит из химически однородного вещества, то **понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния**.

Вещество в зависимости от энергии теплового движения молекул и потенциальной энергией взаимодействия молекул **может находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном**.

Фазовые превращения определяются изменением температуры и давления

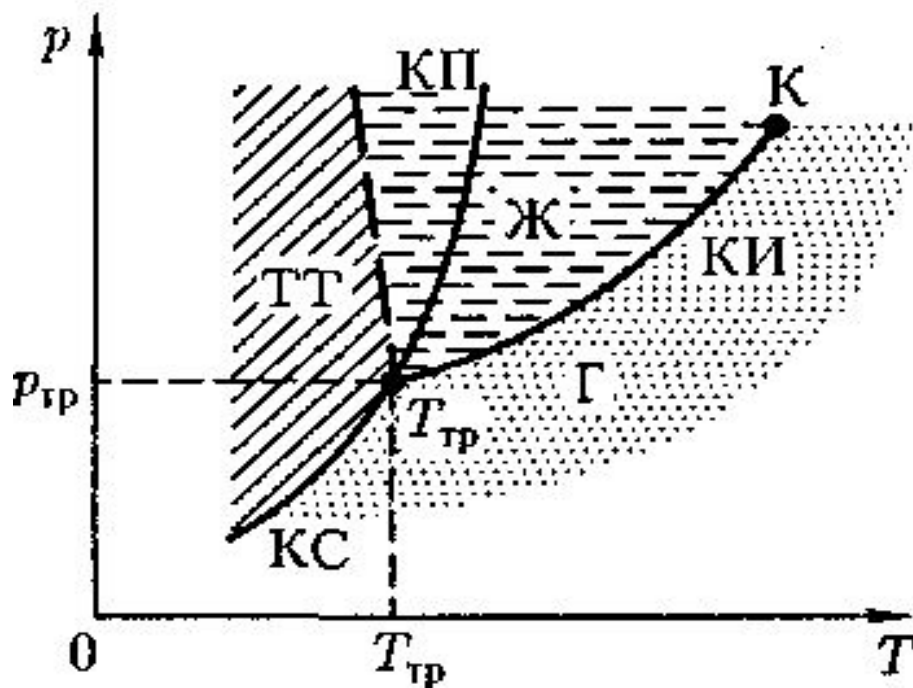
ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых:

кривые испарения (КИ),
кривые плавления (КП)
кривые сублимации (КС).

Кривые разделяют поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой (ТТ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз.

Кривые на диаграмме - **кривые фазового равновесия**, каждая точка соответствует условиям равновесия двух сосуществующих фаз:
КП — твердого тела и жидкости,
КИ — жидкости и газа,
КС — твердого тела и газа

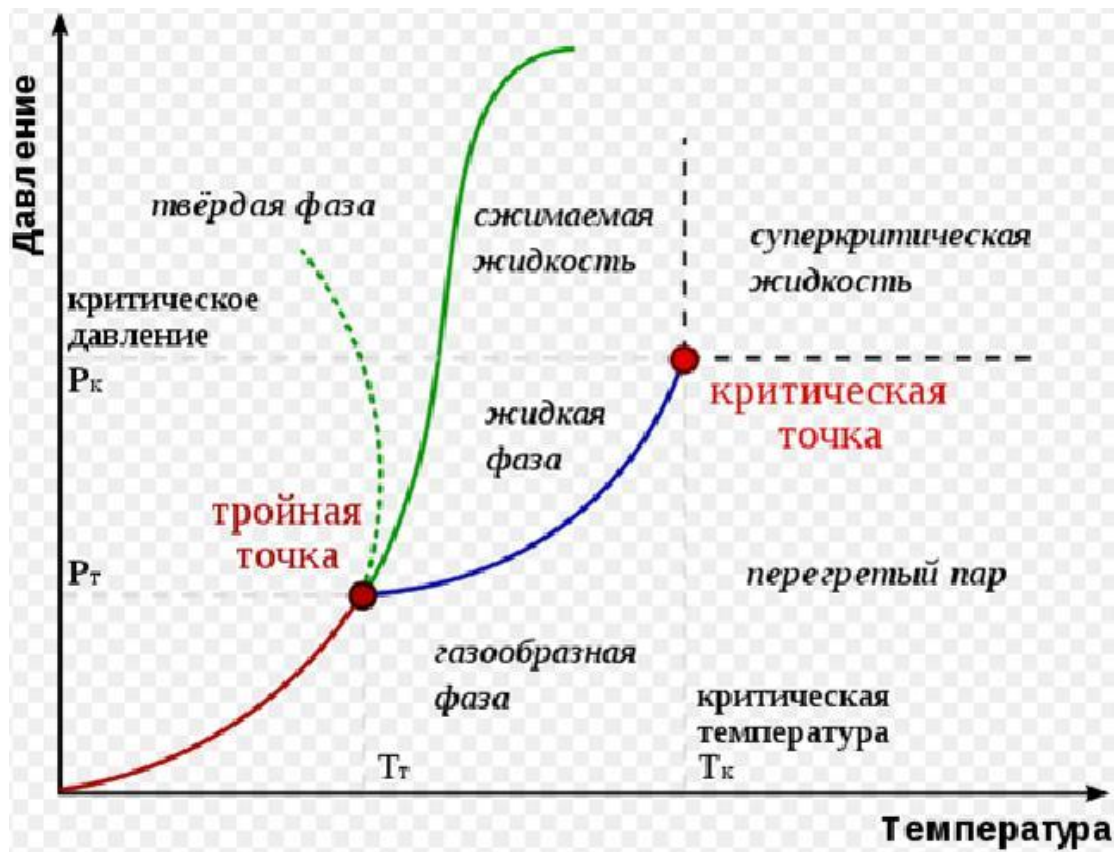


Точка, в которой пересекаются все кривые определяет температуру $T_{тр}$ и давление P , называется **тройной точкой**.

Вещество имеет только одну тройную точку.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

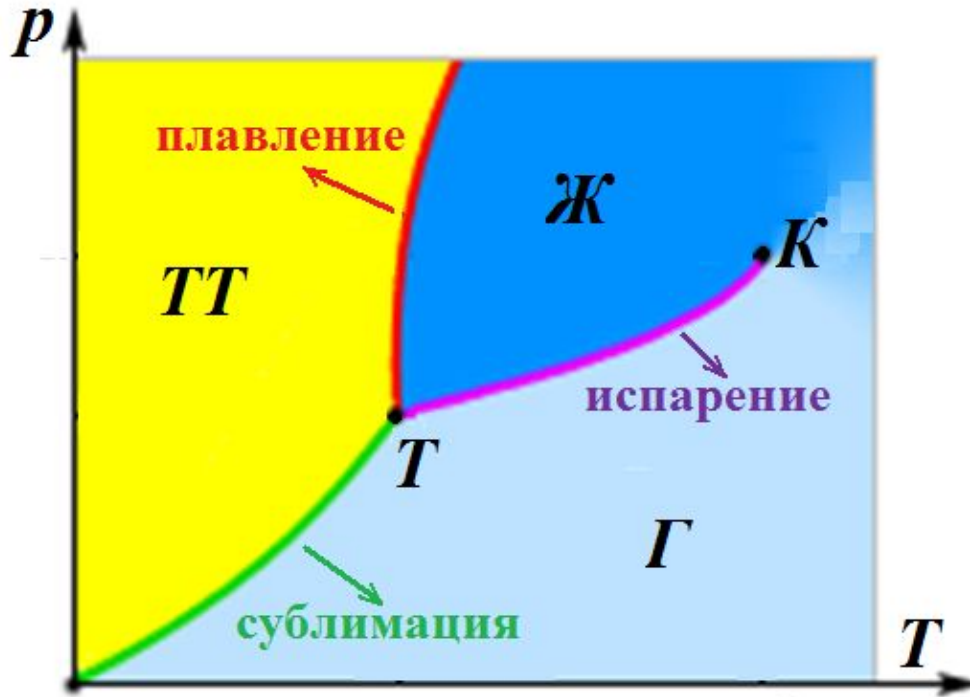
Суперкритическая жидкость – состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе



Перегретый пар - пар, нагретый до температуры, превышающей температуру кипения при данном давлении.

Применяют в тепловых машинах с целью повышения их КПД

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА (ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ)



Тройной, на диаграмме P – T, называют точку, в которой возможно равновесие трех фаз однокомпонентного вещества.

Правило фаз Гиббса: в веществе, состоящем из k компонентов, одновременно могут существовать не более $k + 2$ равновесных фаз, т. е.

$$\phi \leq k + 2.$$

Из правила фаз Гиббса следует, что **однокомпонентное вещество в равновесии не может иметь более трех фаз.**

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Модель идеального газа:

радиус взаимодействия молекул много меньше среднего расстояния между ними (молекулы взаимодействуют только при столкновении);

столкновения молекул между собой и со стенками сосуда – абсолютно упругие (выполняются законы сохранения энергии и импульса);

объем всех молекул газа много меньше объема, занятого газом

Модель идеального газа:

описывает поведение идеальных и разреженных реальных газов

$$PV = \frac{m}{\mu} RT$$

$$PV = \nu RT$$

Уравнение состояния **идеального газа** описывают состояние **реальных газов** только приближенно, т.к. не учитывается размер молекул и их взаимодействие друг с другом.

При **высоких** давлениях (расстояние между молекулами уменьшается) и **низких** температурах, особенно когда газ близок к **конденсации** поведение реального газа отличается от идеального

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

при малых плотностях и
средних температурах



РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ



ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

при большой плотности и
при низких температурах



РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ



ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Причины:

молекулы реального газа имеют конечный объем, а в модели идеального газа молекулы - материальные точки.

молекулы реального газа обладают кинетической энергией хаотического движения и потенциальной энергией их взаимодействия, а молекулы идеального газа обладают только кинетической энергией

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Реальные газы – газы, свойства которых зависят от взаимодействия молекул

! Силы межмолекулярного взаимодействия. Они проявляются на расстояниях равных нанометру и быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами. Такие силы называются **короткодействующими**, и имеют электрическую природу

В XX в., развитие представлений о строении атома и квантовой механики; исследования вязкости и удельной теплоемкости



реальные газы по своим свойствам значительно отличаются от идеальных газов

Ван-дер-Ваальс предположил, что на малых расстояниях между молекулами реальных газов действуют **силы отталкивания**, которые с **увеличением расстояния сменяются силами притяжения**.

Межмолекулярные взаимодействия имеют электрическую природу и **складываются из: сил притяжения** (ориентационных, индукционных, дисперсионных) и **сил отталкивания**

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

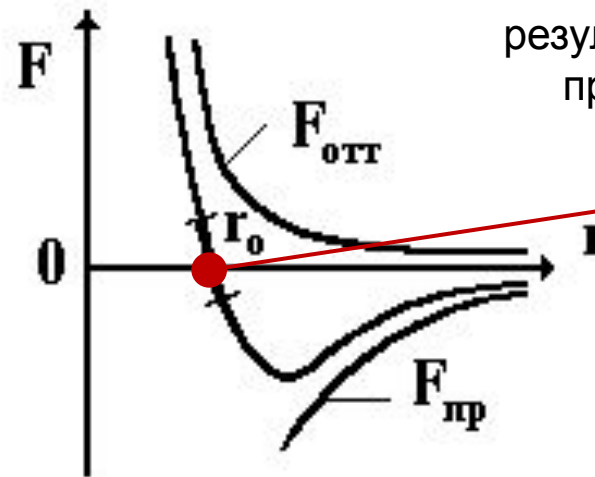
РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ – свойства зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать **силы межмолекулярного взаимодействия** – короткодействующие силы



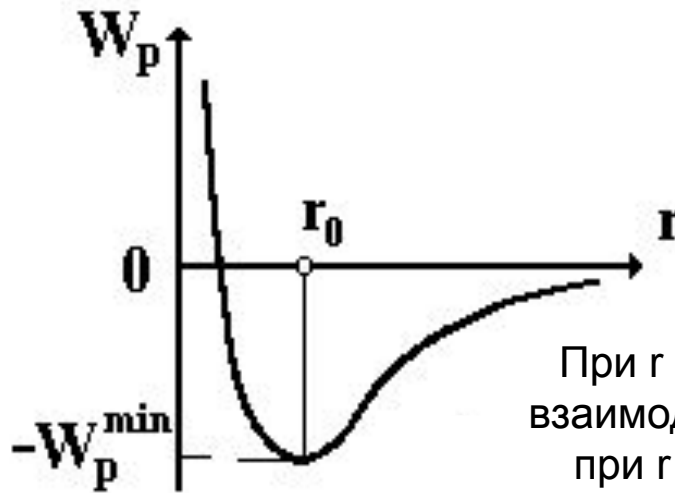
между молекулами вещества одновременно действуют **силы притяжения и силы отталкивания**



Силы отталкивания считаются положительными, а силы взаимного притяжения — отрицательными



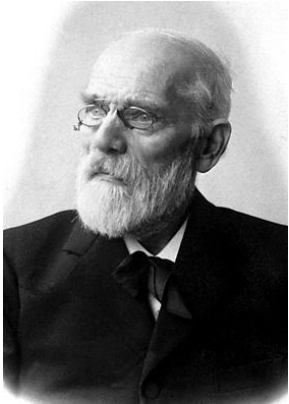
результатирующая сила $F = 0$, силы притяжения и отталкивания уравновешиваются



При $r < r_0$ преобладают силы отталкивания ($F > 0$), при $r > r_0$ преобладают силы притяжения ($F < 0$)

При $r \rightarrow \infty$ межмолекулярные силы взаимодействия не действуют ($\Pi = 0$). при $r = r_0$ потенциальная энергия минимальна

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ



Йоханнес Дидерик
Ван-дер-Ваальс
голландский физик
(1837 – 1923)

Нобелевская
премия 1910г.

Газом Ван-дер-Ваальса называется модель реального газа, в котором молекулы рассматриваются как абсолютно твердые шарики, движущиеся хаотически, между которыми действуют силы межмолекулярного взаимодействия, которые по своей природе являются электрическими

1. Учет собственного объема молекул.

Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул. Фактический свободный **объем**, в котором двигаются молекулы реального газа, **равен учетверенному собственному объему молекул**

2. Учет притяжения молекул. Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого **внутренним давлением**.

Внутреннее давление обратно пропорционально квадрату молярного объема:

$$p' = \frac{a}{V_m^2}$$

a - постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения;
 V_m – объем киломоля

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Основное отличие реального газа от идеального:

идеальный газ нельзя перевести в жидкое состояние ни при каких условиях (так как между молекулами идеального газа нет сил межмолекулярного притяжения, поэтому он не может сконденсироваться);

реальный газ при определённых условиях можно перевести в жидкое состояние

реальный газ является паром, если его температура меньше критической

Пар – состояние реального газа, при котором его можно перевести в жидкое состояние простым сжатием без изменения температуры

реальный газ ведет себя как идеальный если его температура выше критической.

Идеальный газ, подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона и не может быть переведён в жидкое состояние

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot V_m - b = RT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для 1 киломоля газа
(уравнение состояния реальных газов)

Уравнение учитывает **конечные размеры молекул**, что существенно при больших давлениях, и **притяжение молекул** в результате межмолекулярного взаимодействия

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - vb) = vRT$$

a - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы молекул и количества газа.

b - поправка на истинный объем, доступный молекулам газа.

Эти величины постоянны для каждого газа и определяются опытным путем.

$$b = \frac{16\pi r^3}{3}$$

Согласно модели Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами (**силы Ван-дер-Ваальса**) обратно пропорциональны **шестой степени расстояния** между ними, или **второй степени объема**, занимаемого газом.

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Условия выполнимости
уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$b \ll V_m$$
$$\frac{a}{V_m^2} \ll P$$

При низких давлениях и высоких температурах V_m становится большим и уравнение Ван-дер-Ваальса превращается в уравнение Менделеева - Клапейрона

Вывод уравнения предполагает:

молекулы сферически симметричны
величины a и b зависят от температуры



Газы подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса называются газами Ван-дер-Ваальса и являются идеализацией

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Уравнение Дитеричи

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Условия выполнимости уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$b \ll V$$

$$\frac{a}{V^2} \ll P$$

Не применяется при высоких давлениях

Уравнение Бертло

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

Уравнения Бертло около критической температуры равноценно уравнению Ван-дер-Ваальса и превосходит его при средних давлениях

Уравнение Клаузиуса

$$\left(P + \frac{a}{T(V + c)^2}\right) \cdot (V - b) = RT$$

По предположению Клаузиуса внутреннее давление зависит и от объема, причем зависимость сложнее, чем у Ван-дер-Ваальса, и температуры

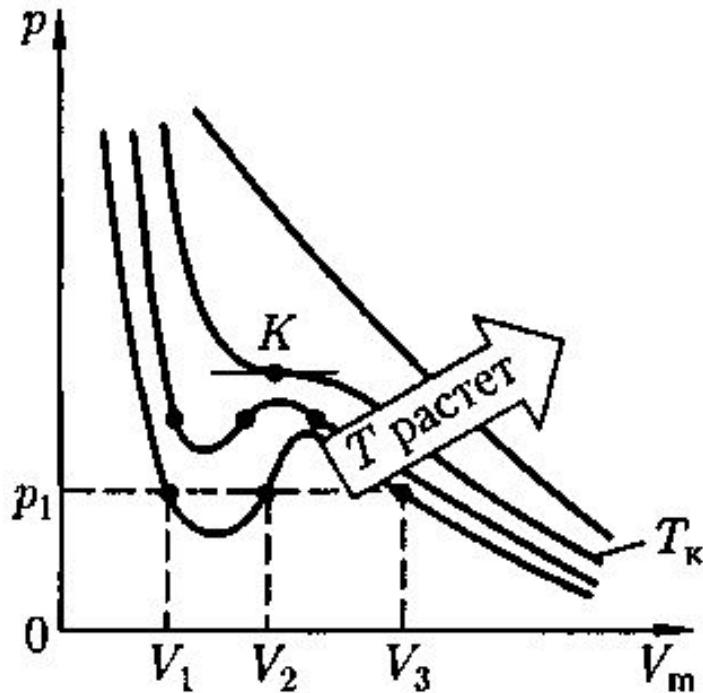
Уравнение Камерлинг-Оннеса

$$PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_a}{V^2} + \dots\right)$$

Это уравнение выводится с помощью статистической механики. Если пренебречь взаимодействием молекул, то при этом получается уравнение состояния идеального газа

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

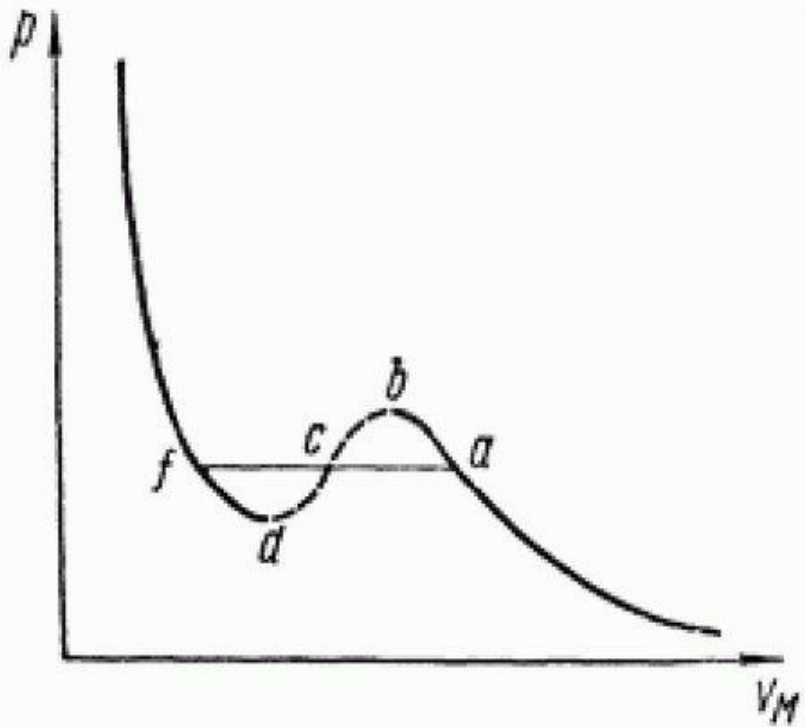
Изотермы Ван-дер-Ваальса — кривые зависимости P от V_m при постоянной T . Кривые показывают как меняется давление при изменении объема для различных температур



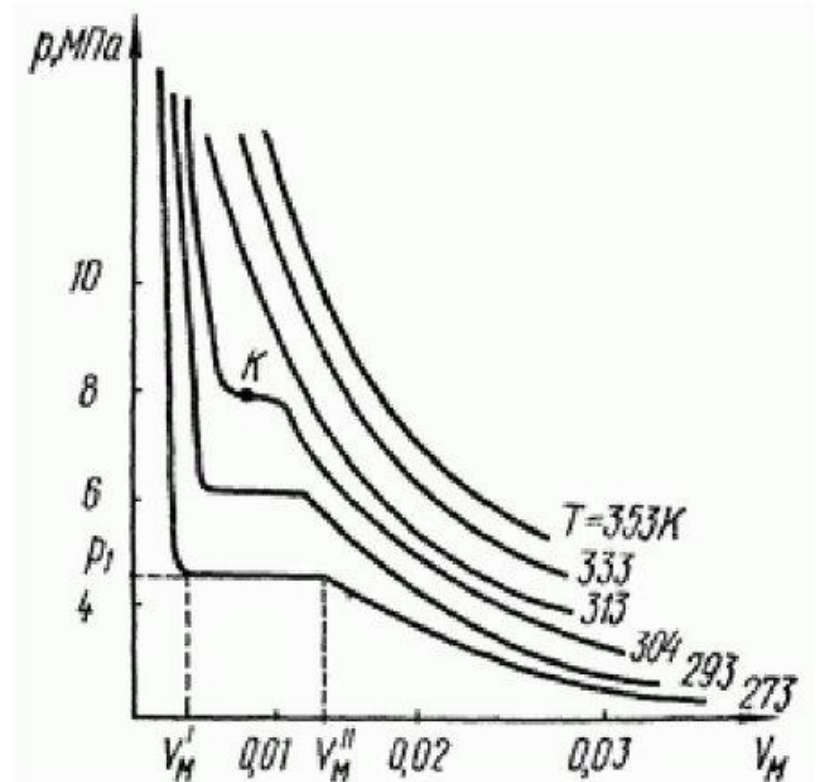
- При низких температурах волнообразные участки (максимумы и минимумы)
- При температуре T_k – на изотерме есть точка перегиба K
- При высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса переходят в изотермы идеального газа (Менделеева – Клапейрона)

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Изотермы Ван-дер-Ваальса (теор.)



Изотермы Эндрюса (практ.)



ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА



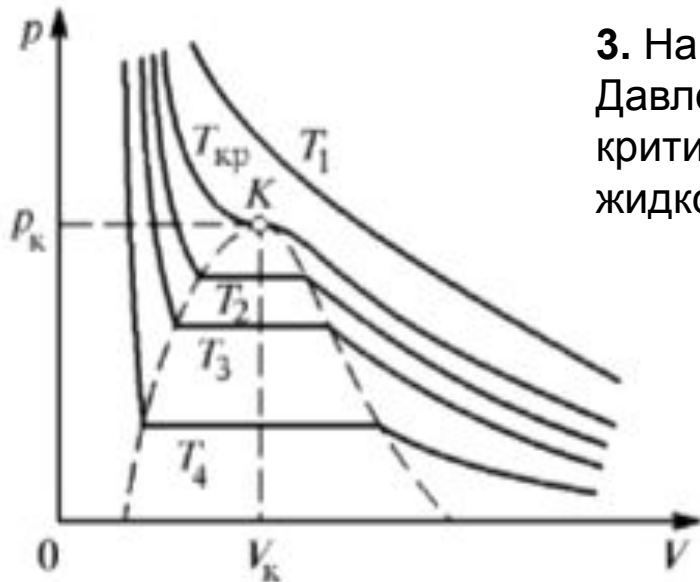
Томас Эндрюс
ирландский физико-
химик
(1813 – 1885)

В 1866 г. экспериментально исследовал зависимость молярного объема V_m углекислого газа от давления при изотермическом сжатии

1. При $T < T_{кр}$ (критической температуре) на каждой изотерме имеется горизонтальный участок, вдоль которого давление постоянно, а молярный объем изменяется.

2. Разность объемов в конечных точках горизонтальных участков изотерм возрастает при понижении температуры.

3. На изотерме точку K называют критической точкой. Давление, объем и температура в этой точке называются критическими. В этой точке исчезает различие между жидкостью и паром.

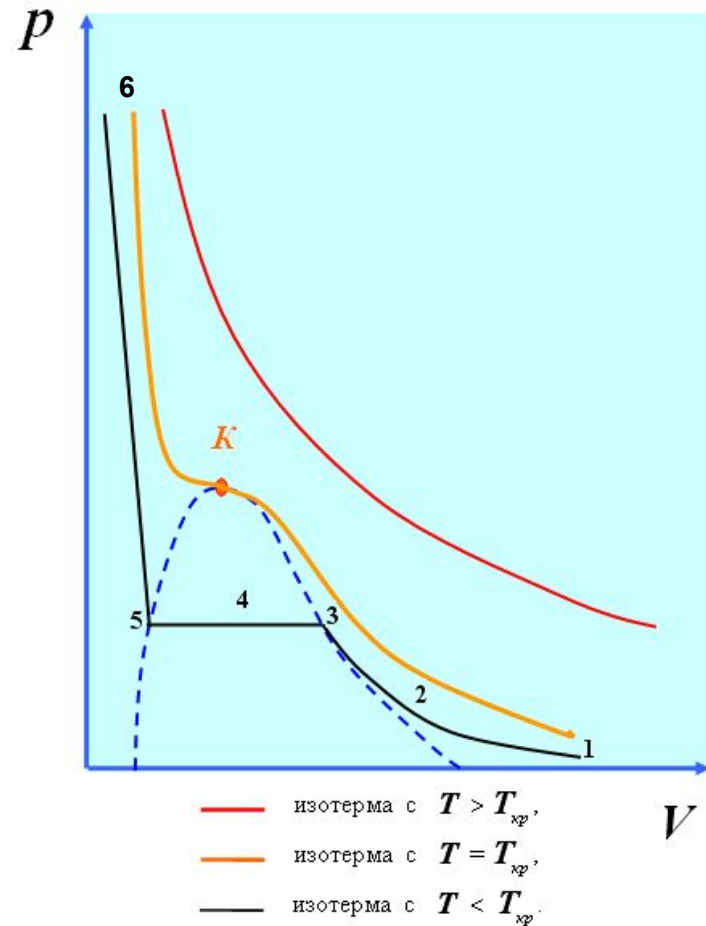


$$V_k = 3b \quad P_k = \frac{a}{27b^2} \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

КОНСТАНТЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И КРИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

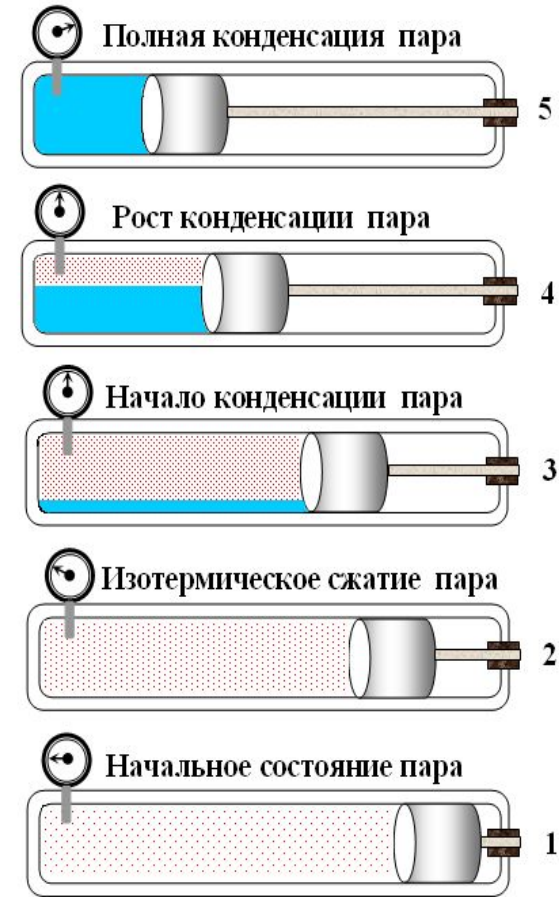
	P_k , ат	V_k , м ³ / кмоль	T_k , К	a , ат · м ⁶ /км оль ²	b , м ³ / кмоль	$R/N_A k$
HCl	86	0,060	324,6	0,922	0,020	0,469
H ₂	13,2	0,065	33,2	0,194	0,022	0,813
He	2,34	0,058	5,2	0,035	0,024	0,821
H ₂ O	225	0,055	647,3	5,65	0,031	0,602
O ₂	51,4	0,075	154,3	1,40	0,032	0,768
N ₂	34,8	0,090	126,0	1,39	0,039	0,782
CO ₂	75	0,096	304,1	3,72	0,043	0,745

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА



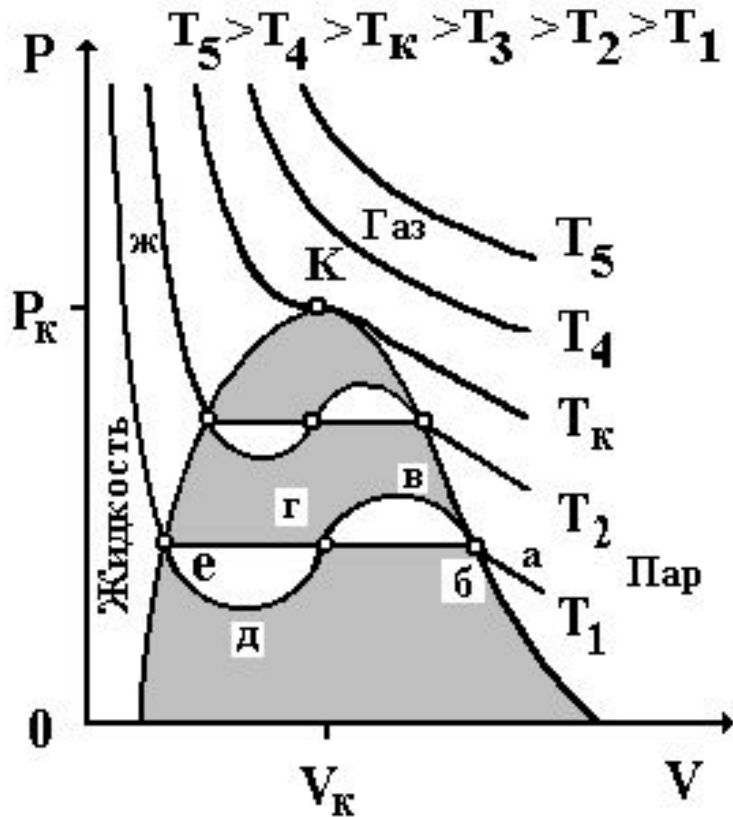
на участке 1 – 3 давление возрастает, объём уменьшается (газообразное состояние вещества, которое называется сухим паром)

на участке 3 – 5 давление постоянное, объём уменьшается (сжатие газа пар конденсируется, т.е. одновременно наблюдается газообразное и жидкое состояние вещества, причём объём жидкости по мере приближения к точке 5 увеличивается). Такую смесь называют влажным паром.



на участке 5 – 6 уменьшается объём, давление резко возрастает (вещество находится в жидком состоянии). Малая сжимаемость жидкости объясняет почти вертикальный характер кривой 5 – 6)

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА



Д.И. Менделеев предсказал существование критической точки.

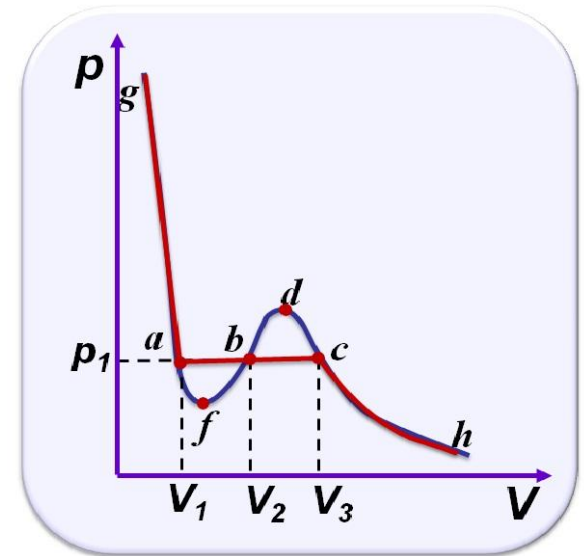
Если соединить между собой последовательно правые и левые концы прямолинейных участков на семействе изотерм, то получим кривую фазового равновесия жидкости и газа (пара) на диаграмме $P - V$.

Максимум этой кривой – критическая точка K . В точке K изотермы Ван-дер-Ваальса имеют как максимум, так и точку перегиба.

Газ при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

- Уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа не описывает существование двухфазных систем, но предсказывает существование критической точки.
- Уравнение Ван-дер-Ваальса выполняется только в некотором диапазоне давлений и температур, а уравнения состояния реального газа нет до сих пор.
- Уравнение Ван-дер-Ваальса позволяют понять поведение ядерной материи в микро- и макрообъектах: при взрывах сверхновых звезд, в нейтронных звездах, черных дырах и т. д.
- В результате сжатия газ можно превратить в жидкость, если его температура ниже критической. Но это невозможно сделать при повышении давления, если температура газа выше критической.
- Правило Максвелла: площади afb и bdc равны



- Изотерма Ван-дер-Ваальса
- Экспериментальная изотерма

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА



При увеличении температуры жидкости увеличивается давление насыщенного пара и одновременно растет его плотность.

Плотность жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, уменьшается вследствие расширения жидкости при нагревании.

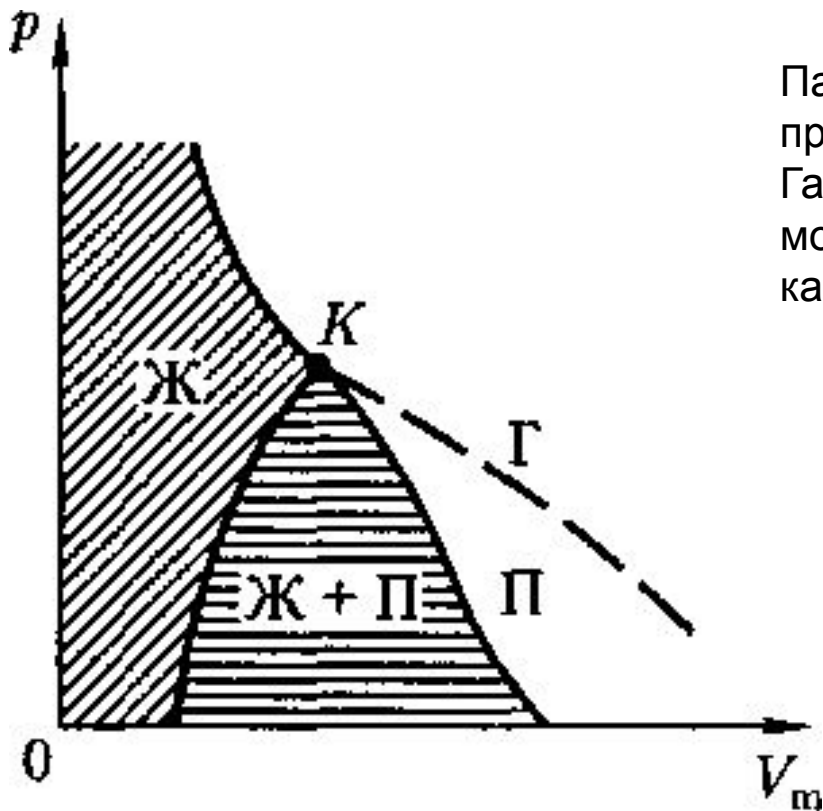
Критическая температура – это температура, при которой плотности жидкости и пара сравниваются и исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и её насыщенным паром.

При критической температуре плотность и давление насыщенного пара становятся максимальными, а плотность жидкости, находящейся в равновесии с паром - минимальной.

При температуре выше критической ни при каких давлениях реальный газ нельзя превратить в жидкость.

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Д.И. Менделеев в 1861 г.: заметил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, т.е. поверхностное натяжение обращалось в нуль. При той же температуре обращалась в нуль скрытая теплота парообразования. Эта температура называется **температурой абсолютного кипения**.



Пар при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения.

Газ при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Внутренняя энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса (реального газа) складывается из:

кинетической энергии теплового движения молекул $E_k = \int_0^T C_V dT$

потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, наличие сил притяжения приводит к возникновению внутреннего давления на газ. $E_n = -\frac{a}{V_m}$

Знак «—» означает, что молекулярные силы, создающие внутреннее давление, являются силами притяжения

Потенциальная энергия притяжения молекул равна работе, необходимой для разведения молекул на бесконечное расстояние друг от друга.

Полная энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

$$U_m = \int_0^T C_V dT - \frac{a}{V_m}$$

Если C_V не зависит от температуры, то **полная энергия одного моля**

$$U_m = C_V T - \frac{a}{V_m}$$

растет с повышением температуры и увеличением объема

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

при адиабатном расширении без совершения внешней работы внутренняя энергия газа не изменяется

$$U_1 = U_2$$

Равенство справедливо как для идеального, так и для реального газов

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

означает равенство температур
(при адиабатном расширении
идеального газа в вакуум
его температура не изменяется)

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ДЛЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ОЗНАЧАЕТ

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

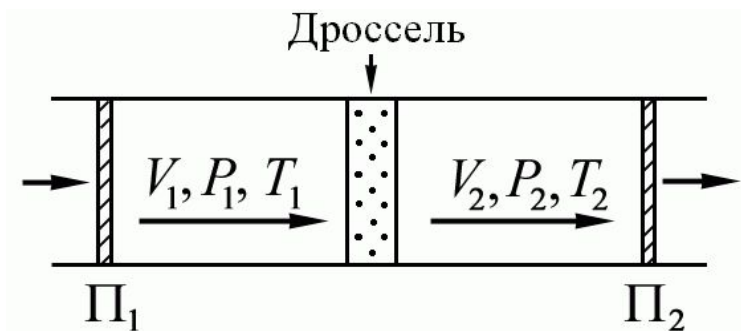
Так как $V_2 > V_1$ то $T_1 > T_2$, т.е. реальный газ при адиабатном расширении в вакуум охлаждается. При адиабатном сжатии в вакуум реальный газ нагревается

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА

Идеальный газ адиабатно расширяется и совершает работу - газ охлаждается, так как работа совершается за счет его внутренней энергии.

Изменение температуры реального газа в результате его адиабатного расширения или адиабатного дросселирования — медленного прохождения газа под действием перепада давления сквозь дроссель (пористую перегородку), называется **эффектом Джоуля — Томсона**.

Эффект Джоуля — Томсона называют положительным, если газ в процессе дросселирования охлаждается ($\Delta T < 0$), и отрицательным, если газ нагревается ($\Delta T > 0$).



Эффект Джоуля-Томсона свидетельствует о наличии в газе сил межмолекулярного взаимодействия.

Газ совершает внешнюю работу – последующие слои газа проталкивают предыдущие, а над самим газом совершают работу силы внешнего давления, обеспечивающие стационарность потока

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА

Совершенная над газом результирующая внешняя работа равна

$$A = P_1V_1 - P_2V_2$$

В адиабатических внешних условиях эта работа идет на изменение его внутренней энергии

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

Из этого условия следует, что $P_1V_1 + U_1 = P_2V_2 + U_2$

В опыте Джоуля-Томсона сохраняется (остается неизменной) величина

$$H = PV + U$$

H – функция состояния, энтальпия

Энтальпия – термодинамический потенциал характеризующий состояние системы в равновесии при выборе в качестве независимых переменных энтропии S и давления P

СЖИЖЕНИЕ ГАЗОВ

Превращение любого газа в жидкость – сжижение газа – возможно лишь при температуре ниже критической.

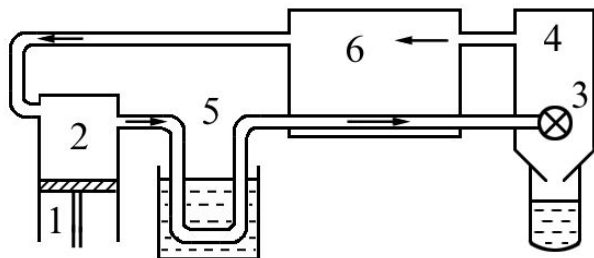
Критические температуры

Газ	He	H ₂	N ₂	O ₂
T _к , К	5,3	33	126,1	154,4

Для сжижения газов чаще применяются два промышленных метода, в основе которых используется либо эффект Джоуля — Томсона

Схема установки для сжижения газов – машина Линде.

Воздух в компрессоре (1) сжимается и охлаждается в холодильнике (5). Затем сжатый воздух проходит по внутренней трубке теплообменника (6) и пропускается через дроссель (3).



Второй метод основан на охлаждении газа при совершении им работы.

Сжатый газ, поступая в поршневую машину (детандер) расширяется и совершает при этом работу по передвижению поршня, температура газа при этом понижается

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Жидкий кислород применяется в больницах для пациентов, имеющих проблемы с дыханием.

Жидкий азот используется в медицине в криохирургии, а также в области экстракорпорального оплодотворения для замораживания спермы.

Хлор транспортируется в жидком состоянии, после чего он используется для обеззараживания воды, санитарной обработки промышленных отходов, отбеливания тканей и др. Хлор был использован в качестве химического оружия во время первой мировой войны, вещество находилось в снарядах в жидком состоянии, и при разрушении защитной оболочки хлор переходил в газообразное состояние.

Сжижение воздуха используется для получения азота, кислорода и аргона путём разделения компонентов воздуха.

Жидкий водород используется в качестве ракетного топлива.