

## 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



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

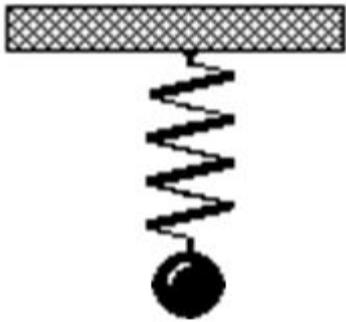
Внутренняя энергия для одного моля газа

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

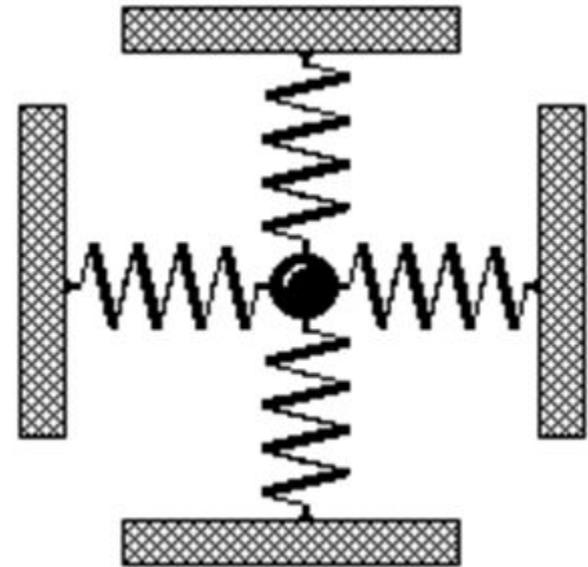
Внутренняя энергия для произвольной массы газа

# СТЕПЕНИ СВОБОДЫ ТЕЛА

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



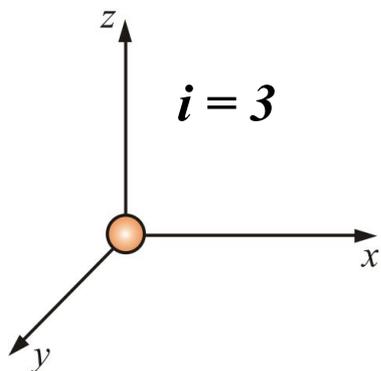
$$i = 1$$



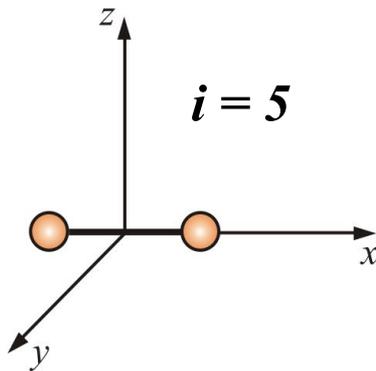
$$i = 2$$

# ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛЫ

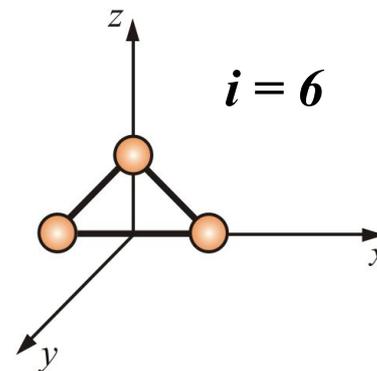
Число степеней свободы молекулы ( $i$ ) называется число независимых переменных, определяющих положение тела в пространстве



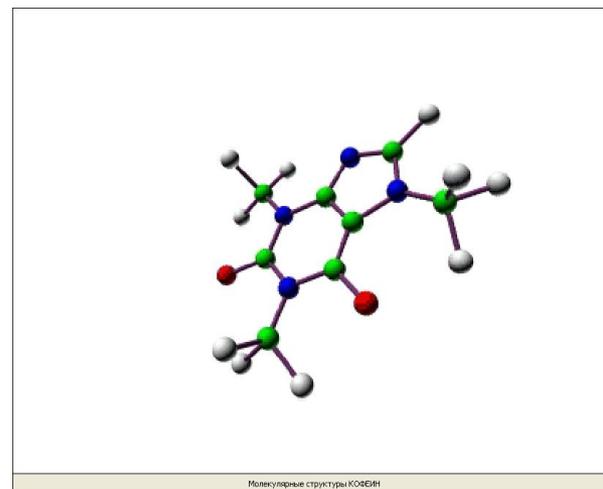
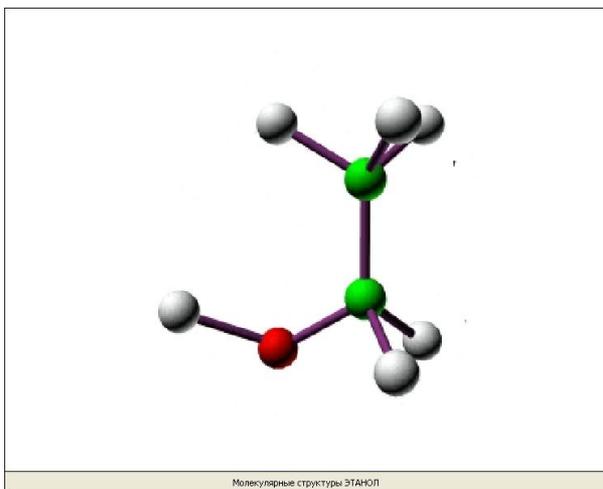
*He, Ar, Ne...*



*O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>...*



*H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>...*



# 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

$$E = N \cdot kT = \frac{i}{2} N \cdot \nu \quad \text{или} \quad RT \frac{i}{2}$$

$$U = \frac{i}{2} \nu RT$$

$$U = \frac{i}{2} pV$$

# ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

**Термодинамическая система**  
Механическая энергия = const  
Внутренняя энергия - изменяется

совершения над  
системой работы

Обмен  
механической  
энергией  
характеризуется  
совершённой  
работой  $A$

сообщения ей  
теплоты

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

$$\Delta U = Q + A$$

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)**

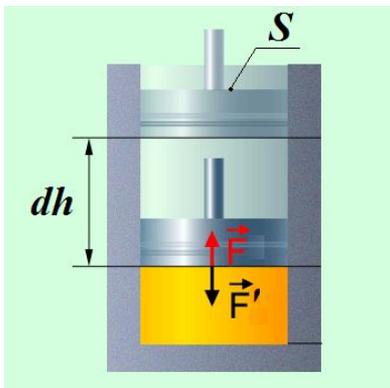
При отсутствии потоков энергии, когда  $Q = 0$ ,  
выполнение системой работы  $A$  приводит к тому,  
что  $U < 0$ , и энергия системы убывает.

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.**

# 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

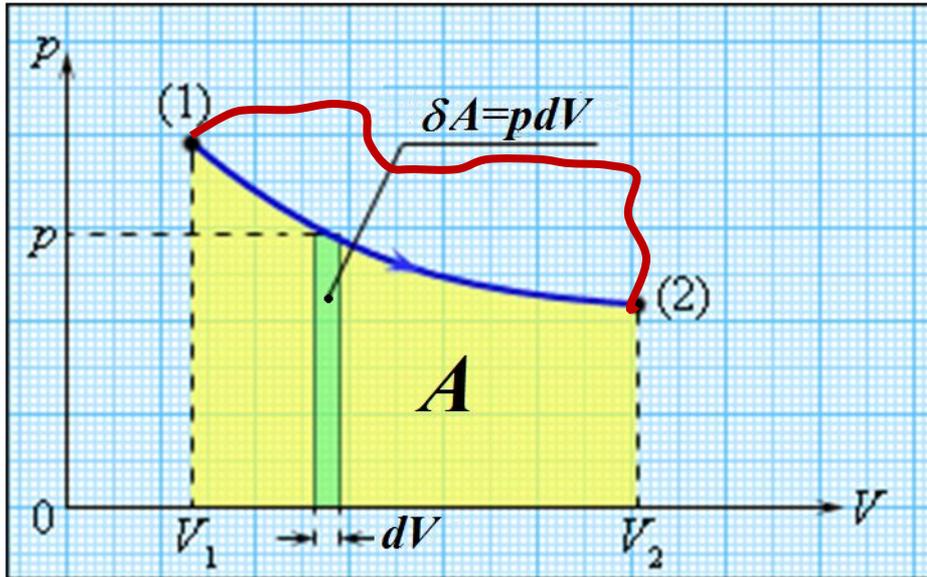
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

**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

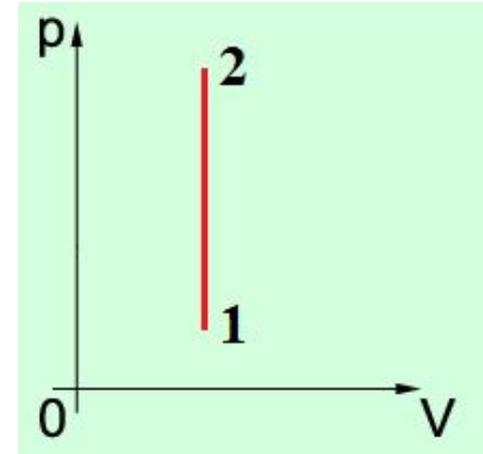
# РАБОТА ГАЗА ПРИ ИЗОПРОЦЕССАХ

## 1. Изохорный процесс

$$V = \text{const}, \quad dV = 0$$

$$A = 0$$

Газ не совершает никакой работы

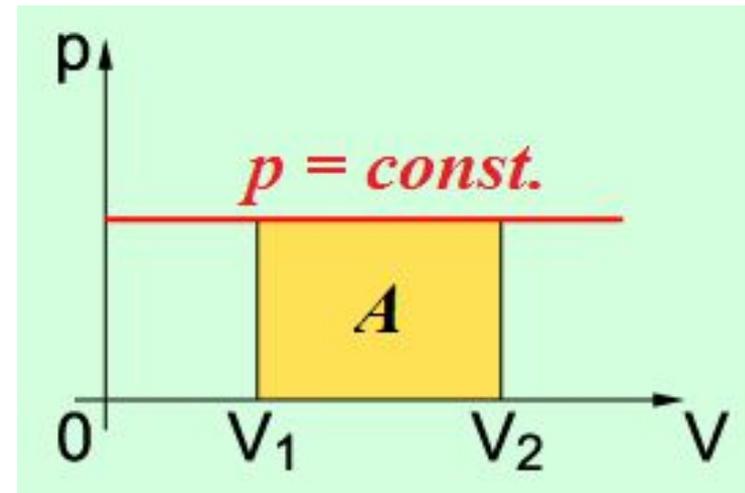


---

## 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

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

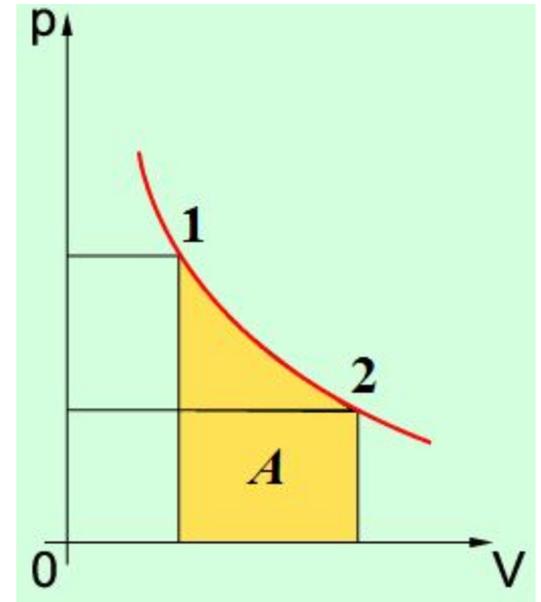
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V}$$

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

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



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



# 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  
 $[C_M] = \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

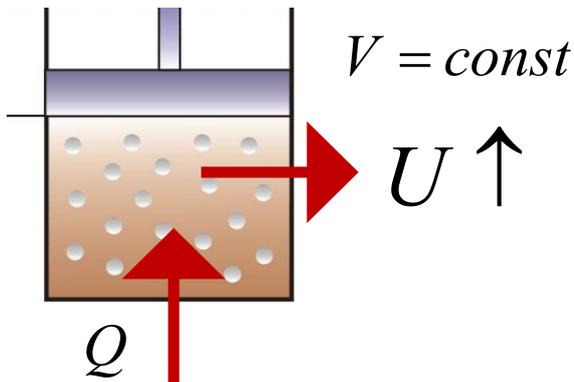
$$C_M = \frac{dQ}{\nu dT}$$

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

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

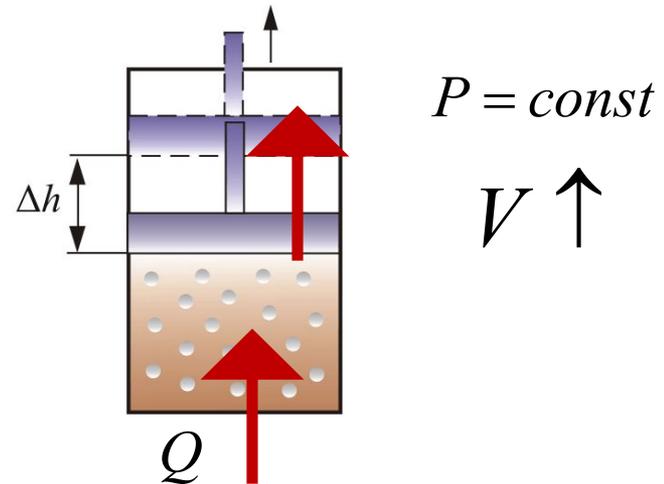
Теплоёмкость термодинамической системы зависит от изменения состояния системы при нагревании

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

$$T = const \quad \Delta U = 0$$

$$Q = A$$

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

2. Изохорный процесс

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

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

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

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

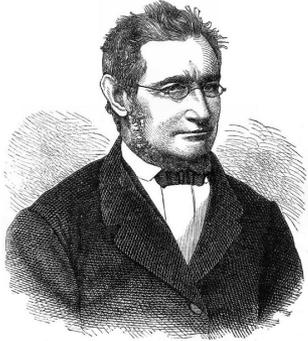
3. Изобарный процесс

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

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

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

# 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

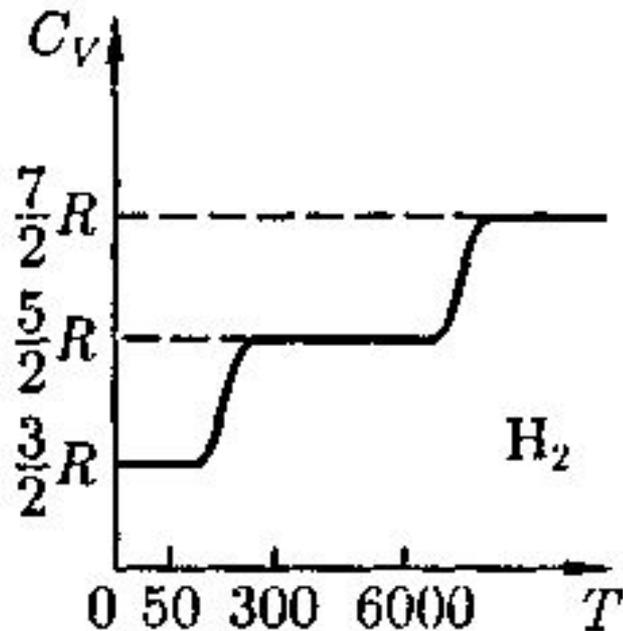
Число атомов в молекуле	Число степеней свободы	Поступательное движение	Вращательное движение	Колебательное движение	Теплоемкость $C_V$	Теплоемкость $C_P$	Коэффициент Пуассона
1	3	3	-	-	$C_V = \frac{3}{2}R$	$C_P = \frac{5}{2}R$	1,67
2 жесткие связи	5	3	2	-	$C_V = \frac{5}{2}R$	$C_P = \frac{7}{2}R$	1,4
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
<b>Работа в процессе</b>	$dA = 0$ $A = 0$	$A = P \cdot (V_2 - V_1)$ $A = \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$	$A = \frac{m}{M} RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$ $A = \frac{m}{M} RT \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$	$A = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$ $A = \frac{m}{M} R \frac{T_2 - T_1}{\gamma - 1}$ $A = \frac{m}{M} \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left( 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right)$
<b>Количество теплоты</b>	$Q = \frac{m}{M} R \frac{(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$ $Q = \frac{V(P_2 - P_1)}{\gamma - 1}$	$Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P (V_2 - V_1)$ $Q = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{m}{M} R (T_2 - T_1)$	$dQ = dA$ $Q = A$	$dQ = 0$ $Q = 0$

# ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ИЗОПРОЦЕССАМ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

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

# МАКРО- И МИКРОСОСТОЯНИЯ

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

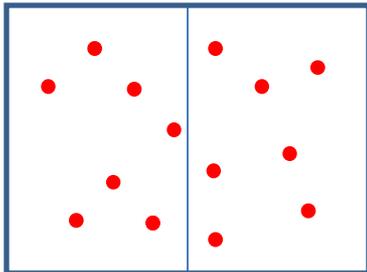
Одному макросостоянию может соответствовать множество микросостояний

---

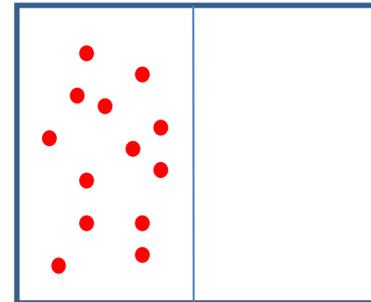
**Микросостояние** – состояние макросистемы при котором заданы состояния всех молекул, входящих в систему; это состояние, заданное с помощью координат и импульсов всех молекул

---

Равновесному макросостоянию соответствует наибольшая термодинамическая вероятность

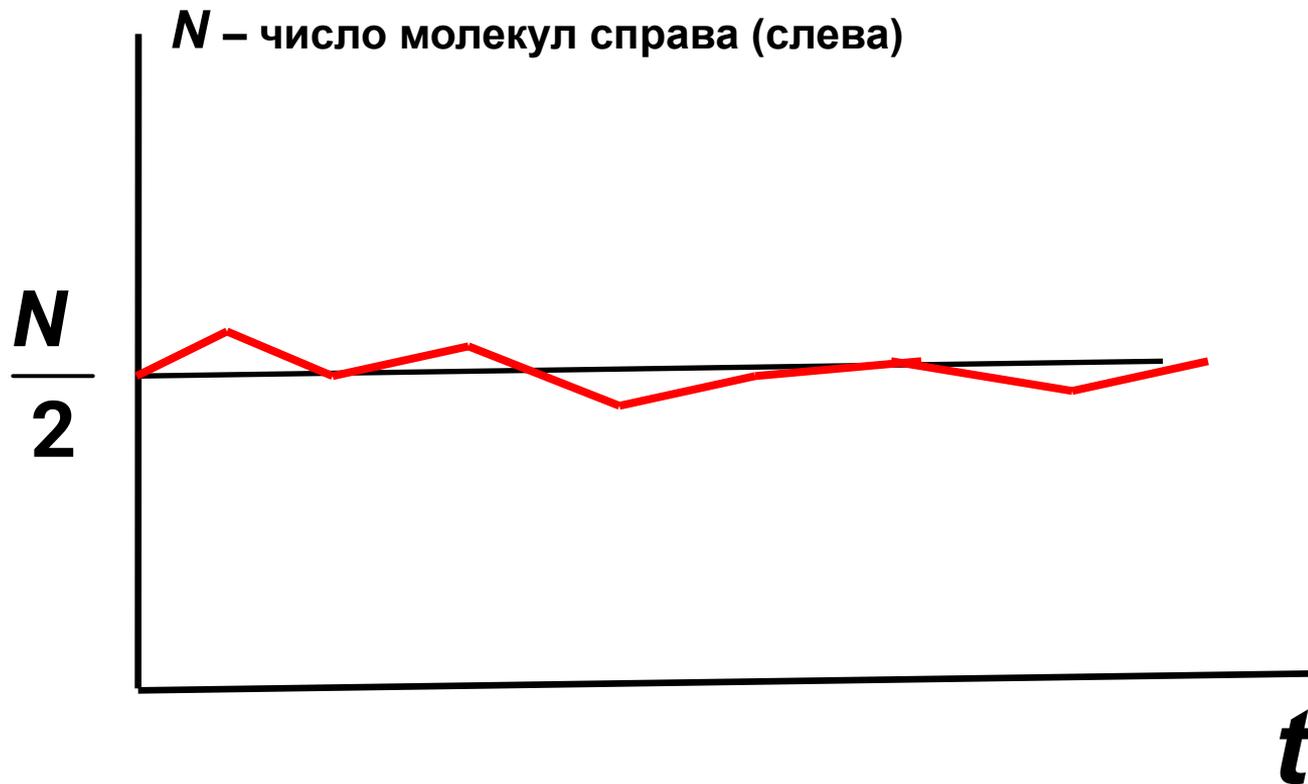


Неравновесному макросостоянию соответствует наименьшая термодинамическая вероятность



# 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

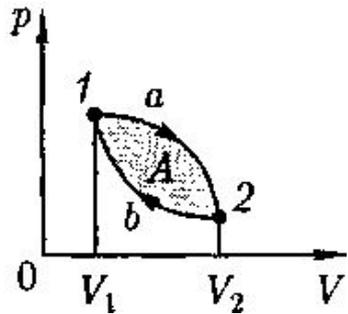
протекают с конечной скоростью; сопровождаются трением, диффузией и теплообменом; конечная разность температур между системой и внешней средой.

Реальные процессы неравновесны и необратимы

# КРУГОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

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

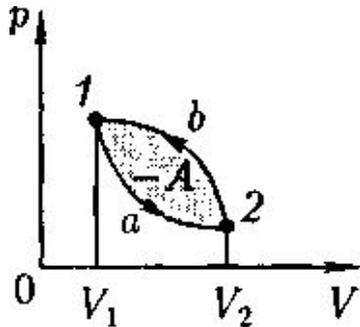
Работа, совершаемая газом за цикл, определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой



**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

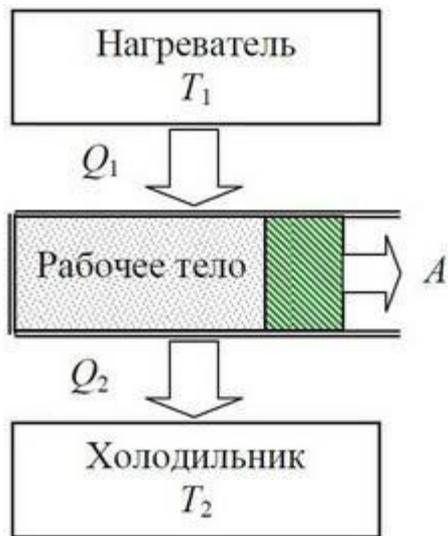
$$Q_{\text{в}} = Q_1 + A$$

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  $T_2$

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

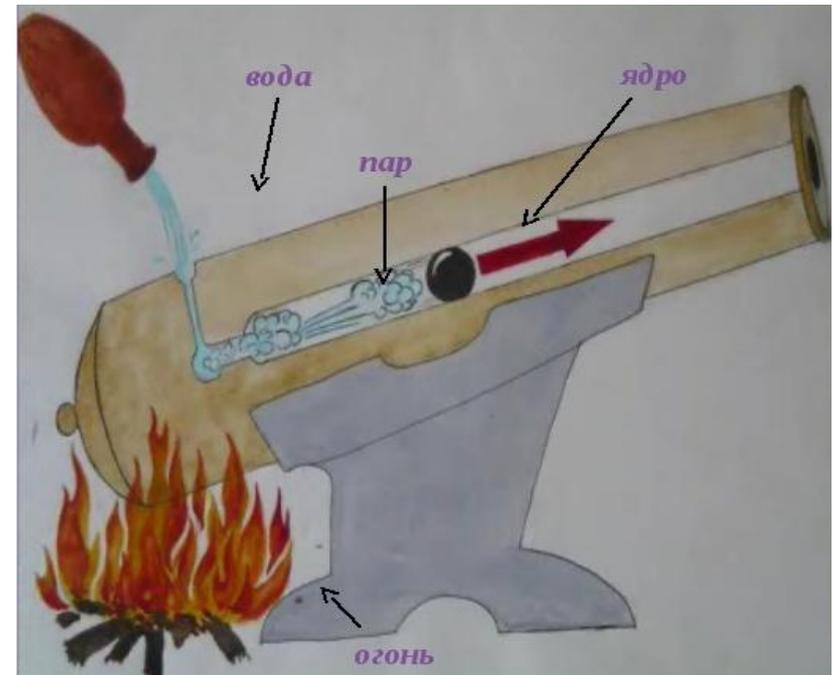
Если  $Q_2 = 0$  т. е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, что противоречит второму началу термодинамики

# ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ



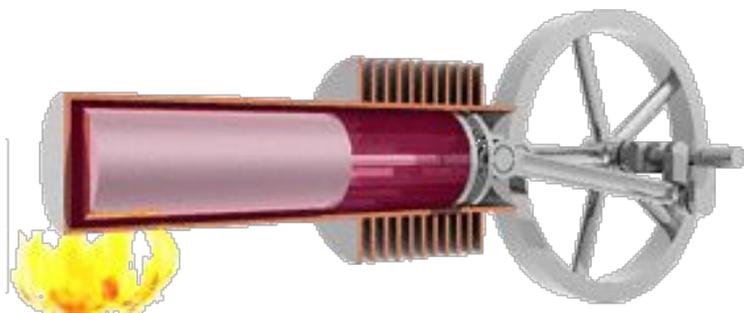
Паровая турбина Герона Александрийского (II или I в до нашей эры).  
Выходящий из трубок пар, заставлял вращаться шар

Паровая пушка Архимеда (III в до нашей эры)

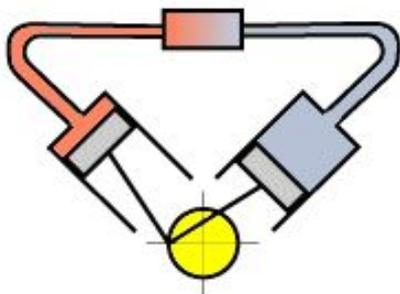


# ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

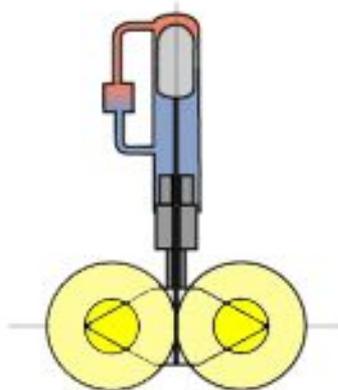
**Двигатель Стирлинга** — тепловая машина, в которой рабочее тело, в виде газа или жидкости, движется в замкнутом объёме, разновидность двигателя внутреннего сгорания. Основан на периодическом нагреве и охлаждении рабочего тела с извлечением энергии из возникающего при этом изменения объёма рабочего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



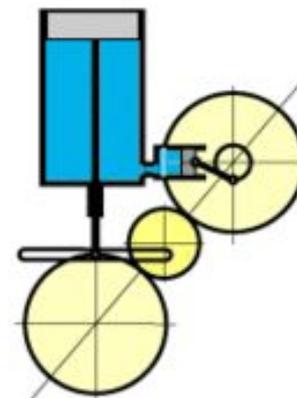
Работает от любого перепада температур  
Простота конструкции (запускается самостоятельно)  
Большой запас работоспособности  
Экономичность (КПД до 31,25 %)  
Экологичность (нет выхлопа из цилиндров, уровень шума меньше, чем у поршневых двигателей внутреннего сгорания)



**Альфа-Стирлинг**



**Бета-Стирлинг с ромбическим механизмом и регенератором**

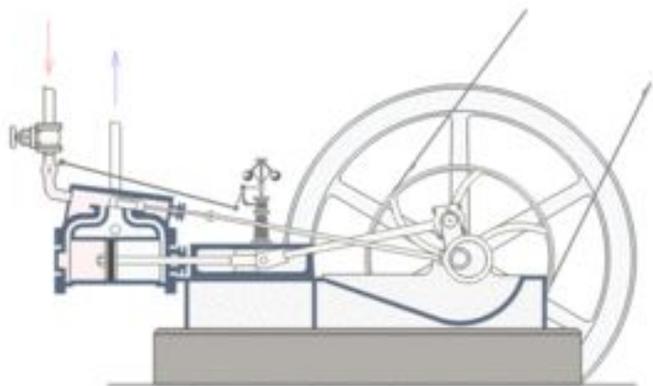


**Гамма-Стирлинг без регенератора**

# ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

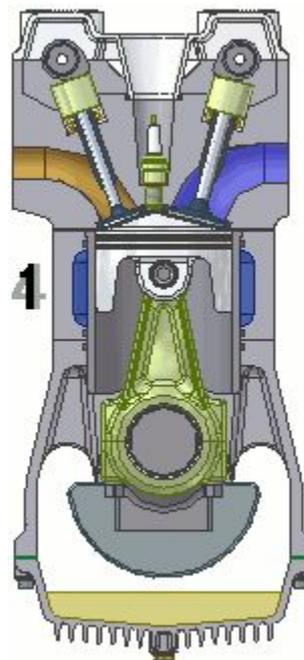
**Паровая машина** — тепловой двигатель внешнего сгорания, преобразующий энергию водяного пара в механическую работу возвратно-поступательного движения, а затем во вращательное движение вала.

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



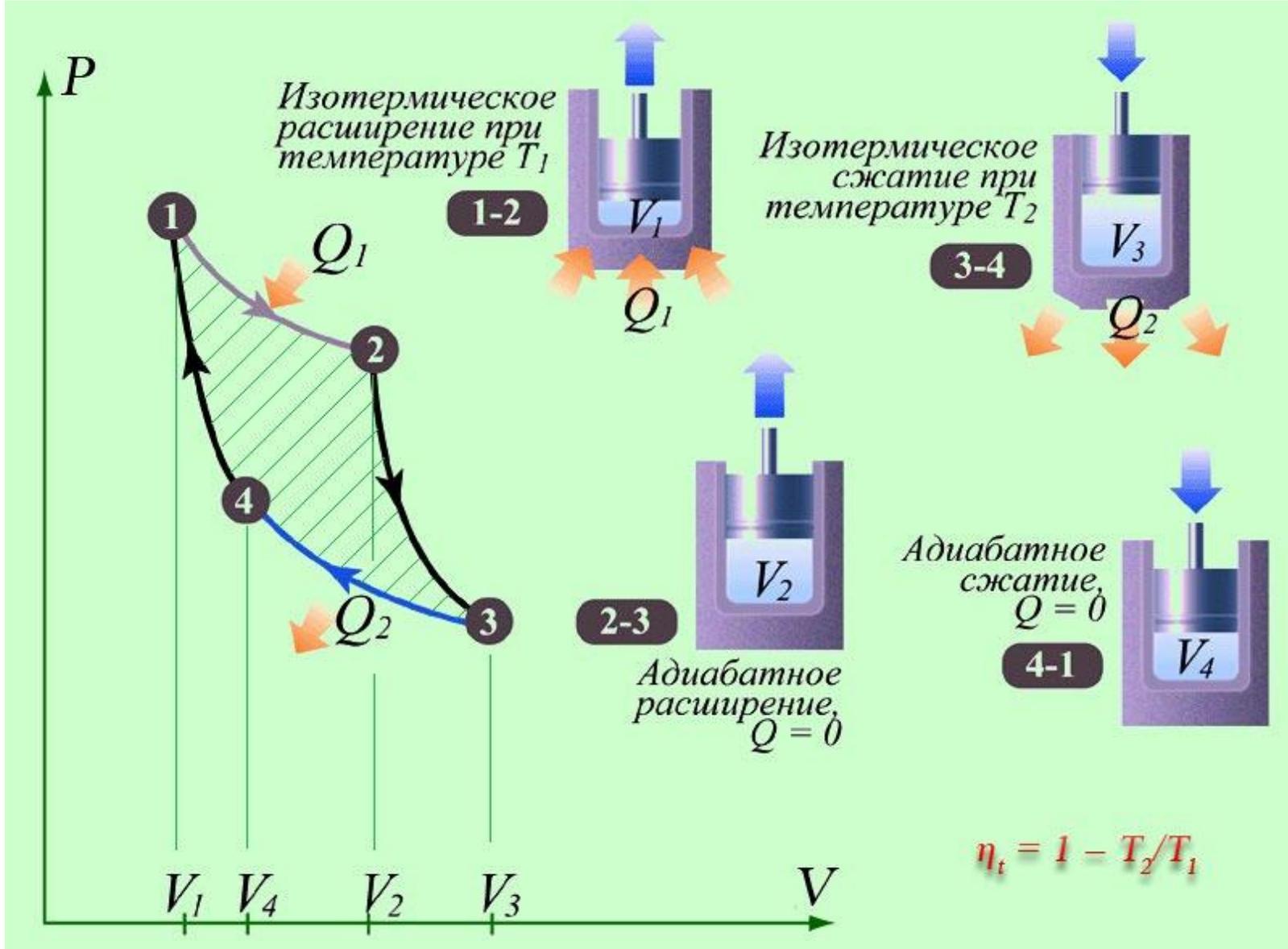
Используется любой вид топлива  
Работает на больших высотах, эффективность их работы возрастает в связи с низким атмосферным давлением  
Экономичность (КПД от 8-60 %)

**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**.

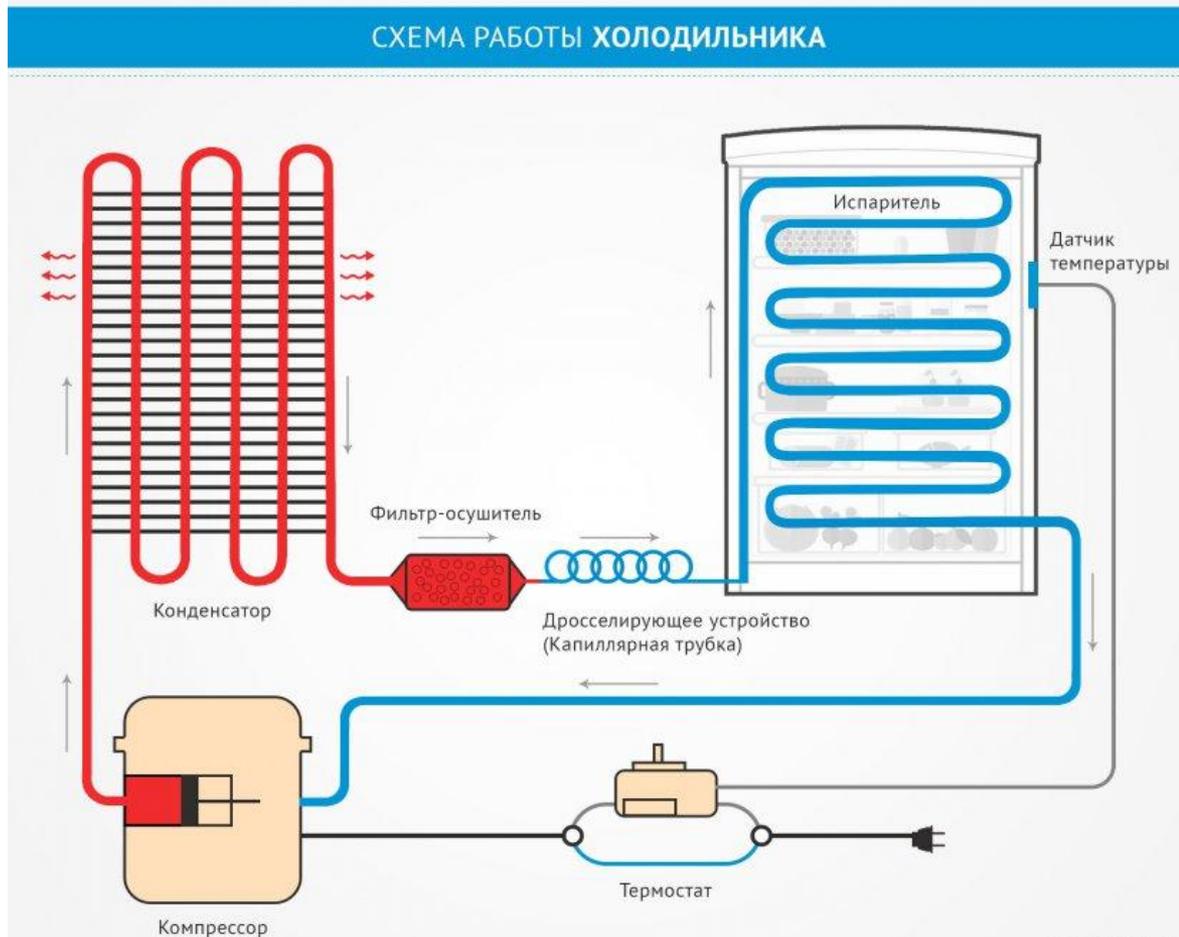
тепловые насосы должны как можно больше тепловой энергии отдают горячему телу. Часть энергии берется от окружающей среды с низкой температурой, а часть получают за счет механической работы, производимой компрессором



# ТЕПЛОВЫЕ ДВИГАТЕЛИ

## Принцип работы холодильной установки:

сжатый компрессором воздух охлаждается при расширении когда проходит через змеевик

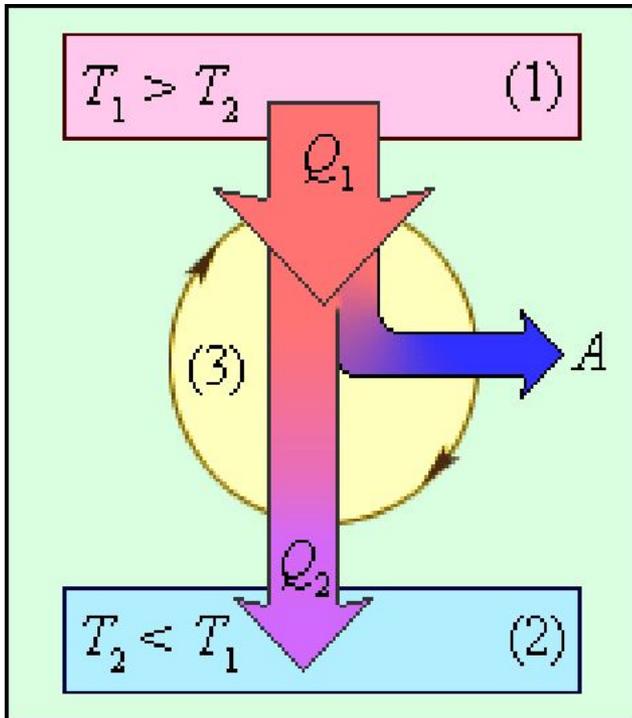


без совершения работы нельзя передать теплоту от менее нагретого тела к более нагретому.

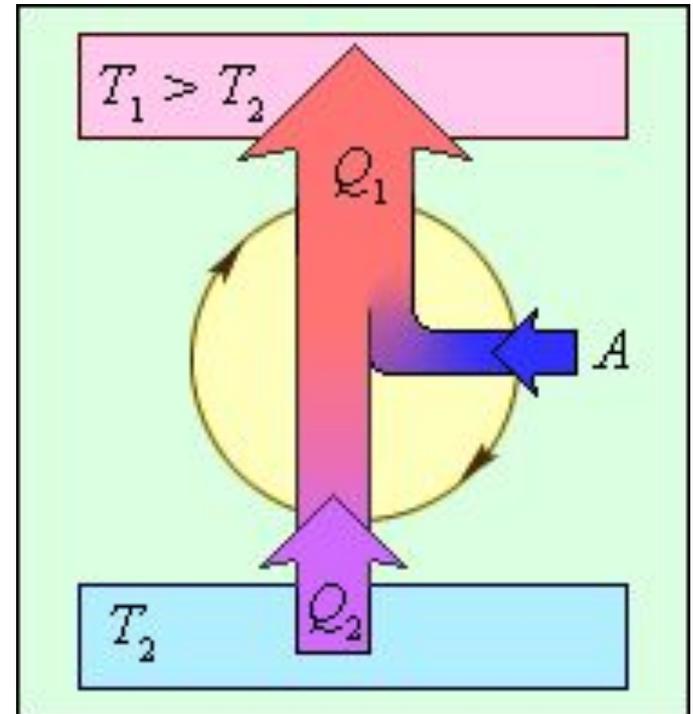
Это утверждение есть второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса

# 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

$$Q = Q_1 - Q_2$$

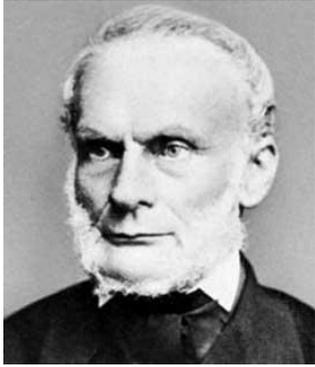
где  $Q_1$  — количество теплоты, полученное системой  
 $Q_2$  — количество теплоты, отданное системой

---

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

**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 возрастать (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

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

# 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  $0 \text{ K}$  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**

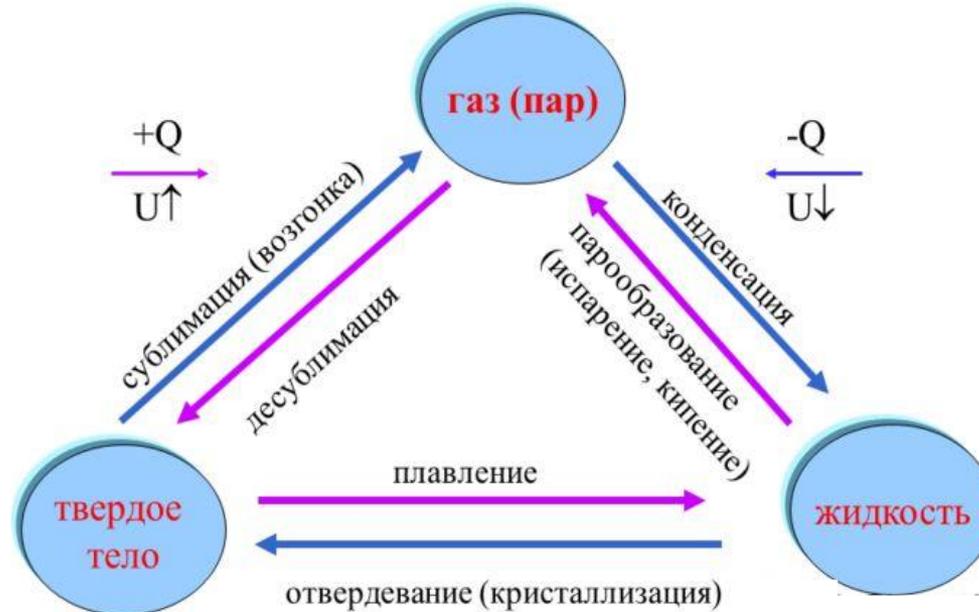
скачкообразно изменяются: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, электропроводность и т. д.

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

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Примерами фазового перехода первого рода являются:

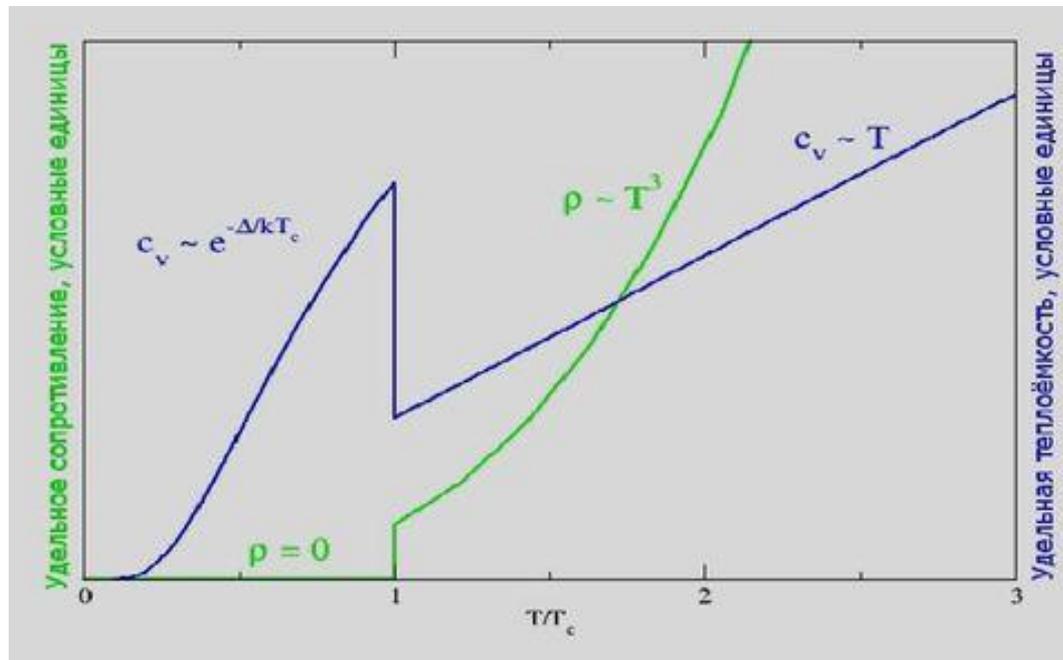
1. Изменения агрегатного состояния вещества: превращение жидкости в газ (испарение) и обратный процесс превращение газа в жидкость (конденсация).
2. Переход вещества из твердого состояния в жидкое (плавление) и обратный переход из жидкого в твердое состояние (кристаллизация).
3. Превращение твердого 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  $\lambda$ - 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

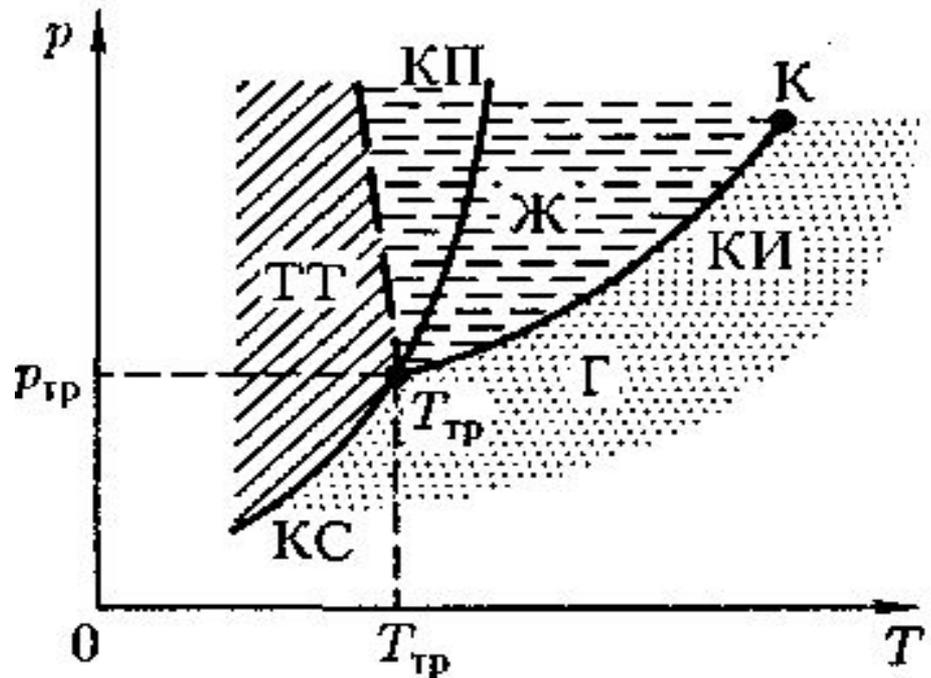
# ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

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

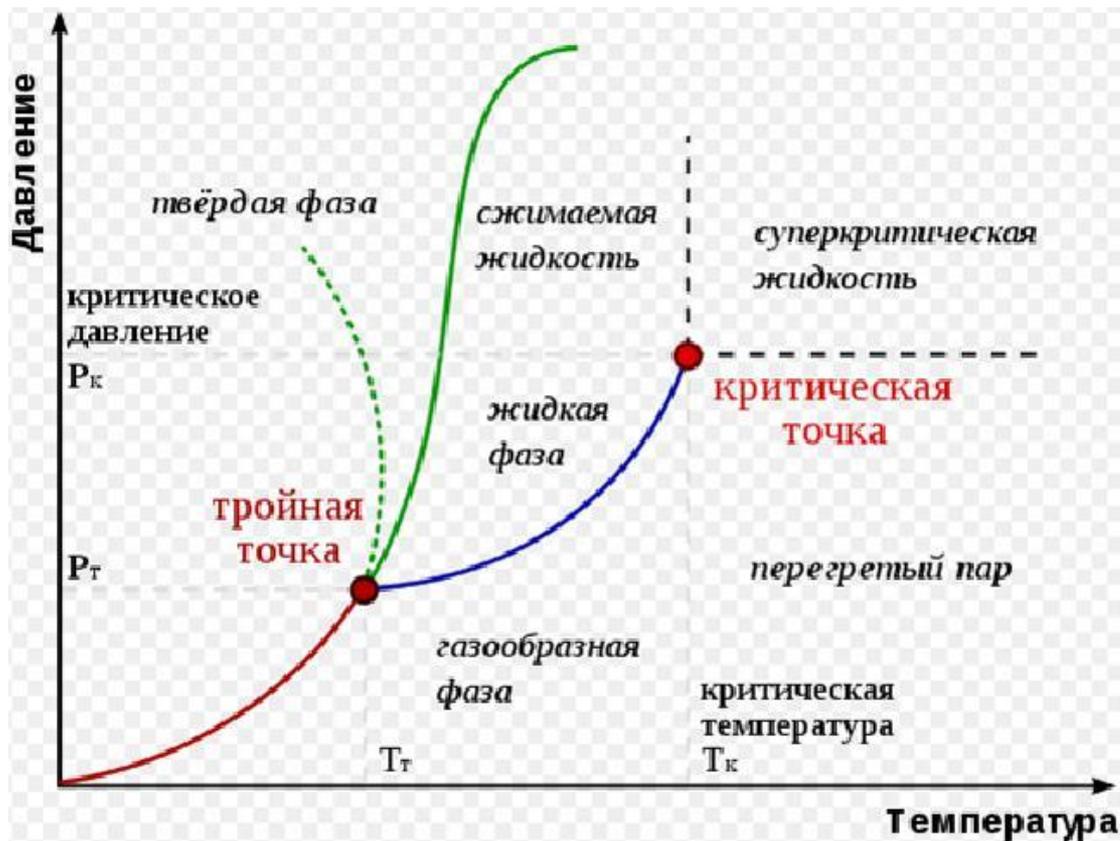


Точка, в которой пересекаются все кривые определяет температуру  $T_{тр}$  и давление  $P$ , называется **тройной точкой**.

Вещество имеет только одну тройную точку.

# ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

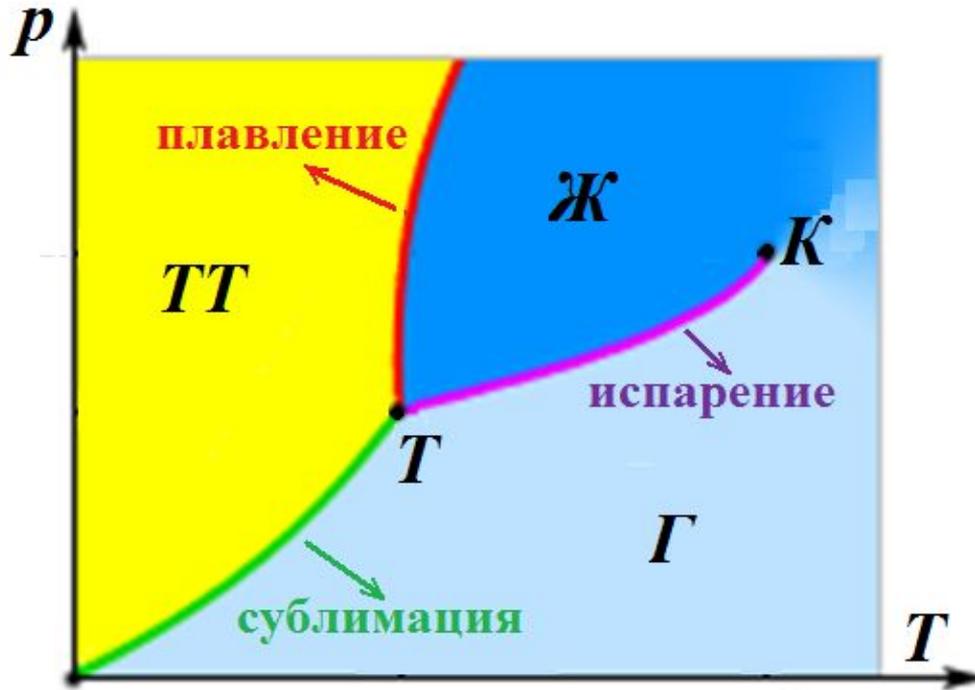
**Суперкритическая жидкость** – состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе



**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.

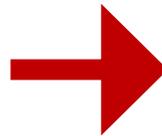
молекулы реального газа обладают кинетической энергией хаотического движения и потенциальной энергией их взаимодействия, а молекулы идеального газа обладают только кинетической энергией

# 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

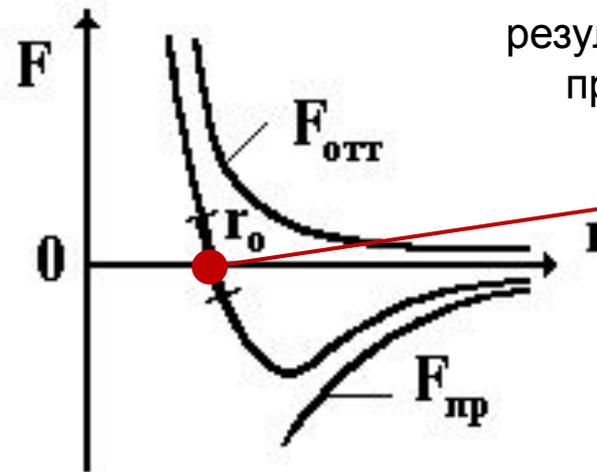
**РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ** – свойства зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать **силы межмолекулярного взаимодействия** – короткодействующие силы



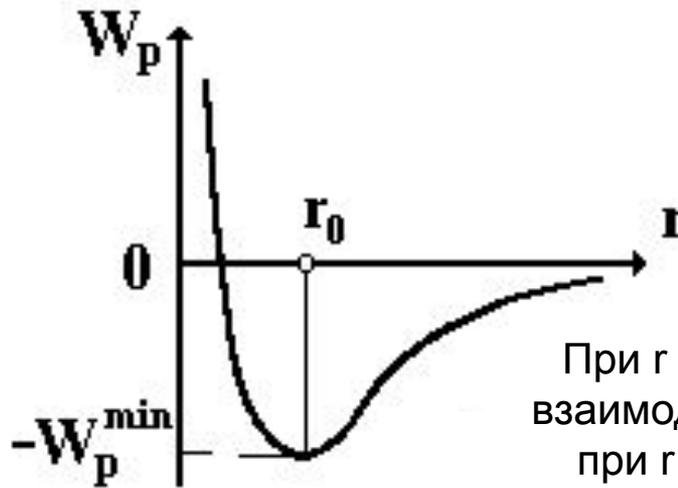
между молекулами вещества одновременно действуют **силы притяжения** и **силы отталкивания**



Силы отталкивания считаются положительными, а силы взаимного притяжения — отрицательными



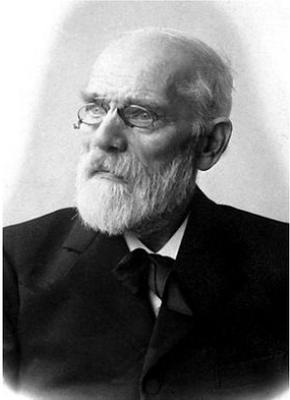
результатирующая сила  $F = 0$ , силы притяжения и отталкивания уравниваются



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

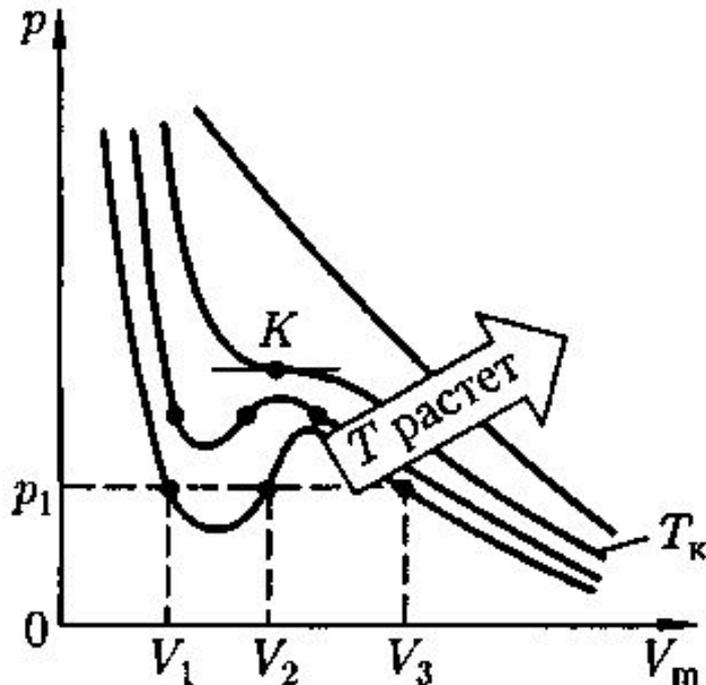
**Уравнение Камерлинг-Оннеса**

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

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

# ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

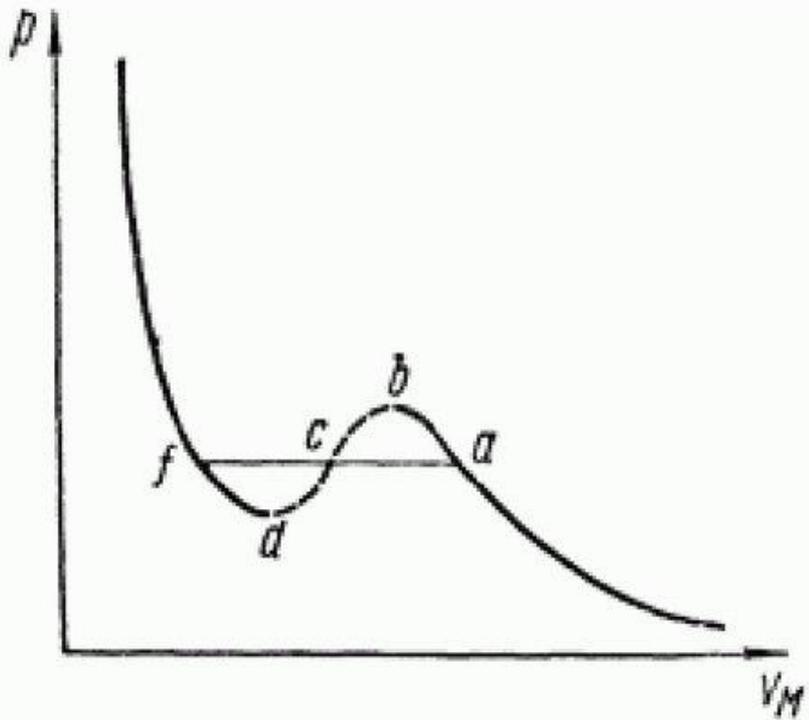
**Изотермы Ван-дер-Ваальса** — кривые зависимости  $P$  от  $V_m$  при постоянной  $T$ . Кривые показывают как меняется давление при изменении объема для различных температур



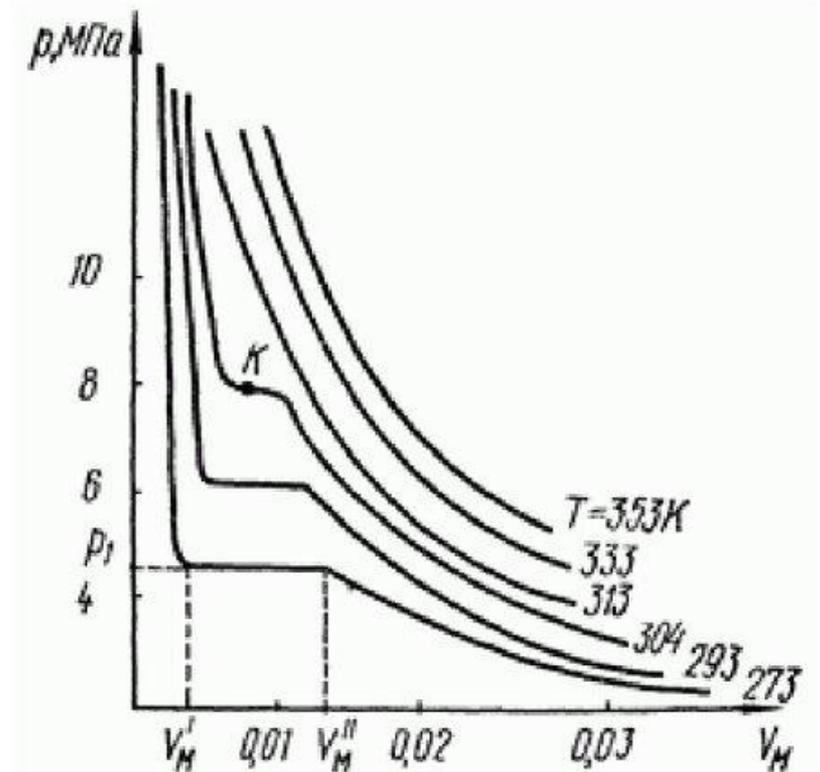
- При низких температурах волнообразные участки (максимумы и минимумы)
- При температуре  $T_k$  – на изотерме есть точка перегиба  $K$
- При высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса переходят в изотермы идеального газа (Менделеева – Клапейрона)

# ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Изотермы Ван-дер-Ваальса (теор.)



Изотермы Эндрюса (практ.)



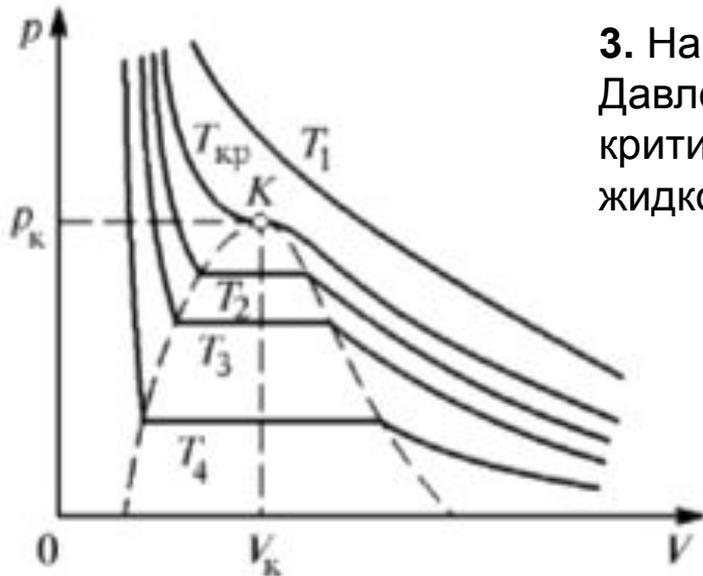
# ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА



**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.

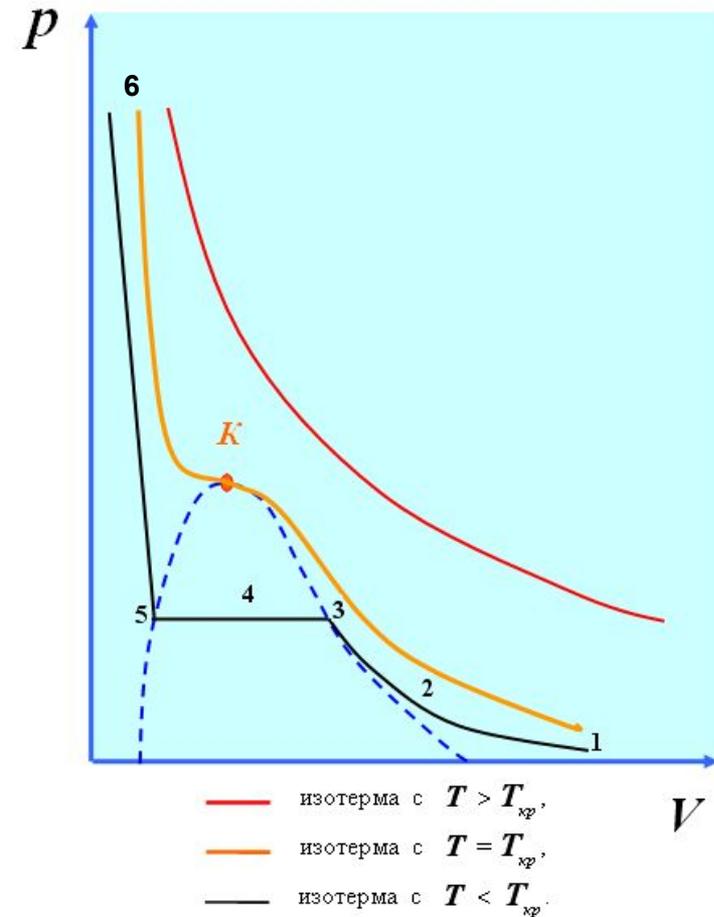


$$V_k = 3b \quad P_k = \frac{a}{27b^2} \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

# КОНСТАНТЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И КРИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

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

# ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА



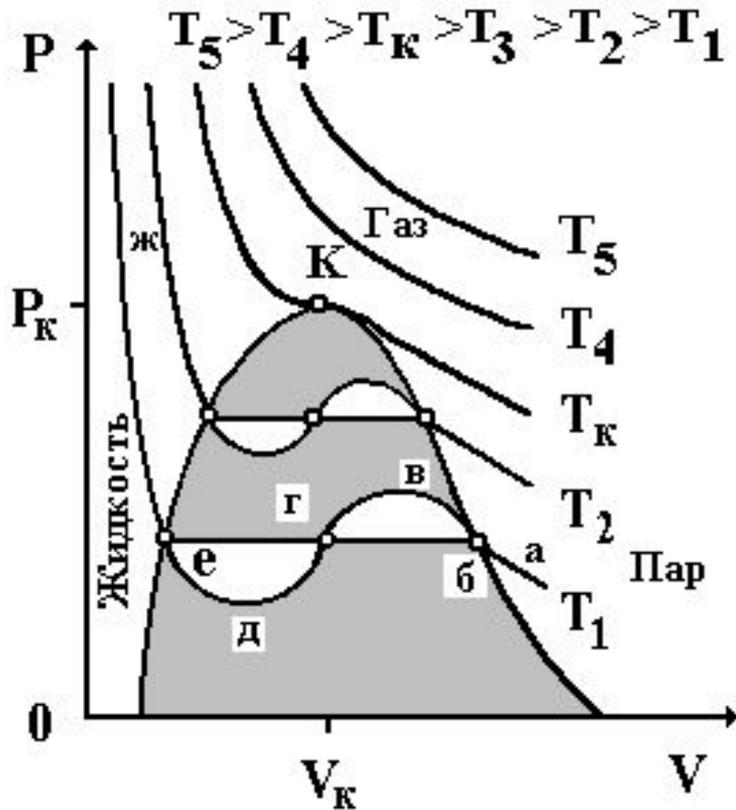
на участке 1 – 3 давление возрастает, объём уменьшается (газообразное состояние вещества, которое называется сухим паром)

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.

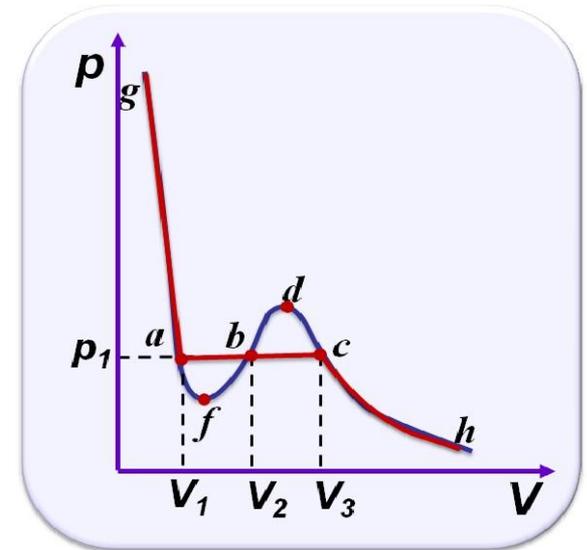
Если соединить между собой последовательно правые и левые концы прямолинейных участков на семействе изотерм, то получим кривую фазового равновесия жидкости и газа (пара) на диаграмме  $P - V$ .

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.

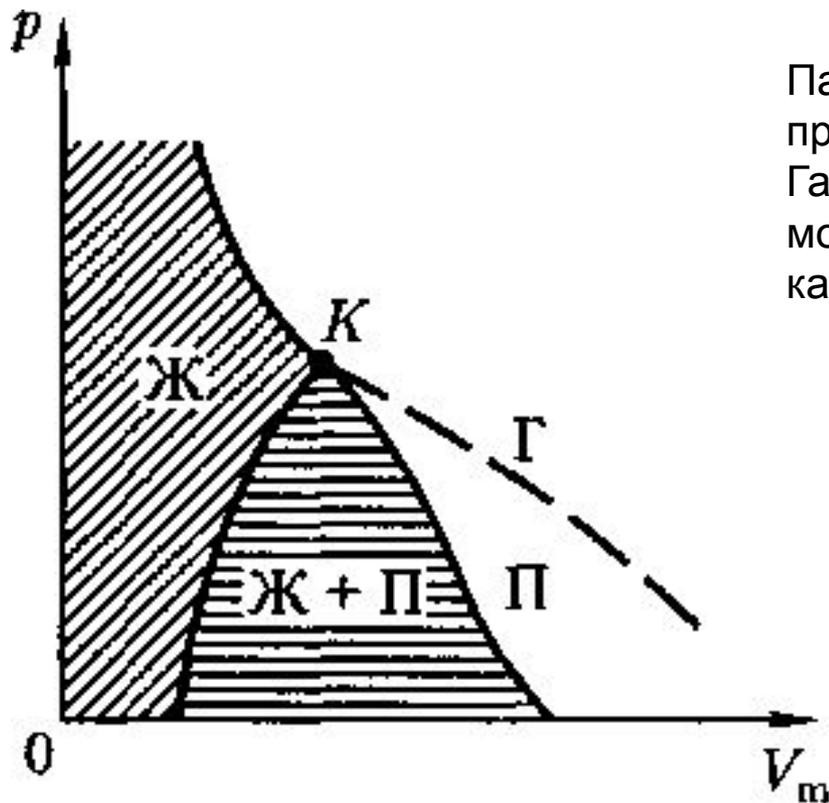
**Критическая температура** – это температура, при которой плотности жидкости и пара сравниваются и исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и её насыщенным паром.

**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**

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

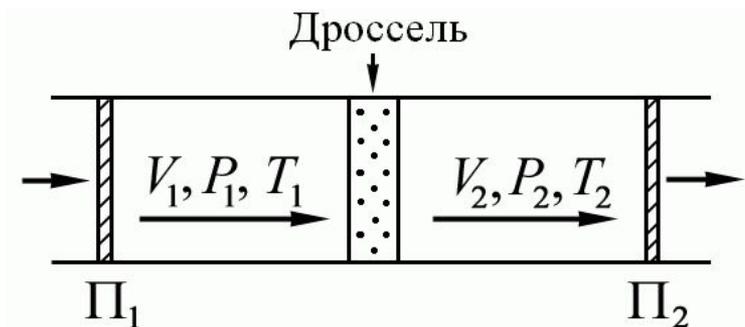
Так как  $V_2 > V_1$  то  $T_1 > T_2$ , т.е. реальный газ при адиабатном расширении в вакуум охлаждается. При адиабатном сжатии в вакуум реальный газ нагревается

# 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.

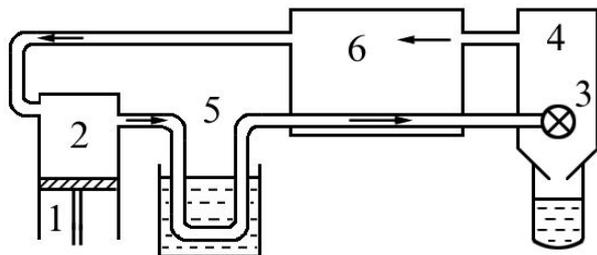
Критические температуры

Газ	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
T <sub>к</sub> , 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.