

## Содержание

<b>1 Термодинамическая система. Микроскопические и макроскопические параметры. Уравнение состояния (термическое и калорическое). Равновесные и неравновесные состояния и процессы</b>	<b>3</b>
1.1 Термодинамическая система . . . . .	3
1.2 Микроскопические и макроскопические параметры . . . . .	3
1.3 Уравнение состояния (термическое и калорическое) . . . . .	3
1.4 Равновесные и неравновесные состояния и процессы . . . . .	3
<b>2 Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа. Идеально-газовое определение температуры. Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул</b>	<b>3</b>
2.1 Идеальный газ . . . . .	3
2.2 Уравнение состояния идеального газа . . . . .	3
2.3 Идеально-газовое определение температуры . . . . .	3
2.4 Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул . . . . .	3
<b>3 Работа, внутренняя энергия, теплота. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия идеального газа</b>	<b>4</b>
3.1 Работа, внутренняя энергия, теплота . . . . .	4
3.2 Первое начало термодинамики . . . . .	4
3.3 Внутренняя энергия идеального газа . . . . .	4
<b>4 Теплоёмкость. Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении. Связь между <math>c_V</math> и <math>c_P</math> для идеального газа (соотношение Майера)</b>	<b>4</b>
4.1 Теплоёмкость . . . . .	4
4.2 Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении . . . . .	4
4.3 Связь между $c_V$ и $c_P$ для идеального газа (соотношение Майера) . . . . .	4
<b>5 Политропический и адиабатический процессы. Уравнение адиабаты и политропы идеального газа. Скорость звука в газах</b>	<b>4</b>
5.1 Политропический и адиабатический процессы . . . . .	4
5.2 Уравнение адиабаты и политропы идеального газа . . . . .	5
5.3 Скорость звука в газах . . . . .	5
<b>6 Тепловые машины. Цикл Карно. КПД машины Карно. Теоремы Карно. Холодильная машина и тепловой насос. Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса</b>	<b>5</b>
6.1 Тепловые машины . . . . .	5
6.2 Цикл Карно . . . . .	5
6.3 КПД машины Карно . . . . .	5
6.4 Теоремы Карно . . . . .	5
6.5 Холодильная машина и тепловой насос . . . . .	6
6.6 Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса . . . . .	6
<b>7 Второе начало термодинамики. Энтропия (термодинамическое определение). Неравенство Клаузиуса. Энтропия идеального газа</b>	<b>6</b>
7.1 Второе начало термодинамики . . . . .	6
7.2 Энтропия (термодинамическое определение) . . . . .	6
7.3 Неравенство Клаузиуса . . . . .	6
7.4 Энтропия идеального газа . . . . .	6
<b>8 Обратимые и необратимые процессы. Закон возрастания энтропии. Неравновесное расширение газа в пустоту</b>	<b>6</b>
8.1 Обратимые и необратимые процессы . . . . .	6
8.2 Закон возрастания энтропии . . . . .	7
8.3 Неравновесное расширение газа в пустоту . . . . .	7

<b>9 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса. Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности)</b>	<b>7</b>
9.1 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса . . . . .	7
9.2 Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности) . . . . .	7
<b>10 Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Фазовое равновесие «жидкость—пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры</b>	<b>7</b>
10.1 Фазовые переходы первого рода . . . . .	7
10.2 Уравнение Клапейрона—Клаузиуса . . . . .	8
10.3 Фазовое равновесие «жидкость – пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры . . . . .	8
<b>11 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар». Тройная точка, критическая точка</b>	<b>8</b>
11.1 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар» . . . . .	8
11.2 Тройная точка, критическая точка . . . . .	8
<b>12 Поверхностное натяжение. Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол. Смачивание и несмачивание. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности</b>	<b>8</b>
12.1 Поверхностное натяжение . . . . .	8
12.2 Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол . . . . .	8
12.3 Смачивание и несмачивание . . . . .	9
12.4 Формула Лапласа . . . . .	9
12.5 Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности . . . . .	9
<b>13 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Роль зародышей в образовании фазы. Кипение</b>	<b>9</b>
13.1 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости . . . . .	9
13.2 Роль зародышей в образовании фазы . . . . .	9
13.3 Кипение . . . . .	9
<b>14 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний</b>	<b>10</b>
14.1 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа . . . . .	10
14.2 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса . . . . .	10
14.3 Критические параметры . . . . .	10
14.4 Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний . . . . .	10

# 1 Термодинамическая система. Микроскопические и макроскопические параметры. Уравнение состояния (термическое и калорическое). Равновесные и неравновесные состояния и процессы

## 1.1 Термодинамическая система

**Опр Система, термодинамическая система** Совокупность рассматриваемых тел ...

**Опр Изолированная, закрытая и открытая термодинамическая система** Обмен ...

## 1.2 Микроскопические и макроскопические параметры

**Утв Существуют микроскопические и макроскопические состояния** + их другие имена

**Опр Микроскопическое и макроскопическое состояния** Состояние системы,

**Опр Микроскопические параметры** Величины, характеризующий макросостояние

## 1.3 Уравнение состояния (термическое и калорическое)

**Опр Уравнение состояния** Состояние, отражающее для конкретного класса величин ...

**Опр Термодинамическое, калорическое уравнение состояния**  $f(P, V, T) = 0, j(\dots)$

## 1.4 Равновесные и неравновесные состояния и процессы

**Опр Термодинамическое равновесие** Все макроскопические процессы прекращаются, ...

**Опр Основное (общее) начало термодинамики** Предоставленная самой себе ...

**Опр -I начало ТД** Три условия на любую изолированную систему

**Опр Неравновесное состояние** Предоставленная самой себе ...

**Опр Релаксация, время релаксации** Переход из состояния, в котором система ...

**Опр Траектория процесса** Состояния системы и переходы между ними

**Опр Равновесный (квазистатический) процесс** По ходу процесса система ...

**Опр Неравновесное состояние** На траектории процесса встречаются ...

# 2 Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа. Идеально-газовое определение температуры. Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул

## 2.1 Идеальный газ

**Опр Идеальный газ** Газ, у которого взаимодействием молекул между собой можно ...

## 2.2 Уравнение состояния идеального газа

**Закон Бойля – Мариотта**

$PV = \text{const}, \text{const}$  однозначно определяется количеством газа и степенью его "нагретости"

**Опр Газовая постоянная** Определяется из тройной точки воды. Измеряется в ...

**Опр Постоянная Больцмана**  $k_{\frac{R}{N_A}} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{moles}}$

**Закон Уравнение состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона**

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

## 2.3 Идеально-газовое определение температуры

Отсюда можно определить температуру по идеально-газовой шкале  $T = \frac{PV}{\mu R}$

## 2.4 Связь давления и температуры идеального газа с кинетической энергией его молекул

В результате перехода от микрорассмотрения к макро, получим  $P = \frac{1}{3}nvp = \dots \Rightarrow U = N\frac{3}{2}kT$

Из полной кинетической энергии газа в воздухе  $E = N\bar{\epsilon}$  можно получить  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT \Rightarrow P = nkT$

### 3 Работа, внутренняя энергия, теплота. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия идеального газа

#### 3.1 Работа, внутренняя энергия, теплота

**Опр** *Функция состояния* Величина, принимающая определённое значение в каждом ...

**Опр** *Работа, совершённая системой и над ней*  $PdV, P \in \{P_{in}, P_{out}\}$

Для квазистатического процесса  $\delta A_{in} = -\delta A_{out}$ .

Заметим, что работа не является функцией состояния

**Опр** *Адиабатическая оболочка* При любых изменениях температуры окружающих ...

Если система заключена в адиабатическую оболочку, то работа внешних сил не зависит от траектории процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы:  $A_{12} = U_2 - U_1, U$  – внутренняя энергия, функция состояния

**Опр** *Количество теплоты* Если система заключена в жёсткую ...

$$Q_{in} = U_2 - U_1 = -Q_{out}$$

Первое начало термодинамики

#### 3.2 Первое начало термодинамики

**Закон** *Первое начало термодинамики*

ЗСЭ, записываемый как  $\delta Q_{in} = dU + A_{in} \Rightarrow dU = \delta Q - PdV$

#### 3.3 Внутренняя энергия идеального газа

**Опр** *Внутренняя энергия ИГ* Функция только температуры, так как определяется ...

$$dU = c_V dT, U = \int c_V dT = \nu N_A \bar{\epsilon} = \frac{i}{2} \nu RT$$

### 4 Теплоёмкость. Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении. Связь между $c_V$ и $c_P$ для идеального газа (соотношение Майера)

#### 4.1 Теплоёмкость

**Опр** *Теплоёмкость*  $c = \frac{\delta Q_{in}}{dT}$

#### 4.2 Теплоёмкости при постоянном объёме и давлении

Для получения указанных формул, достаточно записать I начало ТД и после преобразований записать определение теплоёмкости, не забыв, что  $H = U + PV$  есть энтальпия

#### 4.3 Связь между $c_V$ и $c_P$ для идеального газа (соотношение Майера)

$$c_P dT = dU = d(U + PV) = (c_V + \nu R) dT \Rightarrow c_P = c_V + \nu R$$

### 5 Политропический и адиабатический процессы. Уравнение адибаты и политропы идеального газа. Скорость звука в газах

#### 5.1 Политропический и адиабатический процессы

**Опр** *Политропический процесс* Процесс, в котором теплоёмкость остаётся ...

**Опр** *Адиабатический процесс* Процесс, происходящий в теплоизолированной ...

## 5.2 Уравнение адиабаты и политропы идеального газа

**Опр Показатель адиабаты, политропы**  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ ,  $n = \dots$

Из уравнения состояния ИГ можно вывести уравнение адиабатического и политропического процессов

Существует четыре основных политропических процесса: адиабата, изохора, -бара, -терма. У каждого из них свои теплоёмкости, показатели политропы  $n$  и уравнения

## 5.3 Скорость звука в газах

**Опр Скорость звука** Фазовая скорость продольных волн в бесконечной ...

Скорость звука можно запросто вывести из соответствующего уравнения механики

**Опр Адиабатическая скорость звука** За время прохождения звука на ...

Адиабатическую скорость звука выражается через ту же конечную формулу, с использованием уравнения адиабаты и  $\rho = \frac{P\mu}{RT}$

## 6 Тепловые машины. Цикл Карно. КПД машины Карно. Теоремы Карно. Холодильная машина и тепловой насос. Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса

### 6.1 Тепловые машины

**Опр Тепловая машина** Устройство, которое преобразует теплоту в работу или ...

### 6.2 Цикл Карно

**Опр Машина Карно** Тепловая машина, работающая по циклу Карно

**Опр Цикл Карно** Обратимый цикл из двух изотерм и адиабат

### 6.3 КПД машины Карно

**Опр КПД тепловой машины** Отношение работы, произведённой машиной за один цикл ...

### 6.4 Теоремы Карно

**Th Первая теорема Карно**

КПД любой тепловой машины, работающей между двумя заданными термостатами, не может превышать КПД машины Карно, работающей между теми же резервуарами

1. от противного: пусть у необратимой машины КПД больше. Рассмотрим работу этих двух машин в разных направлениях на одних и тех же резервуарах
2. Подберём  $Q_{+1}, Q_{+2} : Q_{+1} = Q_{+2}$ . Тогда рассмотрим суммарные теплоты и работы за цикл (ведь две тепловые машины всё равно что одна многофункциональная)
3. Итого, получилось что единственным результатом цикла большой машины есть производство работы за счёт охлаждения холодильника,  $w$  со II началом ТД

**Th Вторая теорема Карно**

КПД любых идеальных машин, работающих по циклу Карно между двумя заданными термостатами, равны и не зависят от устройства машин и рабочего тела

Это следствие первой теоремы: надо применить её к двум конкретным машинам Карно и поменять их местами. Система двух неравенств эквивалентна равенству. Независимость от параметров достигнута за счёт рассмотрения общего случая

Чтобы найти точное значение КПД машины Карно, работающей с телами с температурами  $T_1, T_2$ , надо рассмотреть идеальный газ как рабочее тело, вспомнить определение цикла Карно, модифицированное уравнение адиабаты и работу на изотерме

## 6.5 Холодильная машина и тепловой насос

**Опр Холодильный цикл** Имеет в результате потребление работы через отбирание ...

**Опр Холодильная машина** Машина, работающая по холодильному циклу

**Опр Тепловой насос** Машина для передачи тепла к более нагретому телу от ...

## 6.6 Коэффициенты эффективности идеальной холодильной машины и идеального теплового насоса

**Опр Эффективность холодильной машины** Отношение тепла холодильника к работе ...

Чтобы найти эффективность идеальной холодильной машины, надо воспользоваться теоремами Карно. Аналогично для идеального теплового насоса

## 7 Второе начало термодинамики. Энтропия (термодинамическое определение). Неравенство Клаузиуса. Энтропия идеального газа

### 7.1 Второе начало термодинамики

**Опр Машина Клаузиуса** Машина, работающая по круговому циклу, в результате ...

**Закон Второе начало термодинамики в формулировке Клаузиуса**

**Машина Клаузиуса невозможна**

**Опр Машина Томсона** Машина, работающая по круговому циклу, в результате ...

**Закон Второе начало термодинамики в формулировке Томсона (лорда Кельвина)**

**Машина Томсона невозможна**

**Th Формулировки Клаузиуса и Томсона эквивалентны**

⇐: производимую мТ работу можно целиком передать нагревателю, создав мК

⇒: рассмотрим две машины между заданными термостатами: обыкновенную и мК. Результат одновременной работы этих двух машин есть мТ

### 7.2 Энтропия (термодинамическое определение)

**Опр Термодинамическая энтропия**

Рассматривается произвольный обратимый круговой процесс, проходящий через фиксированные точки, рассматривается интеграл по циклу  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  и путём преобразований (и, возможно, неравенства Клаузиуса) доказывается, что его величина не зависит от пути между точками

Тогда перед нами функция состояния по определению. Назовём её энтропией и будем обозначать как ...

### 7.3 Неравенство Клаузиуса

**Утв Неравенство Клаузиуса**

$$\oint \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

Иногда данное неравенство записывают в дискретной форме.

По второму началу термодинамики получим, что данный интеграл в обратимых процессах эквивалентен  $-\delta S = 0$  в силу того, что обратимыми являются лишь машины, работающие по циклу Карно, а для них данное равенство выполнено из выражения для КПД цикла Карно.

В случае неравновесного процесса, запишем его КПД и сравним с КПД цикла Карно. Тогда получим, что интеграл Клаузиуса процесса будет меньше, чем интеграл Клаузиуса цикла Карно, то есть  $\leq 0$

### 7.4 Энтропия идеального газа

Из I начала ТД и определения энтропии, получаем её выражение для ИГ

## 8 Обратимые и необратимые процессы. Закон возрастания энтропии. Неравновесное расширение газа в пустоту

### 8.1 Обратимые и необратимые процессы

**Опр (Не)обратимые процессы** Процесс (не)мб проведён в обратном направлении ...

## 8.2 Закон возрастания энтропии

### *Закон Неубывания энтропии*

Для его доказательство достаточно рассмотреть круговой процесс с обратимой и нет частью, воспользоваться определением энтропии и неравенством Клаузиуса

### *Утв Постулат Гиббса*

*Энтропия максимальна в состоянии равновесия*

## 8.3 Неравновесное расширение газа в пустоту

В теплоизолированной системе при расширении газа в вакуум по I началу ТД  $\Delta Q = 0$ , а в силу теплоизолированности  $A = 0$ , потому что не над чем совершать работу, поэтому и  $\Delta T = 0$ . Из выражения энтропии для ИГ  $\Delta S = \nu R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) > 0$ . По-другому, возрастание энтропии можно объяснить необратимостью процесса в замкнутой системе

## 9 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса. Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности)

### 9.1 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса

*Опр Термодинамические потенциалы* Функции определённых наборов ТД параметров, ...

Всего есть четыре основных ТД потенциала: внутренняя энергия, энтальпия ( $+PV$ ), свободная энергия ( $-TS$ ) и потенциал Гиббса (совокупность двух предыдущих). У каждого есть свой набор параметров, полный дифференциал, а также, конкретные частные производные. При желании, для их вычисления в случае ИГ можно указать явные формулы через его энтропию

### 9.2 Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности)

В силу того, что все ТД функции непрерывны, верна теорема Шварца о равенстве смешанных частных производных. Это позволяет получить четыре новых равенства, называемых соотношениями взаимности Максвелла

## 10 Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Фазовое равновесие «жидкость—пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры

### 10.1 Фазовые переходы первого рода

*Опр Фаза* Физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими ...

*Опр Химический потенциал* Величина, определяющая изменение энергии системы ...

Химический потенциал можно приписать каждому из известных до этого ТД потенциалов

*Опр Экстенсивные и интенсивные параметры* Величины, пропорциональные и не- ...

*Утв Условия равновесия фаз*

*В состоянии равновесия во всём веществе выполнены условия*

- Механического равновесия ( $P = const$ )
- Теплового равновесия ( $T = const$ )
- Равновесия по отношению перехода частиц между различными фазами ( $\mu = const$ )

Притом можно показать, что из выполнения первых двух условий следует третье

В случае отсутствия равновесия частицы переходят в фазу с меньшим химическим потенциалом

## 10.2 Уравнение Клапейрона—Клаузиуса

Фазы могут существовать, если только давление и температура лежат на кривой фазового равновесия

**Опр** *Фазовая диаграмма* Координаты  $(P, T)$ , на которой нанесены различные ...

Из равенства химических потенциалов следует равенство их дифференциалов из потенциала Гиббса. Преобразуя равенство и введя теплоту фазового перехода в расчёте на одну частицу (энергозатраты на осуществление перехода), получим уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Также можно показать, что введённая теплота смены фазы есть разница энтальпий

## 10.3 Фазовое равновесие «жидкость – пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры

Уравнение кривой равновесия «жидкость – пар» может быть получено с помощью уравнения ИГ, факта, что  $v_2 \gg v_1$  и в предположении  $q = const$ . В таком случае зависимость выражается в экспоненциальной форме в двух случаях задания  $q$  (удельно или молярно)

**Опр** *Насыщенный пар* Пар, находящийся в равновесии с собственной жидкостью

## 11 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар». Тройная точка, критическая точка

### 11.1 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар»

Запишем уравнения кривых плавления, испарения и возгонки (сублимации). Данные уравнения есть равенства соответствующих химических потенциалов, притом только два уравнения независимых. То есть точка пересечения двух кривых принадлежит третьей.

### 11.2 Тройная точка, критическая точка

**Опр** *Тройная точка* (Изолированная) точка пересечения трёх кривых, в которой ...

**Опр** *Критическая точка*

Кривая фазового равновесия может оборваться при высоких температурах, где исчезает различие между фазами. Точка данного события и есть критическая, притом она обязательно существует на кривой «жидкость – пар»

Для воды  $T_{cr} = 647,3K, T_3 = 273,16K$

Каждая кривая равновесия характеризуется своим значением теплоты фазового перехода. Если рассмотреть бесконечно малый цикл вблизи тройной точки, то из равенства Клаузиуса получим  $q_{sb} = q_m + q_v$

## 12 Поверхностное натяжение. Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол. Смачивание и несмачивание. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности

### 12.1 Поверхностное натяжение

Все молекулы жидкости испытывают притяжение со стороны других молекул. Вблизи поверхности жидкости у молекулы в сфере молекулярного действия находится меньше молекул, к которым она притягивается, поэтому возникает сила, стремящаяся втянуть её с её поверхности внутрь жидкости

**Опр** *Поверхностное натяжение* Работа, необходимая для увеличения поверхности ...

### 12.2 Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол

Заметим, что в изотермическом процессе работа идёт на изменение свободной энергии:  $F = F_V + F_s$ , где первое слагаемое пропорционально объёму плёнки, а второе – площади её поверхности. Тогда коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma = \frac{F_s}{\Pi}$ . Другое выражение для  $\sigma$  даётся через механическую работу силы  $2f$  (двойка, потому как у плёнки есть две поверхности – внешняя и внутренняя). Получим, что  $\sigma$  есть сила приходящаяся на единицу длины границы поверхности

**Опр** *Краевой угол смачивания* Угол между касательной, проведённой к ...



Если рассмотреть участок на границе трёх сред (газа, плёнки и поверхности), то из равенства сил на этот участок получим выражение из определения коэффициента поверхностного натяжения получим выражение для краевого угла смачивания

### 12.3 Смачивание и несмачивание

Проанализируем выражение для данного угла  $\frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{gl}}$ :

- $> 1$  : жидкость растекается по поверхности ТТ – полное смачивание
- $< -1$  : жидкость принимает эллипсообразную форму капли – полное несмачивание
- $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$  : частичное смачивание
- $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$  : частичное несмачивание

### 12.4 Формула Лапласа

Если рассмотреть небольшую часть сферической поверхности жидкости и используя определения коэффициента поверхностного натяжения, радиуса кривизны, площади и воспользоваться малостью угла, то можно получить формулу Лапласа, дающей численное выражение разности давления жидкости и газа над поверхностью

### 12.5 Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности

Запишем выражение для свободной энергии поверхности, воспользовавшись смыслом частных производных и коэффициента поверхностного натяжения. Получим выражение для поверхностной внутренней энергии

## 13 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Роль зародышей в образовании фазы. Кипение

### 13.1 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости

Рассмотрим хитрый сосуд с плоской частью и капилляром. Используя формулы Торичелли, удельного объёма, Лапласа и барометрическую, получим выражение для логарифма отношения давлений через давление. Данная формула неявная, поэтому чтобы получить аналитичность в случае малой разности, разложим логарифм в ряд и получим более простую формулу  $P = P_0 + \frac{\nu_l}{\nu_s - \nu_l} \sigma K$

Пусть в толще жидкости образовался пузырёк. Тогда запишем его давление через новую формулу и через формулу Лапласа (условие равновесия). Равенство достигается в случае критического радиуса пузырька. Если радиус пузыря меньше, то он схлопнется, а если больше – продолжит расти

### 13.2 Роль зародышей в образовании фазы

Аналогично выражению для радиуса пузырька, можно получить критический радиус капли в процессе конденсации. Он будет в  $\frac{\nu_l}{\nu_s}$  больше. И вновь, если радиус капли меньше критического, то она схлопнется, а если больше – то начнётся её рост

Подобные пузырьки и капли могут образовываться около песчинок, взвеси, трещинок и других неровностей поверхностей и среды.

### 13.3 Кипение

Если такие неровности достаточно большие, то начнётся кипение

**Опр Кипение** Фазовый переход «жидкость – пар», происходящий с образованием ...

## 14 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний

### 14.1 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа

Модель Ван-дер-Ваальса учитывает две особенности реального газа: это наличие объёма у молекул и их взаимное притяжение друг к другу. Отсюда следует необходимость введения двух новых параметров-констант  $a$  и  $b$

Учтём запрещённый объём для каждой молекулы введя  $b$ :  $V' = V - \nu b$ . Чтобы учесть притяжение между ними, рассмотрим нейтральную молекулу газа. При сближении с другой нейтральной, они начинают ориентироваться разнонаправленно; между ними возникает сила ВдВ. Выразим давление из промежуточного уравнения ВдВ. Конечное давление на стенки сосуда будет меньше давления в случае ИГ, потому как часть частиц притягивается и сталкивается между собой. Оценим эту разницу через череду пропорциональностей:  $\Delta P \sim F \sim n \cdot n \sim n^2 \sim \frac{1}{V^2}$ . Чтобы записать равенство, введём  $a$ :  $\Delta P = \frac{a\nu^2}{V^2}$

Приведя промежуточное равенство с учётом поправок к нормальному виду, получим уравнение ВдВ

### 14.2 Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

Начнём изображать изотермы Ван-дер-Ваальса в координатах  $P - V$ : они имеют вид кубического трёхчлена. Найти координаты точек экстремумов можно из уравнения  $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$ . Если приравнять эту производную к давлению, то можно получить уравнение кривой, соединяющей все такие точки – спинодаль.

При увеличении температуры минимум и максимум сольются в одну точку перегиба, а после данной точки будут походить на изотермы ИГ (гипербола)

### 14.3 Критические параметры

Чтобы найти эту критическую точку и её параметры  $(P, V, T)$  мы имеем три уравнения:

1. первая производная равна нулю (минимум и максимум – экстремум – слились в ней)
2. вторая производная равна нулю (точка перегиба)
3. уравнение Ван-дер-Ваальса

Другой способ получения параметров – записать куб разности через формулу сокращённого умножения

### 14.4 Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний

Если ввести новые переменные – отношения текущих параметров к критическим и подставить их в уравнение ВдВ, а затем подставить выражения для критических параметров и выполнить преобразования, то получим приведённое уравнение ВдВ. Из него следует

**Закон Соответственных состояний**

Для различных веществ одинаковым значениям  $\varphi$  и  $\pi$  соответствует лишь одно (и то же) значение  $\tau$