

Содержание

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

9 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса. Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности)	7
9.1 Термодинамические потенциалы: внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия, термодинамический потенциал Гиббса	7
9.2 Метод получения соотношений Максвелла (соотношений взаимности)	7
10 Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса. Фазовое равновесие «жидкость—пар», зависимость давления насыщенного пара от температуры	7
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
11 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар». Тройная точка, критическая точка	8
11.1 Фазовые диаграммы «твёрдое тело—жидкость—пар»	8
11.2 Тройная точка, критическая точка	8
12 Поверхностное натяжение. Коэффициент поверхностного натяжения, краевой угол. Смачивание и несмачивание. Формула Лапласа. Свободная энергия и внутренняя энергия поверхности	8
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
13 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Роль зародышей в образовании фазы. Кипение	9
13.1 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости	9
13.2 Роль зародышей в образовании фазы	9
13.3 Кипение	9
14 Уравнение Ван-дер-Ваальса как модель неидеального газа. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры. Приведённое уравнение Ван-дер-Ваальса, закон соответственных состояний	10
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
15 Метастабильные состояния: переохлаждённый пар, перегретая жидкость (на примере модели Ван-дер-Ваальса). Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага	10
15.1 Метастабильные состояния: переохлаждённый пар, перегретая жидкость (на примере модели Ван-дер-Ваальса)	10
15.2 Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага	11
16 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде	11
16.1 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса	11
16.2 Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде	11

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 $k_{NA} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{moles}}$

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 multifunctionальная)
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 ≤ 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

$\Delta Q = 0$ в силу теплоизоляции, а $A = 0$, потому что не над чем совершать работу, поэтому и $\Delta T = 0$ по I началу ТД. 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 σ даётся через механическую работу силы $2f$ (двойка, потому как у плёнки есть две поверхности – внешняя и внутренняя). Получим, что σ 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 пузырька 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 φ и π соответствует лишь одно (и то же) значение τ

15 Метастабильные состояния: переохлаждённый пар, перегретая жидкость (на примере модели Ван-дер-Ваальса). Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага

15.1 Метастабильные состояния: переохлаждённый пар, перегретая жидкость (на примере модели Ван-дер-Ваальса)

Из уравнения ВдВ и вида изотерм такого газа можно сделать вывод, что одному значению давления могут соответствовать разные значения объёма. То есть существуют термодинамически неустойчивые состояния (действительно, мы расширяем газ, а он греется). Таким образом, на изотермах ВдВ можно различить четыре вида состояний: стабильные, метастабильные, термодинамически неустойчивые, а также, устойчивую смесь жидкой и парообразной фазы

15.2 Изотермы реального газа, правило Максвелла и правило рычага

Изотермы реального газа имеют две фазы на участке бинодали и одну выше критической точки

Утв *Правило Максвелла*

Кривая термодинамически неустойчивого участка пересекает прямую устойчивой смеси так, чтобы полученные площади были равны

Это следует из рассмотрения квазистатического цикла через эти точки. Из равенства Клаузиуса следует, что $\delta Q = 0$. Из возврата в ту же точку следует, что $dU = 0 \Rightarrow A = 0$. Так как в данном цикле мы проходим два круговых участка, притом один по часовой (работа положительна), а второй против (отрицательна), то суммарная работа есть ноль только в случае равенства площадей (работа есть ориентированная площадь под графиком)

Найдём соотношение между количеством жидкости и газа для их устойчивой смеси. Для этого запишем объём жидкой и газообразной части через значения плотности на концах участков и воспользуемся ЗСМ. Получим, что массы жидкости и пара соотносятся по правилу рычага

16 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса. Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде

16.1 Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса

Для начала рассмотрим внутреннюю энергию как $U(T, V)$. Запишем её полный дифференциал и воспользуемся соотношением Максвелла. В итоге получим термическое уравнение состояния

Теперь получим выражение для внутренней энергии газа ВдВ как $U(T, V)$ через её полный дифференциал. Воспользуемся определениями c_V , только термическим уравнением состояния, выражением для $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$, уравнением ВдВ. Подставляя все выкладки, получим требуемое выражение. Заметим, что внутренняя энергия газа ВдВ определена с точностью до константы

Найдём энтропию газа ВдВ как $S(T, V)$ вновь через её полный дифференциал. Распишем каждый частичный дифференциал (частную производную), используя выкладки для внутренней энергии и I начало ТД. Вновь получим функцию, определённую с точностью до константы

16.2 Равновесное и неравновесное расширение газа Ван-дер-Ваальса в теплоизолированном сосуде

Рассмотрим свободное расширение газа в вакуум в неравновесном процессе и найдём изменение температуры такого газа. $\Delta Q = 0$ в силу теплоизолированности, а $A = 0$, потому что не над чем совершать работу, поэтому и $\Delta U = 0$ по I началу ТД $\Rightarrow U_i = c_V T_i - \frac{a}{V_i}$. Выразим из $U_1 = U_2$ разность температур и получим её отрицательность, то есть газ охладился.

Теперь рассмотрим равновесное адиабатическое расширение газа ВдВ, записав изменение его энтропии. Получим псевдо ЭДТ