

# Лекция 12

# Содержание предыдущей лекции

## Феноменологическая термодинамика

- Термодинамическое равновесие и температура.
- Внутренняя энергия. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы.
- Первое начало термодинамики.
- Теплоемкость. Уравнение Майера. Теплоемкость твердых тел. Закон Дюлонга-Пти.
- Адиабатический процесс, политропический процесс и его частные случаи, обратимые и необратимые процессы.
- Преобразование теплоты в механическую работу. Цикл Карно и его коэффициент полезного действия.

# Контрольный вопрос

**Теплоемкость одноатомного газа  
при повышении температуры:**

- а) растет,**
- б) не изменяется,**
- в) понижается,**
- г) нельзя однозначно сказать.**

$$i = 3 \quad C_v = (i/2)R$$

**Теплоемкость одноатомного газа  
при повышении температуры не изменяется.**

**б)**

# Содержание сегодняшней лекции

## Феноменологическая термодинамика

- Энтропия и ее статистический смысл.
- Энтропия как количественная мера хаотичности.
- Второе начало термодинамики. Теорема Нернста.
- Фазовые превращения.
- Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
- Реальные газы.
- Уравнение Ван-дер-Ваальса.
- Критическая изотерма. Эффект Джоуля-Томсона.

# **Энтропия и ее статистический смысл**

**Замкнутая система из двух тел с разной температурой.**

**Теплопередача от более нагретого тела к менее нагретому –  
выравнивание температур.**

**Бесконечно долгое существование тел с одинаковыми  
температурами (равновесное состояние).**

**Тепловое равновесие двух тел:  
невозможность протекания таких процессов,  
при которых температура одного из двух тел,  
стала бы больше или меньше, чем у другого тела.**

# **Энтропия и ее статистический смысл**

**Закрытый сосуд:**

**стремление к более равномерному распределению молекул  
– переход от неравновесного к равновесному состоянию.**

**Невозможность самопроизвольной  
концентрации молекул в одном месте.**

# **Энтропия и ее статистический смысл**

**Стремление изолированной системы перейти  
в состояние с минимумом энергии,  
состояние хаоса, беспорядка.**

**Направленность всех процессов во Вселенной к беспорядку.**

# **Энтропия и ее статистический смысл**

**Микросостояние системы – конкретная конфигурация составных частей системы (распределение молекул в объеме газа в фиксированный момент времени).**

**Макросостояние системы – одна из возможных реализаций совокупности микросостояний системы, описываемое с использованием макроскопических переменных (давление, плотность, температура).**

**Определенная связь между макросостоянием и возможными микросостояниями замкнутой системы.**



# Энтропия и ее статистический смысл

**Предположение: равновероятность реализации различных микросостояний в изолированной системе.**

**Эксперимент:**

**вероятность реализации макросостояний, ассоциированных с менее упорядоченными микросостояниями, намного больше, чем таковых, ассоциированных с более упорядоченными микросостояниями.**



# **Энтропия и ее статистический смысл**

**Возможность реализации конкретного макросостояния различными способами, каждому из которых соответствует некоторое микроскопическое состояние системы.**

**Статистический вес  $\Omega$  макросостояния – число различных микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние.**

**Неудобство использования понятия «статистический вес»:**

- **слишком большие величины,**
- **неаддитивность (невозможность суммирования статистических весов, их перемножают).**

# Энтропия как количественная мера хаотичности

Функция  $S = k \ln \Omega$  - энтропия системы  
( $k$  – постоянная Больцмана).

Второе начало термодинамики -  
(закон возрастания энтропии):  
энтропия изолированной системы  
может либо только возрастать,  
либо по достижении максимального значения  
оставаться постоянной (не может убывать).

Энтропия – функция состояния системы.

## Второе начало термодинамики

Изолированная система:  $d'Q = 0$ .

**Обратимый процесс:**

энтропия постоянна ( $dS = 0$ )  $\rightarrow S = \text{const.}$

$$dS = \frac{d'Q}{T}.$$

**Необратимый процесс:**

рост энтропии  $\rightarrow dS > 0$ .

$$dS > \frac{d'Q}{T}.$$

$T$  – температура теплового резервуара,  
от которого система получает энергию.

# **Теорема Нернста**

**(третье начало термодинамики)**

**Упорядоченное или неслучайное состояние – состояние, осуществляемое небольшим числом способов.**

**Беспорядочное или случайное состояние – состояние, осуществляемое многими способами.**

**Энтропия – мера степени беспорядка в системе.**

**Статистический вес состояния при  $T = 0$  равен нулю.**

**Теорема Нернста: энтропия любого тела стремится к нулю при стремлении температуры к нулю (Нернст):**

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0.$$

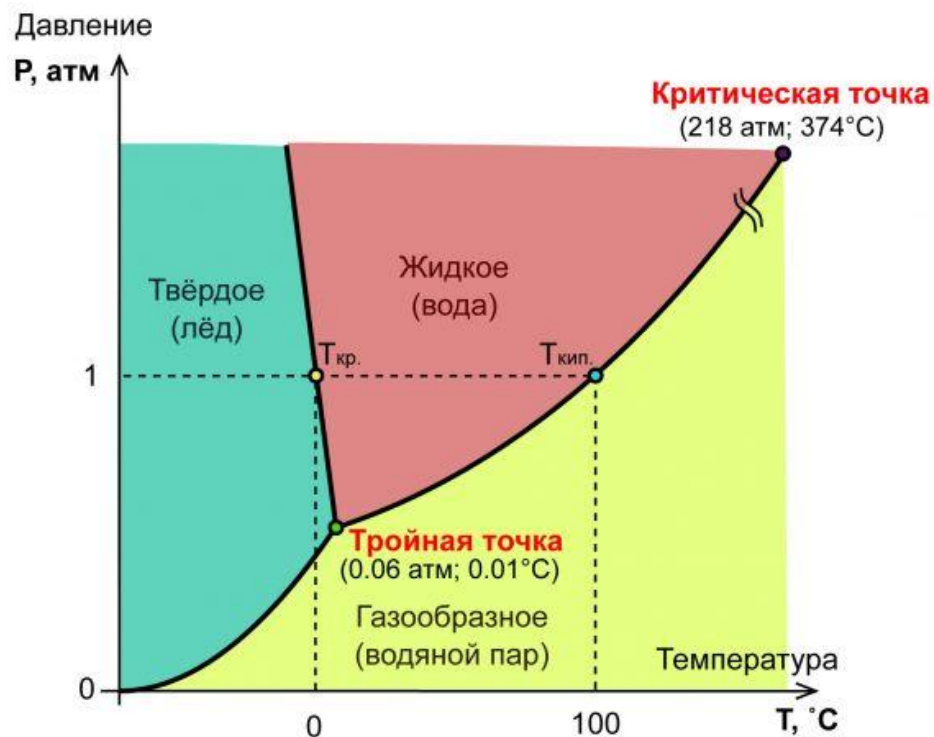
# **Энтропия как количественная мера хаотичности**

**Использование понятия «энтропия»  
для определения направленности процессов в природе.**

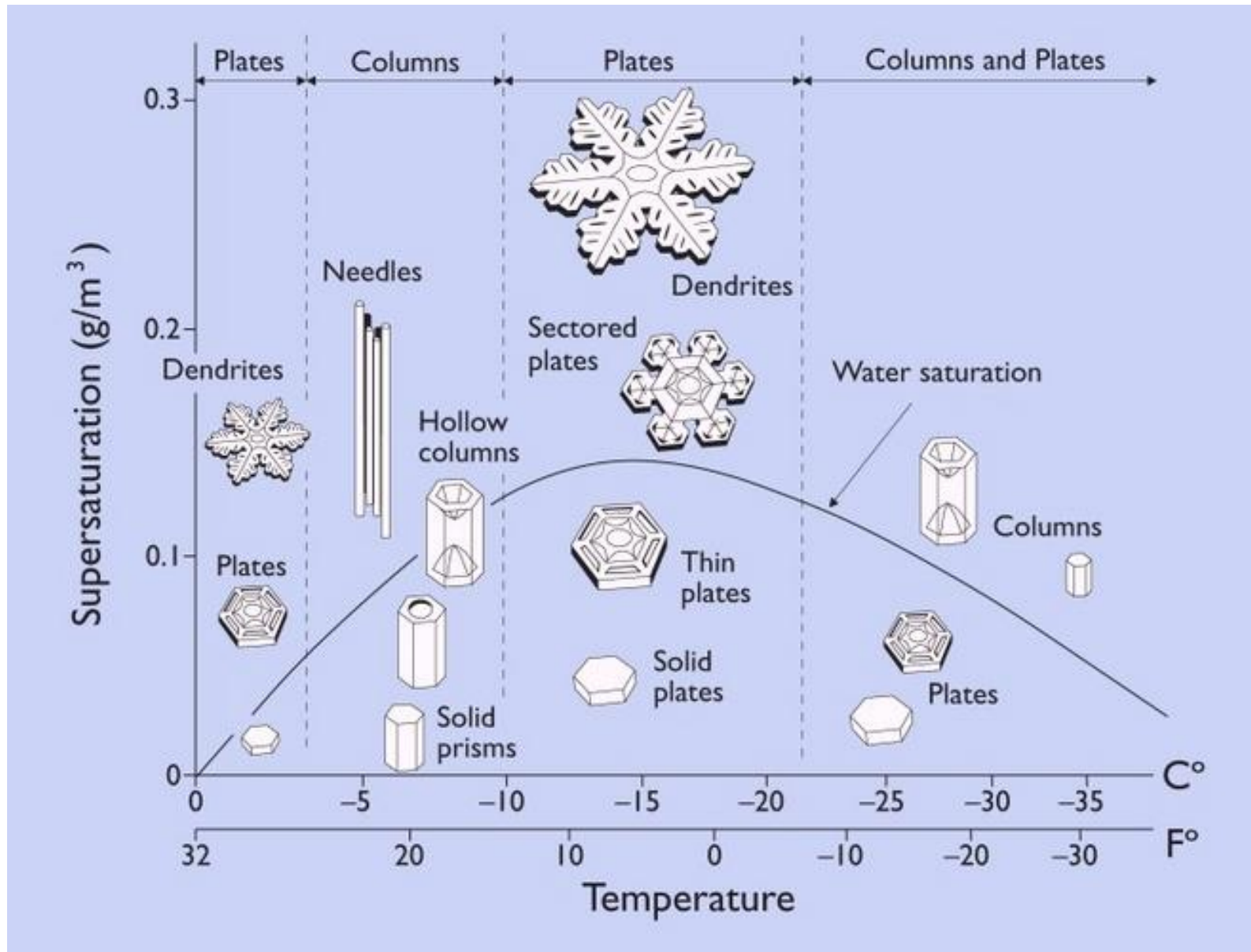
# Фазовые превращения

Фаза в термодинамике –  
совокупность одинаковых по свойствам частей системы.

Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) –  
графическое отображение равновесного состояния системы  
в тех или иных термодинамических координатах.



# Фазовая диаграмма для льда



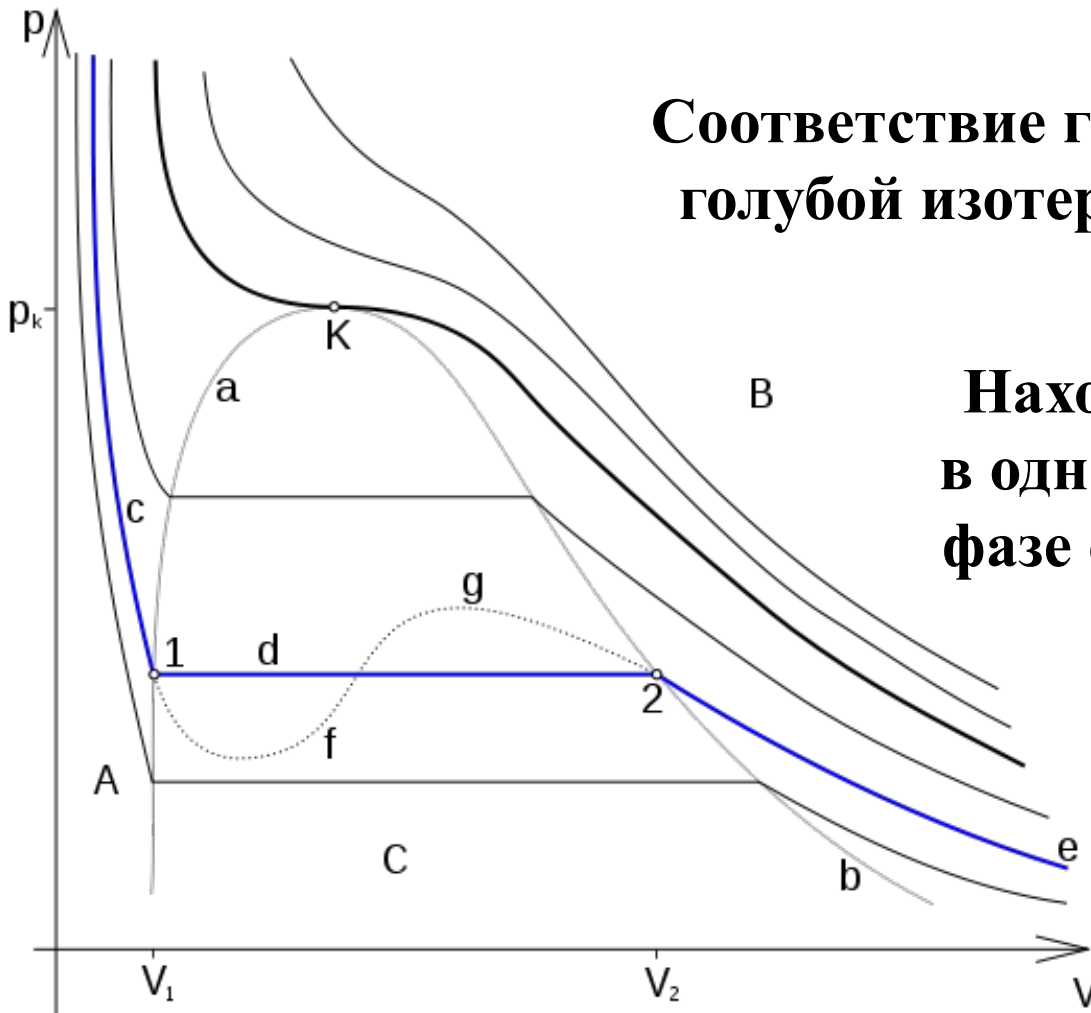


# **Уравнение Клапейрона-Клаузиуса**

**Уравнение Клапейрона-Клаузиуса –  
термодинамическое уравнение,  
относящееся к квазистатическим (равновесным) процессам  
перехода вещества из одной фазы в другую  
(испарение, плавление, сублимация, полиморфное  
превращение и др.).**

# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Изотермы для различных температур на диаграмме  $p$ - $V$ .

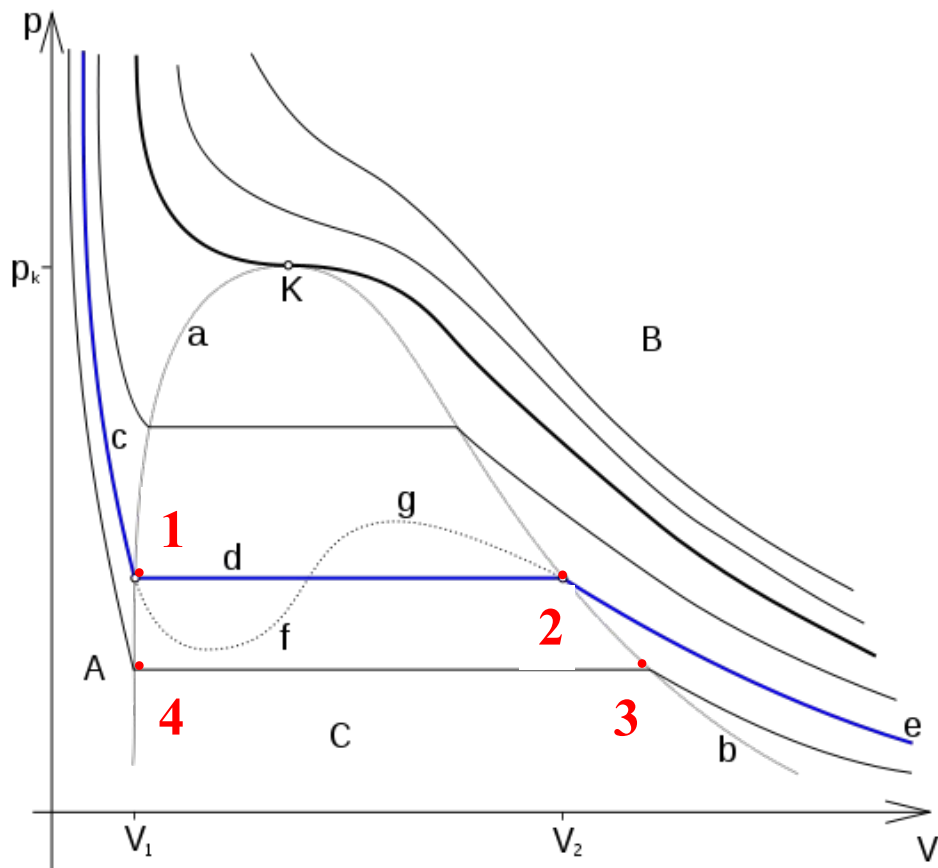


Соответствие горизонтального участка голубой изотермы фазовому переходу.

Нахождение всего вещества в одной фазе слева и в другой фазе справа от этого участка.

Двухфазное состояние вещества в пределах участка.

# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса



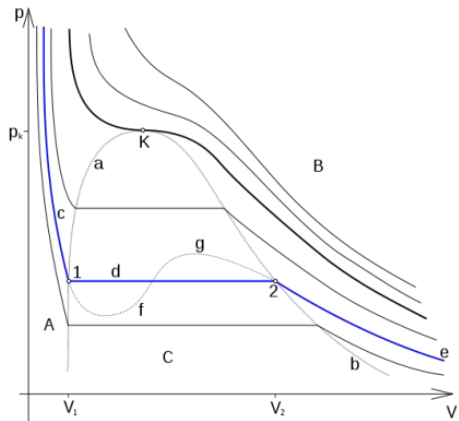
**Цикл Карно при бесконечно малой разности температур:**

**1→2: сообщение теплоты и перевод тела из фазы А в фазу В**

**2→3: адиабатическое охлаждение на  $dT$**

**3→4: отведение теплоты и перевод тела в фазу А**

**4→1: адиабатический нагрев**



## Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Соответствие между совершенной  
работой и площадью цикла

$$\Delta A = dp(V_2 - V_1).$$

Количество теплоты, сообщенной телу,  $\Delta Q = Lm$ ,  
 $L$  – удельная теплота фазового перехода.

Кпд цикла Карно  $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$ .

$$\Delta A = \eta \Delta Q = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \Delta Q = \Delta Q \frac{dT}{T}.$$

$$\Delta A = dp(V_2 - V_1) \quad \Delta A = \eta \Delta Q = \frac{T_2 - T_1}{T_1} \Delta Q = \Delta Q \frac{dT}{T} \quad \Delta Q = Lm$$

## Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L(T)m}{T \Delta V}$$

**- уравнение Клапейрона-Клаузиуса, описывающее зависимость равновесного давления от температуры для однокомпонентной системы, состоящей из двух равновесно сосуществующих фаз (например, жидкости и пара).**

# Реальные газы

## Справедливость уравнения

$$pV_M = RT$$

**для описания поведения 1 моля реального газа только при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах.**

**Повышение давления и понижение температуры – увеличение плотности реального газа.**

**Необходимость введения поправок и получения уравнения состояния для широкого интервала плотностей газа.**

## Реальные газы

Уравнение Ван-дер-Ваальса  $\left( p + \frac{a}{V_{\text{м}}^2} \right) (V_{\text{м}} - b) = RT$

- самое простое уравнение, дающее хороший результат.

$p$  – давление, оказываемое на газ извне  
(равное давлению газа на стенки сосуда),

$a$  и  $b$  – константы Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путем.

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

## Реальные газы

**Связь поправки  $a/V_M^2$  с добавкой к внешнему давлению, которая обусловлена взаимным притяжением молекул.**

**Связь поправки  $b$  с объемом, занимаемым самими молекулами.**



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

## Критическая изотерма

**Ван-дер-Ваальсовский газ – воображаемый газ, точно подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса.**

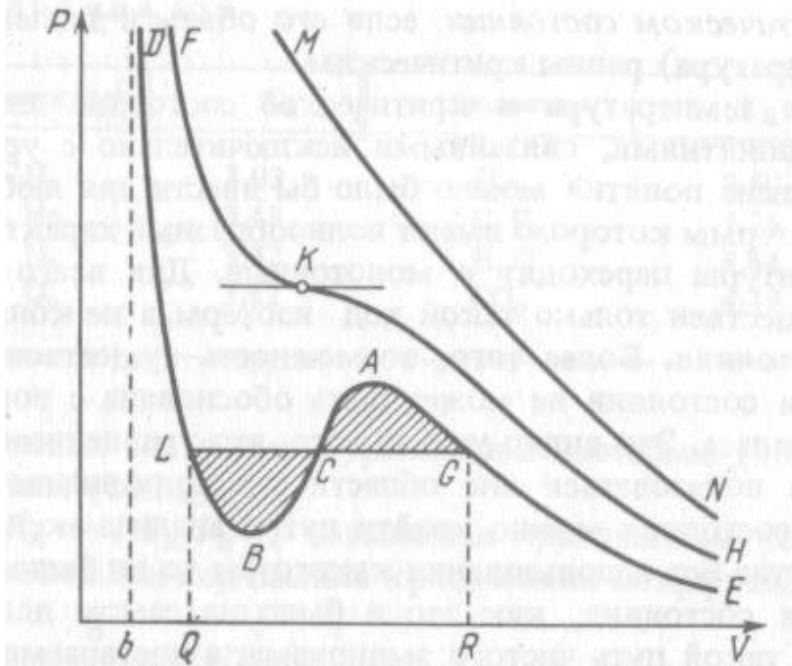
**Уравнения изотерм для Ван-дер-Ваальсовского газа**

$$pV_M^3 - (RT + pb)V_M^2 + aV_M - ab = 0.$$

**Решение уравнения 3-й степени по  $V$  – один или три вещественных корня.**

**Соответствие каждому корню точки на плоскости  $(V, p)$ , в которой изобара  $p = \text{const}$  пересекает изотерму.**

# Критическая изотерма



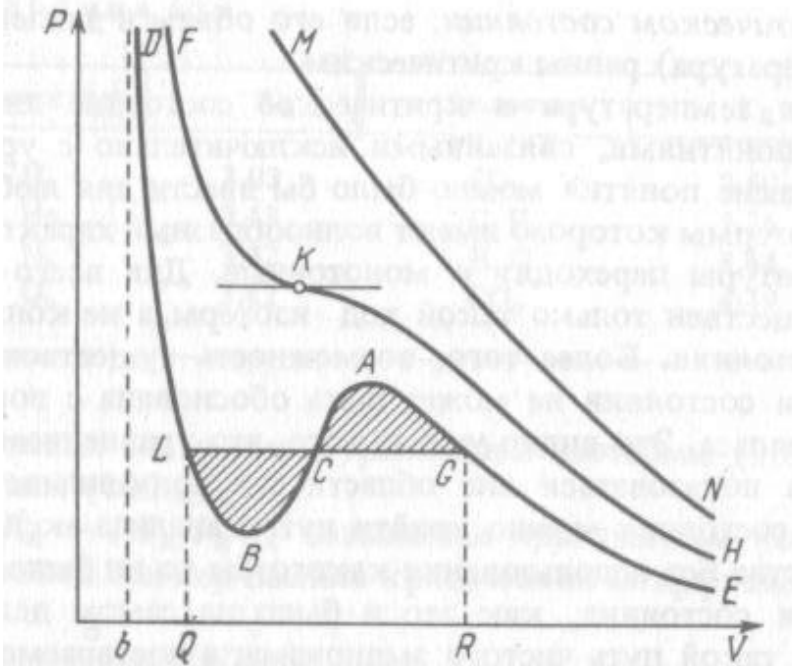
**Высокие температуры и  
любые давления:**

**одна точка пересечения изобары  
(вид изотермы – монотонно  
опускающаяся кривая  $MN$ ).**

**Более низкие температуры и надлежащие давления:**

**три точки пересечения -  $L, C, G$   
(волнообразный участок  $LBCAG$ ).**

# Критическая изотерма



**Критические**  
**температура и давление:**

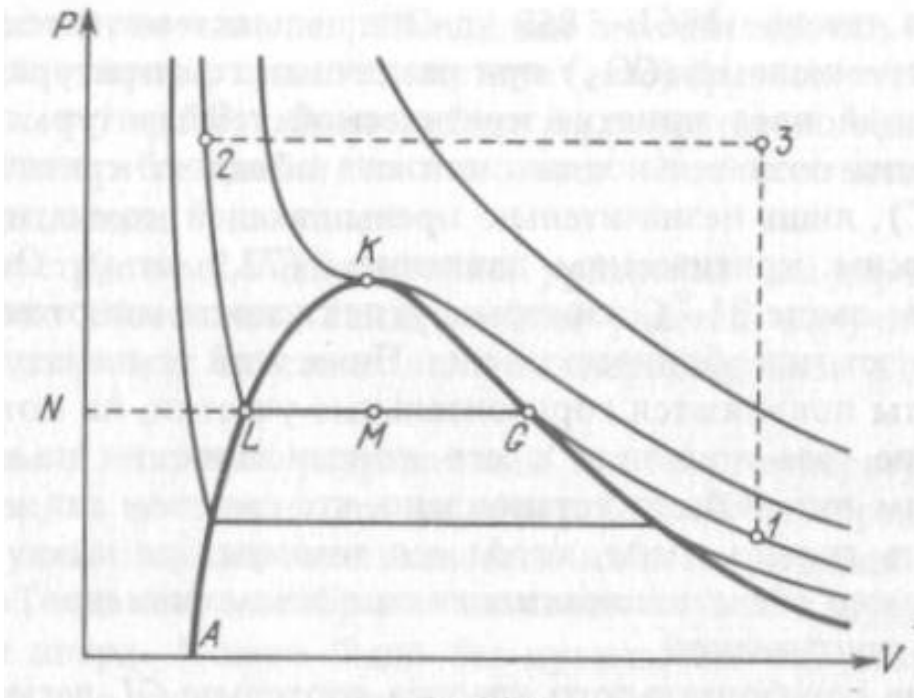
**критическая точка  $K$  –  
точка перегиба**

**(изотерма не опускается вниз)  
на критической изотерме  $FKH$  –  
три корня равны между собой.**

**$p_k, V_k, T_k$  – критические давление, объем и температура.**

**Точка  $K$  – вещество в критическом состоянии.**

# Фазовые превращения между газообразным и жидким состояниями вещества



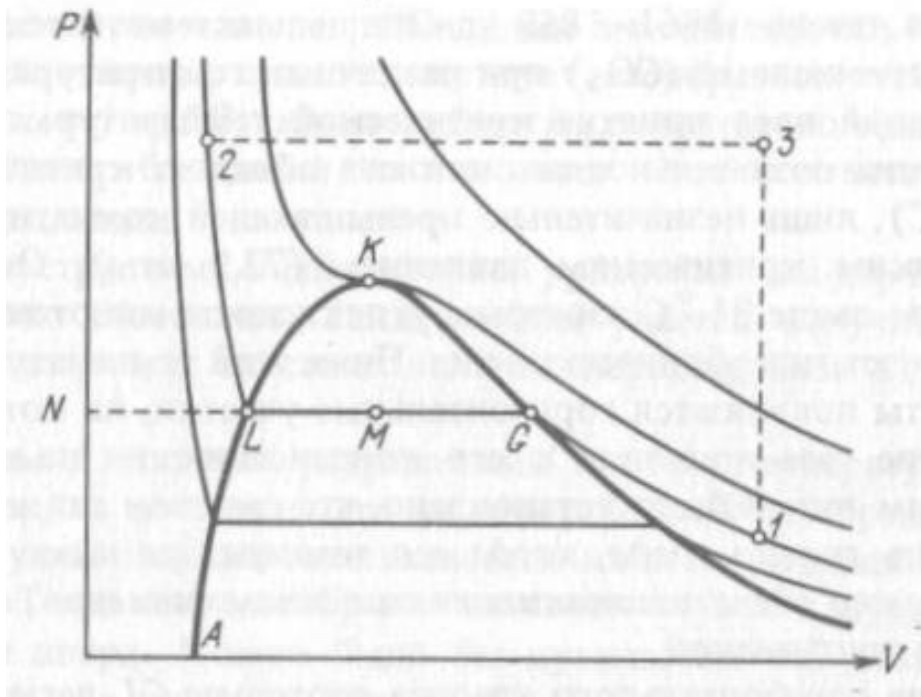
Кривая  $ALKG$  –  
деление плоскости  $VP$   
на однофазную и  
двухфазную области.

Соответствие области  
выше кривой  $ALKG$  –  
однофазным, физически  
однородным состояниям.

Соответствие области ниже кривой  $ALKG$  –  
двухфазной, физически неоднородной области,  
состоящей из жидкости и ее насыщенного пара.

# Фазовые превращения между газообразным и жидким состояниями вещества

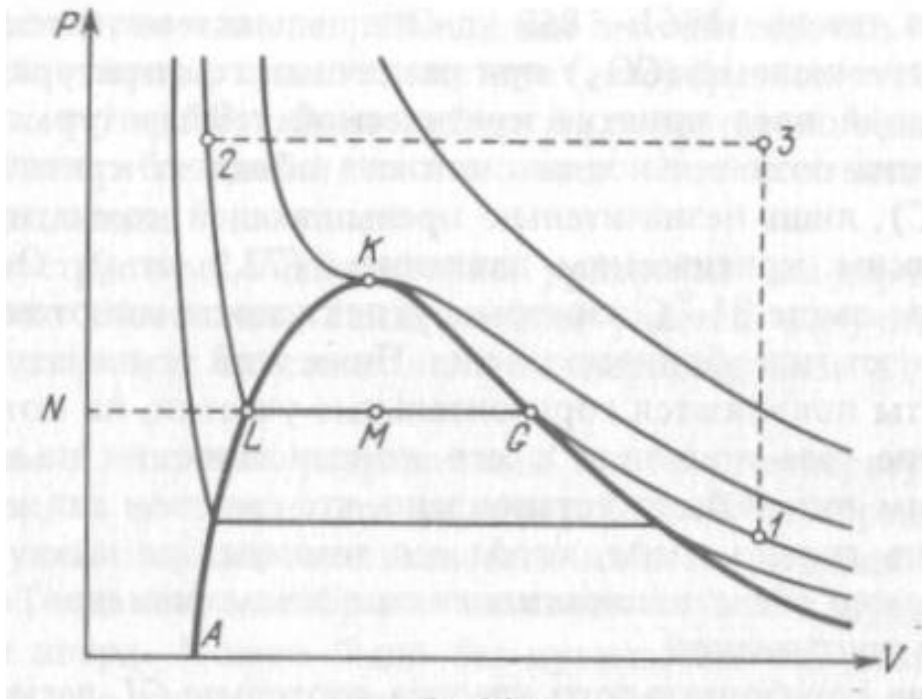
Фазовое превращение газа в жидкость  
через двухфазную область:



- изотермическое сжатие газа (кривая  $1G$ ),
- превращение газа в жидкость (кривая  $1GML$ ),
- изотермическое сжатие жидкости (кривая  $L2$ ).

# Фазовые превращения между газообразным и жидким состояниями вещества

Фазовое превращение газа через однофазную область:

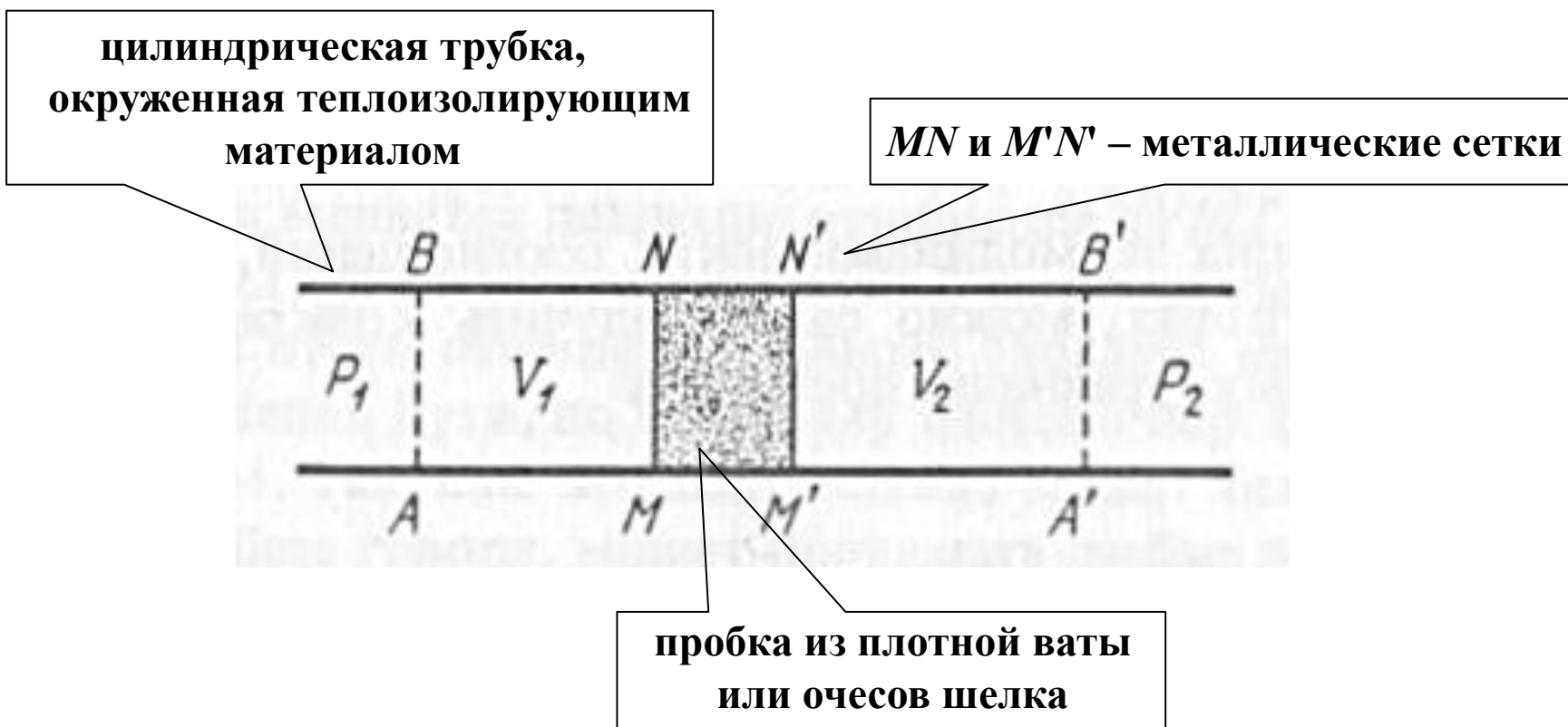


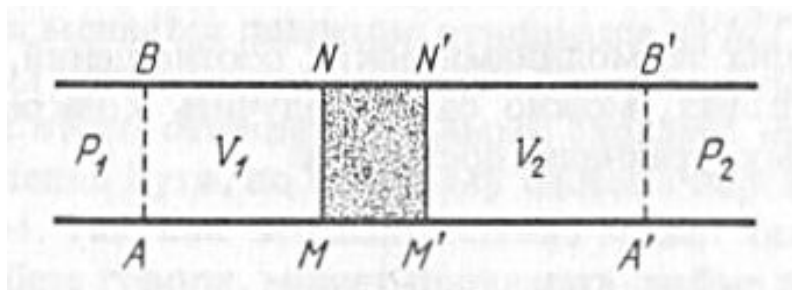
- **изохорический нагрев (прямая 13) выше критической изотермы,**
- **изобарическое охлаждение (прямая 32) ниже критической изотермы,**

**Непрерывный переход физически однородного вещества из газообразного состояния в жидкое.**

# Эффект Джоуля-Томсона

Эффект Джоуля-Томсона –  
изменение температуры газа при течении через пробку.





## Эффект Джоуля-Томсона

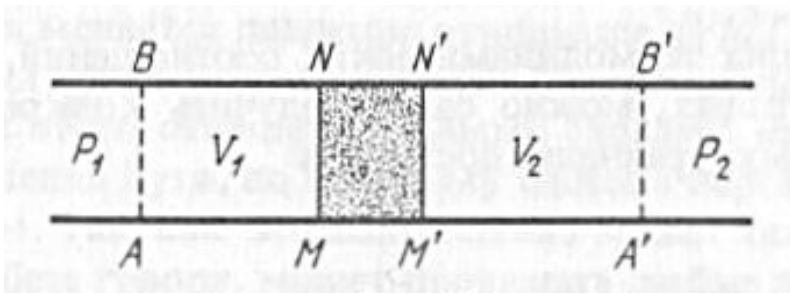
**Ламинарное и медленное течение газа через пробку под действием разности давлений  $p_1$  и  $p_2$ .**

**Стационарный процесс – отсутствие теплообмена между пробкой и газом.**

**Наличие тепловой защиты (стенки трубки) – адиабатический процесс течения газа.**

**Термодинамически равновесные состояния газа по обе стороны от пробки в любой момент времени.**



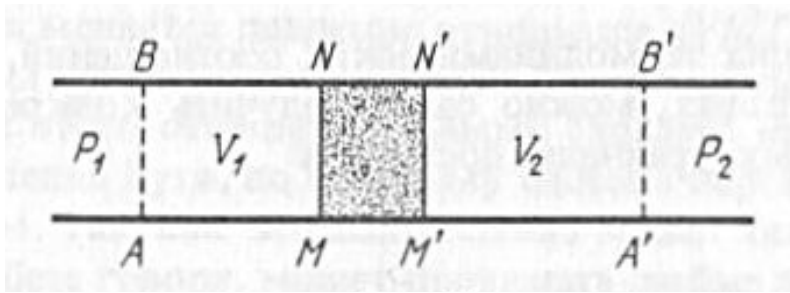


## Эффект Джоуля-Томсона

$S$  – площадь поперечного сечения трубки,

$V_1$  – объем пространства  $ABNM$ , занимаемый газом до прохождения через пробку,

$V_2$  – объем пространства  $A'B'N'M'$ , занимаемый газом после прохождения через пробку.

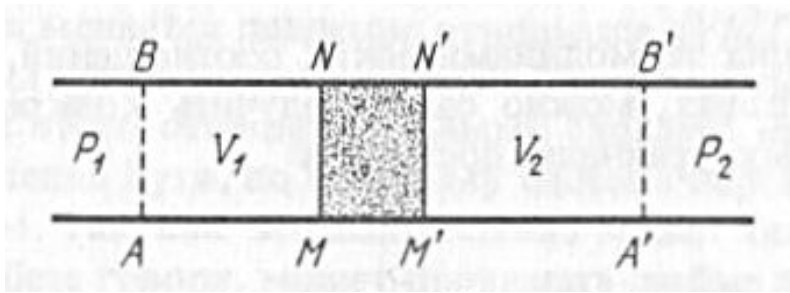


## Эффект Джоуля-Томсона

$p_1 \cdot S \cdot AM = p_1 V_1$  – работа, совершаемая над газом, при перемещении границы  $AB$  в положение  $MN$ .

$p_2 \cdot S \cdot MA' = p_2 V_2$  – работа, совершаемая газом, по перемещении границы  $M'N'$  в положение  $A'B'$ .

$A = p_2 V_2 - p_1 V_1$  – полная работа, совершенная газом.



## Эффект Джоуля-Томсона

**Отсутствие теплообмена между газом и окружающей средой – адиабатический процесс.**

**Неизменность физического состояния пробки и ее внутренней энергии.**

**1-ое начало термодинамики для системы:**

$$U_2 - U_1 + A = 0,$$

**$U_2 - U_1$  – изменение внутренней энергии газа.**

$$U_2 - U_1 + A = 0$$

## **Эффект Джоуля-Томсона**

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

**$I = U + pV$  – энтальпия газа.**

**Энтальпия – функция состояния,  
приращение которой при изобарическом процессе  
дает теплоту, полученную системой.**

**В процессе Джоуля-Томпсона энтальпия  $I$  газа не меняется.**

# Эффект Джоуля-Томсона

**Эксперимент Джоуля-Томпсона:**

**тем меньшее изменение температуры газа при прохождении через пробку, чем ближе он к идеальному.**

**Вывод: внутренняя энергия идеального газа не зависит от занимаемого им объема.**

**Теплоемкость идеального газа  $C_V = \frac{dU}{dT}$**

**- функция только температуры.**

## **Контрольный вопрос**

**Энтропия более упорядоченного состояния по сравнению с энтропией менее упорядоченного состояния:**

- а) больше,**
- б) такая же,**
- в) меньше,**
- г) нет однозначного ответа.**