

Лекция 2.5 ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

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

Красноярск 2022

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Энтропия – функция, характеризующая меру беспорядочности теплового движения

Энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния, мера необратимого рассеяния энергии

Упорядоченная система имеет низкую энтропию, неупорядоченная система – высокую энтропию

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Второе начало термодинамики устанавливает существование энтропии как функции состояния термодинамической системы и вводит понятие абсолютной термодинамической температуры



второе начало – закон об энтропии и её свойствах

В изолированной системе энтропия либо остаётся неизменной, либо возрастает (в неравновесных процессах), достигая максимума при установлении термодинамического равновесия (закон возрастания энтропии)

Первое начало термодинамики допускает процессы в термодинамических системах (то есть процессов, не противоречащих закону сохранения энергии), но не указывает направление протекания этих процессов

Второе начало термодинамики позволяет:

- выделить возможные процессы которые не противоречат законам термодинамики
- установить направление протекания самопроизвольных процессов
- найти предельное (наибольшее или наименьшее) значение энергии, которое может быть использовано (получено или затрачено) в термодинамическом процессе с учётом ограничений, накладываемых законами термодинамики
- сформулировать критерии равновесия в термодинамических системах

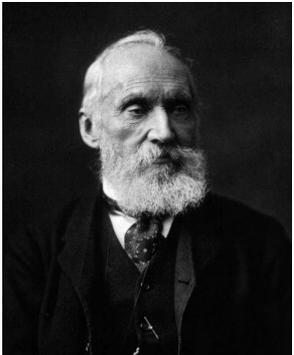
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ



Николя Леонар Сади Карно
французский физик и математик
(1796 – 1832)

Исследование «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу» (1824), посвящено паровым машинам.

Первый сформулировал идею, лежащую в основе второго начала термодинамики: **при отсутствии разности температур теплота не может быть преобразована в работу; для постоянного производства работы тепловой машине необходимо иметь по крайней мере два тепловых резервуара с различными температурами — нагреватель и холодильник.**



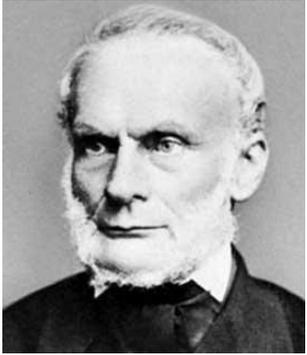
Уильям Томсон, барон Кельвин
французский физик и математик
(1824 – 1907)

Сформулировал второе начало термодинамики (1851): **невозможен процесс, единственным результатом которого является получение системой теплоты от одного источника (теплового резервуара) и выполнение ею эквивалентного количества работы.**

При получении от нагревателя количества тепла Q_1 рабочее тело обязательно отдает часть Q_2 этого тепла холодильнику, а в работу превращается только разность

$$Q_1 - Q_2 = A$$

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ



**Рудольф Юлиус
Эмануэль Клаузиус**
немецкий физик,
механик и математик
(1822 – 1888)

Сформулировал второе начало термодинамики (1850): **невозможен процесс, единственным результатом которого является получение системой теплоты от одного тела и передача её другому телу, имеющему более высокую температуру.**

Или: **Теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более тёплому**

Такой процесс может происходить только принудительно, т.е. при совершении работы внешних, по отношению к системе, сил.



**Вильгельм Фридрих
Оствальд**
российский и
немецкий физико-
химик и философ
(1853 – 1932)

Сформулировал второе начало термодинамики (1892): **невозможно создать вечный двигатель 2-го рода**, то есть циклически действующей изотермической тепловой машины, способной работать от одного теплового резервуара и, следовательно, преобразовывать в работу всю энергию, извлекаемую из имеющей постоянную температуру окружающей среды.

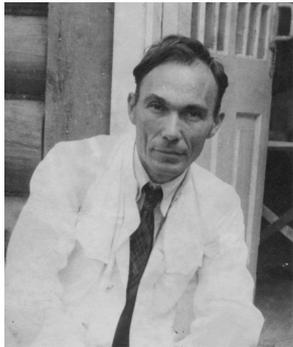
ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Постулат Клаузиуса (1850 г.):

Теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к более тёплому.

Постулат Томсона (Кельвина) (1852 г.) в формулировке М. Планка:

Невозможно построить периодически действующую машину, вся деятельность которой сводится к поднятию тяжести и к охлаждению теплового резервуара.



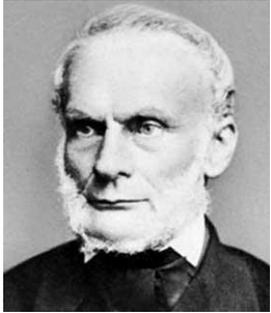
**Николай Иович
Белокоонь**
советский учёный
(1899 – 1970)

На основе анализа формулировок второго начала термодинамики (1954): построения принципа существования энтропии в рамках второго начала классической термодинамики на основе постулатов необратимости ошибочны и содержат ряд неявных и совершенно нестрогих допущений.

Разделил второе начало термодинамики на два начала:

- **принцип существования абсолютной термодинамической температуры и энтропии;**
- **принцип возрастания энтропии в неравновесных системах.**

ЭНТРОПИЯ



**Рудольф
Клаузиус**

немецкий физик
(1822 – 1888)

Из сопоставления уравнения
КПД обратимого цикла Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Уравнение КПД любого цикла

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

следует соотношение

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

откуда, с учётом принятой системы знаков:
плюс — для подводимого тепла и минус — для отводимого,
получим

$$\frac{|Q_1|}{|T_1|} + \frac{|Q_2|}{|T_2|} = 0$$

Теорема о приведенных теплотах: отношение теплоты к
температуре называется приведенной теплотой.

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Эта теорема формулируется для произвольного циклического процесса, в котором система может обмениваться теплом не с двумя, а с несколькими тепловыми источниками.

ЭНТРОПИЯ

Отношение $\frac{Q}{T}$ называется приведённой теплотой, а алгебраическая сумма приведённых теплот для обратимого цикла Карно равна нулю.

Далее Клаузиус выводит уравнение

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q_n}{T_n} = 0$$

Введя обозначение

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Q_n}{T_n} = 0$$

Получаем равенством (первым интегралом) Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Приведенное количество теплоты, полученное системой в обратимом процессе, не зависит от пути перехода, а **определяется лишь начальным и конечным состояниями системы**

Это означает, что подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции S состояния тела (системы), которую Клаузиус назвал **энтропией**.

ЭНТРОПИЯ

Энтропия S – это отношение полученной или отданной теплоты к температуре, при которой происходил этот процесс

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

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

$$S = \sum S_i$$

При обратимом процессе изменение энтропии

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Изменение энтропии ΔS не зависит от способа совершения перехода из состояния 1 в 2. Каждому термодинамическому состоянию тела (системы тел), соответствует только одно значение S , т.е. энтропия S является функцией состояния системы (или тела, если система состоит из одного тела).

ЭНТРОПИЯ

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

С физической точки зрения энтропия характеризует степень необратимости, неидеальности реального термодинамического процесса.

Энтропия – мера диссипации (рассеивания) энергии, а также мера оценки энергии в плане её пригодности (или эффективности) использования для превращения теплоты в работу.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Неравенство Клаузиуса (второе начало термодинамики) – энтропия замкнутой системы может возрасть (необратимый процесс), или оставаться постоянной (обратимый процесс)

$$\Delta S_{\text{обр}} \geq 0$$

Запишем математическую формулировку первого начала термодинамики

$$dQ = dU + dA$$

dQ – бесконечно малое количество тепла, сообщенное системе,
 dU – бесконечно малое изменение внутренней энергии системы,
 dA – бесконечно малая работа, совершаемая системой против внешних тел.

p – давление, dV – бесконечно малое измерение объема.

$$pdV$$

Учитывая, что $dQ = Tds$, можно записать

Первое и второе начала термодинамики в объединенной форме имеют вид

$$TdS \geq dU + dA$$

Это **основное уравнение термодинамики**, объединяющее первое и второе начало термодинамики. Знак равенства относится к обратимым процессам, знак неравенства к необратимым.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Второе начало термодинамики является статистическим законом, оно применимо только к системам, состоящим из огромного числа молекул.

К системам с очень малым числом частиц второе начало термодинамики неприменимо.

Любое макросостояние системы (например, равномерное распределение газа по объему) может быть осуществлено очень большим числом микросостояний.

«Микросостояние системы» предполагает, что заданы состояния всех молекул системы.

Но молекулы находятся в вечном хаотическом движении, они постоянно меняют свое месторасположение, обмениваются скоростями, т.е. микросостояния системы все время изменяются, а макросостояния (равномерное распределение молекул в данном объеме) остается.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Процессы в природе протекают так, что система переходит из состояния, менее вероятного, в состояние, более вероятное.

Все реальные процессы необратимы, а необратимые процессы в природе протекают с возрастанием энтропии.

Второе начало термодинамики

k – постоянная Больцмана

W - термодинамическая вероятность (или статистический вес) макросостояния

$$S = k \cdot \ln W + const$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Внутренняя энергия U
энтропия S
давление p
объем V
температура T



Эти параметры независимы

Взаимосвязь между термодинамическими параметрами удобно устанавливать с помощью **термодинамических потенциалов**

1) Внутренняя энергия U

$$dU = TdS - pdV$$

2) Энтальпия H

$$H = U + pV$$

Энтальпия определяет количество тепла, получаемое (или выделяемое) системой при постоянном давлении

3) Свободная энергия или потенциал Гельмгольца F

$$F = U - TS$$

какая часть внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях, позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях

4) Потенциал Гиббса G

$$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Внутренняя энергия	$U(S, V)$	$dU = TdS + pdV$
Энтальпия	$H(S, p) = U + pV$	$H = U + pV$
Свободная энергия (потенциал Гельмгольца)	$F(T, V) = U - TS$	$F = U - TS$
Потенциал Гиббса	$G(T, p) = U - TS + pV$	$G = U - TS + pV$ $= H - TS = F + pV$

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

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: физический принцип, определяющий поведение энтропии при приближении температуры к абсолютному нулю.

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 из третьего начала термодинамики:

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

теплоемкости C_p и C_v при 0 K равны нулю

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

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

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

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

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

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 Гиббса, 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

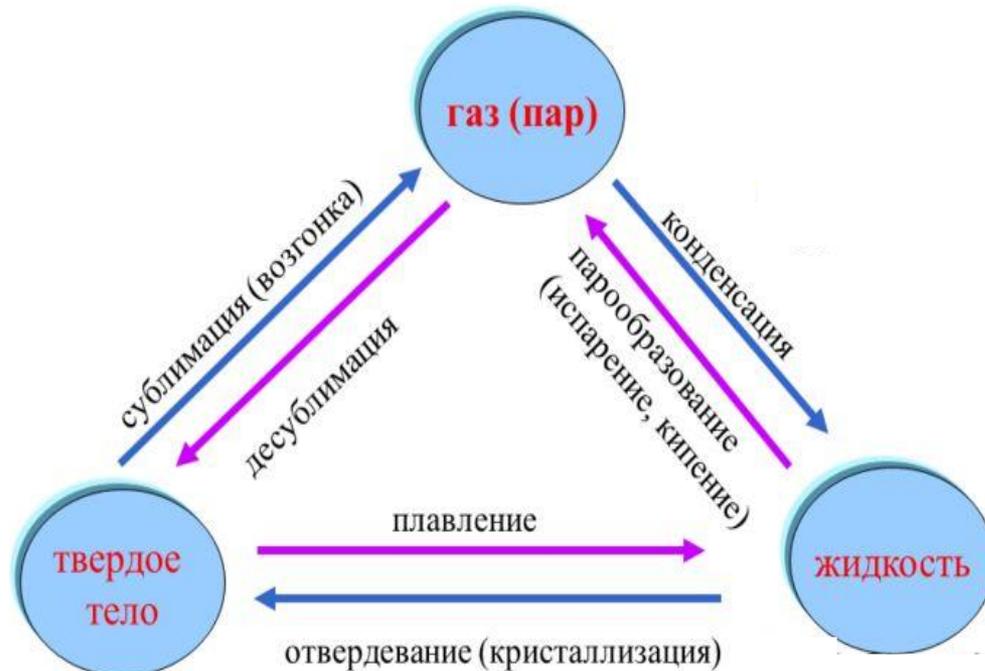
скачкообразно изменяются: теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, электропроводность и т. д.

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

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА

Примерами фазового перехода первого рода являются:

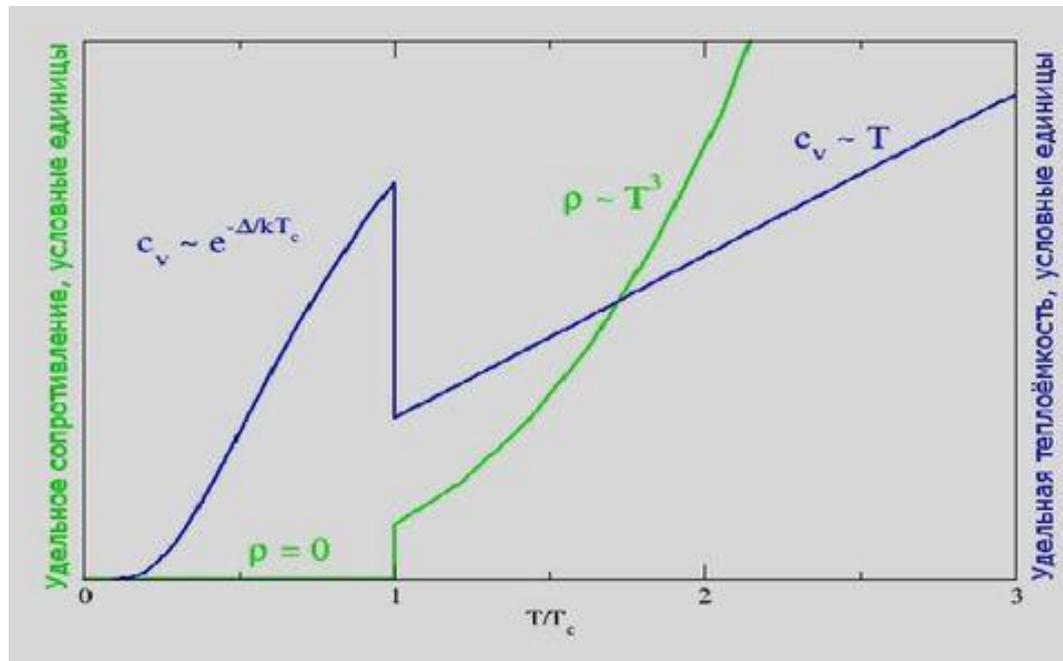
1. Изменения агрегатного состояния вещества: превращение жидкости в газ (испарение) и обратный процесс превращение газа в жидкость (конденсация).
2. Переход вещества из твердого состояния в жидкое (плавление) и обратный переход из жидкого в твердое состояние (кристаллизация).
3. Превращение твердого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



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:

$$dQ = \lambda dm$$

Коэффициент пропорциональности λ - удельная теплота плавления.

При плавлении энтропия возрастает, а при кристаллизации уменьшается

ПОВЕДЕНИЕ ЭНТРОПИИ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕНЕНИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Фазовый переход «жидкость – газ»

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

$$dQ = r dm$$

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

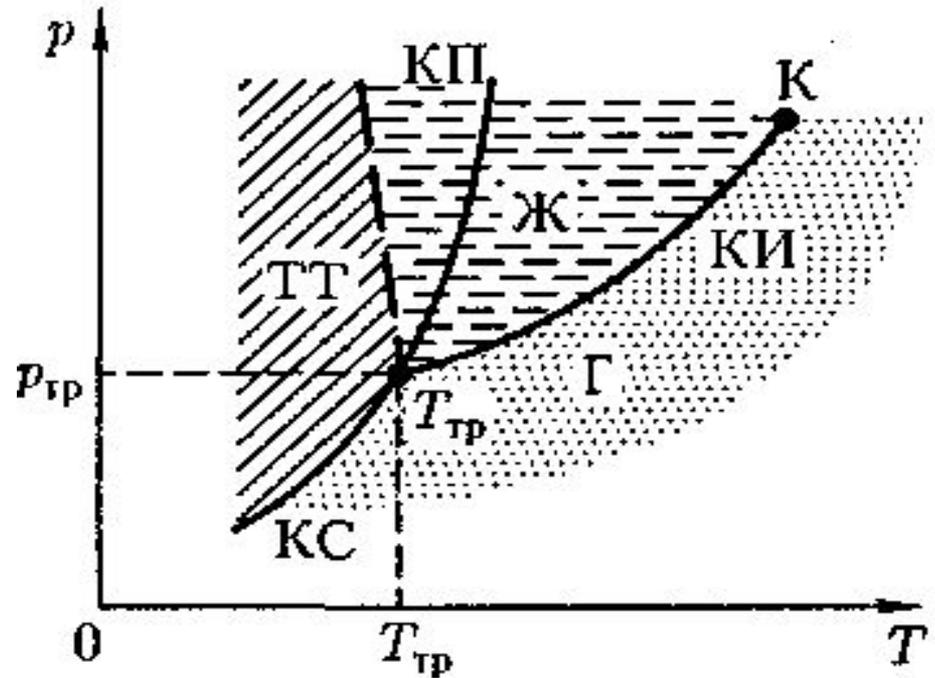
ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

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

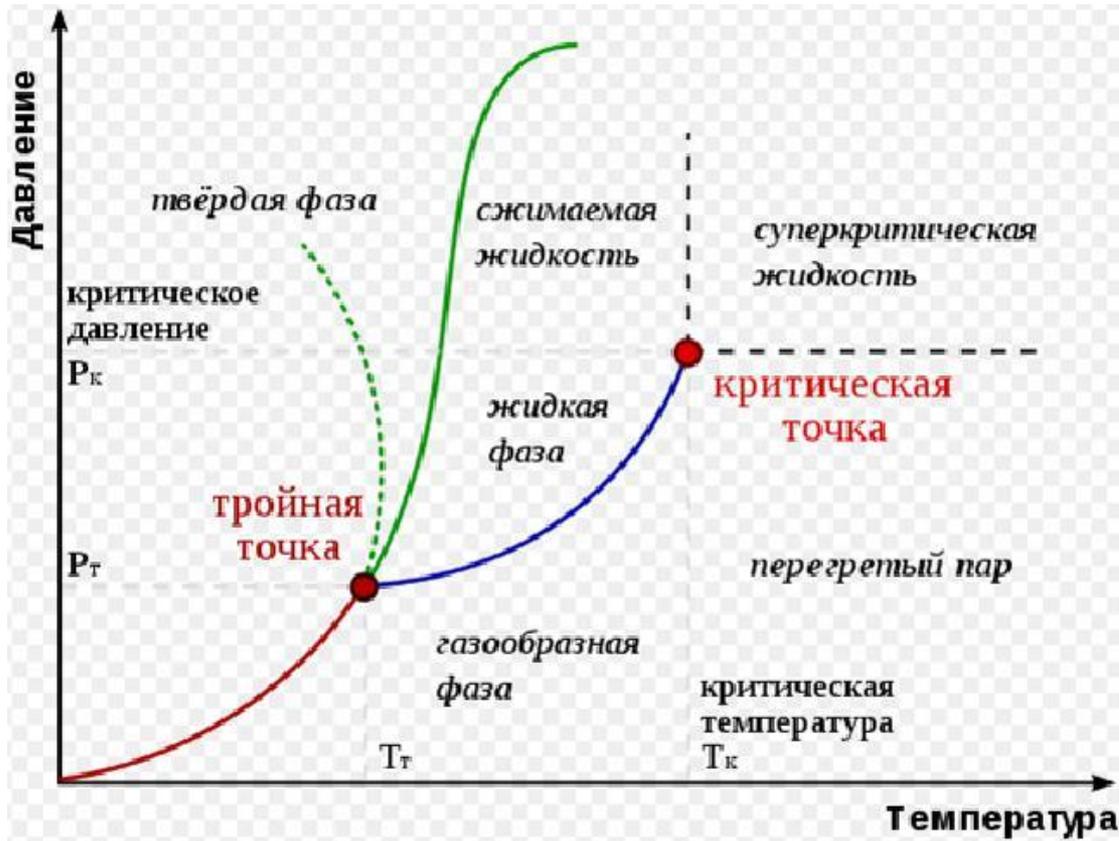


Точка, в которой пересекаются все кривые определяет температуру $T_{тр}$ и давление P , называется **тройной точкой**.

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

Лекция 2.6 РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

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

Красноярск 2022

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

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

$$PV = \nu RT$$

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



Модель идеального газа:
описывает поведение идеальных и разреженных реальных газов

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

при малых плотностях и
средних температурах



РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ



ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

при большой плотности и
при низких температурах



РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ



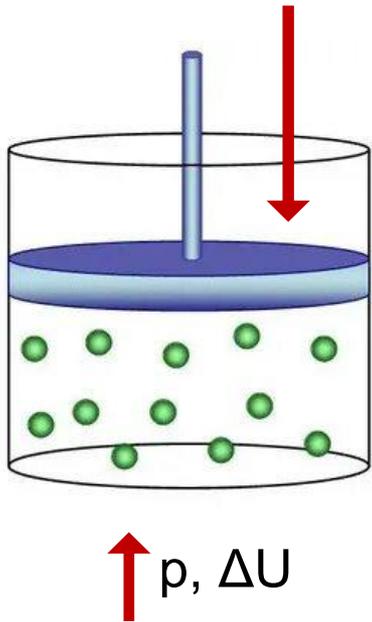
ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

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



Будем медленно сжимать газ в сосуде с поршнем, выполняем над ним работу, внутренняя энергия газа увеличится.

Чтобы процесс происходил при постоянной температуре, сжимать газ надо очень медленно, чтобы теплота успевала переходить от газа в окружающую среду.

Сначала давление с уменьшением объёма увеличивается (закон Бойля — Мариотта). Начиная с какого-то значения, давление не будет изменяться, несмотря на уменьшение объёма. На стенках цилиндра и поршня образуются прозрачные капли. Это означает, что газ начал конденсироваться, то есть переходить в жидкое состояние.

Продолжая сжимать газ, будем увеличивать массу жидкости под поршнем и уменьшать массу газа. Давление будет оставаться постоянным пока всё пространство под поршнем не заполнит жидкость.

Жидкости мало сжимаемы. При незначительном уменьшении объёма, давление будет быстро возрастать.

При объёме V_1 начинается конденсация газа, а при объёме V_2 она заканчивается. Если $V > V_1$, то вещество будет в газообразном состоянии, а при $V < V_2$ — в жидком.

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Когда газ превращается в жидкость при изменении его объёма от V_1 до V_2 давление газа остаётся постоянным.

При определённых T и V количество жидкости и газа над ней остаётся неизменным. Равновесие имеет динамический характер: количество молекул, которые покидают жидкости, в среднем равняется количеству молекул, которые переходят из газа в жидкость за одно и то же время.

Если газ находится при температуре выше критической, то его уже невозможно превратить в жидкость при любом давлении.

Причина: при критической температуре силы поверхностного натяжения жидкости равны нулю.

Если продолжать медленно сжимать газ при температуре большей критической, то после достижения им объёма, равного приблизительно четырём собственным объёмам молекул, составляющих газ, сжимаемость газа начинает резко падать.

Изотермы реального газа

Синие — изотермы при температуре ниже критической. Зелёные участки на них — метастабильные состояния (состояние квазиустойчивого равновесия системы, в котором она может находиться длительное время).

Участок левее точки F — нормальная жидкость.

Точка F — точка кипения (кипение жидкости, находящейся под постоянным давлением).

Прямая FG — коннода, то есть изотерма равновесия жидкой и газовой фаз внутри двухфазной области.

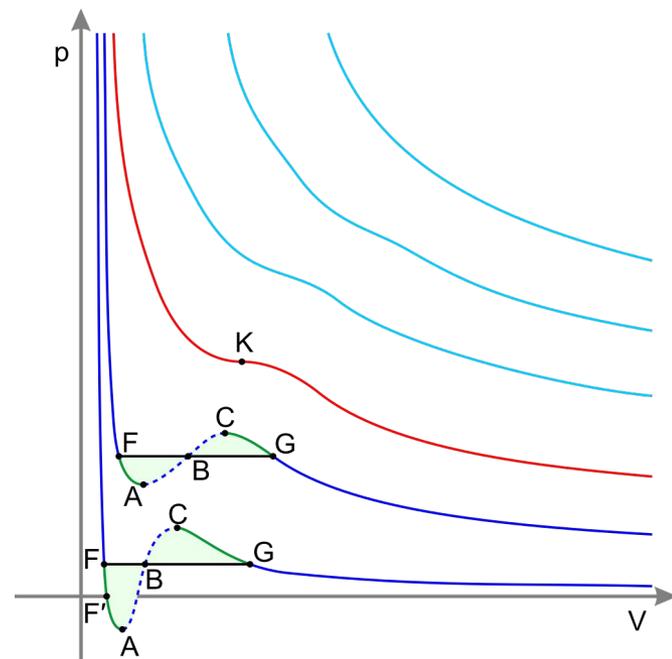
Участок FA — перегретая жидкость (жидкость, нагретая выше температуры кипения).

Участок F'A — растянутая жидкость ($p < 0$) (жидкость, находящаяся под отрицательным давлением).

Участок AC — аналитическое продолжение изотермы, физически невозможен.

Участок CG — переохлаждённый пар (пар, давление которого превышает давление насыщенного пара при данной температуре).

Точка G — точка росы (значение температуры газа, при которой водяной пар, содержащийся в газе, охлаждаемом изобарически, становится насыщенным над плоской поверхностью воды).



Участок правее точки G — нормальный газ.

Площади фигуры FAB и GCB равны.

Красная — критическая изотерма.

K — критическая точка.

Голубые — сверхкритические изотермы

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ



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.

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.

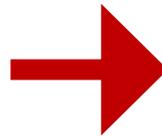
Идеальный газ, подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона и не может быть переведён в жидкое состояние

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

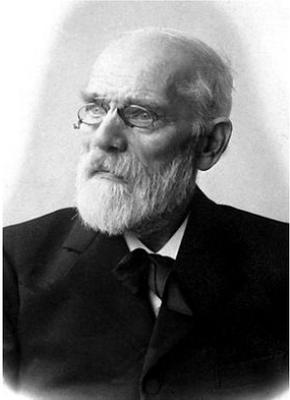


реальные газы по своим свойствам значительно отличаются от идеальных газов

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



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

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

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

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

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

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

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

b - поправка на истинный объем, доступный молекулам газа.

Эти величины постоянны для каждого газа и определяются опытным путем.

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

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

УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Условия выполнимости
уравнения Ван-дер-Ваальса:

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

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

Вывод уравнения предполагает:

молекулы сферически симметричны
величины a и b зависят от температуры



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

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Уравнение Дитеричи

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

Условия выполнимости уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$b \ll V$$

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

Не применяется при высоких давлениях

Уравнение Бертло

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

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

Уравнение Клаузиуса

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

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

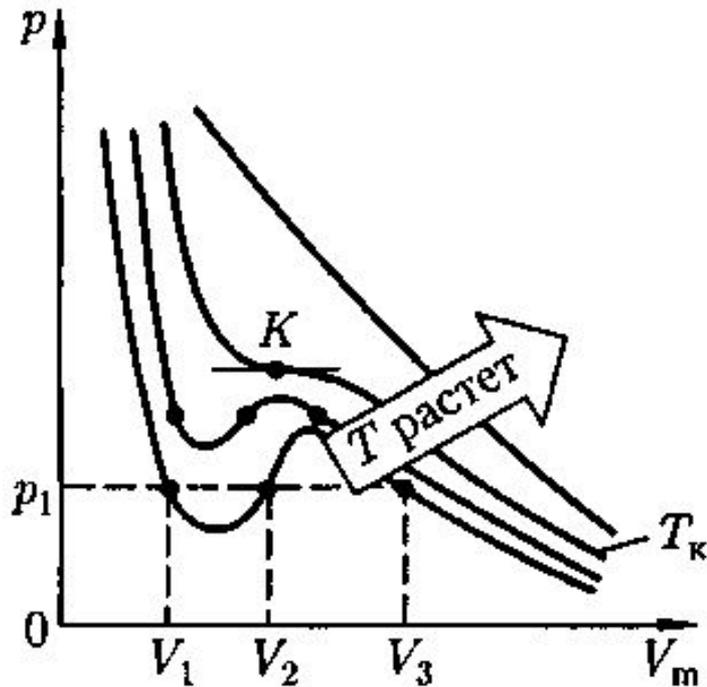
Уравнение Камерлинг-Оннеса

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

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

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

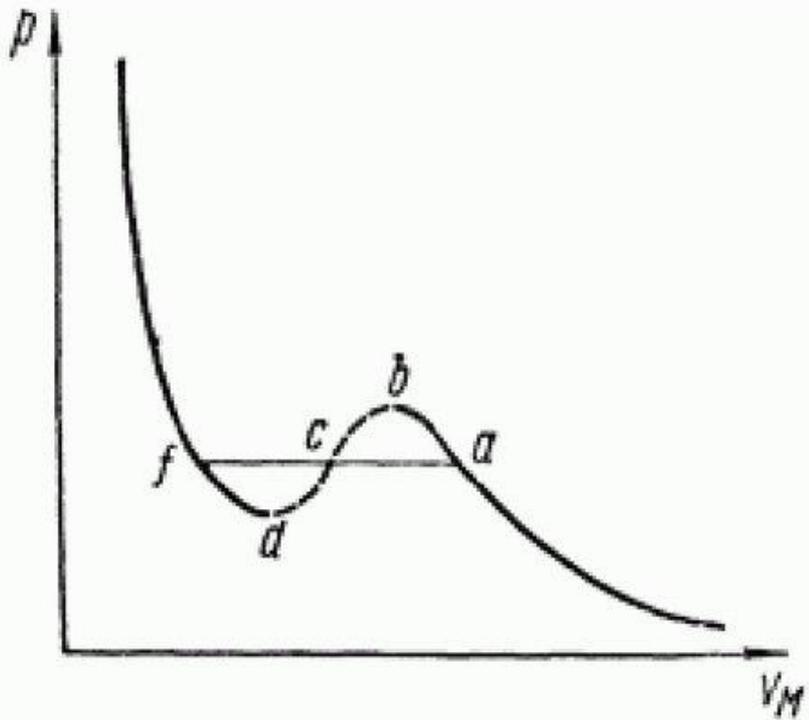
Изотермы Ван-дер-Ваальса — кривые зависимости P от V_m при постоянной T . Кривые показывают как меняется давление при изменении объема для различных температур



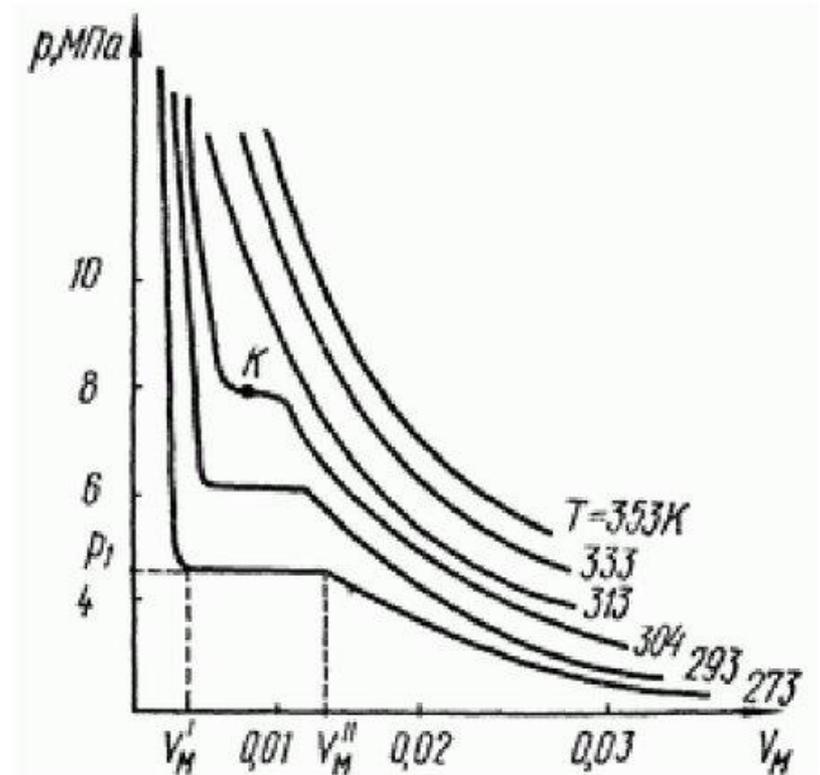
- При низких температурах волнообразные участки (максимумы и минимумы)
- При температуре T_k – на изотерме есть точка перегиба K
- При высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса переходят в изотермы идеального газа (Менделеева – Клапейрона)

ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Изотермы Ван-дер-Ваальса (теор.)



Изотермы Эндрюса (практ.)



ИЗОТЕРМЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА



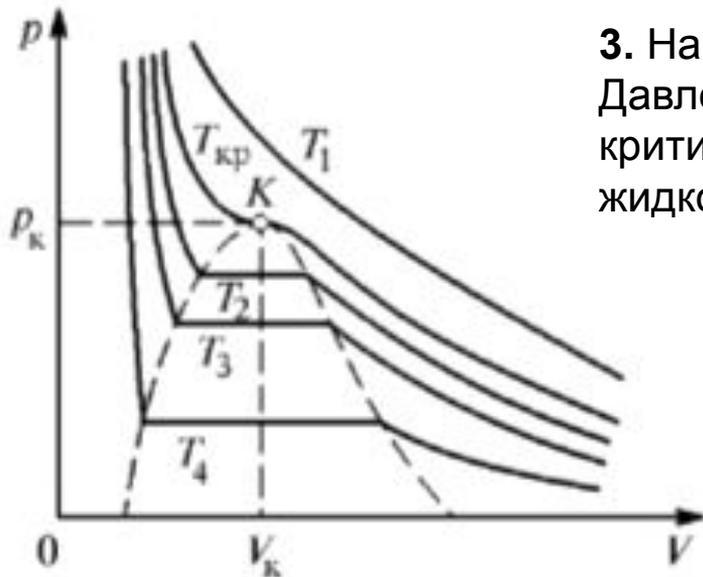
Томас Эндрюс
ирландский физико-
химик
(1813 – 1885)

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

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

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

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



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

КОНСТАНТЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И КРИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

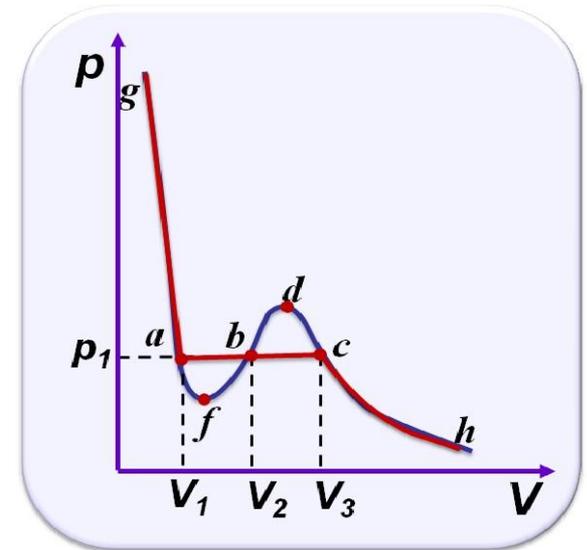
	P_k , ат	V_k , м ³ / кмоль	T_k , К	a , ат · м ⁶ /км оль ²	b , м ³ / кмоль	$R/N_A k$
HCl	86	0,060	324,6	0,922	0,020	0,469
H ₂	13,2	0,065	33,2	0,194	0,022	0,813
He	2,34	0,058	5,2	0,035	0,024	0,821
H ₂ O	225	0,055	647,3	5,65	0,031	0,602
O ₂	51,4	0,075	154,3	1,40	0,032	0,768
N ₂	34,8	0,090	126,0	1,39	0,039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

КОНСТАНТЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Вещество	Формула	a , Н·м ⁴ / моль ²	b , см ³ / моль
Азот	N ₂	0,1350	38,620
Аргон	Ar	0,1344	32,213
Вода (пары)	H ₂ O	0,5451	30,410
Водород	H ₂	0,0245	26,653
Воздух	–	1,3078	114,127
Гелий	He	0,00338	23,606
Закись азота	NO ₂	0,3801	44,316
Кислород	O ₂	0,1358	31,671
Неон	Ne	0,2088	16,971
Окись азота	NO	0,1438	28,856
Окись углерода	CO	0,14536	39,492
Метан	CH ₄	0,2256	42,719
Метиловый спирт	CH ₄ O	0,9532	67,074
Спирт этиловый	C ₂ H ₆ O	1,2008	84,033
Сероуглерод	CS ₂	1,1099	72,608
Углекислый газ	CO ₂	0,36088	42,840
Хлор	Cl ₂	0,6497	56,241
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	1,955	126,841
Этан	C ₂ H ₆	0,5427	64,187

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

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.

Внутренняя 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 **внутренняя 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

ЗАДАЧИ

1. В баллоне вместимостью $V=8$ л находится кислород массой $m=0,3$ кг при температуре $T=300$ К. Найти, какую часть вместимости сосуда составляет собственный объем молекул газа. Определить отношение внутреннего давления p' к давлению p газа на стенки сосуда
2. В цилиндре под поршнем находится хлор массой $m=20$ г. Определить изменение ΔU внутренней энергии хлора при изотермическом расширении его от $V_1=200$ см³ до $V_2=500$ см³.
3. Определить давление p , которое будет производить кислород, содержащий количество вещества $\nu=1$ моль, если он занимает объем $V=0,5$ л при температуре $T=300$ К. Сравнить полученный результат с давлением, вычисленным по уравнению Менделеева-Клапейрона.
4. В сосуде вместимостью $V=0,3$ л находится углекислый газ, содержащий количество вещества $\nu=1$ моль при температуре $T=300$ К. Определить давление p газа:
 - 1) по уравнению Менделеева-Клапейрона;
 - 2) по уравнению Ван-дер-Ваальса.
5. Давление p кислорода равно 7 МПа, его плотность $\rho=100$ кг/м³. Найти температуру T кислорода
6. Определить давление p водяного пара массой $m=1$ кг, взятого при температуре $T=380$ К и объеме $V=1000$ л.
7. Вычислить постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса для азота, если известны критические температуры $T_{кр}=126$ К и давление $p_{кр}=3,39$ МПа.
8. Вычислить критические температуру $T^{кр}$ и давление $p^{кр}$ кислорода.