

Лекция № 4
Газ Ван-дер-Ваальса.
Фазы и фазовые переходы

Алексей Викторович
Гуденко

24/09/2012

План лекции

1. Уравнение Ван-дер-Ваальса
2. Изотермы Ван-дер-Ваальса, критические параметры
3. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса, расширение в пустоту.
4. Изотермы реального газа.
5. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
6. Фазовая диаграмма воды.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

- $PV = RT$ – хорошо работает для разреженного газа
- Поправки Ван-дер-Ваальса
 1. b – учитывает размер молекул
 2. a – учитывает притяжение молекул
- Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля

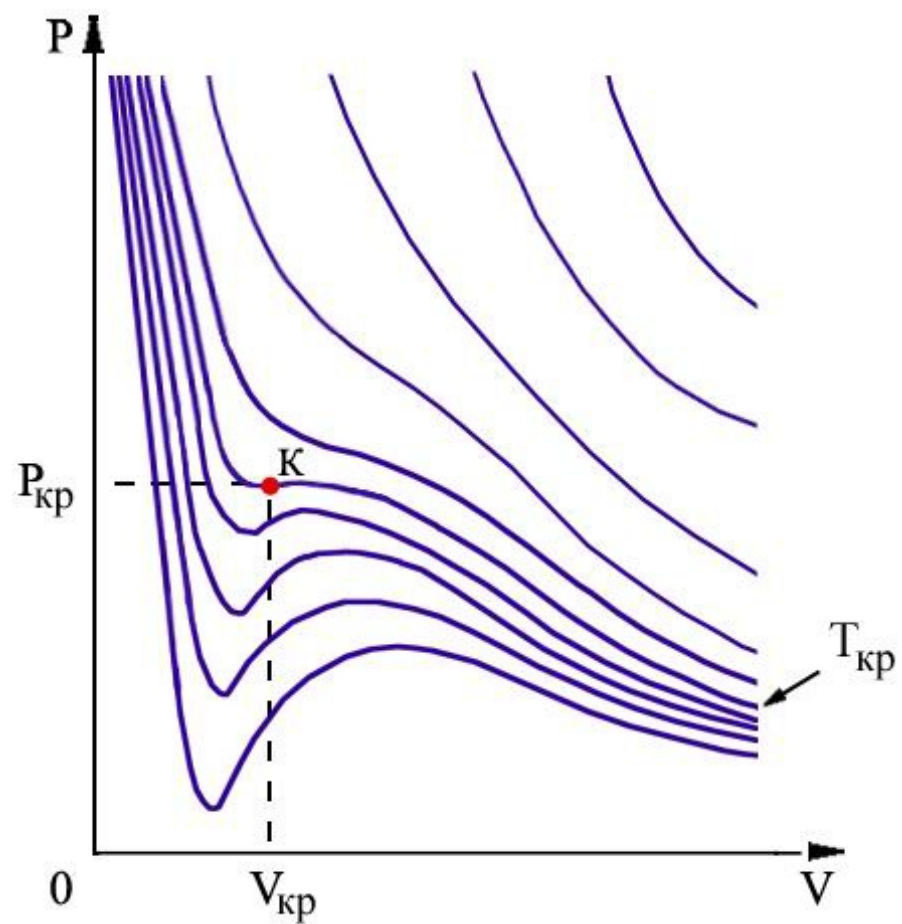
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

- Уравнение Ван-дер-Ваальса для ν молей

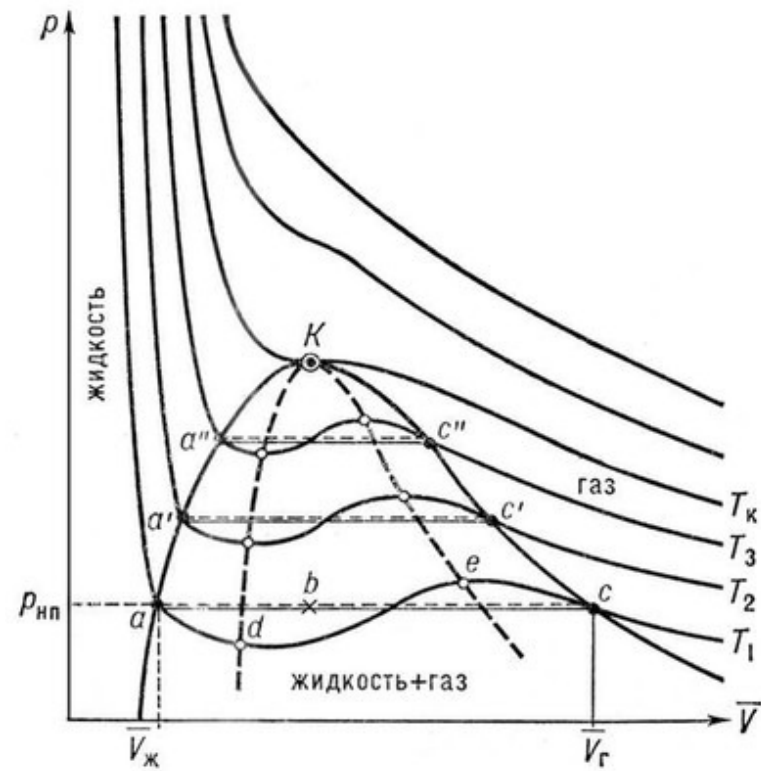
$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

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

Изотермы Ван-дер-Ваальса



Изотермы реального газа



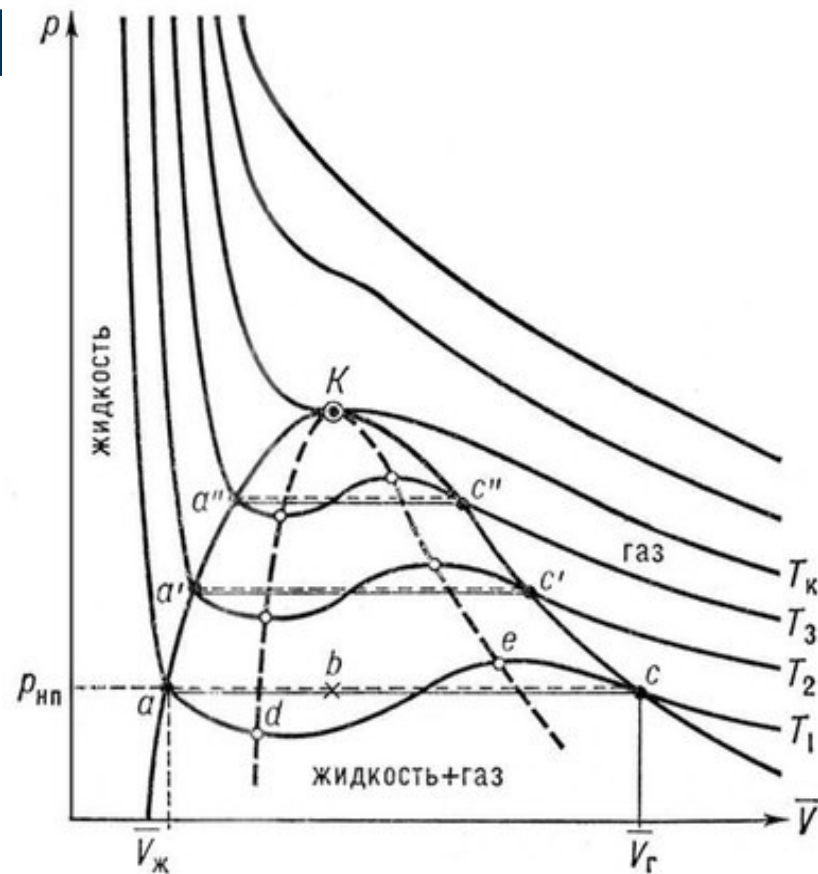
Изотермы газа Ван-дер-Ваальса и реального газа

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0$$

- Уравнение кривой, на которой лежат экстремумы находим из условия:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$P_{\text{э}} = \frac{a(V-2b)}{V^3}$$



Критические параметры

- В точке К: $\frac{dP_{\text{э}}}{dV} = -\frac{2a}{V^3} + \frac{6ab}{V^4} = 0 \Rightarrow$

- Критические параметры:

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

- В критической точке: $P_k V_k = \frac{3}{8} RT_k$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

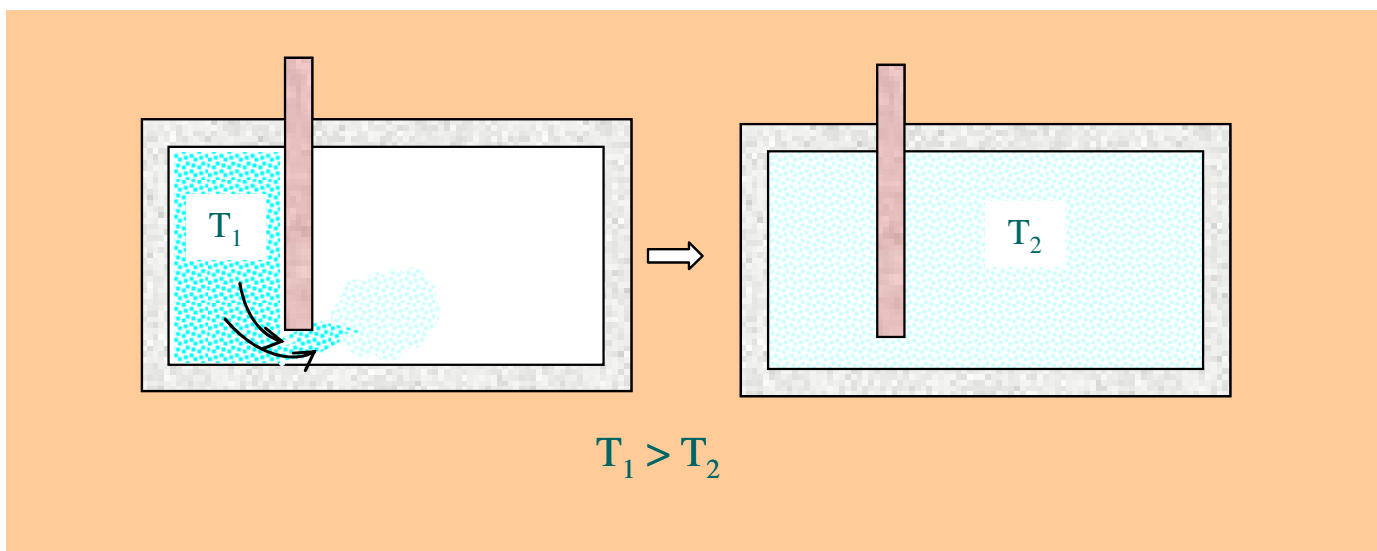
- Потенциальная энергия – это работа сил притяжения молекул:

$$U_P = \int_V^{\infty} \left(-\frac{a}{V^2}\right) dV = \frac{a}{V} \Big|_V^{\infty} = -\frac{a}{V} \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}$$

- Полная энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса:

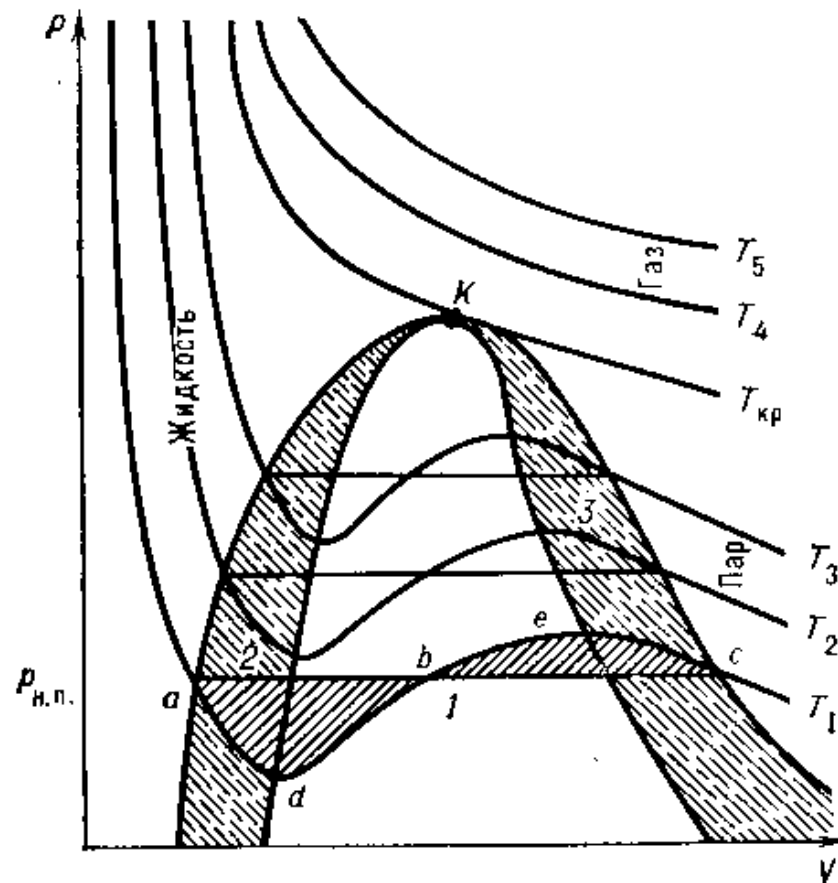
$$U = C_V T - \frac{a}{V}$$

Расширение газа Ван-дер-Ваальса в пустоту



- $U_1 = U_2 \Rightarrow C_V T_1 - a/V_1 = C_V T_2 - a/V_2 \Rightarrow$
 $T_2 - T_1 = a(1/V_2 - 1/V_1) < 0$ – газ охлаждается!

Изотермы реального газа

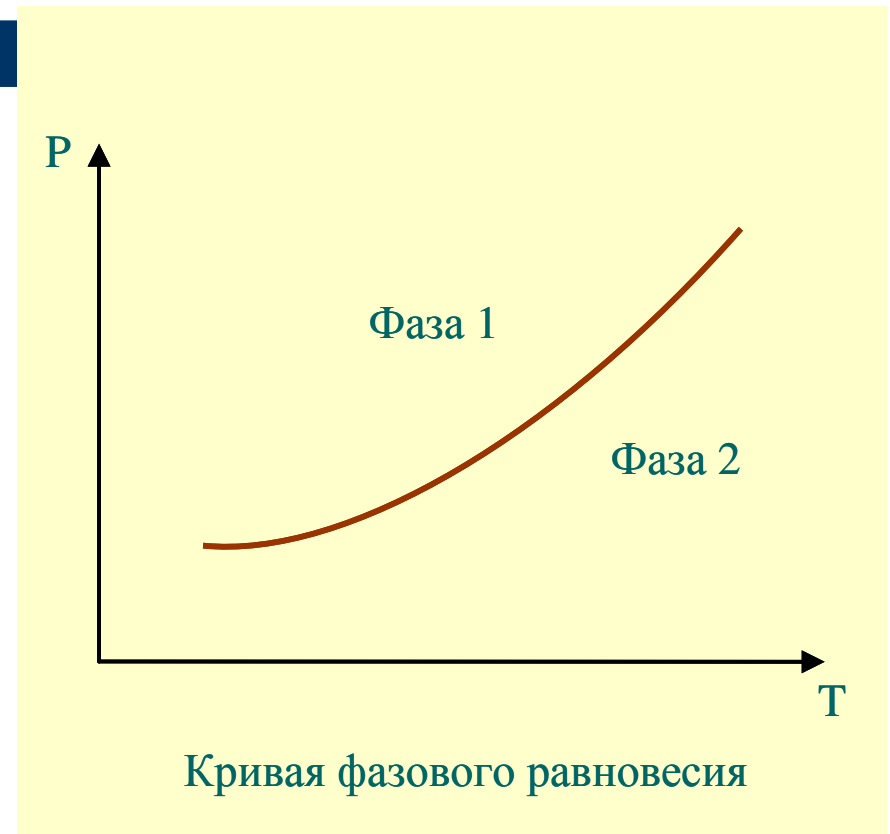


Фазы и фазовые превращения

- Фаза – физически однородная часть вещества, отделённая от других частей системы границей раздела. Примеры: вода и лёд – жидкая и твёрдая фазы воды; вода и пар – жидкая и газообразная фазы воды.
- Агрегатные состояния – *твёрдое, жидкое и газообразное*.
- Изменение агрегатного состояния – фазовый переход:
 1. *Плавление* – переход из твердой в жидкую фазу; обратный процесс - *кристаллизация*
 2. *Испарение* или *парообразование* – переход из жидкой в газообразную; обратный процесс – *конденсация*.
 3. *Сублимация* или *возгонка* – переход из твёрдого в газообразное состояния
- Фазовый переход происходит при заданном давлении при строго определённой температуре: лёд при плавится при $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $P = 1\text{ атм}$ – это точка фазового равновесия.

Фазовая диаграмма

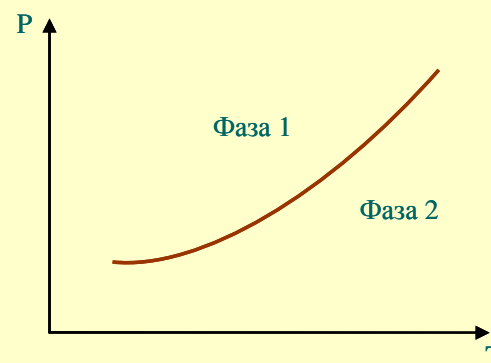
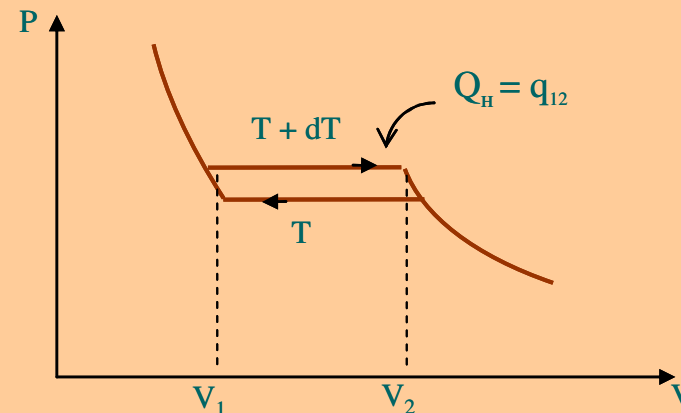
- При изменении давления P изменяется температура T фазового перехода.
- Зависимость $P(T)$ – линия фазового равновесия (кривая испарения, плавления, возгонки)
- Фазовая диаграмма – это плоскость (P, T) с линиями фазового равновесия $P(T)$



Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

- q_{12} – теплота перехода из фазы 1 в фазу 2
 V_2 – объём газа (фаза 2)
 V_1 – объём жидкости (фаза 1)
- Для элементарного очень узкого цикла Карно
 $\Delta A = Q_H \Delta T / T \Rightarrow$
 $(V_2 - V_1) dP = q_{12} dT / T \Rightarrow$

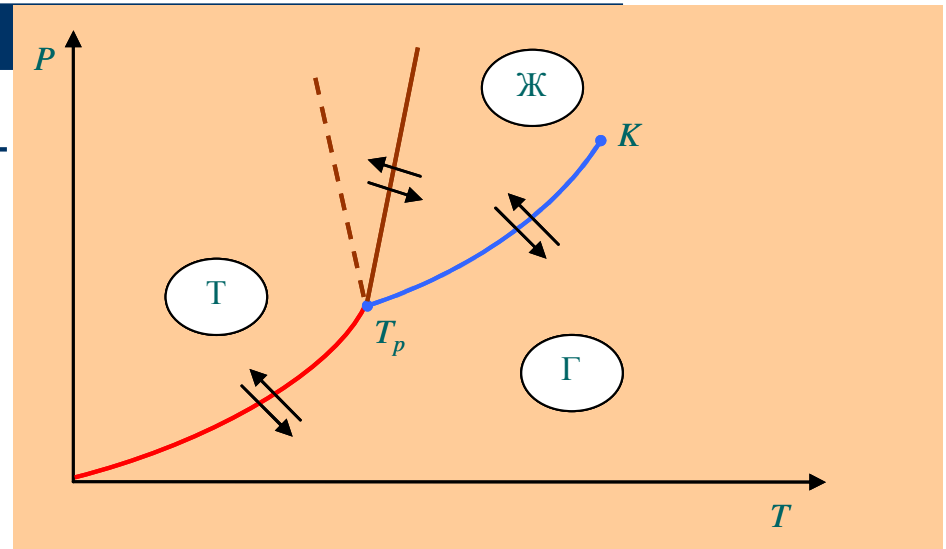
$dP/dT = q_{12} / T(V_2 - V_1)$ –
уравнение Клапейрона-
Клаузиуса – наклон кривой
фазового равновесия.



Кривая фазового равновесия

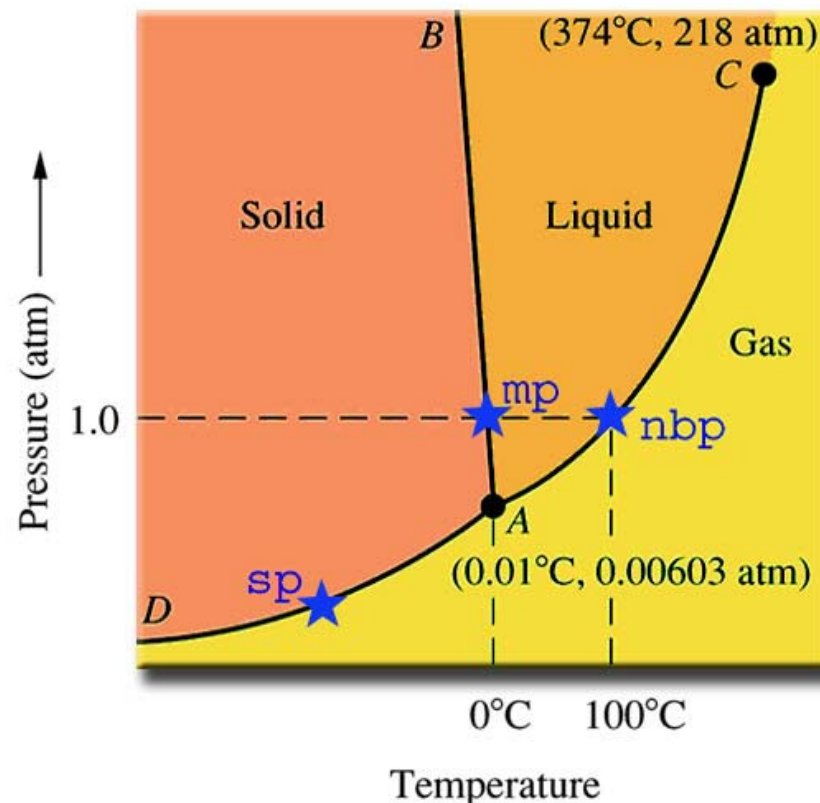
Фазовая диаграмма

- Возгонка и испарение (красная и синяя линии): $dP/dT > 0$
- Плавление (коричневая линия):
 1. $dP/dT < 0$, если $\Delta V = V_2 - V_1 < 0$ (лёд плавает в воде)
 2. $dP/dT > 0$, если $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$ (твёрдая фаза тонет в жидкой фазе)
- T_p – тройная точка. Для воды:
 $T_{тр} = 273,16 \text{ К}$; $P_{тр} = 4,58 \text{ мм.рт.ст} = 609 \text{ Па}$
- K – критическая точка. Для воды:
 $T_{кр} = 647,3 \text{ К}$; $P_{кр} = 218,5 \text{ атм}$;
 $\rho_{кр} = 0,324 \text{ г/см}^3$



Фазовая диаграмма воды

- $q_{\text{пл}} = 334 \text{ Дж/г}$ – удельная теплота плавления льда
 $q_{\text{исп}} = 2259 \text{ Дж/г}$ – удельная теплота парообразования
- С ростом давления температура плавления падает: для понижения температура на 1 К потребуется 130 атмосфер:
$$\Delta P / \Delta T = q / T(v_{\text{ж}} - v_{\text{л}}) = 334 / 273 \cdot 1(1 - 1/0,913) = 128,4 \text{ атм.}$$



Численные оценки для воды

- $q_{\text{пл}} = 334$ Дж/г – удельная теплота плавления льда
 $q_{\text{исп}} = 2259$ Дж/г – удельная теплота парообразования
 $v_{\text{п}}/v_{\text{ж}} = 1720$ – во столько раз увеличивается объём воды при испарении при 100 °С
 $\rho_{\text{в}} = 1$ г/см³ - плотность воды;
 $\rho_{\text{л}} = 0,913$ г/см³ – плотность льда
- **Температура плавления льда падает с ростом давления.**
Для понижения температуры на $\Delta T = 1$ К потребуется избыточное давление $\Delta P = 130$ атмосфер:
$$\Delta P/\Delta T = - q/T(v_{\text{ж}} - v_{\text{л}}) = - 334/273 \cdot 1(1 - 1/0,913) = 128,4 \text{ атм/К}$$
- **Температура кипения воды возрастает с ростом давления.**
Для повышения температуры кипения воды на $\Delta T = 1$ К потребуется избыточное давление $\Delta P = 0,035$ атм:
$$\Delta P/\Delta T = q/T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}) = 2259/373 \cdot 1720 = 0,035 \text{ атм/К} = 27 \text{ мм.рт.ст./К}$$

Зависимость давления насыщенного пара от температуры

- Клапейрон-Клаузиус:
$$dP/dT = q/T(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}) \approx q/Tv_{\text{п}} = q\mu P/RT^2 \Leftrightarrow$$
$$P = P_0 e^{q\mu/R (1/T_0 - 1/T)} \Leftrightarrow$$

$$T = T_0 / (1 - R T_0 \ln(P/P_0) / q\mu)$$

- $P = 2P_0$
 $T = 373 / (1 - 8,31 \cdot 373 \ln 2 / 2259 \cdot 18) = 394 \text{ K} = 121 \text{ }^\circ\text{C}$
- $P = 1/2 P_0$ (высота горы $h \sim RT \ln / \mu g \sim 6 \text{ км}$)
 $T = 373 / (1 - 8,31 \cdot 373 \ln 0,5 / 2259 \cdot 18) = 354 \text{ K} = 81 \text{ }^\circ\text{C}$