

Концепции и модели физики

Кузьмичев Сергей Дмитриевич



Содержание лекции №4

1. Уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.
2. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.
3. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.
4. Свободное расширение газа Ван-дер-Ваальса в вакуум.
5. Эффект Джоуля-Томсона.
6. Изотермы «реального» газа.
7. Фазы и фазовое равновесие.
8. Фазовые диаграммы.
9. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
10. Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$PV = \nu RT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса

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

Поправки к уравнению состояния идеального газа:

а) Учёт размеров молекул (оценка)

$$b \approx 4N_A V_0, \quad V_0 = \frac{4}{3} \pi r^3$$

б) Учёт взаимодействия молекул (возможный механизм – взаимодействие электрических диполей)

$$\Delta P \sim n^2, \quad \Delta P = a \frac{\nu^2}{V^2}$$

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}$$

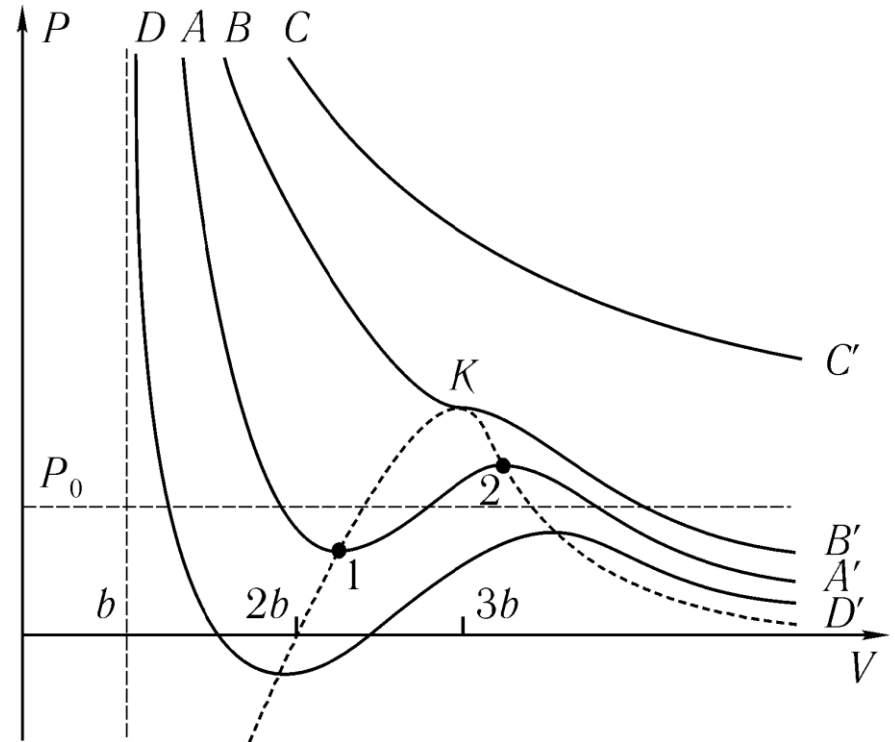


График для одного моля газа Ван-дер-Ваальса ($\nu = 1$ моль)

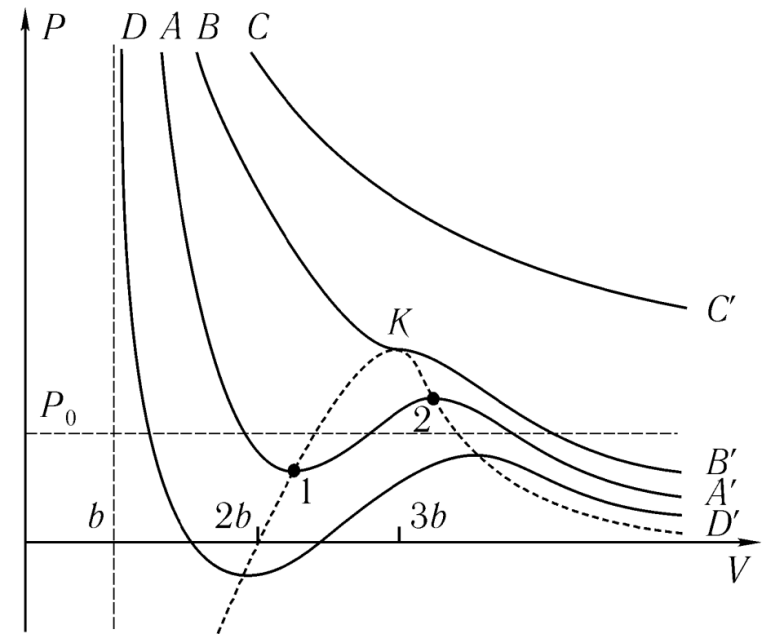
$$T_C > T_B = T_{KP} > T_A > T_D$$

Уравнение кривой, на которой расположены экстремумы изотерм $P(V)$, находится из условия

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0$$

и имеет вид

$$P_{\text{экстр}}(V) = \frac{av^2(V - 2vb)}{V^3}$$



В критической точке (точка К на графике)

$$\frac{\partial P_{\text{экстр}}(V)}{\partial V} = 0$$

Для одного моля ($\nu = 1$ моль) критические параметры

определяются выражениями

$$V_{\text{кр}} = 3b, \quad P_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}$$

В критической точке

$$P_{\text{кр}} V_{\text{кр}} = \frac{3}{8} R T_{\text{кр}}$$

Оценка поправок на давление и объём для одного моля азота (N_2) при нормальных условиях

$$T_{кр} = 126 \text{ К}, \quad P_{кр} = 3,4 \cdot 10^6 \text{ Па}$$

$$a = 0,13 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}, \quad b = 38,7 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

$$T = 273 \text{ К}, \quad P = 10^5 \text{ Па}, \quad V = 22,4 \text{ л} = 22400 \text{ см}^3$$

$$vb = 38,7 \text{ см}^3,$$

$$v^2 \frac{a}{V^2} \approx 600 \text{ Па}.$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = \nu C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV$$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - P = \nu^2 \frac{a}{V^2} dV$$

$$dU = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV$$

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V} + const$$

Адиабатическое расширение газа Ван-дер-Ваальса в вакуум

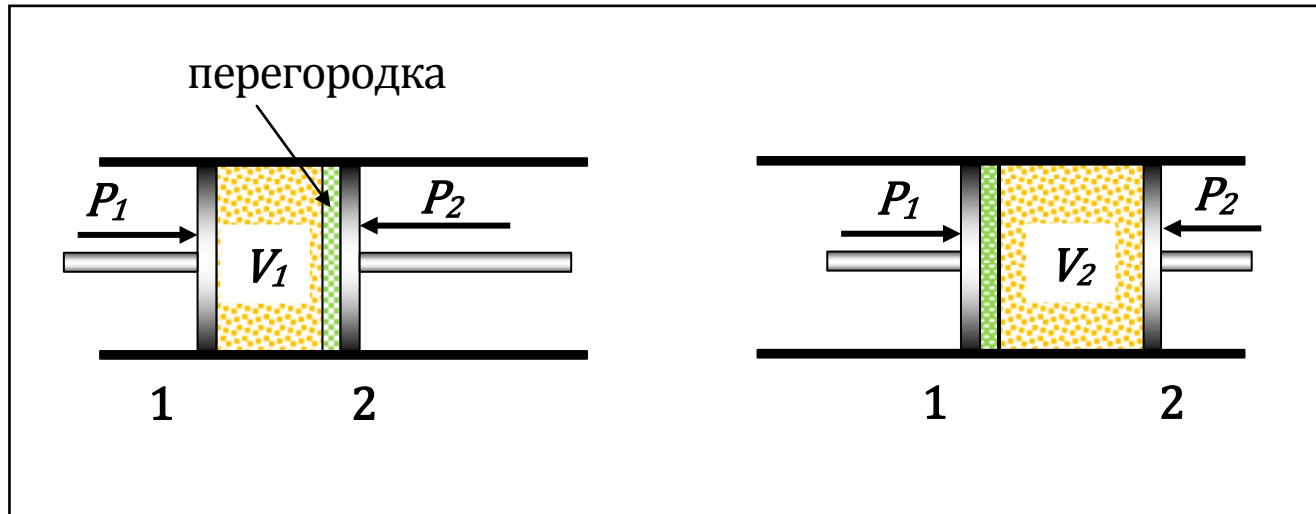
$$\delta Q = 0, \quad A_{\text{газа}} = 0,$$
$$U_1 = \nu C_V T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_1} = U_2 = \nu C_V T_2 - \nu^2 \frac{a}{V_2}$$
$$\nu C_V (T_2 - T_1) = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0 \quad , V_2 > V_1$$

⇓

Газ охлаждается



Эффект Джоуля-Томсона



$$A_{\text{внеш}} = P_1 V_1 - P_2 V_2 = \left(U_2 + \frac{mv_2^2}{2} \right) - \left(U_1 + \frac{mv_1^2}{2} \right),$$

$$Q = 0, \quad U_1 + P_1 V_1 + \frac{mv_1^2}{2} = U_2 + P_2 V_2 + \frac{mv_2^2}{2}$$

Пренебрегаем кинетической энергией направленного движения, так как дросселирование – медленный процесс.

$$H = U + PV = \nu C_V T + \nu RT = \nu (C_V + R) T = \nu C_P T,$$

$$H_1 = \nu C_P T_1 = H_2 = \nu C_P T_2$$

Дифференциальный эффект Джоуля-Томсона

$$\mu_{Д-Т} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}, \quad P_2 - P_1 < 0$$

Температура инверсии

$$T_{инв} = \frac{2a}{Rb}$$

При $T < T_{инв}$ - газ охлаждается

$$\Delta T = T_2 - T_1 = b \cdot \frac{\frac{T_{инв}}{T} - 1}{P_2 - P_1}$$

Температуры инверсии газов

Гелий	46 K
Водород	33 K
Азот	604 K
Воздух	650 K
Углекислый газ	2050 K

Если дросселирование происходит при комнатной температуре ($\approx 295 K$), то гелий и водород нагреваются, а азот, воздух, углекислый газ – охлаждаются.



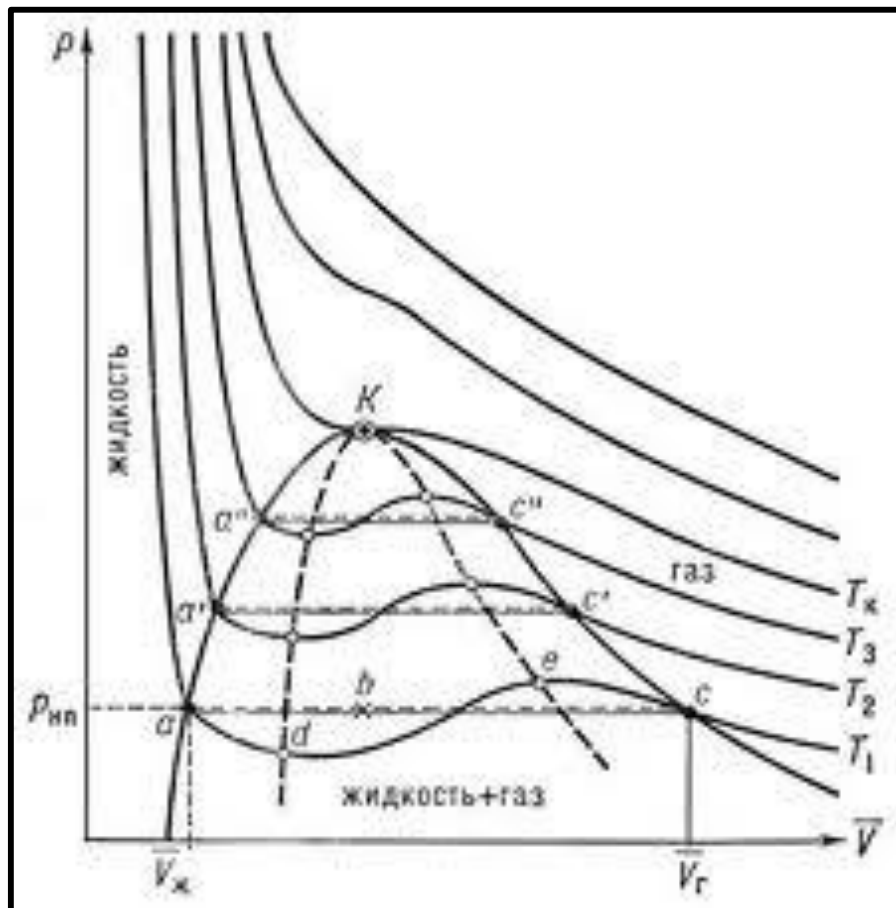
СПГ представляет собой бесцветную жидкость без запаха и цвета, плотность которой в два раза меньше плотности воды.

Температура кипения $-158...-163$ °С. На 95% состоит из метана.

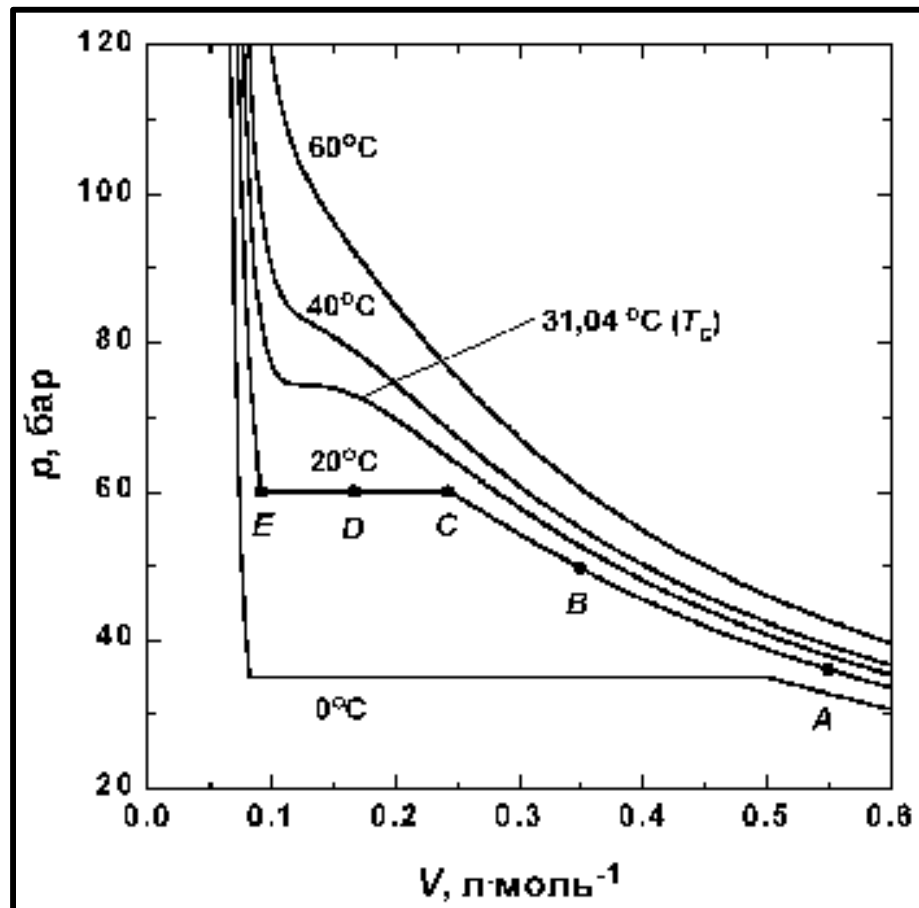
СПГ получают из природного газа путём сжатия с последующим охлаждением. При сжижении газ уменьшается в объёме примерно в 600 раз.

Процесс сжижения идет ступенями, на каждой из которых газ сжимается в 5—12 раз, затем охлаждается и передается на следующую ступень. Собственно сжижение происходит при охлаждении после последней стадии сжатия.

Изотермы реального газа



Изотермы газа
Ван-дер-Ваальса



Изотермы
углекислого газа

Фазы и фазовые превращения

Фаза – физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других частей и отделения от них четко выраженной границей.

Фазы могут сосуществовать друг с другом, находясь в равновесии.

Количество вещества, находящегося в той или иной фазе, может измениться при изменении внешних условий.

Агрегатные состояния - твердое, жидкое, газообразное.

Фазовый переход – переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий, при подводе (или отводе) теплоты.

Примеры фазовых переходов:

- а) Испарение или парообразование, конденсация.
- б) Плавление, конденсация.
- г) Возгонка или сублимация.



Сплав Вуда — тяжелый легкоплавкий сплав, изобретенный в 1860 году английским инженером Барнабасом Вудом. Температура плавления $68,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность 9720 кг/м^3 .

Состав:

Олово — 12,5 %;

Свинец — 25 %;

Висмут — 50 %;

Кадмий — 12,5 %



Фазовая кривая и фазовая диаграмма

Сосуществование (равновесное состояние) двух фаз возможно при определенных значениях давления $P_{равн}$ и температуры $T_{равн}$. При изменении давления для получения нового равновесного состояния двух фаз нужно изменить и температуру.

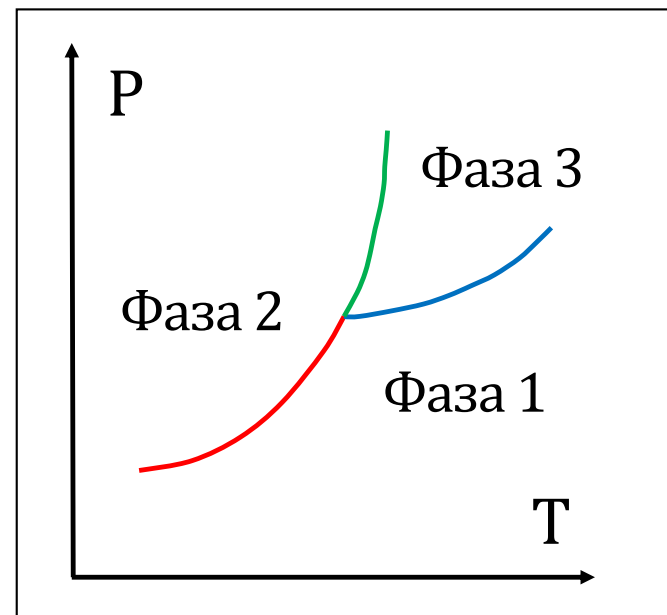


График зависимости

$$P_{равн} (T_{равн})$$

в координатах P, T изображается в виде кривой, называемой **кривой фазового равновесия** (кривая плавления, кривая испарения, ...).

Фазовая диаграмма – изображенный на плоскости P, T набор линий фазового равновесия.

Зависимость температуры фазового перехода от давления на примере температуры кипения воды

P, торр	t, °C
680	96,9
700	97,7
720	98,5
740	99,3
760	100
780	100,7

Теплота фазового перехода - количество теплоты (энергии), «затраченной» на осуществление фазового перехода при неизменной температуре.

	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$q, \text{Дж/г}$	$r, \text{Дж/г}$
Вода	0	100	334	2259
Спирт эт.	-117	78,5	108	855
Эфир	-116	34,5	98,4	355
Ртуть	-38,9	356	24,6	636
Свинец	327	1751	23	867
Алюминий	660	2447	396	4196

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Метод циклов:

1-2, 3-4 - изотермы

2-3, 4-1 - адиабаты

$$\begin{aligned} Q_{1-2} &= \nu q_{1-2}, & Q_{2-3} &= 0, \\ Q_{3-4} &= \nu q_{3-4}, & Q_{4-1} &= 0. \end{aligned}$$

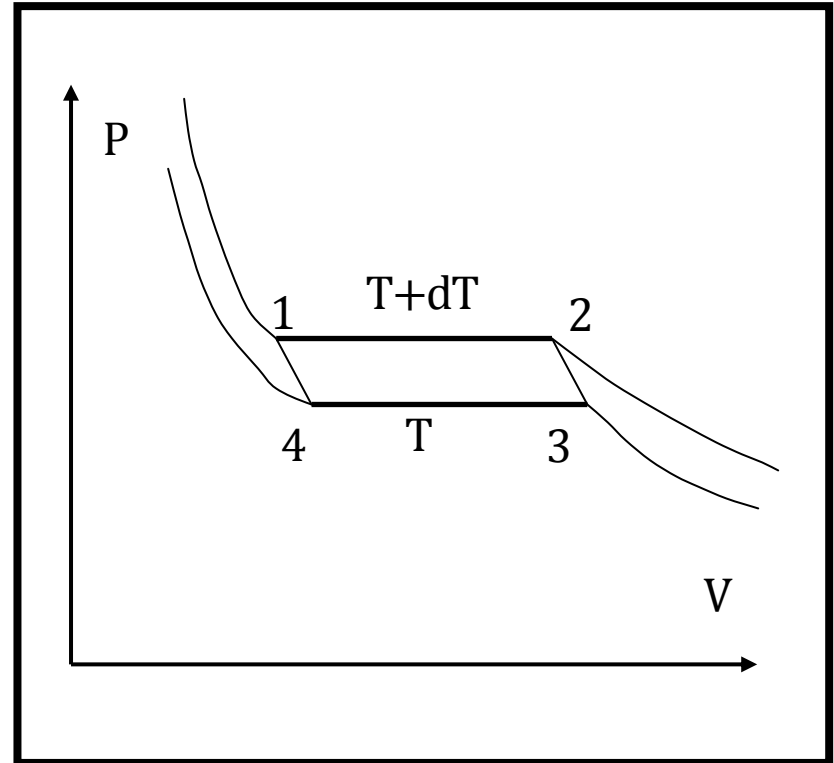
Для цикла Карно

$$\frac{A_{\text{цикл}}}{Q_1} = 1 - \frac{T}{T + dT}$$

$$\begin{aligned} A_{\text{цикл}} &= \left(P(T + dT) - P(T) \right) (V_2 - V_1) = \\ &= \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) dT \end{aligned}$$

$$\frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) dT = \frac{dT}{T + dT} \cdot \nu q_{1-2}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\nu q_{1-2}}{T (V_2 - V_1)}$$



Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Молярные объёмы
вещества в фазах 1 и 2

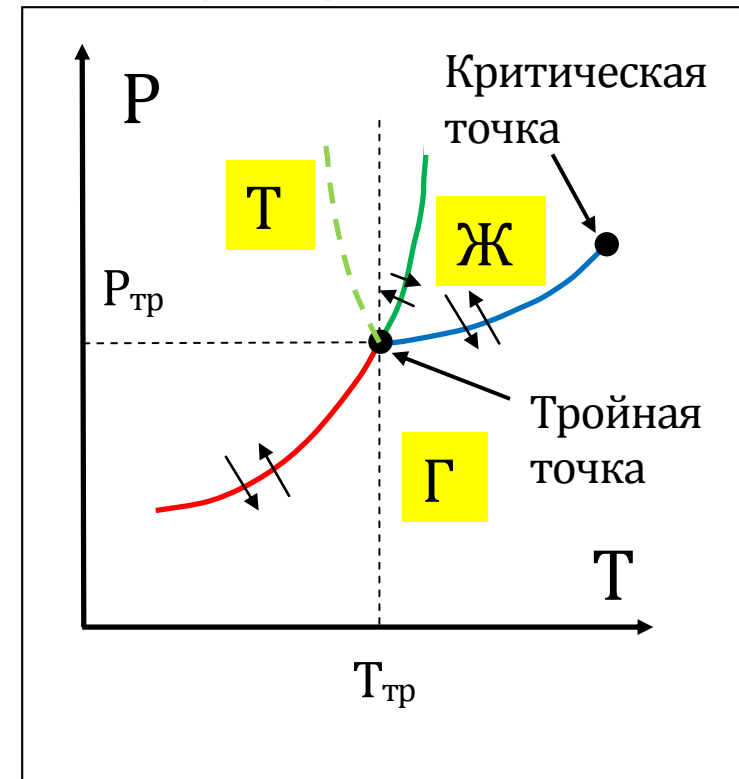
$$v_1 = \frac{V_1}{\nu}, \quad v_2 = \frac{V_2}{\nu}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{1-2}}{T(v_2 - v_1)}$$

Кривые возгонки
и испарения $\frac{dP}{dT} > 0$

Кривая плавления: $\frac{dP}{dT} > 0$

(лёд-вода) $\frac{dP}{dT} < 0$

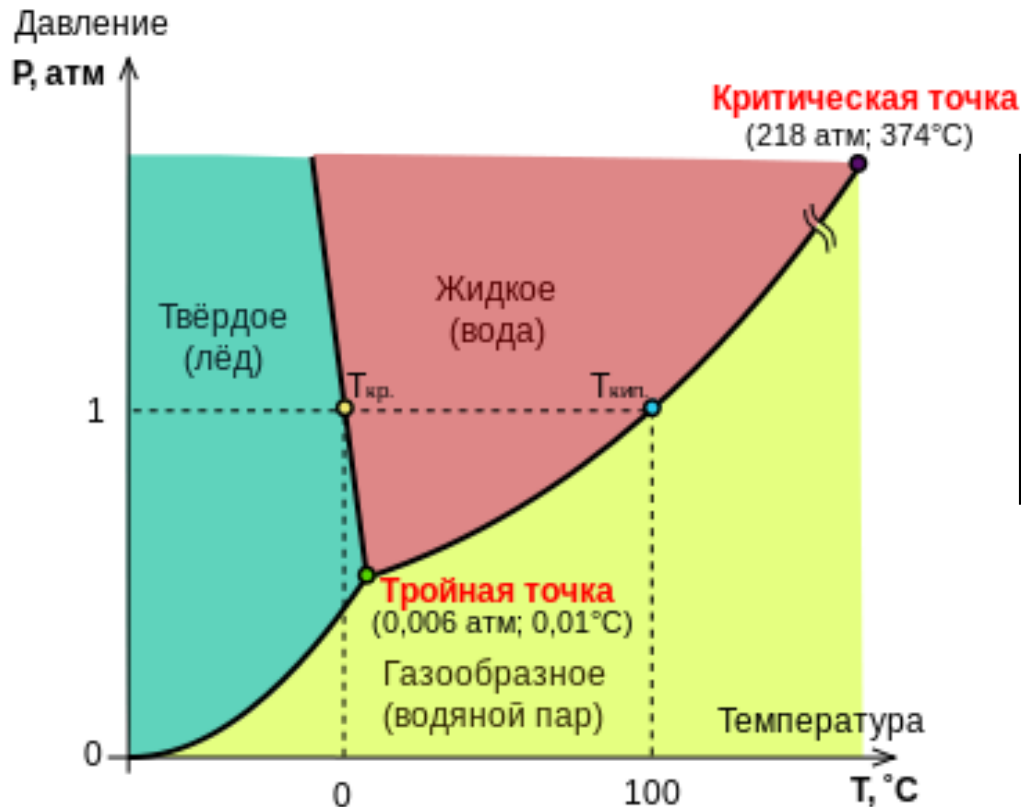


*В критической точке исчезает
различие между фазами*

при $v_2 > v_1$

$v_2 < v_1$

Фазовая диаграмма воды



Тройная точка воды:

$$T_{TR} = 273,16 \text{ K},$$

$$P_{TR} = 4,58 \text{ мм.рт.ст.} \\ = 609 \text{ Па}$$

Критическая точка:

$$T_{KP} = 647,3 \text{ K},$$

$$P_{KP} = 22,12 \text{ МПа},$$

$$\rho_{KP} = 0,32 \text{ г / см}^3$$

С увеличением давления температура плавления льда понижается:

$q_{пл} = 3,34 \cdot 10^5 \text{ Дж} / \text{кг}$ - удельная теплота плавления льда

$v_B = 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{кг}$, - удельные объёмы воды

$v_L = 1,095 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{кг}$ и льда

$T_{пл} = 273 \text{ К}$ - температура плавления льда при нормальном атмосферном давлении

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{пл}}{T_{пл} \cdot (v_B - v_L)} = -135 \text{ атм} / \text{град}$$

С увеличением давления температура кипения воды повышается:

$$q_{исп} = 2,259 \cdot 10^6 \text{ Дж / кг}$$

- удельная теплота испарения (парообразования) воды

$$v_B = 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{кг},$$

- удельные объемы воды и пара

$$v_{II} = 1720 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{кг}$$

$$T_{кип} = 373 \text{ К} \quad \text{- температура кипения воды при нормальном атмосферно давлении}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{исп}}{T_{кип} \cdot (v_{II} - v_B)} = 0,035 \text{ атм / град}$$



Зависимость давления насыщенного пара от температуры

$$v_{\text{II}} \gg v_{\text{B}}, \quad v_{\text{II}} = \frac{V}{m_{\text{II}}} = \frac{RT}{M_{\text{II}}P}$$

$$\frac{dP_{\text{II}}}{dT} = \frac{q_{\text{исп}}}{T \cdot (v_{\text{II}} - v_{\text{B}})} \approx \frac{q_{\text{исп}}}{T \cdot v_{\text{II}}} = \frac{q_{\text{исп}} M_{\text{II}}}{RT^2} P$$

$$P_{\text{II}} = P_{\text{II},0} \exp \left[\frac{q_{\text{исп}} M_{\text{II}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{q_{\text{исп}} M_{\text{II}}} \ln \left(\frac{P_{\text{II}}}{P_{\text{II},0}} \right)}$$

Температура пара в скороварке

$$P_{II} = 2P_0$$

$$T \approx 394 \text{ K} = 121^\circ \text{C}$$



Температура кипения воды на Эвересте



$$P_{II} = 0,65P_0$$

$$T \approx 361 \text{ K} = 88^\circ \text{C}$$