

Содержание Лекции 7:

Физическое обоснование перехода от уравнения Менделеева-Клапейрона к уравнению Ван-дер-Ваальса. **Уравнение Ван-дер-Ваальса**, его изотермы и их сравнение с экспериментальными изотермами реального газа. Диаграмма состояний реального газа. Давление насыщенных паров. Метастабильные состояния: пересыщенный пар и перегретая жидкость. Критическое состояние вещества, критические параметры. **Внутренняя энергия реального газа.**

Основные агрегатные состояния и фазовые переходы между ними. **Теплоты плавления и парообразования.**

Элементы физической кинетики. Эффективный диаметр и эффективное сечение молекулы. **Средняя длина свободного пробега**, ее зависимость от параметров системы. Явления переноса. Градиенты скорости, температуры и концентрации. Эмпирические уравнения вязкости, теплопроводности и диффузии.

16.1. Реальные газы

Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия (ММВ)

При выводе уравнения состояния ИГ пренебрегали размерами молекул и их взаимодействием друг с другом.

При этом уравнение Клапейрона-Менделеева

$$pV_m = RT$$

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

Но повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, и, соответственно, необходимости учитывать собственный объем молекул и взаимодействие между ними.

Примеры (были рассмотрены на лекции 2_2):

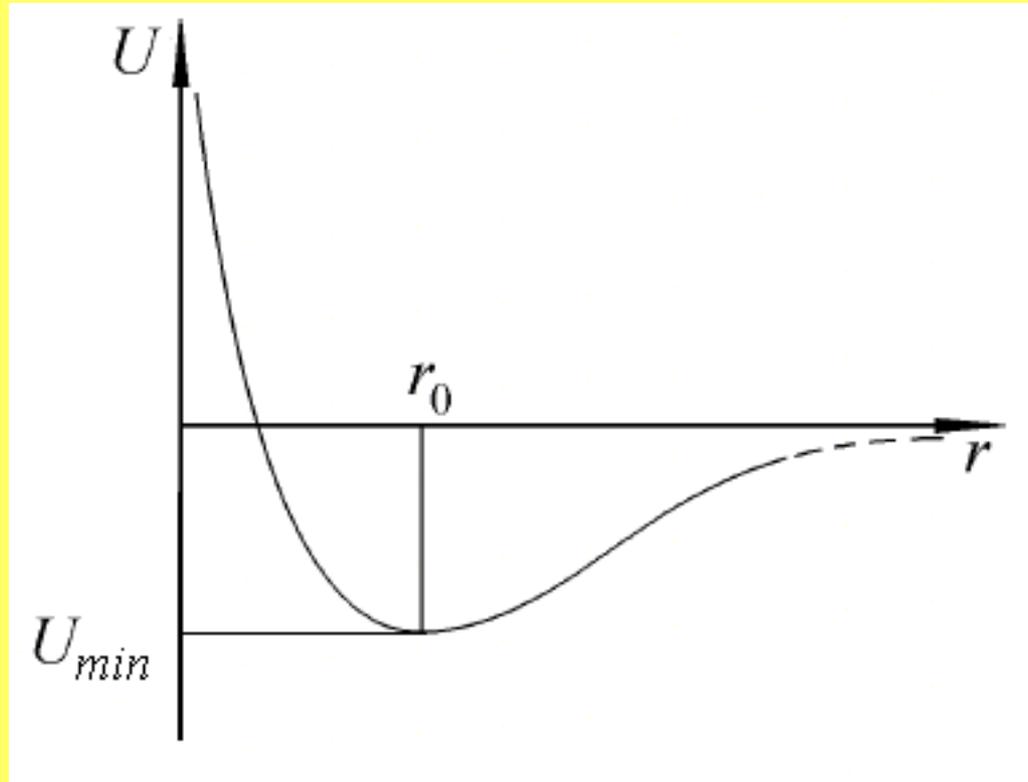
1). н.у. $\rightarrow V_{\text{собст}}/V = 10^{-4}$;

2). $P = 500 \text{ МПа} \rightarrow V_{\text{собст}}/V = 0,4$

Отступление от законов ИГ связано с тем, что между молекулами газа действуют силы межмолекулярного взаимодействия.

Они эффективно проявляются при $r \leq 10 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ м}$ и быстро убывают при увеличении расстояния.

Зависимость потенциальной энергии U ММВ от межмолекулярного расстояния r



Расстояние r_0 - равновесное расстояние между молекулами, на котором они находились бы в отсутствие теплового движения.

Между молекулами вещества одновременно действуют и силы притяжения ($F_{\Pi} < 0$), и силы отталкивания ($F_{\text{O}} > 0$). На расстоянии $r = r_0$:
 $F = F_{\Pi} + F_{\text{O}} = 0$.

При $r > r_0$ – преобладают силы притяжения.

При $r < r_0$ – преобладают силы отталкивания.

Потенциал Леннарда-Джонса:

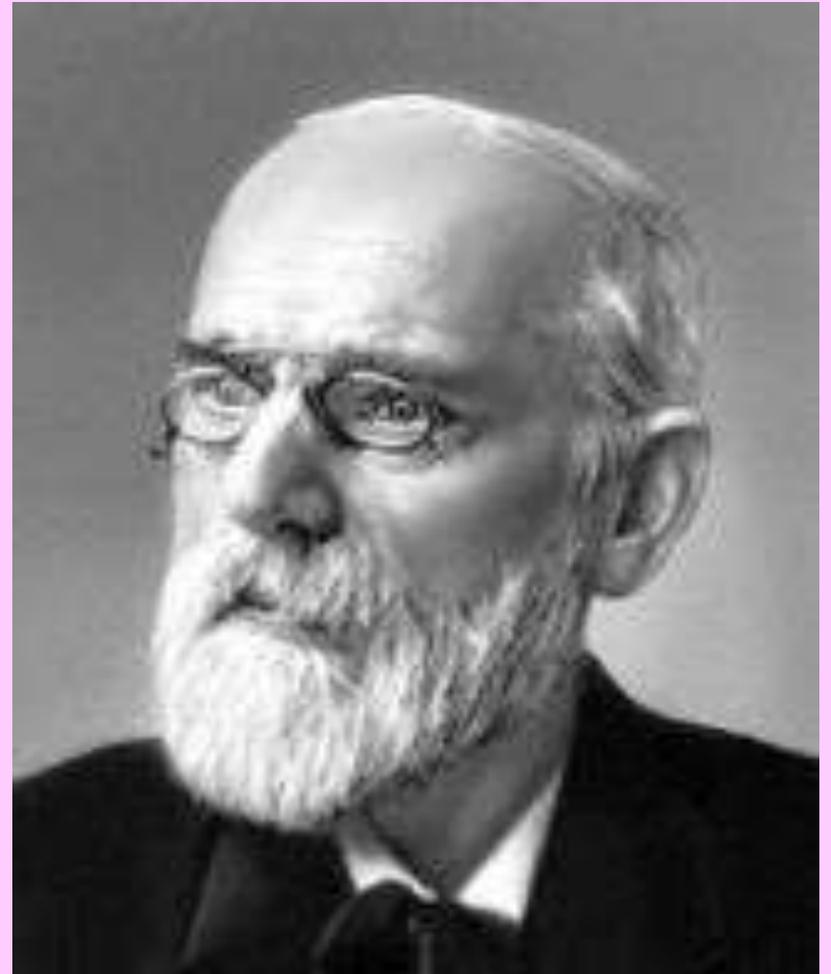
$$U(r) = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Является уравнением состояния реального газа
- Учитывает наличие сил взаимодействия:
 - ✓ взаимодействие между молекулами (поправка на притяжение молекул);
 - ✓ собственный объем молекул (поправка на отталкивание молекул).

Ван-дер-Ваальс (Van der Waals), Ян Дидерик (1837 – 1923)

Нидерландский физик
Нобелевская премия
по физике, 1910 год



Поправка на отталкивание b

Действие сводится к тому, что молекула препятствует проникновению в занимаемый ею объем других молекул, т.е. отталкивает их \rightarrow силы отталкивания характеризуются эффективным объемом молекул.

Физический смысл поправки b - эффективный объем всех молекул газа в 1 моле.

Поправка на отталкивание b

$(V_m - b)$ – реальный объем, который могут занимать молекулы 1 моля газа.

$$V_0 = (4/3)\pi d^3$$

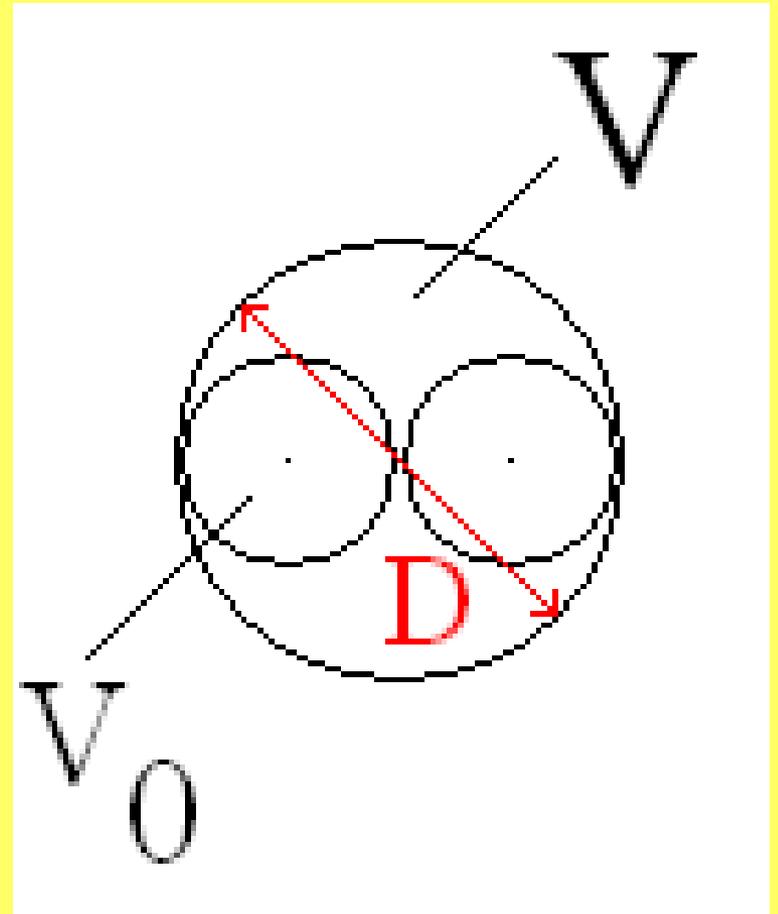
$$\rightarrow V/V_0 = 8$$

$$V = (4/3)\pi D^3$$

В расчете на 1 молекулу:

$$V = 4V_0.$$

$$[b] = \text{м}^3/\text{моль}$$



Поправка на притяжение a

Учитывает **дополнительное давление**, связанное с притяжением молекул; действие сводится к тому, что молекула соударяется с другими молекулами.

Величина - $\frac{a}{V_m^2}$;

она входит в уравнение Ван-дер-Ваальса.

$$\begin{aligned} [a/V_m^2] &= \text{Па} \cdot (\text{м}^3/\text{моль})^2 = (\text{Н}/\text{м}^2) \cdot (\text{м}^6/\text{моль}^2) = \\ &= \text{Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2. \end{aligned}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Ван-дер-Ваальс сформулировал (1873) уравнение для 1 моля газа:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT , \quad (15.1)$$

где a и b - поправки Ван-дер-Ваальса .

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для нескольких ν молей газа:

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) \cdot (V - b\nu) = \nu RT , \quad (15.2)$$

где a и b - поправки Ван-дер-Ваальса .

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим $\nu = 1$ моль газа:

$$\left(pV_m^2 + a \right) \cdot (V_m - b) = V_m^2 RT ,$$

$$pV_m^3 + aV_m - pbV_m^2 - ab = V_m^2 RT ,$$

$$pV_m^3 - (pb + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0.$$

(15.3)

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

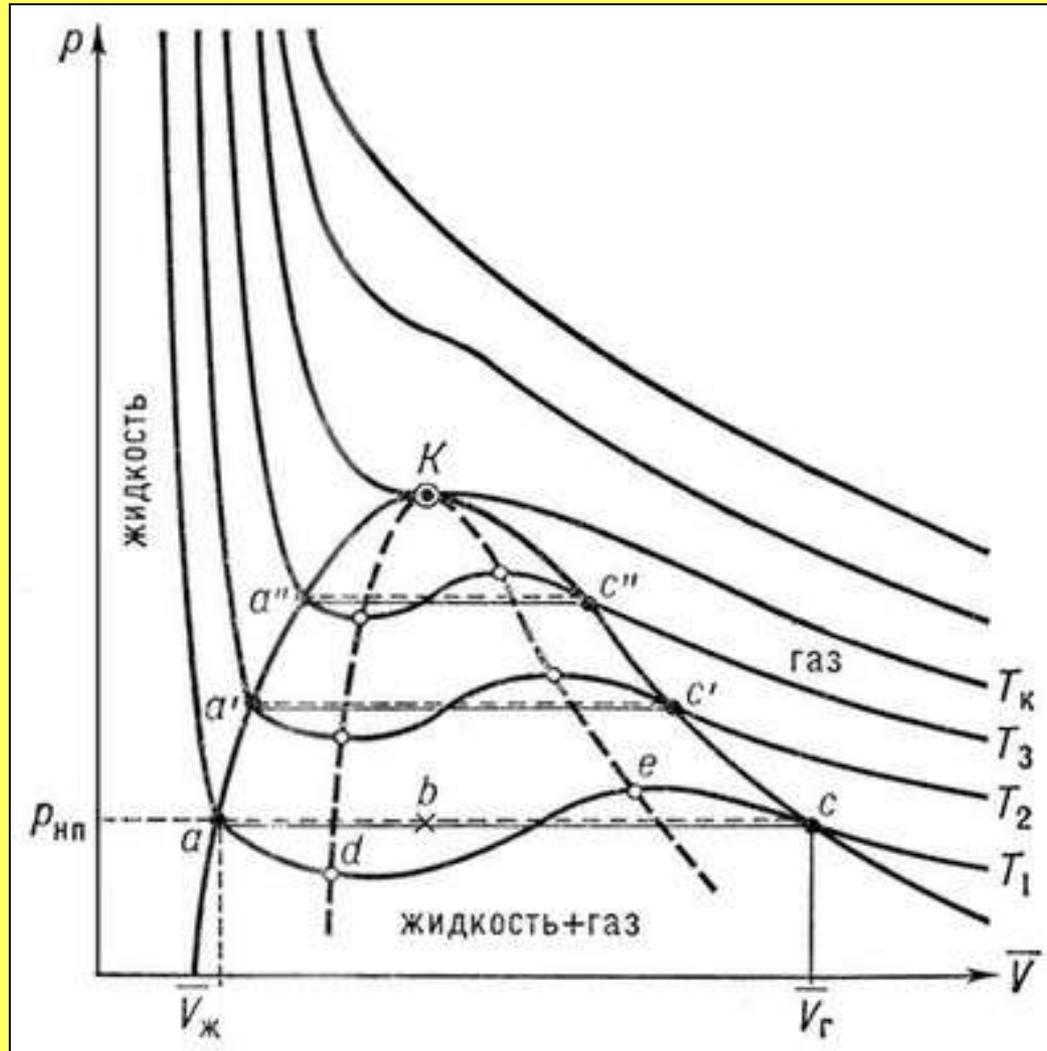
$$pV_m^3 - (pb + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0.$$

Уравнение (15.3) является уравнением третьей степени по V :

$$ax^3 - bx^2 + cx - d = 0.$$

Каждому корню этого уравнения на координатной плоскости $\langle p, V \rangle$, в которой изобара пересекает изотерму Ван-дер-Ваальса.

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса



Анализ изотерм

Следует различать 3 случая:

- 1) T газа достаточно высока ($T > T_K$), при этом изотерма реального газа отличается от изотермы ИГ только искажением ее формы;
- 2) температура газа $T < T_K$: уравнение имеет 3 корня
- 3) промежуточный случай: $V_1 = V_2 = V_3$; такая изотерма называется *критической* $\rightarrow p_K, V_K, T_K$; ***K*** - ***критическая точка***

Критическая точка

Вещество находится в критическом состоянии, если параметры имеют критические значения.

Найдем значения p_K , V_K , T_K . Из уравнения (15.3) имеем:

$$p_K V_m^3 - (p_K b + RT) V_m^2 + aV_m - ab = 0,$$

$$\text{или } V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p_K} \right) V_m^2 + \frac{aV_m}{p_K} - \frac{ab}{p_K} = 0.$$

Находим значения p_K , V_K , T_K

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT_K}{p_K} \right) V_m^2 + \frac{aV_m}{p_K} - \frac{ab}{p_K} = 0 .$$

С другой стороны, для критического состояния

$V_1 = V_2 = V_3 = V_K$, следовательно: $(V - V_K)^3 = 0$ или

$$V^3 - 3V_K V^2 + 3V_K^2 V - V_K^3 = 0.$$

Сопоставляя эти уравнения получаем:

$$\left\{ \begin{array}{l} b + \frac{RT_{\text{К}}}{p_{\text{К}}} = 3V_{\text{К}} \\ 3V_{\text{К}}^2 = \frac{a}{p_{\text{К}}} \\ V_{\text{К}}^3 = \frac{ab}{p_{\text{К}}} \end{array} \right. \Rightarrow \dots \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} V_{\text{К}} = 3b \\ p_{\text{К}} = \frac{a}{27b^2} \\ T_{\text{К}} = \frac{8a}{27Rb} \end{array} \right.$$

(15.4)

Рассчитаем значения критических параметров для азота N_2 ;
табличные значения поправок для азота
 $a = 0,135 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$ и $b = 3,86\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{к}} = 3b = \\ p_{\text{к}} = \frac{a}{27b^2} = \\ T_{\text{к}} = \frac{8a}{27Rb} = \end{array} \right.$$

Рассчитаем значения критических параметров для азота N_2 ;
табличные значения для поправок
 $a = 0,135 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$ и $b = 3,86\cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$:

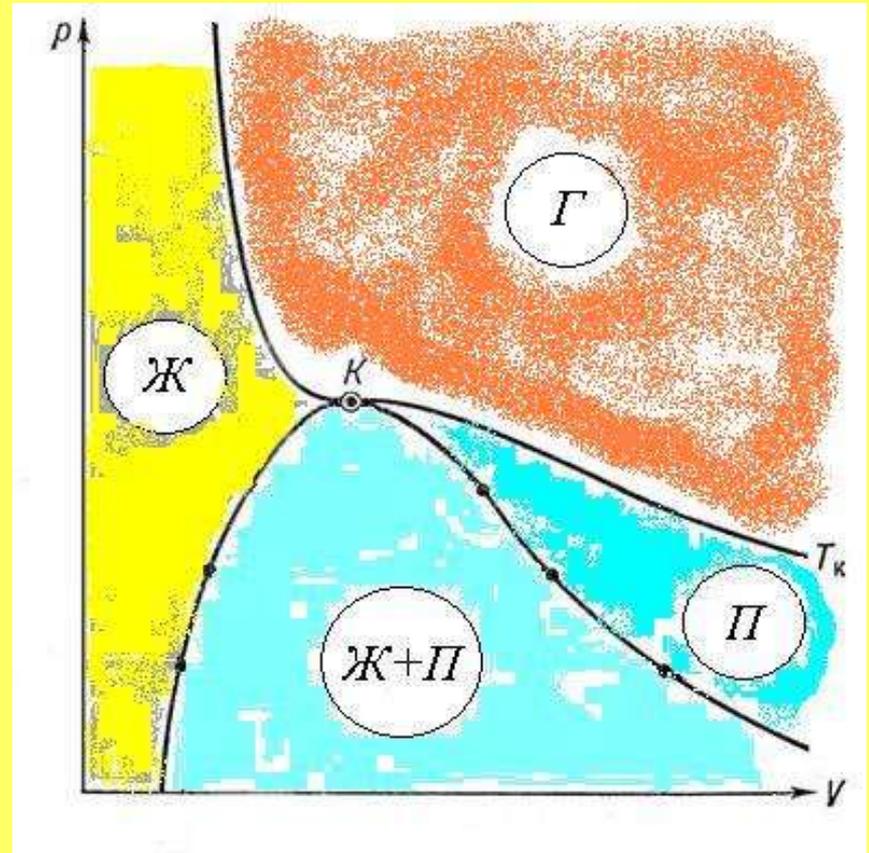
$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{к}} = 3b = 11,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль} = 1,158 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 / \text{моль}; \\ p_{\text{к}} = \frac{a}{27b^2} = 3,36 \text{ МПа}; \\ T_{\text{к}} = \frac{8a}{27Rb} = 124,7 \text{ К}. \end{array} \right.$$

Фазы

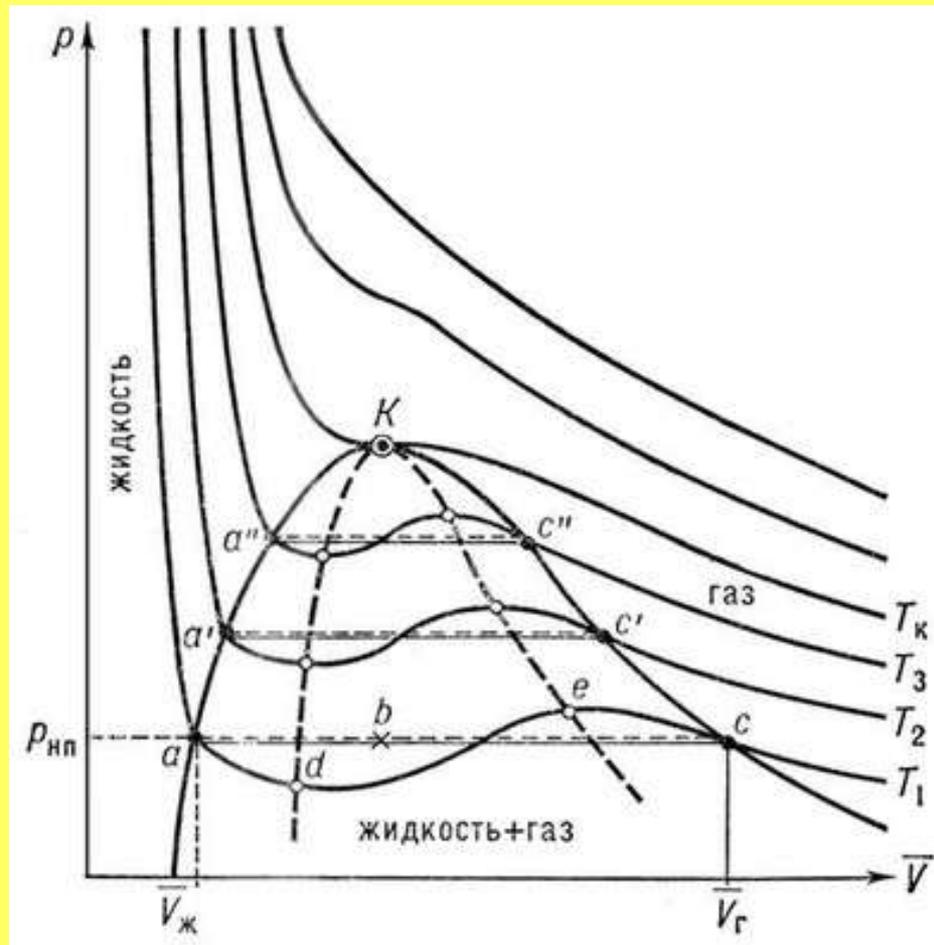
Фаза -

**термодинамически
равновесное
состояние вещества,**
отличающееся по
физическим свойствам
от других возможных
равновесных состояний
того же вещества.

Пример. *Вода в
закрытом сосуде
(двухфазная система).*



Реальные изотермы



16.2. Основные агрегатные состояния и фазовые переходы между ними

Агрегатные состояния вещества

Агрегатное состояние вещества – состояния одного и того же вещества, отличающиеся по физическим свойствам от других возможных состояний того же вещества.

Вещество может находиться в трех *основных* агрегатных состояниях:
твердом, жидком и газообразном.

Газообразное состояние

Вещество в газообразном состоянии не сохраняет ни формы, ни объема.

Объем и форма определяются сосудом, в котором газ находится. Молекулы газа, сталкиваясь время от времени друг с другом, меняют направление своего движения.

Жидкость

Жидкие вещества стремятся сохранить объем, но не сохраняют формы.

Молекулы находятся близко друг к другу, но их относительные положения не фиксированы, и они медленно меняют положение друг относительно друга.

Паровая фаза (пар)

Пар - название газообразного состояния вещества, отличающаяся от газа только тем, что при изотермическом сжатии пар претерпевает процесс сжижения.

Газ при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

Фазовые переходы

Переход вещества из одной фазы в другую, связанный обязательно с качественными изменениями свойств вещества.

Фазовые переходы I рода. *Переходы, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты.* Характеризуются постоянством температуры, изменением энтропии и объема.

Примеры. Плавление, кристаллизация (*явления повторяем самостоятельно*).

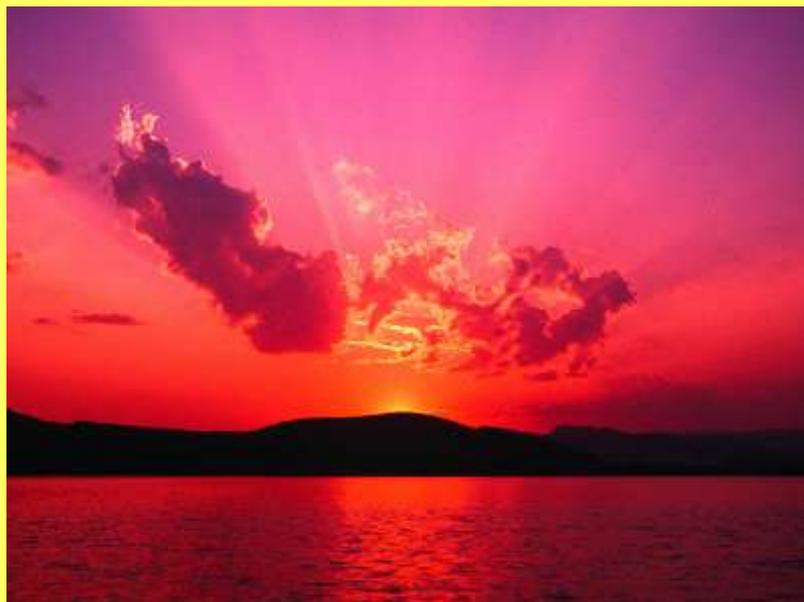
Фазовые переходы

Фазовые переходы II рода. Переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема.

Примеры. Переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и сплавов при температурах близких к 0 К, в сверхпроводящее состояние, характеризуемое уменьшением сопротивления до нуля и т.д.

Теплоты плавления и парообразования

- самостоятельно



16.3. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Особые необратимые процессы в термодинамически неравновесных системах, в результате которых происходит пространственный перенос **энергии, массы** или **импульса**.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

ЯВЛЕНИЕ	Переносимая физ. величина	Закон
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ	ЭНЕРГИЯ	Закон ФУРЬЕ
ДИФФУЗИЯ	МАССА	Закон ФИКА
ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ (ВЯЗКОСТЬ)	ИМПУЛЬС	Закон НЬЮТОНА

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Физическое явление, заключающееся в том, что если в одной области газа средняя кинетическая энергия молекул больше, чем в другой, то с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс **выравнивания** средних кинетических энергий молекул, т.е., иными словами, **выравнивание температур**.

Теплопроводность — это способность вещества пропускать через свой объём тепловую энергию, а также количественная оценка этой способности (также называется коэффициентом теплопроводности).

ЗАКОН ФУРЬЕ

$$j_E = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (15.5)$$

Ось x ориентирована в направлении ***переноса энергии***.

NB! Знак минус показывает, что энергия переносится в направлении убывания температур.

ПЛОТНОСТЬ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

Величина, определяемая энергией, переносимой в форме теплоты в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x .

Обозначается: j_E .

ГРАДИЕНТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Определяется изменением температуры на единицу длины x в направлении нормали к площадке.

Обозначается: $\frac{dT}{dx}$.

Наименование размерности:

$$[dT/dx]=\text{К/м.}$$

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V \rho \langle v \rangle \langle l \rangle \quad (15.6)$$

Равен плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице.

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (теплопроводность)

C_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме, ρ - плотность газа, $\langle v \rangle$ - средняя скорость теплового движения молекул, $\langle l \rangle$ - средняя длина свободного пробега.

Наименование размерности:

$$[\lambda] = (\text{Дж/кг} \cdot \text{К}) \cdot (\text{кг/м}^3) \cdot (\text{м/с}) \cdot \text{м} = \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}).$$

УСПЕХОВ НА ЭКЗАМЕНЕ!

