

$$\frac{dP}{dV} = 0; \quad \frac{d^2P}{dV^2} = 0$$

т.е. К - точка перегиба.

$$\text{Ур.е ВДВ: } \left(P + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT$$

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

Производные:

$$\frac{dP}{dV_M} = -\frac{RT}{(V_M - b)^2} + \frac{2a}{V_M^3}; \quad \frac{d^2P}{dV_M^2} = +\frac{2RT}{(V_M - b)^3} - \frac{6a}{V_M^4}$$

В критическом режиме:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{RT_k}{(V_k - b)^2} = \frac{2a}{V_k^3} \\ \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} = \frac{6a}{V_k^4} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} RT_k V_k^3 = 2a (V_k - b)^2 \\ 2RT_k V_k^4 = 6a (V_k - b)^3 \end{array} \right.$$

$$\text{Поделим: } 2V_k = 3(V_k - b) \Rightarrow \underline{V_k = 3b}$$

$$\Rightarrow RT_k 27b^3 = 2a \cdot 4b^2 \Rightarrow \underline{T_k = \frac{8a}{27Rb}}$$

$$P_k = \frac{R \frac{8a}{27Rb}}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

Критические параметры (соотв. кр. точке):

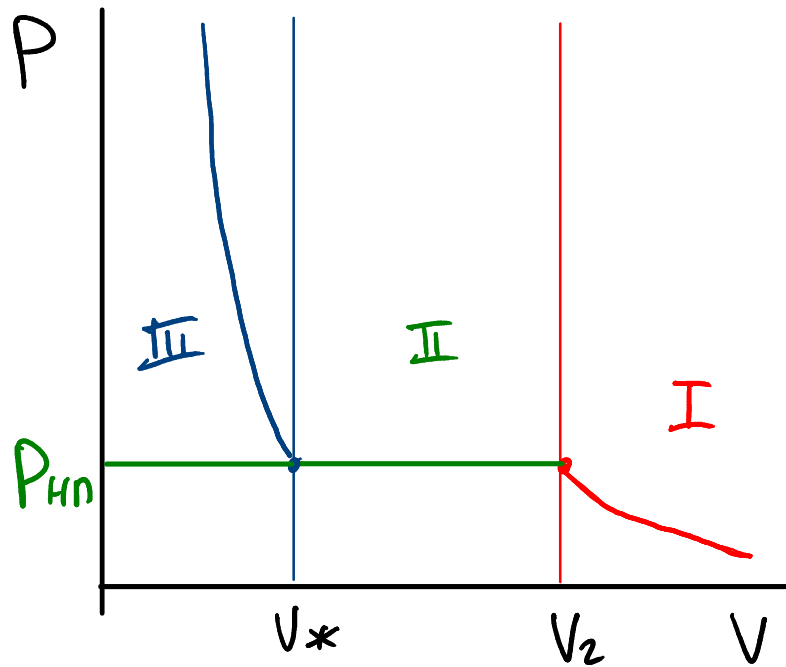
$$V_{МК} = 3\beta; \quad T_K = \frac{\beta a}{27\beta R}; \quad P_K = \frac{a}{27\beta^2};$$

$$P_K V_K = \frac{a}{27\beta^2} 3\beta = \frac{a}{9\beta} = \left(\frac{\beta}{3R} \frac{a}{9\beta} \right) \overset{=T_K}{3R} = \frac{3}{\beta} R T_K;$$

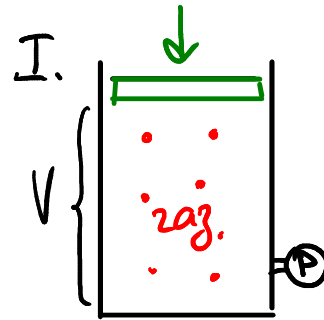
В кр. точке $P_K V_K = \frac{3}{\beta} R T_K$, т.е. УМК в точке К не выполняется.

19.3 Экспериментальные изотермы.

$$T < \underline{T_{кр}}$$

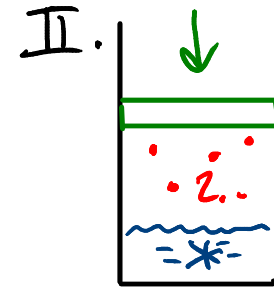


Рассмотрим сосуд с газом, поршнем и манометром. Медленно уменьшаем объем т.е. $T = const$ и измеряем P .



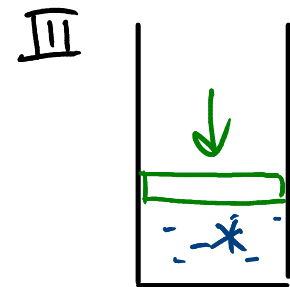
При больших V и малых P эксл. соотн. с теорией ВгВ.

$$V > V_2$$



V -изм.
 $P = const$
2 фазы;
газ и жидкость.

$$V_* < V < V_2$$



Газ полностью переходит в жидкость
 $P(V)$ -в соотв с УВгВ
 $V < V_*$.

На этапе II газ (пар) находится в равновесии с жидкостью.

Такой пар называется - **Насыщенный пар**.

Давление, при котором пар и жидкость - в равновесии -

Давление насыщенного пара P_{HP} .

Пар-газ
при $T \leq T_{кр}$

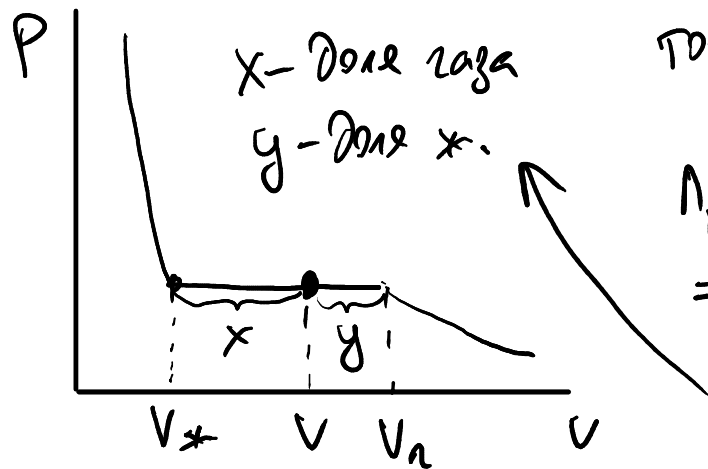
Рассм. $P = P_{HP}$;

Удельный объем: $v = \frac{V}{m}$;

тогда $v_n = \frac{V_2}{m}$; $v_* = \frac{V_*}{m}$;

$m_2 \equiv m_n$

$m = m_* + m_2$

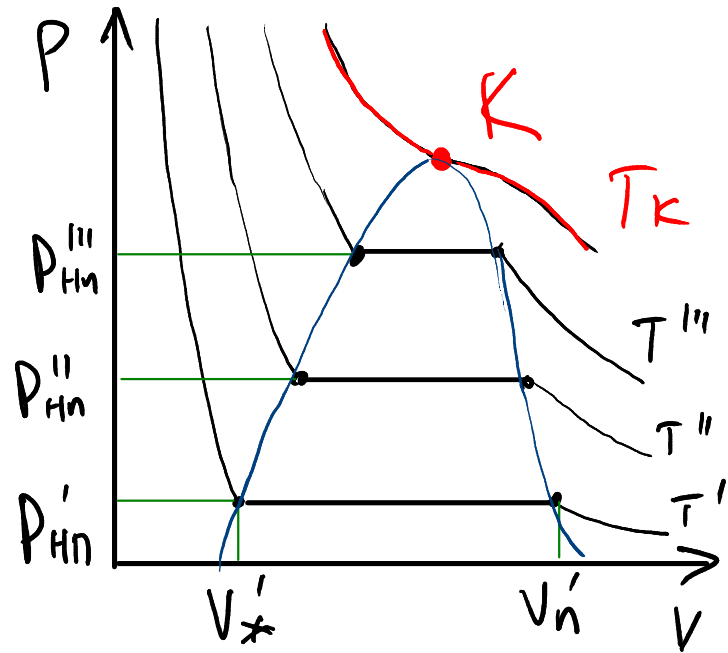


При $V_* < V < V_2$; $V = V_*' + V_2' = m_* v_* + m_2 v_2$

$$= V_* \frac{m_*}{m_* + m_2} + V_2 \frac{m_2}{m_* + m_2} \Rightarrow V(m_* + m_2) = V_* m_* + V_2 m_2$$

$$\frac{m_*}{m_2} = \frac{V_2 - V}{V - V_*} = \frac{y}{x}$$

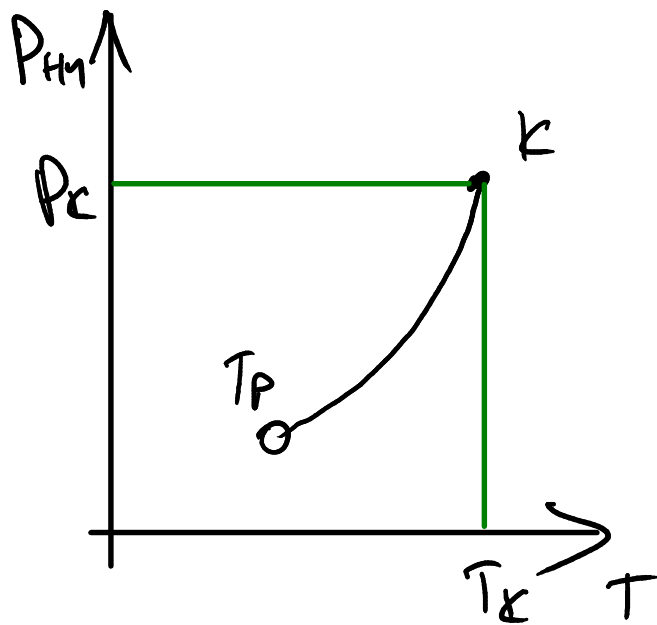
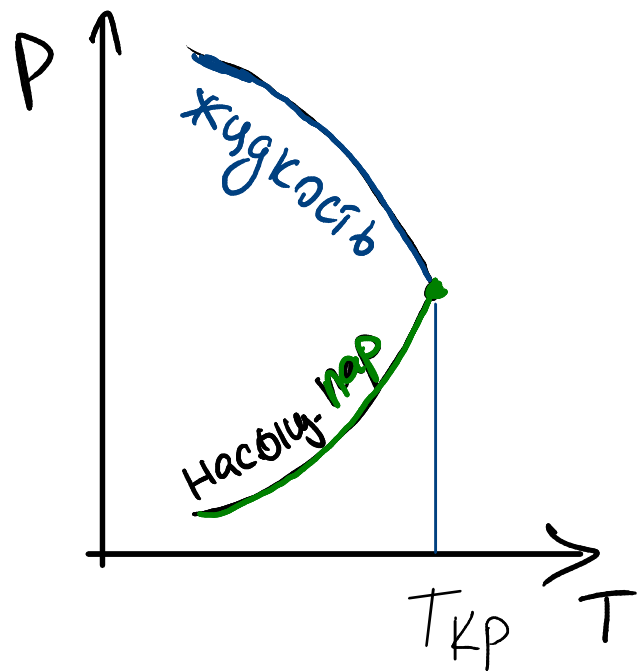
Экспериментальные изотермы при нескольких температурах.

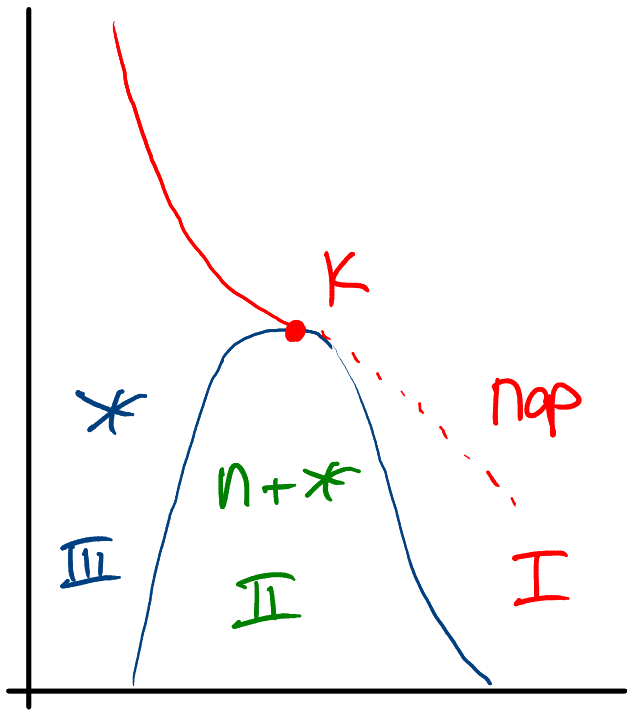


С ростом T , горизонтальный участок уменьшается и стремится к точке K .

При $T > T_{кр}$ различие между газом и жидкостью пропадает, т.е. p и v совпадают.

Менделеев (1860г) определил **критическую температуру** как температуру абсолютного кипения жидкости, при которой силы сцепления исчезают.





I. Справа от колоколообразной кривой, образованной границами прямолинейных участков изотерм. и над критической изотермой. Вещество в сос. **пара (газа)**

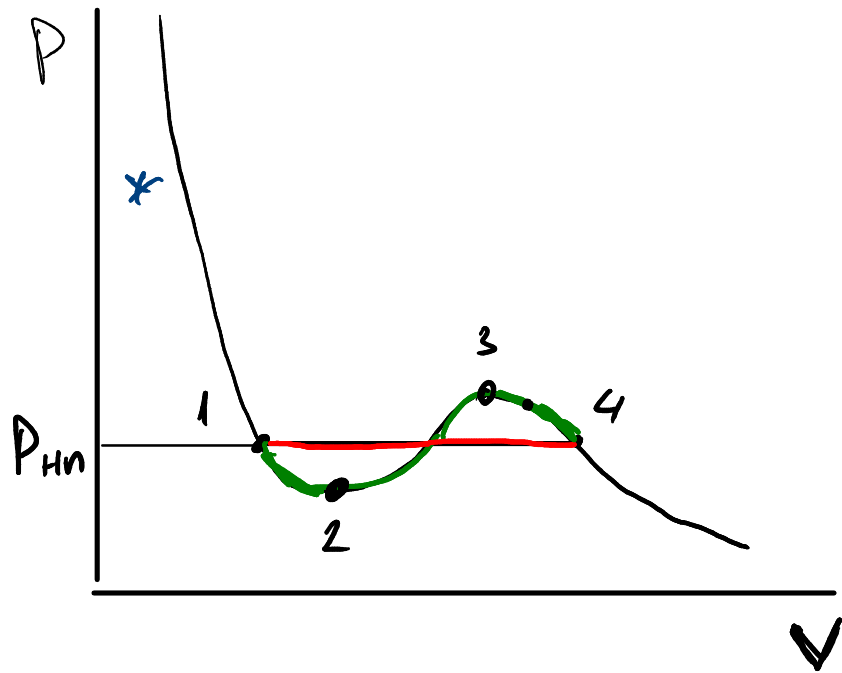
Газ
Мелко
ожидает

II. Под кривой.

2 фазы: **пар + жидкость**

III. Слева от кривой и под ^{кр} изотермой.
жидкость

19.4. Метастабильные состояния.



Сравним эксп. и теор. изотерму ВгВ
↓
1-4
↓
1-2-3-4

Участок 2-3. $\frac{dP}{dV} > 0$.

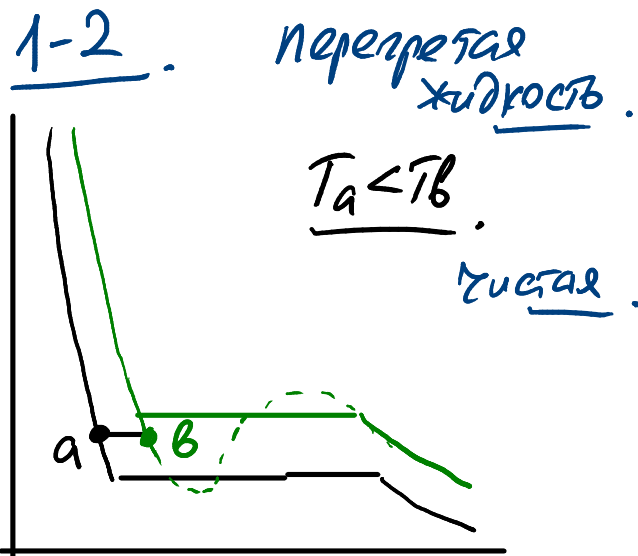
Т.е. при росте V растет P .
это противестественно

\Rightarrow состояния на участке 2-3
неустойчивы.

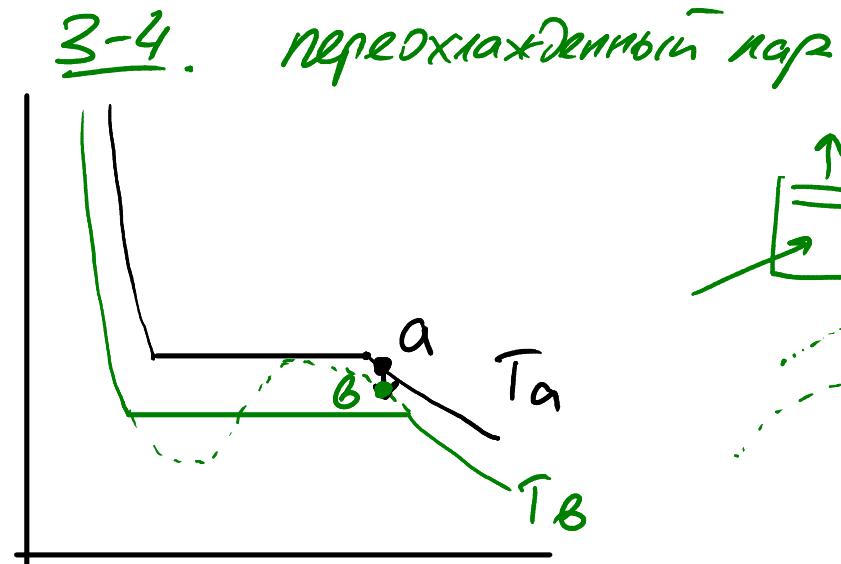
Участки 1-2 и 3-4, имеют $\frac{dP}{dU} < 0$ и вполне реализуемы.

Но эти состояния не вполне устойчивы — при малейшем внешнем воздействии система переходит на реальную изотерму.

Такие состояния называются метастабильными.



Быстрое
изм.
Т



19.5. Внутренняя энергия реального газа.

$$U = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}}.$$

$U_{\text{пот}}$ — часть внутр. эн., соотв.
потенциальной энергии вз. молекул.
др. с др.

$$\text{Ур. Ван-Дер-Валя: } \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = \underline{RT}$$

$\Rightarrow p_i$ — внутр. давление, обусл. силами
взаимодейств. между молекулами,

$$U_{\text{кин}} = \nu C_V T$$

часть вн. эн., соотв. энергии
поступательно, вращ. и
колеб. движ.

По сур.
исп.тн.

$$\int dU_{\text{нот}} = \delta A_i = \underline{p_i dV} \Rightarrow \int dU_{\text{нот}} = \frac{\partial^2 a}{V^2} dV$$

Умножив на V и интегрируем;

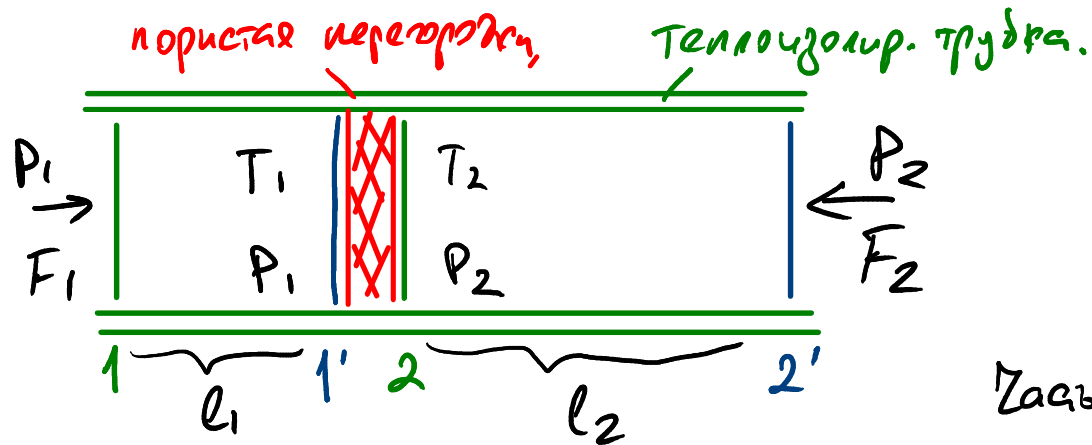
$$U_{\text{нот}} = - \frac{\partial^2 a}{V} + \underline{\text{const}}.$$

При $V \rightarrow \infty$ $\frac{\partial^2 a}{V} \rightarrow 0$ и $U \rightarrow \underline{\partial C_V T}$.

$$\Rightarrow U_{\text{нот}} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0 \Rightarrow \underline{\text{const}} = 0.$$

$$U = \partial C_V T - \frac{\partial^2 a}{V} \quad \left| \begin{array}{l} \text{Внутренняя энергия} \\ \text{газа } B \text{ в } B \end{array} \right.$$

19.6. Эффект Джоуля - Томсона.



Устанавливалось
 стат. течение газа
 и измерлась $\Delta T = T_2 - T_1$.

Газ газ между сечениями 1 и 2
 через некот. время займет 1'-2'.

Процесс расш. - адиабат.

$\Rightarrow \Delta U = -A = A'$ - работа над газом.
 $U_2 - U_1$

$A' = A_{11'} + A_{22'}$; $A_{11'} = (P_1 S) \cdot l_1$; $A_{22'} = (P_2 S) \cdot l_2$

$$A' = p_1 \underbrace{\int l_1}_{V_1} - p_2 \underbrace{\int l_2}_{V_2} = p_1 V_1 - p_2 V_2 = U_2 - U_1$$

$$\Rightarrow \underline{U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2}$$

$U + pV = H$
Энтальпия
(тепло содержания)

До расширения - газ Вов

После расширения - газ идеальный.

Далее самостоятельно. (Савельев)