

Реальные газы, жидкости и твердые тела

$V = 1 \text{ м}^3$, нормальные условия

$$N = 2,69 \cdot 10^{25} \quad v = v_0 \cdot N$$

$$v_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad d - \text{диаметр молекулы}$$

v_0 - объем 1-й молекулы

$$d \approx 10^{-10} \text{ м} \quad v = 10^{-4} \text{ м}^3$$

$$v \ll V \quad d = 2r' \quad r' - \text{радиус молекулы}$$

$$p = nkT; \quad n = \frac{N}{V}$$

$$p = 500 \text{ МПа} = 5 \cdot 10^8 \text{ Па} \quad v = 0,5 \text{ м}^3$$

При перемещении атома 2 к атому 1 сила совершает работу, увеличивается потенциальная энергия

$$\delta A = F dr = -dW_n \quad r \rightarrow \infty \quad W_n \rightarrow 0$$

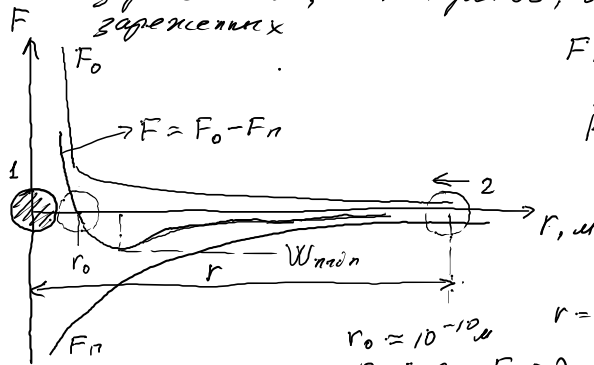
Уг. газ $pV = \frac{M}{\mu} RT$

1. Ур-е состояния для реального газа. Необходимо учесть объем молекул в сосуде

2. Необходимо учесть потенциальное взаимодействие между молекулами

Молекула состоит из атомов

Атомы состоят из ядра, положительного заряженного, и электронов, отрицательно заряженных



F_n - сила притяжения

$$\vec{F} = \vec{F}_n + \vec{F}_0$$

$$F_0 > 0$$

$$F_n < 0$$

$$F = F_0 - F_n$$

$$r = r_0; \quad F = 0$$

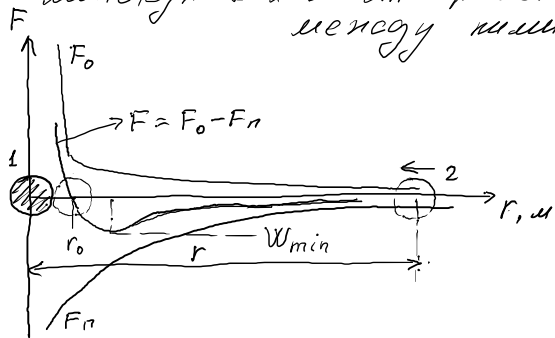
$$F_0 = F_n$$

$$r \approx 10^{-9} \text{ м}$$

$$r_0 \approx 10^{-10} \text{ м}$$

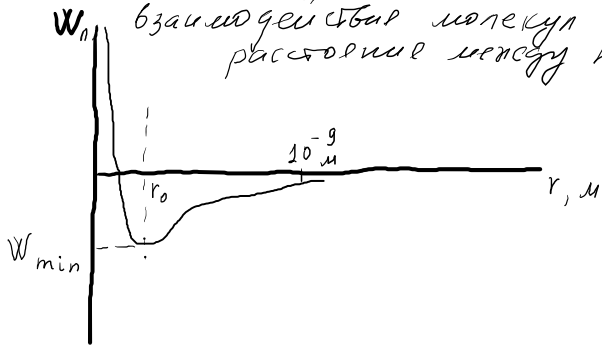
$$r \gg r_0 \quad F \rightarrow 0$$

Зависимость сил взаимодействия молекул 1 и 2 от расстояния между ними



F_n - сила притяжения
 F_0 - сила отталкивания
 результирующая сила $\vec{F} = \vec{F}_0 + \vec{F}_n$

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия молекул 1 и 2 от расстояния между ними



$$F_0 > 0$$

$$F_n < 0$$

$$F = F_0 - F_n$$

$$\text{При } r = r_0; F = 0$$

$$F_0 = F_n \text{ при } r_0 = 10^{-10} м$$

$$\text{При } r \gg r_0 F \rightarrow 0, r = 10^{-9} м$$

W - потенциальная энергия

$$dA = F dr = -dW$$

$$r \rightarrow \infty; W \rightarrow 0$$

$$r \rightarrow \infty \quad W_n \rightarrow 0$$

Сближаясь молекулы, r уменьшается, $F < 0$ $dA = Fdr > 0$

$$\text{и } W_n < 0$$

Далее, $r = r_0$ W_n - минимальная и затем W_n - растет

Система из двух молекул устойчива $r = r_0$ $F = 0$

Соответствует минимуму потенциальной энергии

W_{min} и kT определяют агрегатные состояния вещества

- | | | |
|-------------------------|------------------------|---|
| 1. $W_{min} \ll kT$ | газообразное состояние | } В зависимости от T , вещество может находиться в разных агрегатных состояниях |
| 2. $kT \ll W_{min}$ | Твердое тело | |
| 3. $W_{min} \approx kT$ | жидкое состояние | |

Уравнение Ван-дер-Ваальса

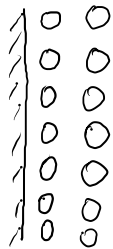
ид. газ \rightarrow реальный газ

Необходимо учесть две поправки: поправка на объем и поправка на потенциальное взаимодействие

$$pV = \frac{M}{M} RT \Rightarrow pV_m = RT; \nu = \frac{M}{M} = 1 \text{ моль}$$

1. Поправка на объем: V_m - объем сосуда, $V_m - b$
 b - объем всех молекул

2. Поправка на потенциальное взаимодействие $pV_m = RT$ p - давление газа на стенку сосуда



Поправка на давление, давление на стенку сосуда уменьшается на $\frac{a}{V_m^2}$

$$p = RT \frac{1}{V_m}$$

$$p = RT \frac{1}{V_m} - \frac{a}{V_m^2} \Rightarrow$$

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

В случае произвольного количества газа

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) (V - \nu b) = \nu RT \quad ; \quad \text{Кол-во газа } \nu = \frac{M}{\mu}$$

Раскрываем скобки.

$$pV + \frac{\nu^2 a}{V^2} V - \nu b p - \frac{\nu^3 a b}{V^2} = \nu RT \times V^2$$

$$pV^3 + \nu a V - \nu b p V^2 - \nu^3 a b = \nu RT V^2$$

$$pV^3 - (\nu RT + \nu b p) V^2 + \nu a V - \nu^3 a b = 0 \leftarrow \text{Уравнение 3-й степени относительно } V$$

Если $\nu = 1$ моль $pV_m^3 - (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0$ \swarrow $p = f(V)$ или $p = f'(V_m)$

Три корня относительно V_m или V

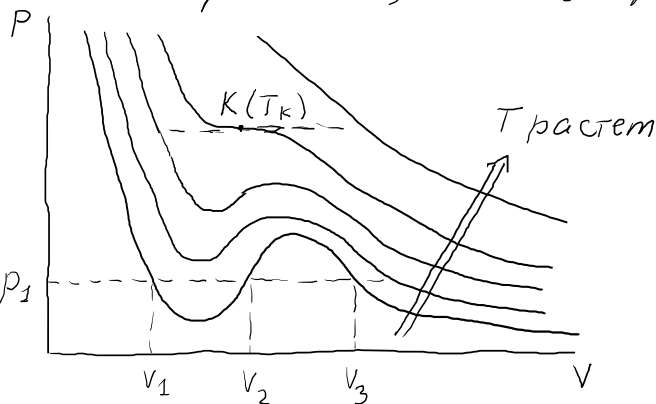
1. Три вещественных корня

2. Один вещественный и два мнимых корня

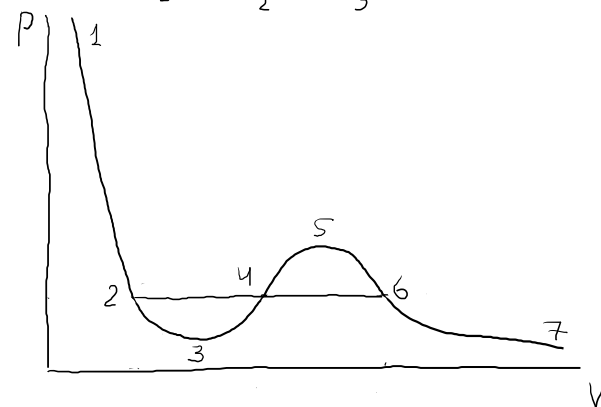
Физический смысл имеют только вещественные корни.

При заданной температуре находим зависимости p от V , это изотермы

Строим зависимости давления газа от его объема при разных температурах
Такие кривые называют изотермами



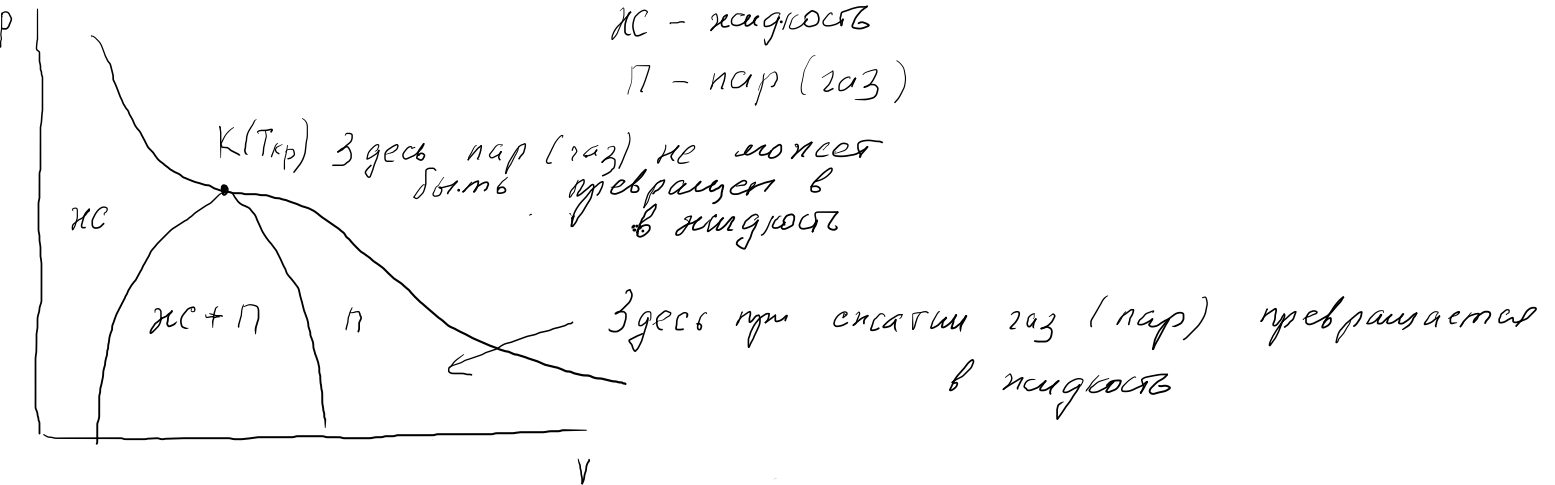
Изотермы имеют своеобразный вид
При низких T имеется "влажная" и "горячая".
При температуре T_k кривая имеет перегиб.
При более высоких температурах изотерма
представляет из себя гиперболу, давление падает
с ростом температуры, как и для инертного газа.



При низких температурах:
участок 1-3 - давление падает с ростом V
участок 5-7 - " "
участок 3-5 - давление растет при росте V
(на практике так не бывает)
участок 1-2 - газ (пар)
участок 2-6 - жидкость - газ (пар)
участок 6-7 - жидкость

Через точки 2, 6 проводят кривые, которые
пересекаются в точке T_k .

Получаем области с разными агрегатными состояниями вещества



жс - жидкость

п - пар (газ)

К(T_{кр}) Здесь пар (газ) не может быть превращен в жидкость

Здесь при сжатии газ (пар) превращается в жидкость

T_{кр} - температура критическая, при которой газ (пар) и жидкость находятся в равновесии.

Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия идеального газа — это кинетическая энергия хаотичного теплового движения всех молекул т.д. системы, газа. Потенциальное взаимодействие отсутствует. Для одного моля газа, $\nu = 1$ моль, $U = C_V T$, C_V — молярная теплоемкость газа, $C_V = \frac{i}{2} R$, i — число степеней свободы молекул газа.

Внутренняя энергия реального газа состоит из кинетической энергии хаотичного теплового движения молекул газа, как и в случае идеального газа, $U = C_V T$ для одного моля газа, и их потенциального взаимодействия друг с другом. Она обусловлена силами притяжения между молекулами, возникает внутреннее давление в газе: $p' = \frac{a}{V_M^2}$; V_M — молярный объем, $\nu = 1$ моль.

Работа по преодолению сил притяжения между молекулами идет на увеличение потенциальной энергии т.д. системы (реального газа)

$$\delta A = p' dV_M = dW_n ; dW_n = \frac{a}{V_M^2} dV \xrightarrow{\text{интегрируем}} W_n = -\frac{a}{V_M} ; \text{const} = 0$$

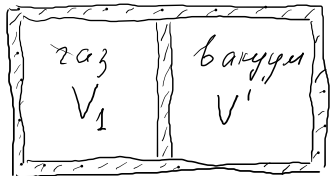
Таким образом

$$U_m = W_k + W_n = C_v T - \frac{a}{V_m} \quad \text{для 1 моля газа.}$$

Внутренняя энергия реального газа растет, если

- 1) увеличивается объем V_m (или V)
- 2) увеличивается T

Адиабатическое расширение газа в вакуум



Сосуд с адиабатическими стенками, перегородка делит сосуд на две части.

Удалив перегородку, газ из левой части распространяется в правую часть.

Происходит адиабатический процесс I начала т.д. $\delta Q = dU + \delta A$

$\delta Q = 0$ (нет теплообмена с внешней средой)

$\delta A = 0$ (работа не совершается, газ расширяется в вакуум)

$$\delta Q = U_2 - U_1 + \delta A; U_2 - U_1 = 0 \text{ и } U_2 = U_1$$

Для ид. газа $U_m = c_v T$

Таким образом, при адиабатическом расширении идеального газа в вакуум (в пустоту)
 $U_2 = U_1$ и $T_2 = T_1$, т.е. температура не меняется.

Для реального газа, 1 моль, $U_m = C_v T - \frac{a}{V_1}$

Перед расширением газа $U_{m1} = C_v T_1 - \frac{a}{V_1}$

После расширения газа объем $V_2 = V_1 + V'$ и $U_2 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2}$

Адиабатический процесс расширения газа и $\delta Q = 0$, а также $\delta A = 0$

$\delta Q = dU + \delta A$; $dU = 0$, $U_2 = U_1$; $U_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1}$ и $U_2 = C_v T_2 - \frac{a}{V_2}$

Таким образом, $T_1 - T_2 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$

При адиабатическом расширении реального газа в вакуум

$V_2 > V_1$ и $T_1 > T_2$, т.е. газ охлаждается

И при адиабатическом сжатии реальный газ нагревается