

ЛЕКЦИЯ 5

Фазовые переходы. Модель реального газа

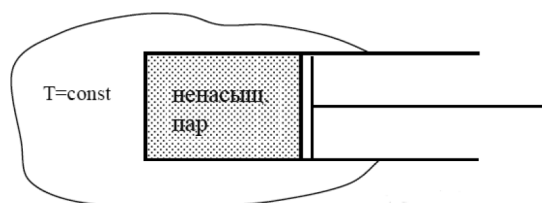


Рис. 5.1.

Так как $v_{\text{п}} \gg v_{\text{ж}}$ при конденсации исчезает огромный объем, процесс становится не только изотермическим, но и изобарическим, пока не закончилась конденсация.

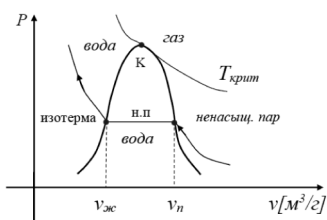


Рис. 5.2.

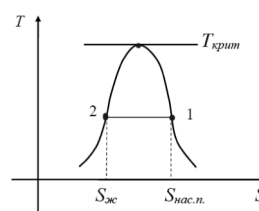


Рис. 5.3.

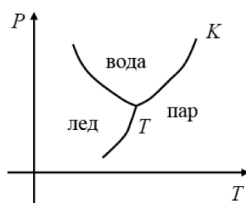


Рис. 5.4.

Энтродия так же как и удельный объем является экстенсивным параметром, пропорционально объему. Температура и давление — интенсивные параметры.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_{\text{п}} - v_{\text{в}})}$$

— уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda \mu P}{RT^2},$$

Для точек, удаленных от критической:

$$v_{\text{в}} \approx 0 :$$

$$Pv_{\text{в}} = \frac{RT}{\mu},$$

Лекция 5. Фазовые переходы. Модель реального газа

где $\lambda = u_{\text{п}} - u_{\text{в}} + P(v_{\text{п}} - v_{\text{в}}) = i_{\text{п}} - i_{\text{в}} = T(s_{\text{п}} - s_{\text{в}})$ — теплота перехода (для каждого вещества она своя).

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{\text{пл}}}{T(v_{\text{в}} - v_{\text{л}})} < 0.$$

$q_{\text{пл}}$ — удельная теплота плавления. Когда лед испаряется — возгонка. Точка T — тройная точка.

$$v_{\text{л}} = 1,0907 \text{ см}^3/\text{г}, \quad v_{\text{в}} = 1,00013 \text{ см}^3/\text{г}, \quad \frac{dP}{dT} = -134 \frac{\text{атм}}{\text{К}}$$

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{тр}} = 4,58 \text{ мм рт. ст.} \\ t_{\text{тр}} = 0,008^\circ \text{C} \end{array} \right\} \text{ — для воды}$$

$$q_{\text{пл}} = 80 \text{ кал/г} = 335 \text{ Дж/г}$$

Фазовый переход:

$$\begin{array}{ll} P = 1 \text{ атм.}, t = 100^\circ \text{C} & T_{\text{кр}} = 647,3 \text{ К} \\ v_{\text{п}} = 1677 \text{ см}^3/\text{г} & P_{\text{кр}} = 218,3 \text{ атм.} \\ v_{\text{в}} = 1,043 \text{ см}^3/\text{г} & v_{\text{кр}} = 3,07 \text{ см}^3/\text{г} \\ \lambda = 2,26 \cdot 10^4 \text{ эрг/г} & \rho_{\text{кр}} = 0,324 \text{ г/см}^3 \\ dP/dT = 27 \text{ мм рт. ст./К} & \end{array}$$

$$\lambda_{\text{пл}} + \lambda_{\text{исп}} + \lambda_{\text{обратная возгонка (пар в лед)}} = 0.$$

Тройная точка — единственная точка, в которой можно провести круговой изотермический процесс. В тройной точке одновременно сосуществуют лед, вода и пар.

Все эти переходы называют фазовыми переходами первого рода. Они сопровождаются скачками величин: внутренней энергии, объемов, плотностей, энтропий, энтальпий. Это все связано с наличием теплоты фазового перехода. Все эти величины являются первыми производными термодинамического потенциала Гиббса.

5.1. Фазовые переходы первого рода

Фазовыми переходами первого рода называются такие переходы, когда первые производные удельного термодинамического потенциала Гиббса (химические потенциалы) претерпевают скачок.

$$\nu = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T, \quad \zeta = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P. \quad (5.1)$$

5.2. Фазовые переходы второго рода

Для фазовых переходов этого типа теплота перехода $\lambda = 0$. Например, точка Кюри: превращение ферромагнетика в парамагнетик; превращение обычного проводника в сверхпроводник.

При фазовых переходах второго рода первые производные (5.1) термодинамического потенциала Гиббса непрерывны, а вторые производные претерпевают скачки:

$$C_P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right)_P,$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial T} \right),$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \right)_T \quad \text{— сжимаемость.}$$

5.3. Теплоемкость насыщенного пара

$$\delta Q_{\text{н. п.}} = dI_{\text{н. п.}} - V dP \quad \Rightarrow \quad C_{\text{н. п.}} = \frac{dI_{\text{н. п.}}}{dT} - V \frac{dP}{dT} \approx C_P - \frac{\Lambda}{T},$$

где Λ — молярная теплоемкость $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$.

5.4. Модель реального газа. Газ Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим зависимость энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними. Потенциал Ленарда – Джонса:

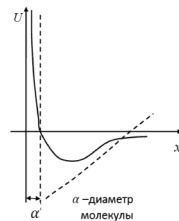


Рис. 5.5.

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

Здесь $\frac{a_1}{x^{12}}$ — силы отталкивания, а $\frac{a_2}{x^6}$ — силы притяжения

Возьмем сосуд и разделим на две равные части: $N/2$ — безразмерные молекулы движутся вдвое интенсивнее; $N/2$ — неподвижные молекулы — сферы с радиусом, равным диаметру молекулы.

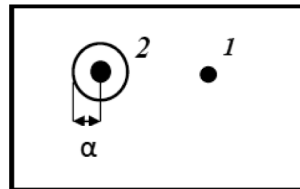


Рис. 5.6.

Недостижимый объем. По существу, мы учли силы отталкивания.

$$\frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{2\pi}{3} N d^3 = b,$$

$$P = n'KT = \frac{N'}{V-b}KT = \frac{N/2}{V-b}K2T \quad \Rightarrow \quad \boxed{P(V-b) = N_AKT = RT}$$

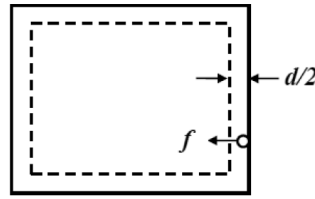


Рис. 5.7.

(у нас 1 моль).

Осталось учесть силы притяжения. Если пристеночный слой толщиной $d/2$, на молекулу в этом слое действует сила, направленная внутрь, тем самым увеличивается давление внутри сосуда. Сила $f \sim \rho$, $n_{\text{слоя}} \sim \rho$ концентрации в слое $\frac{[\text{число молекул}]}{[\text{см}^2]}$.

$$P_{\text{внутри}} \lesssim n_{\text{слоя}} \cdot f \gtrsim \rho^2, \quad P_{\text{внутри}} \sim \frac{1}{V^2}$$

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

— уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad (1 \text{ моль})$$

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

5.5. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{R}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}, \quad dU_T = \frac{a}{V^2} dV_T \Rightarrow$$

$$U(T, V) = -\frac{a}{V} + f(T).$$

$$C_V \neq C_V(V), \text{ т.к. } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right) = \\ = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \equiv 0 \Rightarrow$$

C_V не зависит от объема и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V(T) \Rightarrow U(T, V) = \int C_V dT + \Phi(V)$$

$$\Rightarrow U(T, V) = -\frac{a}{V} + \int C_V(T) dT = C_V T - \frac{a}{V}.$$

Энтропия (для 1 моля газа):

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln(V-b) + \text{const}$$

5.6. Свойства изотерм газа Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1 \text{ моль})$$

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (5.2)$$

(кубический полином по объему).

Нарисуем теперь PV -диаграмму:

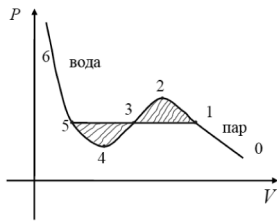


Рис. 5.8.

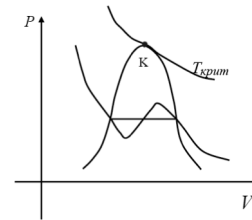


Рис. 5.9.

Центральный участок этой функции не соответствует реальности, и мы его заменим изобарой – изотермой из-за знания о фазовых переходах.

$$\oint_{1-2-3-4-5-3-1} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (T = \text{const}) \rightarrow \begin{cases} \oint \delta Q = 0 \\ \oint dU = 0 \end{cases} \rightarrow \oint PdV = 0.$$

Правило фаз Максвелла: площадь 1–2–3 равна 3–4–5. 1–2 соответствует переохлажденному пару, 5–4 – перегретой воде.

В критической точке три корня кубического уравнения (5.2) должны быть равны друг другу. $T_{кр}$, $P_{кр}$, $V_{кр}$ – молярный объем.

$$(V - V_K)^3 = V^3 - 3V^2V_K + 3VV_K^2 - V_K^3 = 0.$$

Сравнив это уравнение с уравнением (5.2), получим:

$$b + \frac{RT_K}{P_K} = 3V_K; \quad \frac{a}{P_K} = 3V_K^2; \quad \frac{ab}{P} = V_K^3 \Rightarrow$$

$$\boxed{V_{кр.} = 3b; \quad P_K = \frac{a}{27b^2} \quad T_K = \frac{8a}{27bR}}$$

Постоянные a и b приводятся в таблицах для каждого газа Ван-дер-Ваальса.

Введем обозначения:

$$\frac{P}{P_{кр.}} = \pi; \quad \frac{V}{V_K} = \varphi; \quad \frac{T}{T_{кр.}} = \tau.$$

π, φ, τ – приведенные параметры; одинаковы для обеих фаз – π и τ .

Закон соответственных состояний:

$$\boxed{\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau} \text{ — уравнение Ван-дер-Ваальса.}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_{\text{воды}}^2}\right)(3\varphi_{\text{воды}} - 1) = 8\tau \quad \text{кусок 2-1-0,}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi_{\text{п}}^2}\right)(3\varphi_{\text{п}} - 1) = 8\tau \quad \text{кусок 6-5-4.}$$

5.7. Эффект Джоуля – Томсона

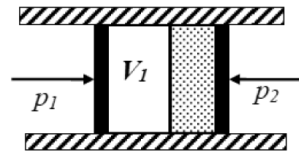


Рис. 5.10. Теплоизолированная среда с пористой перегородкой

Есть теплоизолированная среда с пористой перегородкой. Процесс адиабатический, необратимый, квазистатический. Но в этом процессе $\Delta S \neq 0$, $\Delta S > 0$, следовательно, энтропия будет меняться.

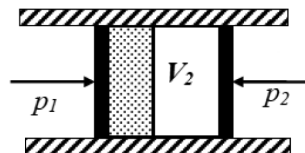


Рис. 5.11. Протискиваем порцию газа через пористую среду