

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. Цели и задачи дисциплины, ее место в учебном процессе

1.1. Цель преподавания дисциплины - ознакомить студентов, специализирующихся по кафедре теплофизики, с основами физики реального газа и жидкости, дать представление о силах и потенциалах межмолекулярного взаимодействия, об уравнениях состояния реального газа и жидкости, о фазовых превращениях, о некоторых особенностях явлений переноса в жидкостях, о роли физики реального газа и жидкости в научных исследованиях и в решении практических задач.

1.2. Задачи изучения дисциплины - в результате изучения дисциплины студент должен:

- знать простейшие потенциалы межмолекулярного взаимодействия, основные положения статистической теории плотных газов и жидкостей, методы получения уравнений состояния реального газа и жидкости и наиболее распространенные формы этих уравнений, основные закономерности фазовых превращений, основы некоторых кинетических теорий жидкостей;

- уметь применять основные положения физики реального газа и жидкости к анализу конкретных явлений, в которых существенную роль играют силы межмолекулярного взаимодействия;

- приобрести практические навыки анализа изопараметрических кривых реального газа, в особенности для уравнения Ван-дер-Ваальса, температурной зависимости второго вириального коэффициента для простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия, кривых фазового превращения однокомпонентного вещества, процессов переноса в жидкостях, в частности, процесса диффузии.

1.3. Пререквизиты: для изучения спецкурса студент должен знать молекулярную физику в объеме курса общей физики, основы математического анализа, термодинамики, статистической физики.

1.4. Постреквизиты: специальные курсы по специализации.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

для подготовки к экзамену по спецкурсу "Свойства реальных газов и жидкостей"

1. Условия фазового равновесия. Фазовая диаграмма.

Дать определение компонента системы, фазы, равновесного фазового превращения. Сформулировать условия механического, химического, термического равновесия между фазами. Назвать условия механической и термической устойчивости. Записать уравнение кривой фазового равновесия в общем виде. Начертить фазовую диаграмму для нормальных и аномальных веществ и объяснить ее.

2. Фазовые превращения 1-го и 2-го рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Дать классификацию фазовых превращений по Эренфесту. Дать вывод уравнения Клапейрона-Клаузиуса в общем виде (взаимосвязь изменений химического потенциала, энтропии и удельного объема при фазовых превращениях).

3. Фазовые превращения 1-го рода.

Рассказать об особенностях фазовых превращений 1-го рода (на основании экспериментальных данных). Записать уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых превращений 1-го рода в дифференциальной форме, используя понятие теплоты фазового перехода. Получить зависимость давления насыщенных паров от температуры, проинтегрировав уравнение Клапейрона-Клаузиуса для этого частного случая.

4. Фазовые превращения 2-го рода.

Рассказать об особенностях фазовых превращений 2-го рода (на основании экспериментальных данных). Получить соотношения Эренфеста. Дать понятие о теории Ландау фазовых превращений 2-го рода.

5. Уравнение состояния вещества и его роль в науке.

Дать определение термических и калорических величин. Что такое уравнение состояния? Рассказать о термическом и калорическом уравнениях состояния. Перечислить требования, предъявляемые к уравнению состояния вещества. Способы получения теоретических и эмпирических уравнений состояния.

6. Жидкое состояние вещества. Эмпирические уравнения состояний жидкости. Жидкое состояние вещества как промежуточное между газообразным и кристаллическим. Характер теплового движения молекул в жидкостях. О ближнем порядке в строении жидкостей. Сложности в получении строго обоснованного уравнения состояния жидкостей. Уравнение состояния жидкости в виде ряда по степеням давления. Уравнение Тэйта.

7. Отступления от законов идеального газа. Изотермы Эндрюса.

Привести опытные данные, подтверждающие отклонения от законов идеального газа. Объяснить кривые изотерм в координатах (pV , p). Объяснить экспериментальные изотермы, полученные Эндрюсом для CO_2 .

8. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса.

Дать элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса с учетом перескока импульса. Что характеризует термическое и внутреннее давление? Объяснить физический смысл поправок a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Какие неточности физического характера допущены при выводе этого уравнения?

9. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса (бинодаль, спинодаль, критическая изотерма). Дать графический анализ уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывая, что это уравнение третьей степени относительно V . Указать области стабильных, метастабильных и нестабильных состояний вещества, бинодаль, спинодаль. Рассказать об особенностях критической изотермы. Объяснить, как, пользуясь правилом фаз Максвелла, провести линию фазового перехода на теоретической изотерме Ван-дер-Ваальса. Пользуясь "правилом рычага", определить содержание жидкости и пара в двухфазной системе в любой точке на линии фазового перехода жидкость - пар.

10. Метастабильные состояния вещества - переохлажденный пар, перегретая жидкость, рас-

тянутая жидкость. Указать на изотерме Ван-дер-Ваальса участки, соответствующие перегретой жидкости, переохлажденному пару, растянутой жидкости. Исходя из уравнения Ван-дер-Ваальса, получить объем и температуру жидкости при $p = 0$. Рассказать о способах получения жидкости в растянутом состоянии.

11. Критическое состояние. Свойства вещества в критическом состоянии. Сформулировать первое и второе критические условия. Объяснить ход критической изотермы. Получить связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса. Рассказать о свойствах вещества в критическом состоянии (явление критической опалесценции, гидростатический эффект, резкое изменение свойств системы при подходе к критической точке). Рассказать о способе перевода вещества из одной фазы в другую, минуя двухфазную область.

12. Способы определения критических параметров вещества.

Рассказать о сложностях экспериментов по определению критических параметров вещества. Метод определения T_k - метод ампулы. Метод определения p_k , T_k - метод Кальете - Матиаса (метод параболы). Метод определения p_k - метод касательной.

13. Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных, Закон соответственных состояний. Получить уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных и дать его анализ. Показать преимущества перехода к безразмерным переменным. Какие вещества называются термодинамически подобными? Сформулировать закон соответственных состояний и показать, что он является частным случаем более общего закона - термодинамического подобия.

14. Отступления уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента. Обзор некоторых уравнений состояния реального газа (уравнения Клаузиуса, Вертело, 1-е и 2-е уравнения Дитеричи, Воля, Каллендара, Каммерлинг-Оннеса, в вириальной форме). Перечислить отклонения уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента. Рассказать о путях получения более точного уравнения состояния реального газа. Записать перечисленные выше уравнения и раскрыть физический смысл поправок, введенных в эти уравнения. Проанализировать эти уравнения, в особенности уравнение состояния в вириальной форме.

15. Составляющие сил межмолекулярного взаимодействия.

Рассказать об опытных фактах, подтверждающих наличие сил межмолекулярного взаимодействия. Объяснить причины, вызывающие появление этих сил. Связь между силой и потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Рассказать о силах притяжения и отталкивания, дать графики сил и потенциалов межмолекулярного взаимодействия (короткодействующие, далекодействующие, действующие на средних расстояниях). Рассказать о валентной, электростатической, индукционной, дисперсионной составляющих межмолекулярных сил.

16. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия.

Требования, предъявляемые к потенциалу межмолекулярного взаимодействия. Изобразить на графике и записать аналитически простейшие полуэмпирические потенциалы: абсолютно твердой сферы, прямоугольной потенциальной ямы (и варианты потенциальной ямы), точечного центра отталкивания, точечного центра притяжения, потенциала Сёзерленда, Леннард-Джонса, Букингема, Кихары, Штокмайера. Рассмотреть зависимость эффективного диаметра молекул от температуры для потенциала (12-6) Леннард-Джонса.

17. Получение уравнения состояния идеального газа методом статистической суммы. Дать понятие конфигурационного пространства, пространства импульсов, фазового пространства для молекулы и для газа. Ввести понятие статистической суммы. Дать связь между статистической суммой, свободной энергией и давлением. Получить методом статистической суммы уравнение состояния идеального газа (со всеми выкладками).

18. Понятие конфигурационного интеграла и свободного объема. Получение уравнения состояния реального газа методом статистической суммы.

Дать понятие статистической суммы и конфигурационного интеграла, дать связь между ними. Рассказать о теории свободного объема и о физических предпосылках, лежащих в основе этой теории. Изложить основные моменты получения уравнения состояния реального газа методом статистической суммы.

19. Уравнение состояния Эйринга. Рассказать о модели молекул, для которых получено уравнение состояния Эйринга. Оценить величину свободного объема и энергии решетки. Получить выражение статистической суммы для данной модели молекулы. Вывести уравнение состояния Эйринга, дать его анализ.

20. Уравнение состояния Леннарда-Джонса и Девоншайра.

Изложить идею, лежащую в основе получения уравнения состояния Леннарда-Джонса и Девоншайра. Рассказать о потенциале Леннарда-Джонса, ввести приведенные переменные. Записать уравнение состояния Леннарда-Джонса и Девоншайра и дать его анализ. Модификации этого уравнения: модификация, учитывающая взаимодействие с тремя оболочками, учитывающая двойное заполнение ячеек.

21. Теория "дырок" для жидкости и плотного газа.

Изложить идею, лежащую в основе теории "дырок". Дать понятие обобщенного свободного объема, записать статистическую сумму с учетом этого объема. Изложить последовательность действий при получении уравнения состояния.

22. Теорема вириала.

Какие величины связывает между собой теорема вириала? Доказать теорему вириала, вводя понятие вириала сил. Получить выражение вириала сил для консервативных полей. Получить связь между кинетической энергией системы и потенциальной энергией, являющейся однородной степенной функцией координаты. Рассмотреть примеры гармонического осциллятора, кулоновского поля, потенциала (12-6) Леннарда-Джонса.

23. Вывод уравнения состояния плотных газов и жидкостей методом теоремы вириала.

Рассмотреть внешние и внутренние силы, действующие в системе. Найти вириал внешних сил. Получить вириал внутренних сил, перейдя от усреднения по времени к усреднению по ансамблю (с помощью функции распределения). Рассказать о бинарной и радиальной функциях распределения. Заменить реальную потенциальную энергию системы потенциальной энергией парного взаимодействия молекул и получить общий вид уравнения состояния. Записать выражение для второго вириального коэффициента.

24. Второй вириальный коэффициент для простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Записать выражения для второго вириального коэффициента, полученные методом теоремы вириала и методом статистической суммы. Получить второй вириальный коэффициент для следующих простейших потенциалов: модели твердой сферы, прямоугольной потенциальной ямы, точечного центра отталкивания, потенциала Сёзерленда, потенциала (12-6) Леннарда-Джонса. Дать анализ графика зависимости приведенного второго вириального коэффициента от приведенной температуры. Что такое температура Бойля?

25. Вириальное уравнение по степеням давления.

Записать вириальное уравнение в виде ряда по степеням давления. Какие преимущества и недостатки имеет этот вид уравнения?

26. Экспериментальное определение второго вириального коэффициента. Рассказать о способах экспериментального определения второго вириального коэффициента из pVT -данных: введение комплекса A и представление pVT -данных в виде полинома

27. Определение силовых параметров модельных потенциалов из данных по второму вириальному коэффициенту. Рассмотреть метод отдельных точек, метод эмпирических уравнений, метод параллельного переноса осей, метод сечения кривой, метод наименьших квадратов.

28. Смеси газов. Записать уравнение состояния в вириальной форме для смеси газов. Рассказать о физическом смысле вириальных коэффициентов. Какие причины приводят к появлению эффектов смешения? Как находятся вириальные коэффициенты для смесей? Дать определение концентрации, рассказать о различных способах задания состава смеси. Рассказать о комбинационных правилах. Записать второй и третий вириальные коэффициенты для бинарной смеси.

29. Об ассоциациях молекул. Что такое ассоциации молекул? Изложить основные положения теории ассоциаций. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса с учетом ассоциаций и дать его анализ.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к проведению СЕМИНАРСКИХ занятий по дисциплине
“Свойства реальных газов и жидкостей”

1. Фазовые переходы первого и второго рода.

Дать классификацию фазовых превращений по Эренфесту. Рассказать об особенностях фазовых переходов 1-го и 2-го рода (на основании экспериментальных данных). Записать уравнение Клапейрона – Клаузиуса для фазовых превращений 1-го рода в дифференциальной форме, используя понятие теплоты фазового перехода. Получить зависимость насыщенных паров от температуры, проинтегрировав уравнение Клапейрона – Клаузиуса для этого частного случая (при определённых упрощающих предположениях).

2. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса.

Дать графический анализ уравнения Ван-дер-Ваальса, учитывая, что это уравнение третьей степени относительно объёма. Указать области стабильных, метастабильных и нестабильных состояний вещества, бинадаль, спинодаль. Рассказать об особенностях критической изотермы. Объяснить, как, пользуясь “правилом фаз” Максвелла, провести линию фазового перехода газ – жидкость на теоретической изотерме Ван-дер-Ваальса. Пользуясь “правилом рычага”, определить содержание жидкости и пара на линии фазового перехода жидкость – пар.

Сформулировать первое и второе критические условия. Объяснить ход критической изотермы. Получить связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса. Рассказать о свойствах вещества в критическом состоянии (явление критической опалесценции, гидростатический эффект, резкое изменение свойств системы при подходе к критической точке). Обратить внимание на то, что переход вещества в критическое состояние – пример фазового перехода второго рода.

Получить уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных и дать его анализ. Показать преимущества перехода к безразмерным переменным. Какие вещества называются термодинамически подобными? Сформулировать закон соответственных состояний и показать, что он является частным случаем более общего закона – термодинамического подобия.

Рассказать об отступлениях уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента.

Дать обзор некоторых уравнений состояния реального газа, особенно обратить внимание на уравнение состояния в вириальной форме как на строго физически обоснованное. Рассказать, какие исследования лежат в основе получения эмпирических уравнений состояния реальных газов.

3. Обзор некоторых потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Рассказать о требованиях, предъявляемых к потенциалу межмолекулярного взаимодействия. Изобразить на графике и записать аналитически простейшие полуэмпирические потенциалы: абсолютно твердой сферы, прямоугонной потенциальной ямы (и варианты потенциальной ямы), точечного центра отталкивания, точечного центра притяжения, потенциала Сёзерленда, Леннарда-Джонса, Букингема, Кихары, Штокмайера. Рассмотреть зависимость эффективного диаметра молекул от температуры для потенциала (12 – 6) Леннарда-Джонса.

4. Вывод уравнения состояния Эйринга методом статистической суммы.

Рассказать о модели молекул, для которых получено уравнение состояния Эйринга. Оценить величину свободного объёма и энергии решётки. Получить выражение статистической суммы для данной модели молекулы. Вывести уравнение состояния Эйринга и дать его анализ.

Изложить идею, лежащую в основе получения уравнения состояния Леннарда-Джонса и Девоншайра. Рассказать о потенциале Леннарда-Джонса, ввести безразмерные переменные. Записать уравнение состояния Леннарда-Джонса и Девоншайра и дать его анализ. Модификации

этого уравнения: модификация, учитывающая взаимодействие с тремя оболочками, учитывающая двойное заполнение ячеек.

Изложить идею, лежащую в основе теории “дырок”. Дать понятие обобщенного свободного объёма, записать статистическую сумму с учетом этого объёма. Изложить последовательность действий при получении уравнения состояния.

Записать уравнение состояния в вириальной форме для смеси газов. Рассказать о физическом смысле вириальных коэффициентов. Какие причины приводят к появлению эффектов смешения? Как находятся вириальные коэффициенты для смесей? Дать определение концентрации, рассказать о различных способах задания состава смеси. Рассказать о комбинационных правилах. Записать второй и третий вириальные коэффициенты для бинарной смеси.

Что такое ассоциации (комплексы) молекул? Изложить основные положения теории ассоциаций. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса с учетом образования ассоциаций и дать его анализ.