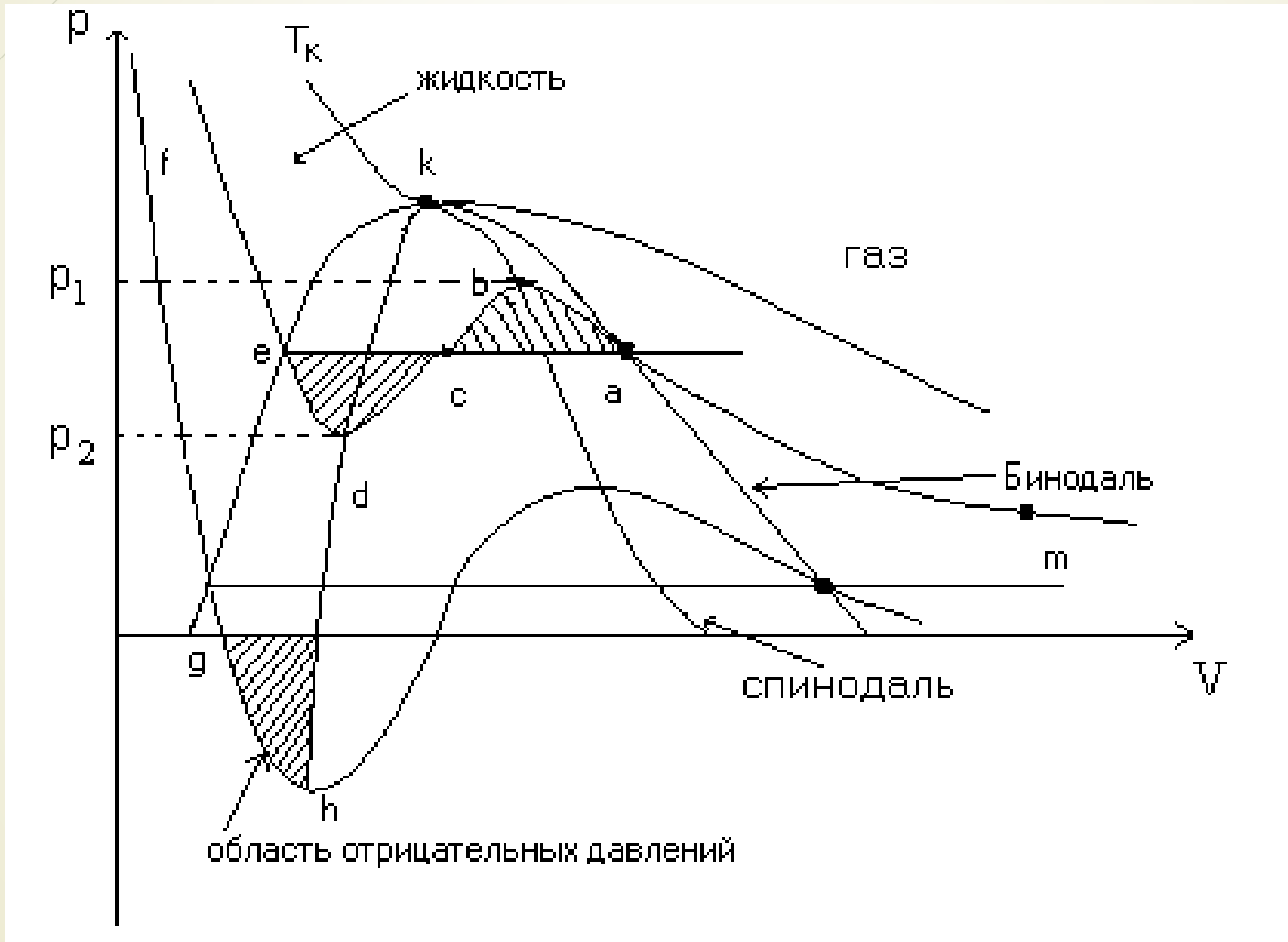




**Лекция № 6\_ФРГЖ**

**Критическое состояние вещества**

# Критическое состояние вещества



$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_{KP}, V_{KP}} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_{KP}, V_{KP}} = 0$$

## Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$(V - V_k)^3 = 0$$

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

$$V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0$$

$$b + \frac{RT_K}{p_K} = 3V_k \quad \frac{a}{p_K} = 3V_k^2 \quad \frac{ab}{p_K} = V_k^3$$

## Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$b = \frac{V_K}{3} \quad V_K = 3b$$

$$p_K = \frac{a}{3V_K^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_K = (3V_K - b) \frac{p_K}{R} = (9b - b) \frac{a}{27b^2 R} = \frac{8a}{27Rb}$$

## Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\left\{ \begin{array}{l} p_K = \frac{RT_K}{V_K - b} - \frac{a}{V_K^2}, \\ \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_K, V_K} = -\frac{RT_K}{(V_K - b)^2} + \frac{2a}{V_K^3} = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_K, V_K} = \frac{2RT_K}{(V_K - b)^3} - \frac{6a}{V_K^4} = 0. \end{array} \right.$$

$$\frac{2RT_K (V_K - b)^2}{(V_K - b)^3 RT_K} = \frac{6aV_K^3}{2aV_K^4}$$

## Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$\frac{2}{V_K - b} = \frac{3}{V_K}$$

$$2V_K = 3V_K - 3b$$

$$V_K = 3b$$

$$-\frac{RT_K}{(3b - b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0$$

$$\frac{RT_K}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}$$

$$T_K = \frac{8a}{27Rb}$$

$$P_K = \frac{8aR}{27Rb(3b - b)} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

## Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$V_K = 3b \quad p_K = \frac{a}{27b^2} \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}$$

$$a = 3p_K V_K^2 \quad b = \frac{1}{3} V_K \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_K V_K}{T_K}$$

$$s = \frac{RT_K}{p_K V_K} = \frac{8}{3} = 2,67$$

## Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$(p_{\text{мер}})_K = \frac{RT_K}{V_K - b} = \frac{8aR}{27bR(3b - b)} = \frac{4a}{27b^2} = 4p_K$$

$$(p_i)_K = \frac{a}{V_K^2} = \frac{a}{9b^2} = 3p_K$$

$$(p_{\text{мер}})_K \succ p_K \quad (p_i)_K > p_K$$

$$\left( \frac{p_{\text{мер}}}{p_i} \right)_K = \frac{4}{3}$$



## Свойства вещества в критическом состоянии

- ▶ Явление критической опалесценции
- ▶ При приближении к критической точке коэффициент изотермической сжимаемости  $\alpha_T \rightarrow \infty$

$$dp = -\rho g dh \quad p = f(v, T)$$

$$dp = \frac{\partial p}{\partial v} dv + \frac{\partial p}{\partial T} dT \quad v = \frac{1}{\rho} \quad dp = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv.$$

$$-\rho g dh = \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv \quad dv = -\frac{\rho g \cdot dh}{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} = -\frac{g \cdot dh}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = g \alpha_T dh$$

$$\alpha_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

# Свойства вещества в критическом состоянии

- ▶ Гистерезис плотности
- ▶ При приближении системы к критическому состоянию резко возрастает восприимчивость системы к внешним воздействиям — резко меняются удельный объём, энтальпия, теплоёмкость.
- ▶ При приближении системы к критической точке со стороны однофазной области удельная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p \rightarrow \infty$

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \infty$$

# Свойства вещества в критическом состоянии

- ▶ При приближении к критической точке резко возрастает удельная теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ .
- ▶ Коэффициент диффузии стремится к нулю

