Лекция № 5_ФРГЖ

Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса

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

$$pV+\frac{aV}{V^2}-pb-\frac{ab}{V^2}=RT$$

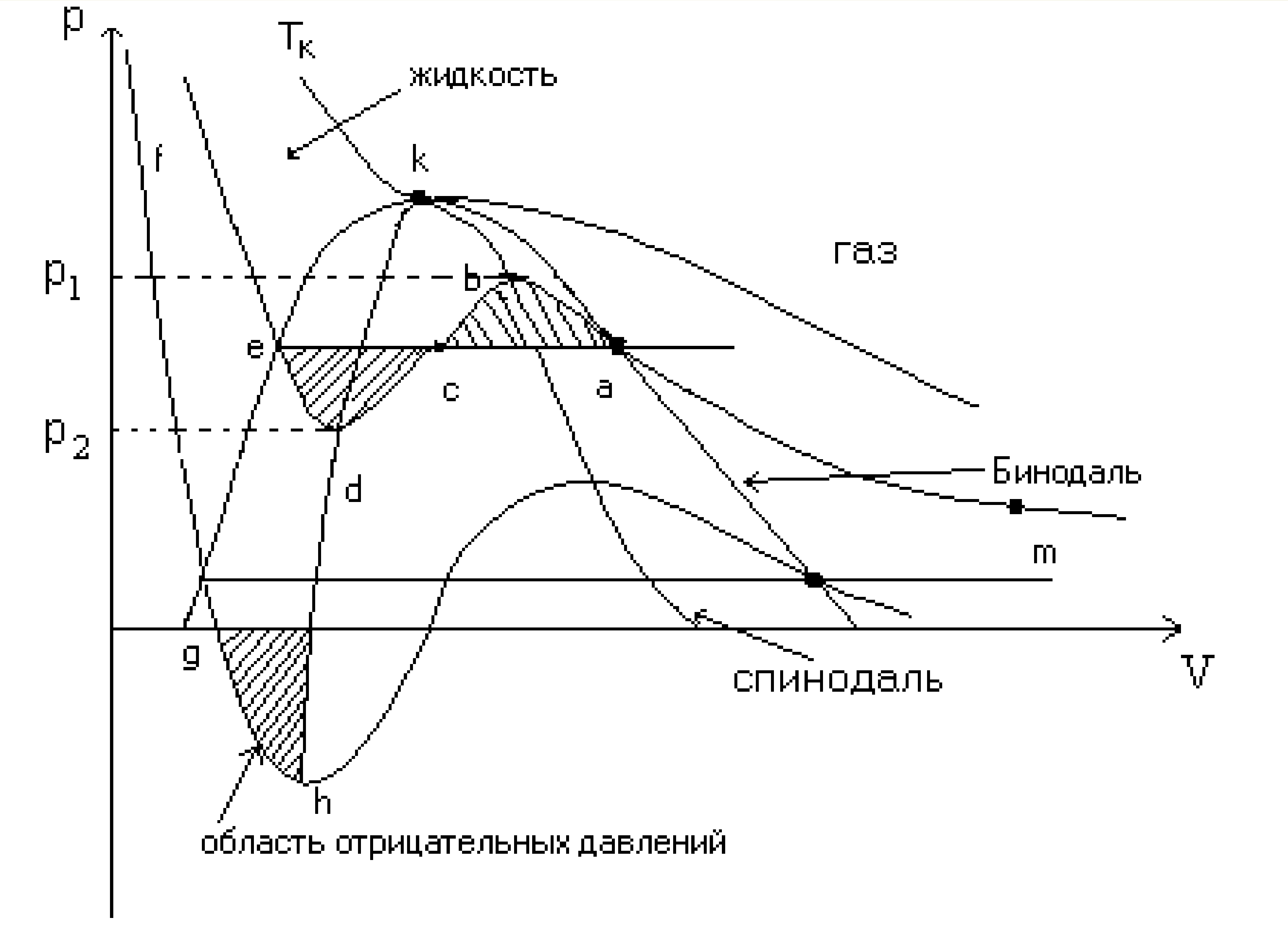
$$pV^3+aV-pbV^2-ab=RTV^2$$

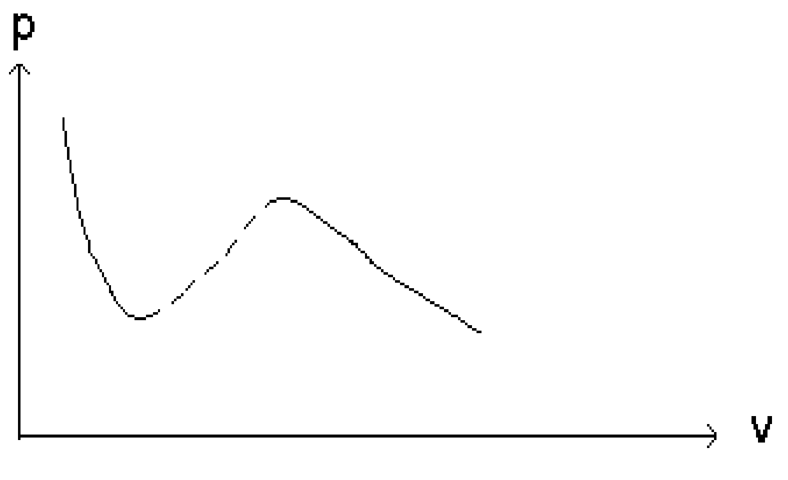
$$pV^3-(pb+RT)V^2+aV-ab=0$$

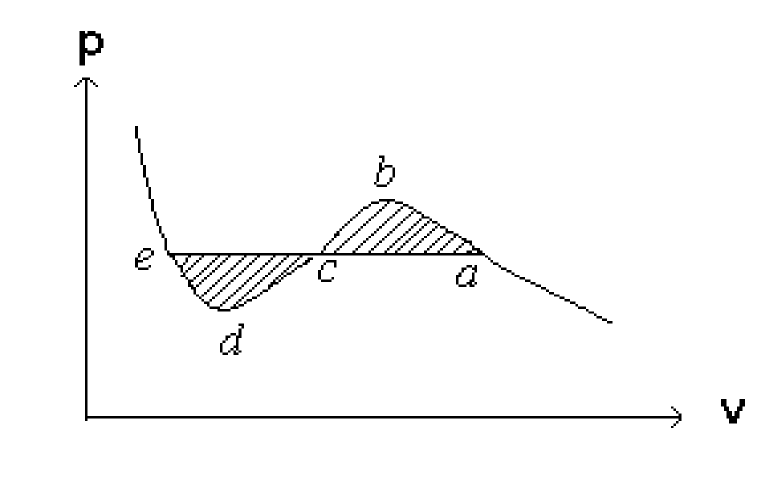
$T<T_k$ $T>T_k$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$





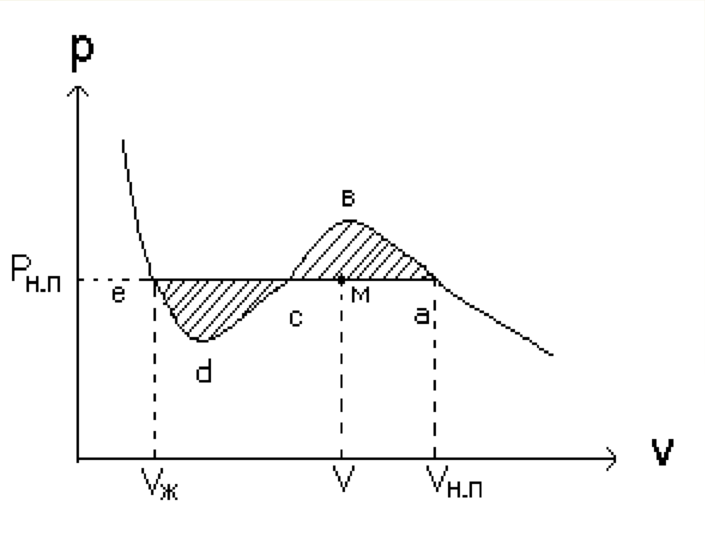


$$\delta Q = dU + pdV, \qquad \delta Q = TdS, \qquad TdS = dU + pdV$$

$$\oint TdS = \oint dU + \oint pdV \qquad T\oint dS = \oint dU + \oint pdV$$

$$\oint dU = 0 \qquad \oint dS = 0 \qquad \oint pdV = 0$$

$$\oint_{edce} pdV = \oint_{cbac} pdV$$



$$V = xV_{ж} + (1-x)V_{нп}$$

$$x\underbrace{(V_{нп} - V_{ж})}_{ae} = \underbrace{V_{нп} - V}_{ma}$$

$$\underset{жидk}{\underset{\downarrow}{x}} = \frac{ma}{ea} \qquad \underset{пар}{\underset{\downarrow}{1-x}} = \frac{em}{ea}$$

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

$$< p >= \frac{1}{V_{нп} - V_{ж}} \int_{V_{ж}}^{V_{нп}} p\,dV = \frac{1}{V_{нп} - V_{ж}} \int_{V_{ж}}^{V_{нп}} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = p_{нп}$$

$$p_{нп} = \frac{1}{V_{нп} - V_{ж}} \left[RT \ln\left(\frac{V_{нп} - b}{V_{ж} - b} \right) - a\left(\frac{1}{V_{ж}} - \frac{1}{V_{нп}} \right) \right]$$

$$(p_{нп}V_{нп})_{расч} > (p_{нп}V_{нп})_{эксп}, \quad (p_{нп})_{расч} > (p_{нп})_{эксп}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(\upsilon_2 - \upsilon_1)}$$

1) удельный объём пара много больше удельного объёма жидкости, $\upsilon_2 >> \upsilon_1$, поэтому удельным объемом жидкости υ_1 пренебрегаем;

2) пар можно рассматривать как идеальный газ, поэтому

$$\upsilon_2 = \frac{R_0 T}{p} \qquad R_0 = \frac{R}{M}$$

3) теплота парообразования не зависит (или слабо зависит) от температуры, поэтому можно принять

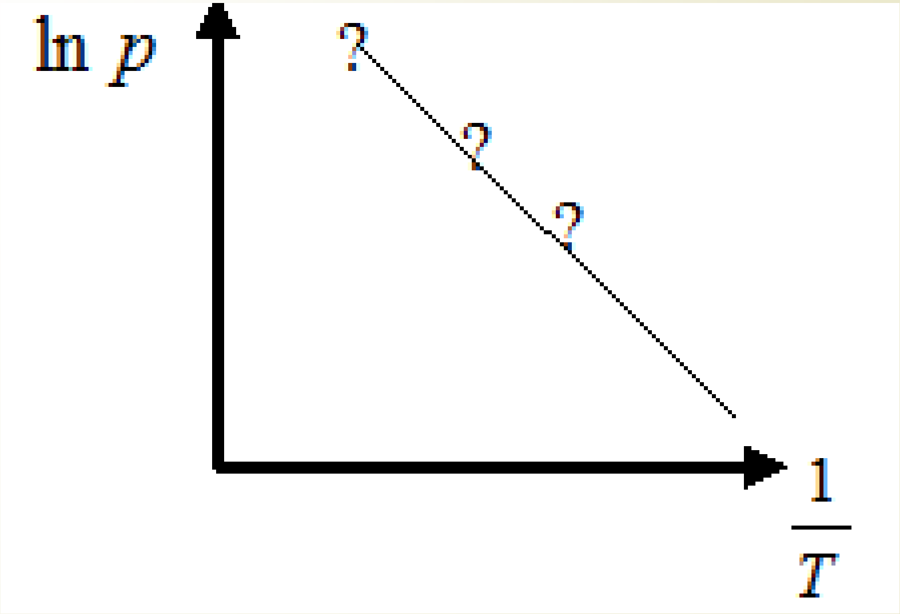
$$q_{12} = const$$

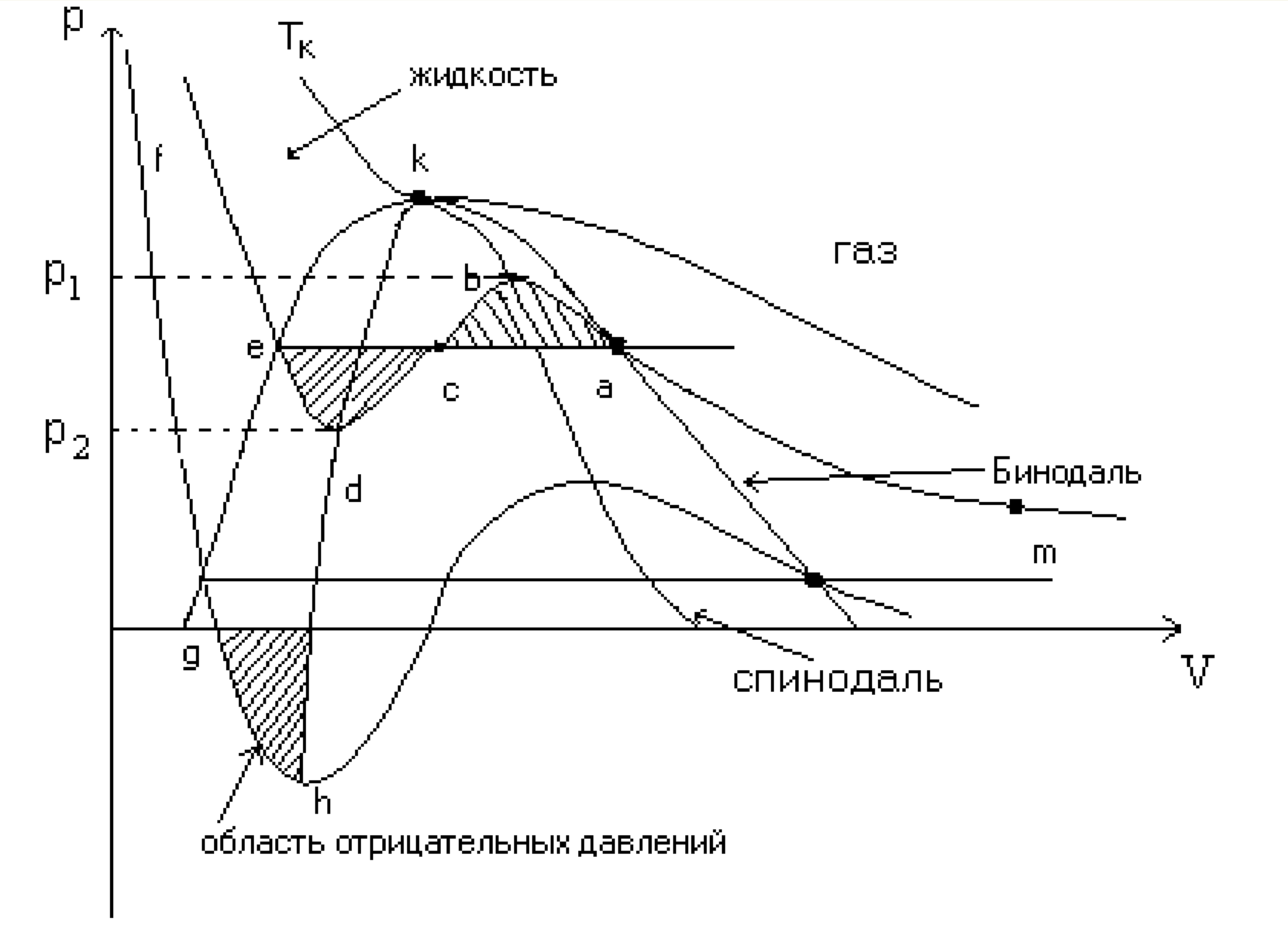
$$\frac{dp}{dT}=\frac{q_{12}\,p}{R_0T^2}$$

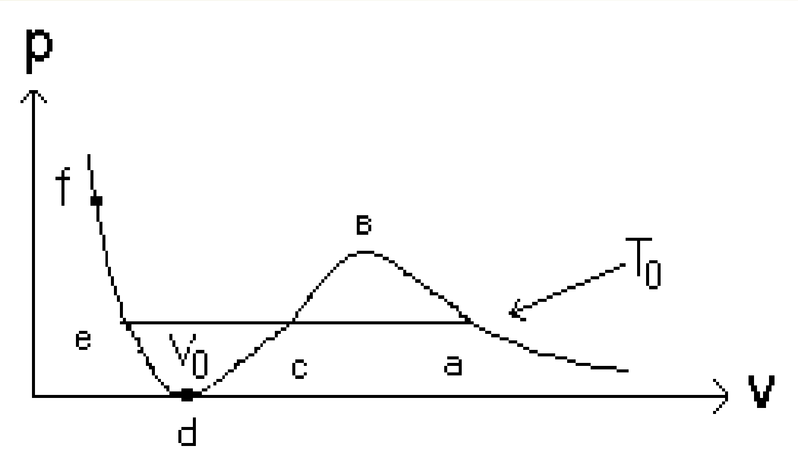
$$\ln p=-\frac{q_{12}}{R_0T}+C$$

$T_{нк}$ $\quad$ $p_{нп}=1{,}01325\cdot 10^5\ Па=p_0$

$$\ln p=\ln p_0+\frac{q_{12}}{R_0}\left(\frac{1}{T_{нк}}-\frac{1}{T}\right)$$




p
Tк
жидкость
f
k
газ
p1
b
e
c
a
p2
d
Бинодаль
m
g
спинодаль
V
h
область отрицательных давлений



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

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}$$

$$p=p_{mep}-p_i$$

$$p_i>p_{mep} \qquad p<0 \qquad T<T_0$$

$$T=T_0 \qquad p=0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0$$

$$\begin{cases}\dfrac{RT_0}{V_0-b}-\dfrac{a}{V_0^2}=0\\[2ex]-\dfrac{RT_0}{(V_0-b)^2}+\dfrac{2a}{V_0^3}=0\end{cases}$$

$$V_0-b=\frac{V_0}{2}\Rightarrow \qquad V_0=2b$$

$$\frac{RT_0}{2b-b}-\frac{a}{4b^2}=0$$

$$\frac{RT_0}{b}=\frac{a}{4b^2}$$

$$T_0=\frac{a}{4Rb}$$

$$V_0=2b \qquad T_0=\frac{a}{4Rb}$$

$$T_K=\frac{8a}{27Rb} \qquad T_0=\frac{27}{32}T_K$$