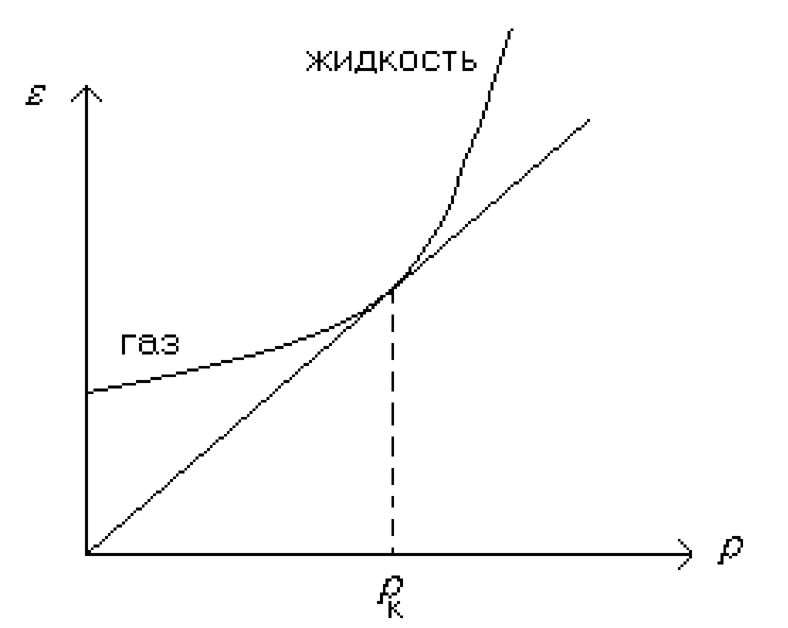
Лекция № 7_ФРГЖ

Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных

Метод касательной



$$\varepsilon = \frac{1}{z} = f(\rho)$$

$$z = \frac{p\upsilon}{RT} = \frac{p}{\rho RT}$$

$$\varepsilon = \frac{\rho RT}{p} \qquad \rho = \frac{1}{\upsilon}$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \frac{RT}{p} + \rho R\left[\frac{1}{p}\frac{\partial T}{\partial \rho} - \frac{T}{p^2}\frac{\partial p}{\partial \rho}\right] \qquad \frac{\partial T}{\partial \rho} = \frac{\partial T}{\partial \upsilon}\frac{d\upsilon}{d\rho}; \qquad \frac{\partial p}{\partial \rho} = \frac{\partial p}{\partial \upsilon}\frac{d\upsilon}{d\rho}$$

Метод касательной

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{кр} = 0$$

$$f(p,\upsilon,T) = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_T \left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\upsilon = -1 \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_{кр} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \upsilon}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\upsilon} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial \upsilon}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial \upsilon}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_\upsilon$$

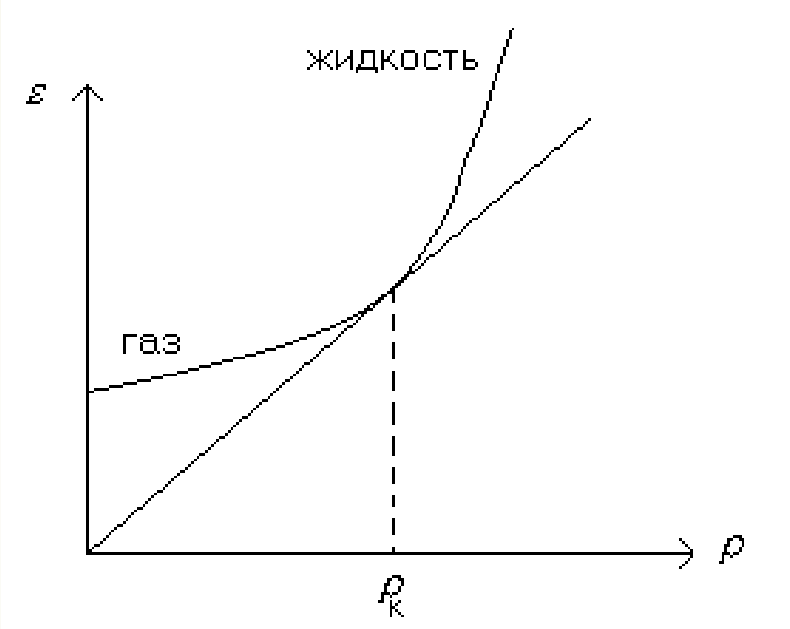
Метод касательной

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \frac{RT}{p} + \rho R\left[\frac{1}{p}\frac{\partial T}{\partial \rho} - \frac{T}{p^2}\frac{\partial p}{\partial \rho}\right]$$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_K = \frac{RT_K}{p_K} = \frac{\varepsilon_K}{\rho_K} = tg\,\alpha.$$

$$\varepsilon = \varepsilon(\rho) \qquad \rho = \rho_K$$

$$tg\,\alpha = \frac{RT_K}{p_K}$$



Метод касательной

$$\left(\rho_{ж} - \rho_{г}\right) \sim \left(T - T_K\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \left(p - p_K\right) \sim \left(T - T_K\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\alpha_T \sim \frac{1}{T - T_K} \qquad \sigma \sim \left(T - T_K\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\left(\rho_{ж} - \rho_{г}\right) \sim \left(T - T_K\right)^{\beta} \qquad \beta \sim 0{,}33 - 0{,}35$$

$$\left(p - p_K\right) \sim \left(T - T_K\right)^{\delta} \qquad \delta \sim 4{,}2 - 4{,}6$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных

$$\pi = \frac{p}{p_K} \qquad \omega = \frac{V}{V_K} \qquad \tau = \frac{T}{T_K}$$

$$p = \pi\, p_к \qquad V = \omega V_K \qquad T = \tau T_K$$

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

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

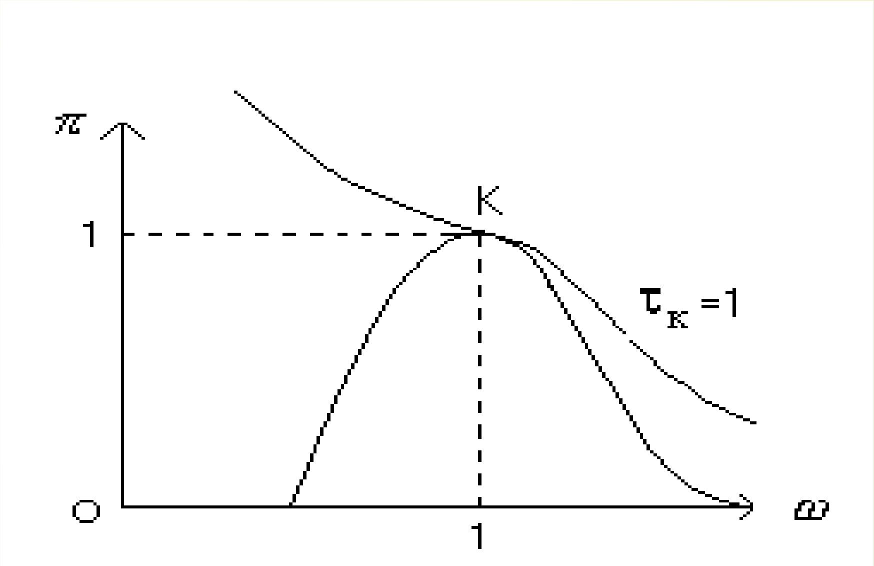
Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных

$$\left(p + \frac{3p_K V_K^{\;2}}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_K}{3}\right) = \frac{8}{3}\frac{p_K V_K}{T_K} T$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau$$

$$\omega_K = 1 \qquad \pi_K = 1 \qquad \tau_K = 1$$

$$\omega = 1.83$$



Закон соответственных состояний

- Если два приведенных параметра вещества одинаковы, то будет одинаковым и третий параметр.

$$\pi_1 = \pi_2$$

$$\omega_1 = \omega_2$$

$$\tau_1 = \tau_2$$

$$F\left(p, V, T, a, b, R\right) = 0$$

$$F = 0 \quad F' = 0, \ F'' = 0$$

$$F(\pi, \omega, \tau) = 0$$

Закон соответственных состояний

$$\pi = \pi(\tau, A)$$

$$\omega = \omega(\tau, A)$$

$$\pi_{нас} = \frac{1}{\omega_г - \omega_ж} = \int_{\omega_ж}^{\omega_г} \pi(\omega) d\omega$$

$$\tau = \frac{T}{T_K} \qquad \pi_{нас} = f_1(\tau)$$

$$\omega_{пара} = f_2(\tau)$$

Закон соответственных состояний

$$\omega_{ж} = f_3(\tau)$$

$$\frac{T_{плав}}{T_к} = 0{,}44 \qquad \frac{T_{кип}}{T_к} = 0{,}64$$

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

$$\frac{\frac{p_к}{p_к}dp}{\frac{T_к}{T_к}dT} = \frac{q_{12}}{\frac{T_к}{T_к}T(\upsilon_г - \upsilon_{ж})\frac{\upsilon_к}{\upsilon_к}}$$

Закон соответственных состояний

$$\frac{dp}{p_K} = d\pi \qquad \frac{d\upsilon}{\upsilon_к} = d\omega \qquad \frac{dT}{T_K} = d\tau \qquad \frac{T}{T_K} = \tau$$

$$\frac{p_к \upsilon_к}{T_к} \frac{d\pi}{d\tau} = \frac{q_{12}}{T_к \tau \left(\omega_г - \omega_{ж}\right)\upsilon_к}$$

$$\frac{p_K \upsilon_K}{T_K} = \frac{3}{8} R$$

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{8}{3} \frac{q_{12}}{RT_к \tau \left(\omega_г - \omega_{ж}\right)} \qquad \frac{q_{12}}{RT_K} = L$$

Закон соответственных состояний

$$L = \frac{q_{12}}{RT_K} = \frac{3}{8}\tau(\omega_г - \omega_{ж})\frac{d\pi}{d\tau} = \psi(\tau)$$

Φ $\varphi_{i\,j}$

$$\varphi = \varepsilon \cdot f\left(\frac{\sigma}{r}\right) \qquad \Phi = \sum \varphi_{i\,j}$$

$$p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon} \qquad T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \qquad V^* = \frac{V}{N\sigma^3}$$

$$p^* = f(V^*, T^*)$$

Отступления уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента

- В эксперименте установлено, что *a* и *b* являются функциями температуры, хотя из уравнения этого не следует.
- Соотношение $V_K = 3b$ не выполняется.

Газ	O_2	N_2	Ar	H_2	CO_2
V_K / b	1.46	1.50	1.41	2.80	1.86

Отступления уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента

- Не выполняется соотношение для критического коэффициента

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

Газ	He	H_2	Ne	N_2	Ar	O_2	CO_2
s	3.27	3.276	3.249	3.412	3.424	3.419	3.45

Отступления уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента

- Расчет дает завышенные по сравнению с экспериментом значения давления насыщенных паров.

$t, ^0C$	0	10	20	30
$(p_{нас})_{расч}, МПа$	47,2	55,5	63,5	73,1
$(p_{нас})_{эксп}, МПа$	34,4	44,4	56,4	70,7

$$(pV)_{эксп} < (pV)_{расч}$$