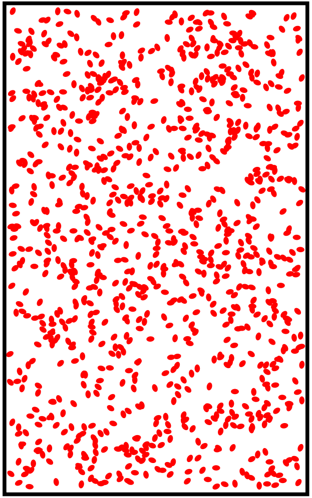
Лекция 5
Уравнение Ван-дер-Ваальса

Эмпирический вывод



a и b — характеристики
конкретного газа

• Молекулы на малых расстояниях отталкиваются, а потому занимают некоторую часть объема сосуда $V' \ll V$

• Молекулы на больших расстояниях притягиваются, а потому на крайние молекулы действует втягивающая сила, эквивалентная дополнительному давлению $\mathrm{p}' \ll \mathrm{p}$

• Объем $V' \sim N$, то есть $V' = N\beta \equiv \nu b$

• Давление $p' \sim (N/V)^2$, то есть $p' = N^2\alpha/V^2 \equiv \nu^2 a/V^2$

краткое пояснение, почему $\mathrm{p}' \sim (N/V)^2$

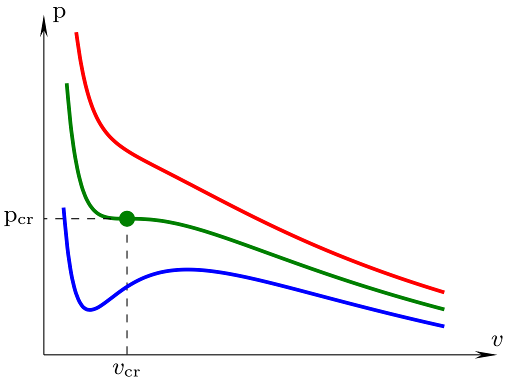
• притяжение — парное взаимодействие
• количество пар молекул в единице объема пропорционально **квадрату** количества самих молекул

пишем уравнение состояния с поправками

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

это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса



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

где $v = V/\nu$ — молярный объем

- График изотермы имеет простое уравнение

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

- График монотонно убывает при больших T и немонотонен при маленьких T. Граничное значение T_{cr} — **критическая температура**

$$T_{cr} = \frac{8a}{27Rb}$$

- На этой изотерме есть одна точка перегиба, давление и объем в ней тоже **критические**

$$p_{cr} = \frac{a}{27b^2} \qquad v_{cr} = 3b$$

- Введем $\pi = p/p_{cr}$, $\varphi = v/v_{cr}$, $\tau = T/T_{cr}$

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

удобный безразмерный вариант

U и S газа Ван-дер-Ваальса

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

- $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 \mathrm{p}}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

$$\Rightarrow C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V(T)$$

- $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial \mathrm{p}}{\partial T}\right)_V - \mathrm{p} = \frac{\nu^2 a}{V^2}$$

$$U = \int C_V(T)dT - \frac{\nu^2 a}{V}$$

при $a = 0$ и $b = 0$ должно переходить
в формулу для идеального газа
поэтому используем упрощенный вариант

$$U = C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} = \nu\left(c_V T - \frac{a}{v}\right)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\mathrm{p}}{T}dV$$

- $$\frac{dU}{T} = C_V\frac{dT}{T} + \frac{\nu^2 a}{TV^2}dV$$
- $$\frac{\mathrm{p}}{T}dV = \nu R\frac{dV}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{TV^2}dV$$

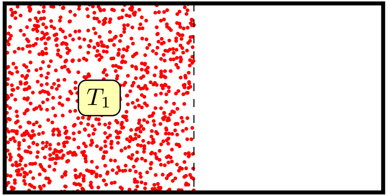
$$dS = C_V\frac{dT}{T} + \nu R\frac{d(V - \nu b)}{V - \nu b}$$

$$S = \nu\left(c_V \ln T + R\ln(V - \nu b) + s_0\right)$$

В U — поправка от притяжения (a)

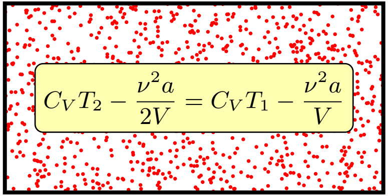
В S — поправка от занятого объема (b)

Расширение газа Ван-дер-Ваальса в пустоту



V $\qquad$ V

$$Q = 0, \quad A = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta U = 0, \quad \Delta T < 0$$



$$C_V T_2 - \frac{\nu^2 a}{2V} = C_V T_1 - \frac{\nu^2 a}{V}$$

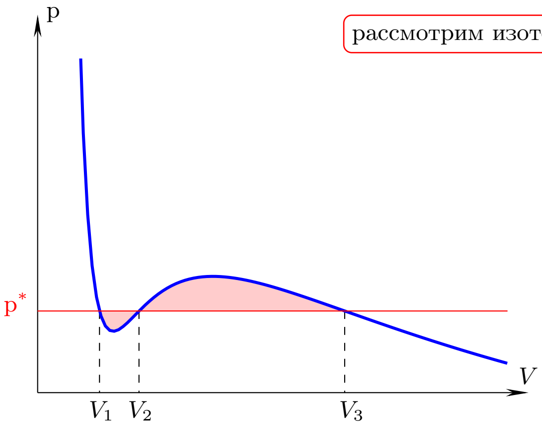
$2V$

$$S_1 = \nu \left(c_V \ln T_1 + R \ln(V - \nu b) + s_0 \right)$$

$$S_2 = \nu \left(c_V \ln T_2 + R \ln(2V - \nu b) + s_0 \right)$$

$$\Delta S = \nu \left[c_V \ln \left(1 - \frac{\nu a}{2 c_V V} \right) + R \ln \left(2 + \frac{\nu b}{V - \nu b} \right) \right] > 0 \ (???)$$

Проблемы с изотермой



рассмотрим изотерму с $T < T_{\rm cr}$

вторая проблема

- проведем произвольную линию $\mathrm{p} = \mathrm{p}^*$, пересекающую изотерму в трех точках
- энергии Гиббса во всех трех точках равны, т.к. одинаковы p и T
- работа при расширении V_1 до V_3:

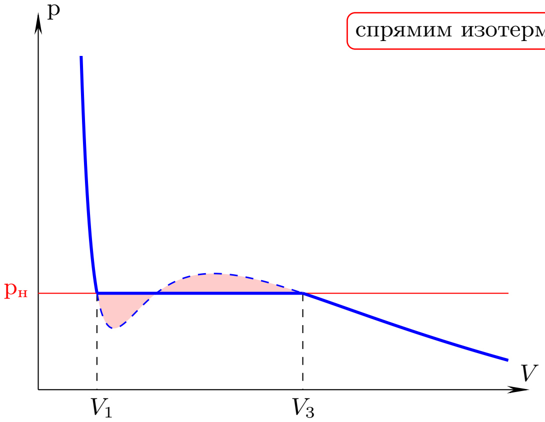
$$\begin{aligned} A_{13} &= F_1 - F_3 \\ &= (G_1 - \mathrm{p}^* V_1) - (G_3 - \mathrm{p}^* V_3) \\ &= \mathrm{p}^*(V_3 - V_1) \end{aligned}$$

[?] закрашенные площади равны **[?]**

первая проблема

участок изотермы, где $(\partial \mathrm{p}/\partial V)_T > 0$
это **неустойчивые** состояния

Решение проблем с изотермой



спрямим изотерму «полочкой»

- проведем такую линию $p = p_н$, что отсекаемые от старой изотермы площади будут равны
- $p_н$ имеет смысл давления насыщенного пара при заданной $T < T_{cr}$
- энергия Гиббса постоянна вдоль всей «полочки» от V_1 до V_3

$$\begin{aligned} A_{13} &= F_1 - F_3 \\ &= (G_1 - p_н V_1) - (G_3 - p_н V_3) \\ &= p_н (V_3 - V_1) \end{aligned}$$

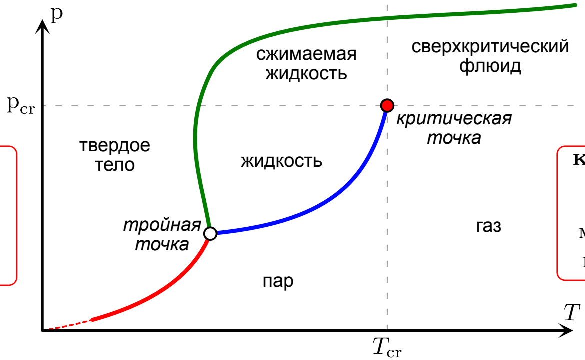
«полочка» — двухфазное состояние

участок изотермы, где $(\partial p/\partial V)_T = 0$
это **безразличное** равновесие

при $T > T_{cr}$

газ нельзя сконденсировать

Простейшая фазовая диаграмма



тройная точка

все три фазы существуют в равновесии

критическая точка

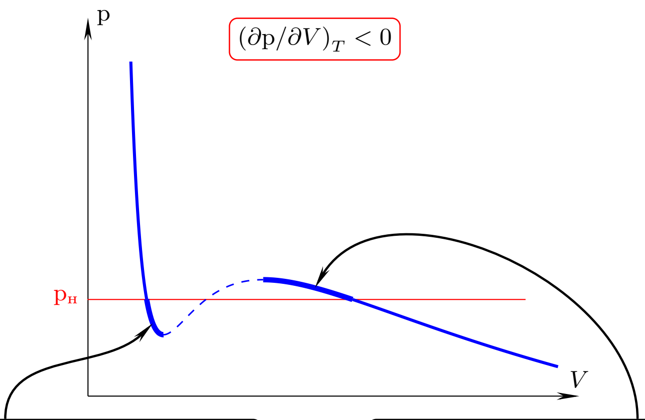
исчезает различие между жидкостью и насыщенным паром

при низких давлениях твердое тело при нагреве сразу превращается в газ, минуя жидкую фазу

при средних давлениях при нагреве твердое тело сначала тает, а потом становится газом

при высоких давлениях жидкость при нагреве становится сверхкритической

Метастабильные состояния



перегретая жидкость

может не закипать при температуре выше точки кипения

переохлажденный пар

может не конденсироваться при температуре ниже точки росы