

Вопрос 9

Реальные газы, пары. Понятие фазы. Испарение жидкости и конденсация. Насыщенный пар и его свойства. Метастабильные состояния. Изотерма Эндрюса. Диаграмма состояний вещества в координатах $p(V)$. Критическая температура.

Реальный газ — газ, который не описывается уравнением состояния ИГ Клапейрона-Менделеева.

Зависимости между его макропараметрами показывают, что молекулы в реальном газе взаимодействуют между собой и занимают определенный объем. Уравнение состояния ИГ становится непригодным для реального газа при сильно отличных от нормальных значениях температуры и давления.

Испарение жидкости

Испарение — процесс перехода из жидкого состояния в газообразное.

Испарение с поверхности жидкости происходит при любой температуре.

Скорость испарения зависит:

1. От рода вещества (вода, спирт, эфир)
2. От температуры
3. От площади соприкосновения
4. От наличия ветра (внешнего воздействия)

Молекулярная картина испарения

Молекулы участвуют в хаотическом движении. Чем выше температура, тем больше скорость молекул, тем больше их кинетическая энергия. У некоторых молекул кинетическая энергия становится настолько велика, что преодолевает притяжение к остальным молекулам и отрывается от поверхности. Чем больше площадь поверхности, тем больше молекул будет отрываться.

Конденсация пара

Конденсация — процесс перехода из газообразного состояния в жидкое.

Вылетевшая с поверхности жидкости молекула, беспорядочно двигаясь, может удалиться от поверхности (если сосуд открыт), а может вернуться в жидкость.

Охлаждение при испарении

Так как кинетическая энергия вылетевших молекул больше средней, общая кинетическая энергия уменьшается, а, следовательно, температура жидкости уменьшается. Поэтому в мокрой одежде холоднее, чем в сухой, особенно при ветре.

Испарение твердых тел

Сублимация (возгонка) — процесс перехода из твердого состояния непосредственно в газообразное.

Например, нафталин испаряется при комнатной температуре. На этом основано явление распространения запаха.

Насыщенный пар

Рассмотрим закрытый сосуд с жидкостью. Она будет испаряться, плотность пара (плотность — скалярная физическая величина, численно равная отношению массы вещества к его объему) увеличивается. Но за счет хаотического движения молекул в закрытом сосуде со временем будет расти и количество вернувшихся в жидкость молекул. В конце концов в сосуде установится *равновесное состояние*: число молекул покидающих поверхность жидкости, равно количеству возвращающихся в тот же момент времени. Такое равновесие называется **динамически подвижным**. **Насыщенный пар** — пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью. Насыщенный пар имеет максимальное количество молекул в единице объема, плотность и оказывает максимальное давление при данной температуре.

Ненасыщенный пар — пар, не находящийся в равновесии со своей жидкостью.

У разных жидкостей *динамическое равновесие* с паром наступает при различных плотностях пара, из-за различия сил межмолекулярного взаимодействия. Чем они больше, тем меньше плотность насыщенного пара при данной температуре (ртуть — эфир).

Опыты Эндрюса — экспериментальная зависимость

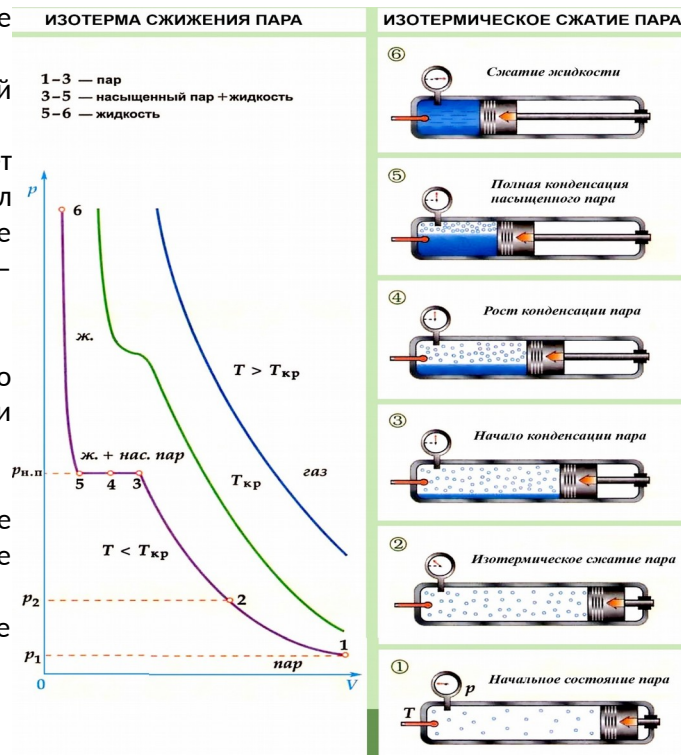
При поддерживаемой температуре пар сжимается поршнем. Во время эксперимента возможно наблюдение за давлением и состоянием вещества внутри.

Пар изотермически сжимается (1-3).

Пар начинает конденсироваться с увеличением давления. Далее при неизменном давлении он полностью переходит в жидкое состояние (3-5). Пар насыщенный.

Далее идет сжатие жидкости (5-6). Так как жидкости практически не сжимаемы, давление резко возрастает.

При некоторой *критической* температуре точки 5 и 3 совпадают.



Уравнение Ван-дер-Ваальса — теоретическое изучение

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

В реальном газе учитывается воздействие молекул друг с другом и ненулевой объем молекул.

Вычислим объем, который не занимают молекулы газа. Каждая молекула имеет объем $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Оставшиеся центры молекул не могут находиться в сфере радиусом $2r$, но в среднем они занимают в нем примерно $4V_1$. $V_2 = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8V_1$ - объем большей сферы. Тогда «запрещенный объем»

$$b = (8 - 4)V_1 = 4V_1 \text{ для 1 моля вещества.}$$

Рассмотрим крайнюю молекулу. Она взаимодействует со всеми молекулами, но не как молекула ИГ.

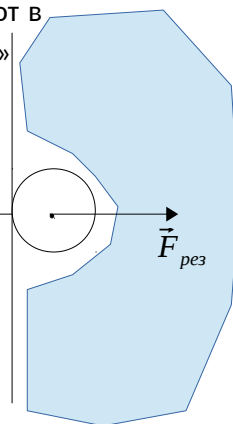
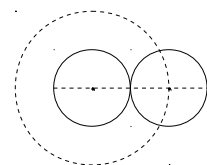
Пусть Δp_i - разница давления на стенку крайней молекулы в ИГ и РГ. $\vec{F}_p = \vec{F}_d + \vec{F}_{рез}$

В идеальном газе давление пропорционально концентрации, в реальном газе пропорционально количеству молекул, а следовательно и концентрации. Тогда $\Delta p_i \sim n$. \vec{F}_d

Так как общее количество молекул пропорционально концентрации, $\Delta p = \sum \Delta p_i \sim n^2$.

Следовательно, $\Delta p \sim n^2 = \left(\frac{N}{V V_m}\right)^2 \sim \frac{1}{V_m^2} \sim \frac{1}{V^2} \sim \frac{a}{V^2}$, где коэффициент a зависит от v, T ,

рода газа.

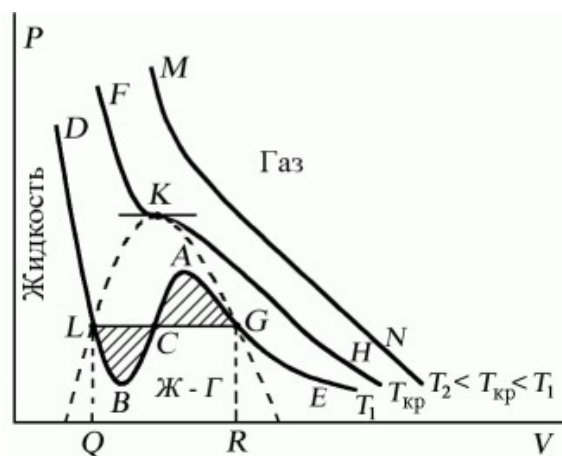


Метаустойчивое состояние — неустойчивое состояние равновесия, изменяющееся при малом взаимодействии с внешней средой.

На участке AG — пересыщенный газ, т. е. $P > P_{н.п.}$.

Используется в камере Вильсона

На участке LB — перегретая жидкость — несколько раз перекипяченная, весь воздух ушел.



Критическая температура — температура, при которой исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром, находящиеся с ней в динамическом равновесии. Критическая температура разная для разных веществ: для воды — 374°C , для CO_2 — 31°C .

Критическое состояние — состояние, соответствующее точке K.

В критическом состоянии жидкость имеет максимальный объем, а насыщенный пар — максимальное давление.

Фазы

Практически все вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях — газообразном, жидком и твердом.

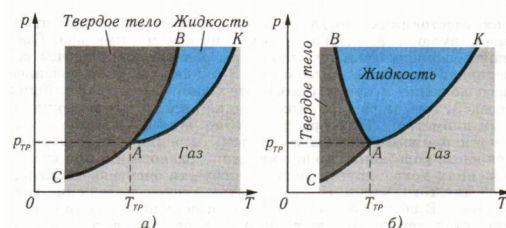
В жидкостях и газах структурные элементы расположены беспорядочно, а в твердых телах (кристаллах) они образуют кристаллическую решетку. Модификаций решеток может быть разное количество, например, графит и алмаз у углерода.

Фаза — равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других состояний вещества. У веществ возможны газообразная, жидкая фазы и одна или несколько кристаллических.

Фазовый переход — переход из одной фазы в другую.

Диаграмма состояний вещества

	Равновесное состояние между	Процесс
AK -	жидкостью и ее паром	Конденсация \ испарение
AB -	жидкостью и твердым телом	Кристаллизация \ плавление
AC -	твердым телом и газом	Сублимация (возгонка) \ десублимация



Кривая плавления идет вертикально, так как температура плавления меньше зависит от давления. Веществам (основной части), у которых $T_{пл}$ возрастает с увеличением давления, соответствует рисунок а). Отклонение АВ влево соответствует уменьшению температуры плавления с увеличением давления (лед, висмут, чугун).

Тройная точка — точка пересечения прямых плавления и парообразования. При соответствующем давлении и температуре части вещества находятся во всех трех состояниях в фиксированных количествах без дополнительного отвода или подведения тепла. Тройная точка может использоваться в качестве опорной для термометрической шкалы, так она определена для вещества. Например, температура тройной точки воды $273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$,

1 K равен $\frac{1}{273,16}$ части термодинамический тройной точки воды. Нет тройных точек у ^3He , ^4He .