Газовые законы

Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

Идеальный газ

$$f(a, b, T) = 0$$

Калорическое уравнение состояния

$$U = f(n, V, T)$$

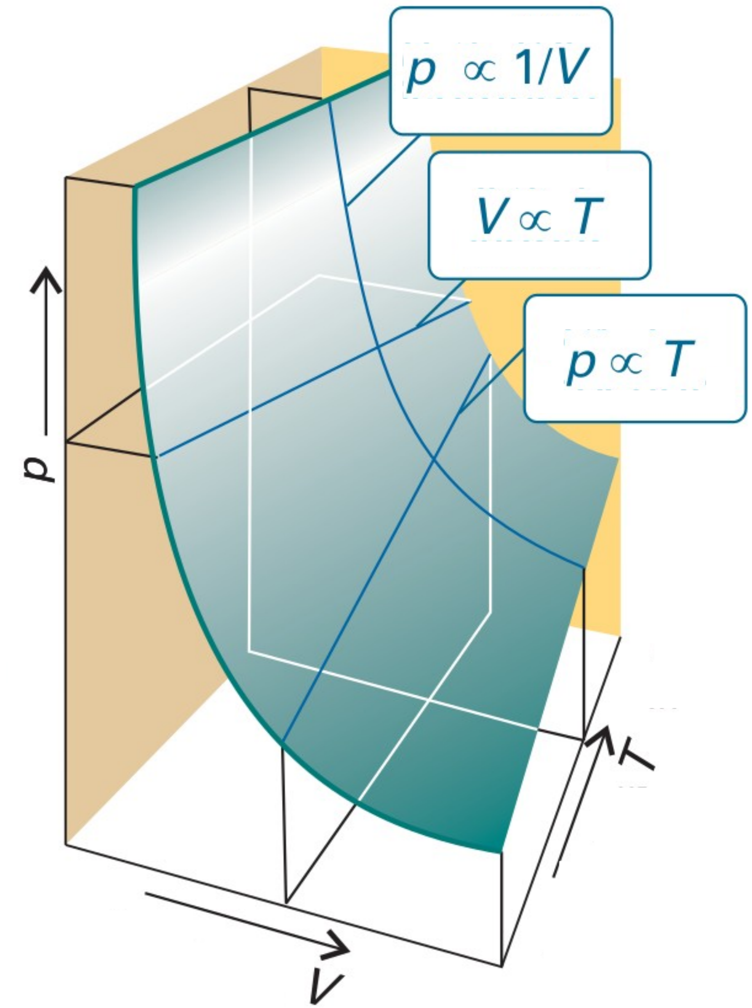
$$U = \frac{3}{2} nRT$$

Термическое уравнение состояния

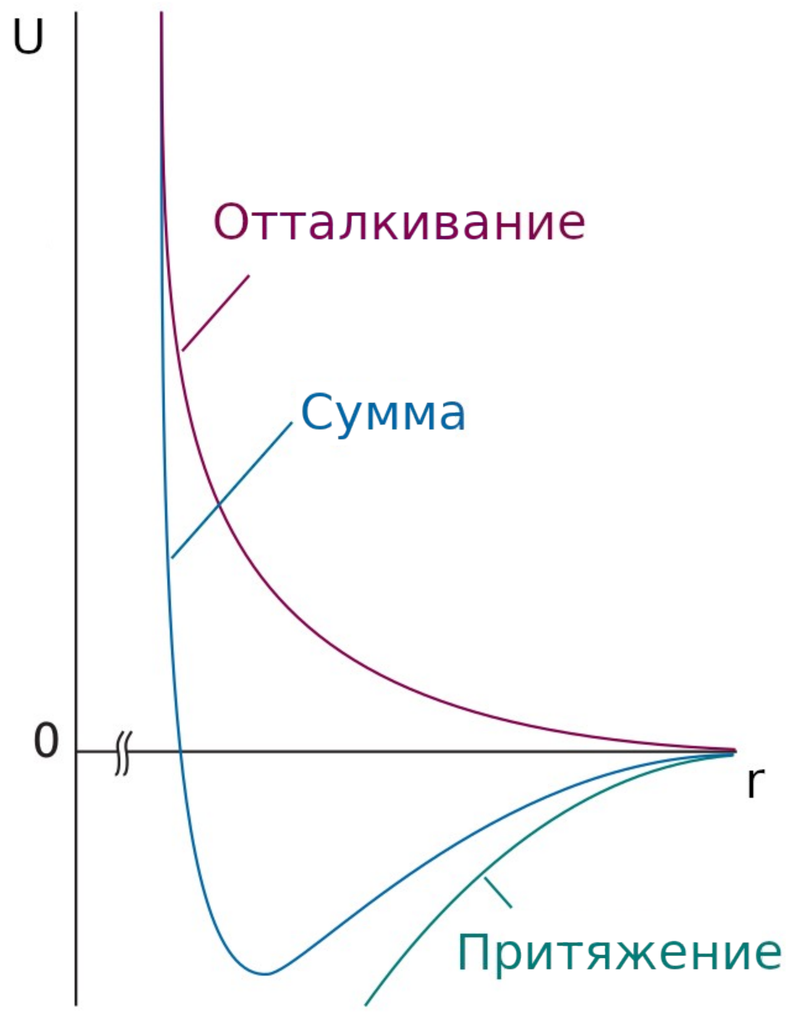
$$p = f(n, V, T)$$

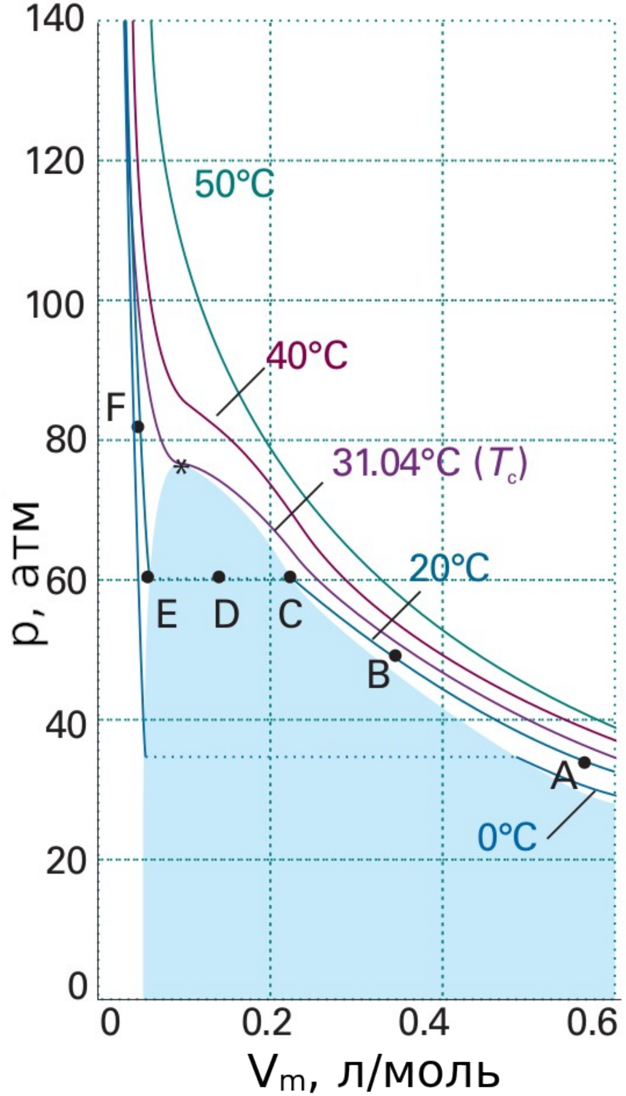
Уравнение Менделеева-Клапейрона

$$p = \frac{nRT}{V}$$



Реальные газы





Фактор сжимаемости

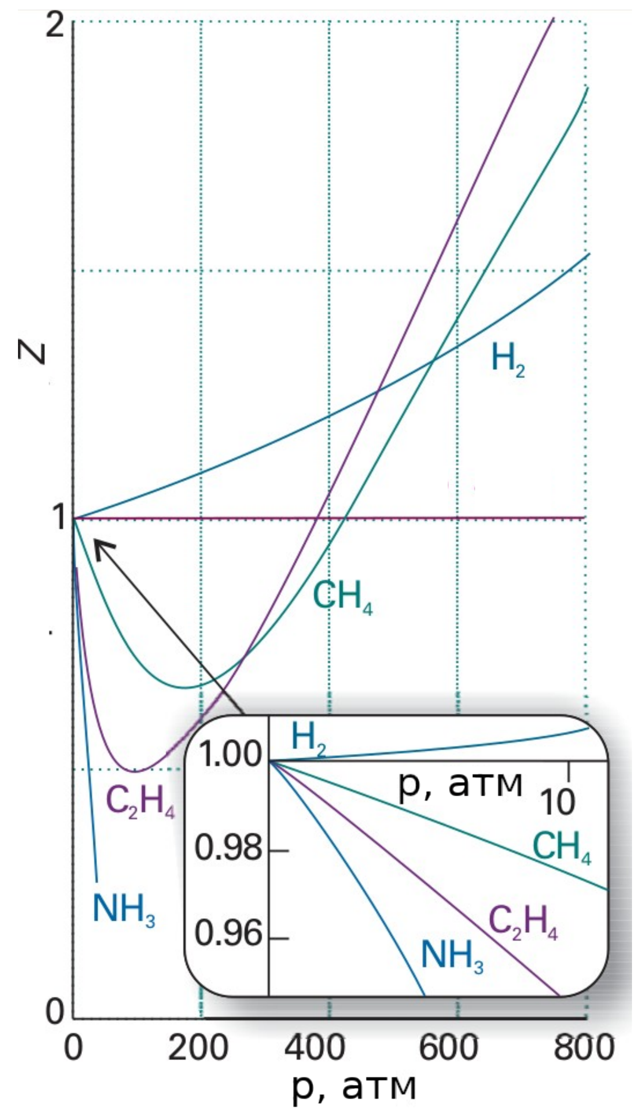
$$Z=\frac{V}{V_m}$$

$$Z=\frac{pV_m}{RT}$$

Вириальное уравнение состояния

$$pV_m=RT\left(1+B'p+C'p^2+\ldots\right)$$

$$pV_m=RT\left(1+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\ldots\right)$$



Температура Бойля

Как зависит Z от молярного объема?

$$\frac{\partial Z}{\partial (1/V_m)} = B + 2\frac{C}{V_m} + \ldots$$

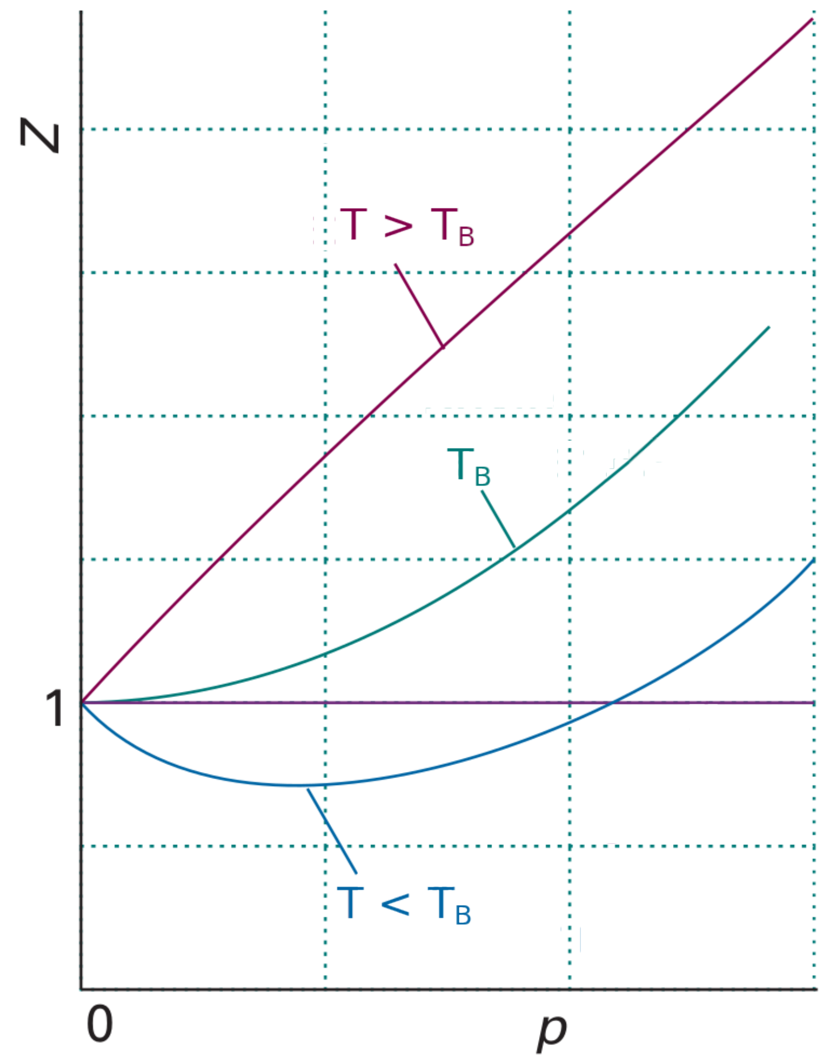
$$\frac{\partial Z}{\partial (1/V_m)} = B, V_m \rightarrow \infty$$

При температуре Бойля

$$\frac{\partial Z}{\partial (1/V_m)} = 0, V_m \rightarrow \infty$$

	He	O_2	CO_2
T_B, K	22.6	405.9	714.8

Как соотносятся T_B и T_c?

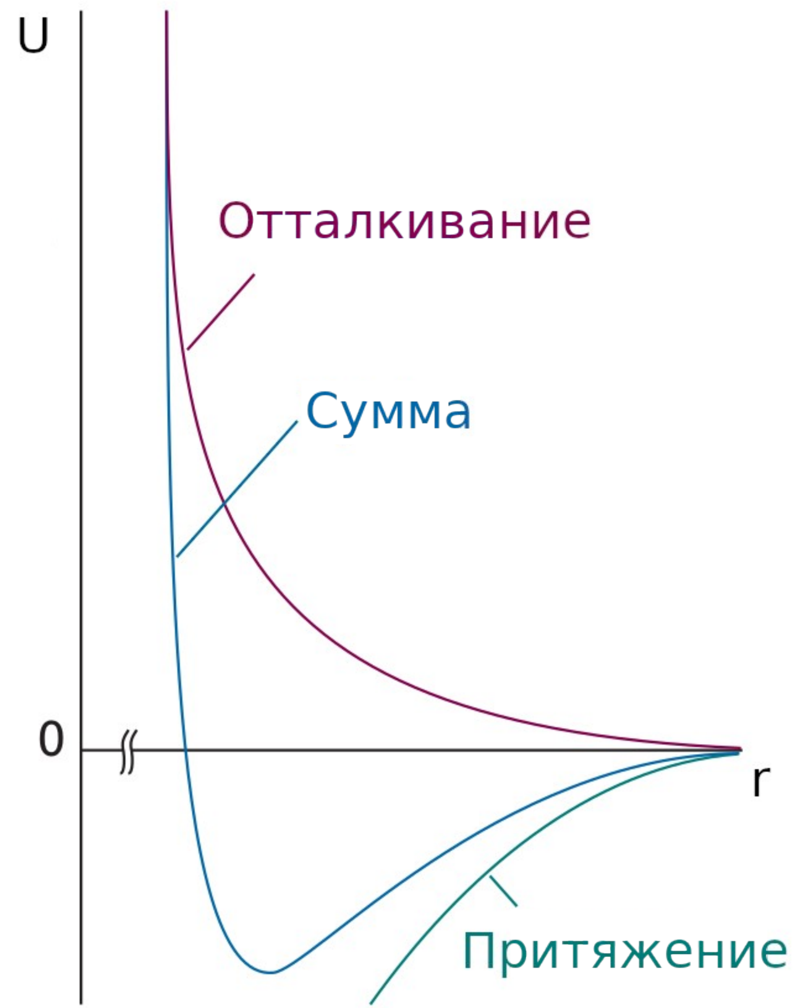


Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p=\boxed{\frac{nRT}{V-nb}}-\boxed{a\frac{n^2}{V_m^2}}$$

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

- *a* и *b* — эмпирические коэффициенты
- *a* определяется взаимным притяжением молекул
- *b* зависит от объема молекул



Уравнение Ван-дер-Ваальса

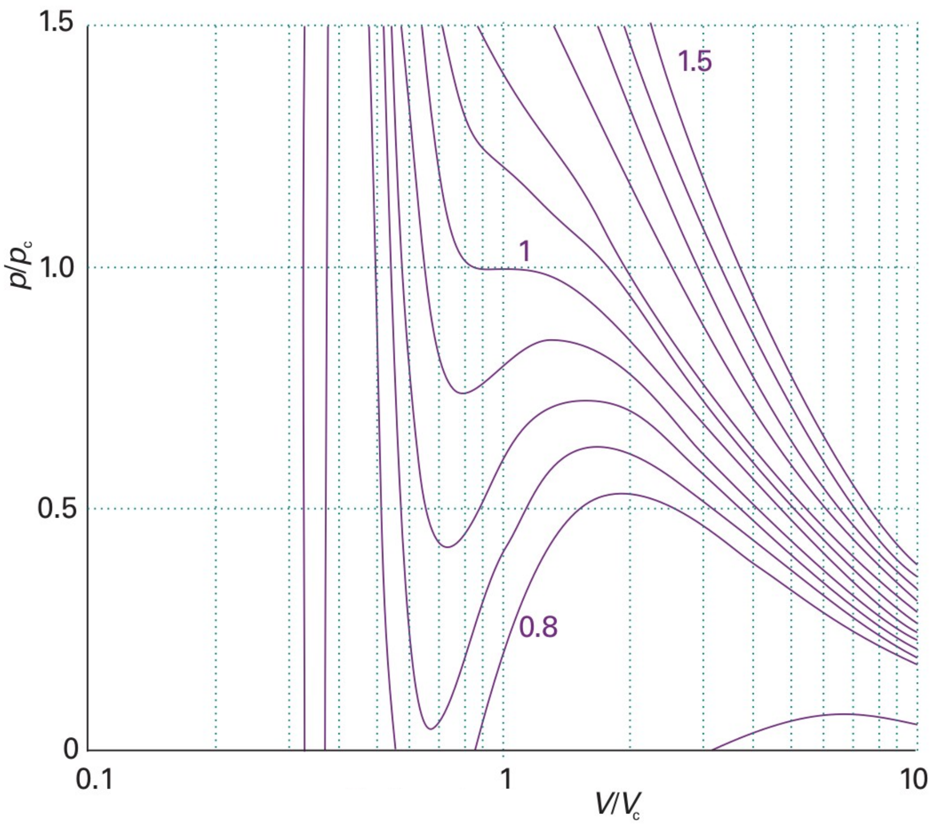
При T » T_c и p ⟶ 0 переходит в уравнение идеального газа

При T = T_c изотерма имеет точку перегиба (критическую точку)

При T < T_c решение уравнения относительно V_m имеет действительных 3 корня.

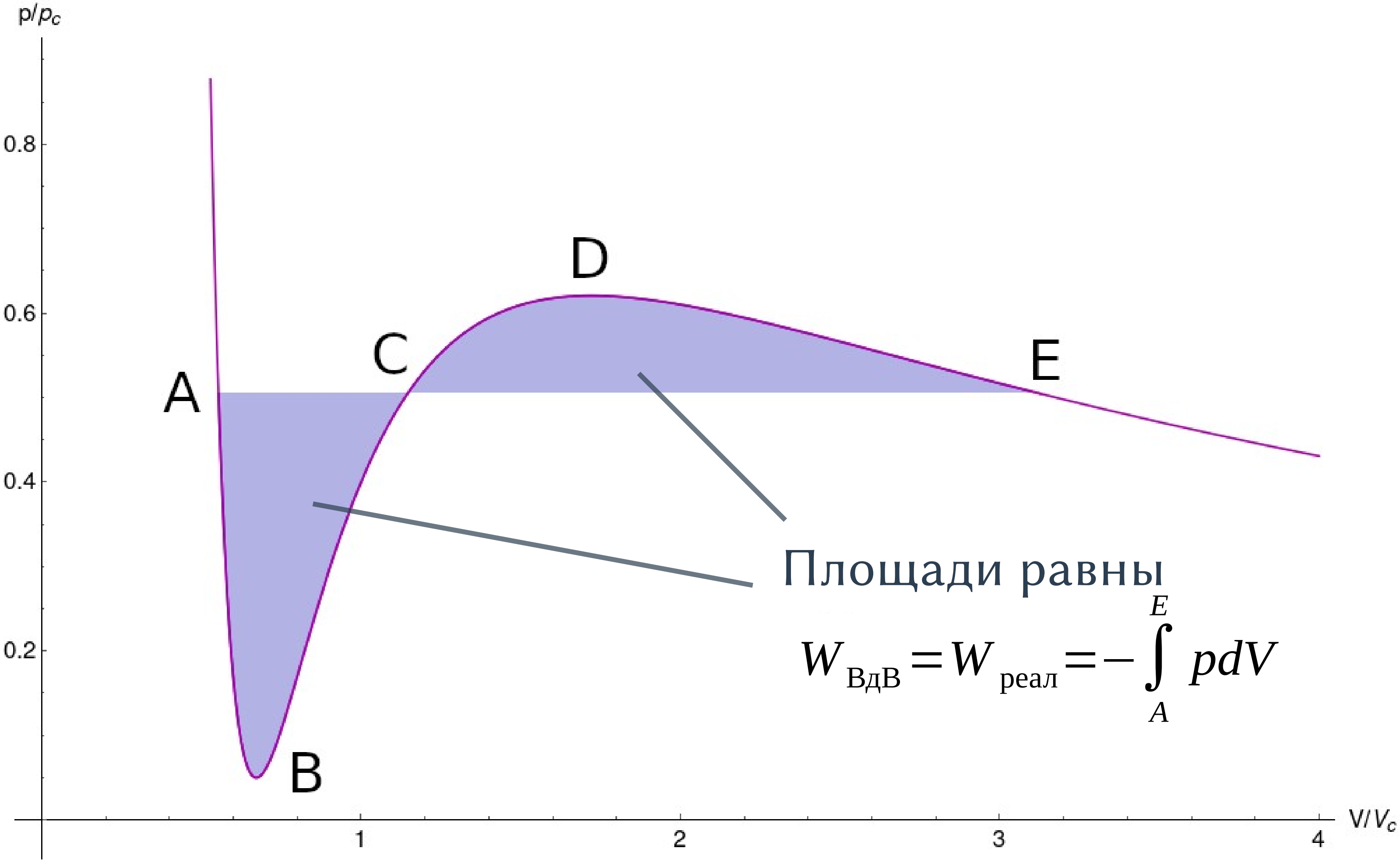
$$V_m^3 = V_m^2 (RT/p + b) + a/p V_m - ab$$

Как описать переход газ ⟶ жидкость?



Построение Максвелла

$$V_m^3 = V_m^2 (RT/p + b) + a/pV_m - ab$$



Площади равны

$$W_{\text{ВдВ}} = W_{\text{реал}} = -\int_A^E pdV$$

Критические параметры

В точке перегиба критической изотермы

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

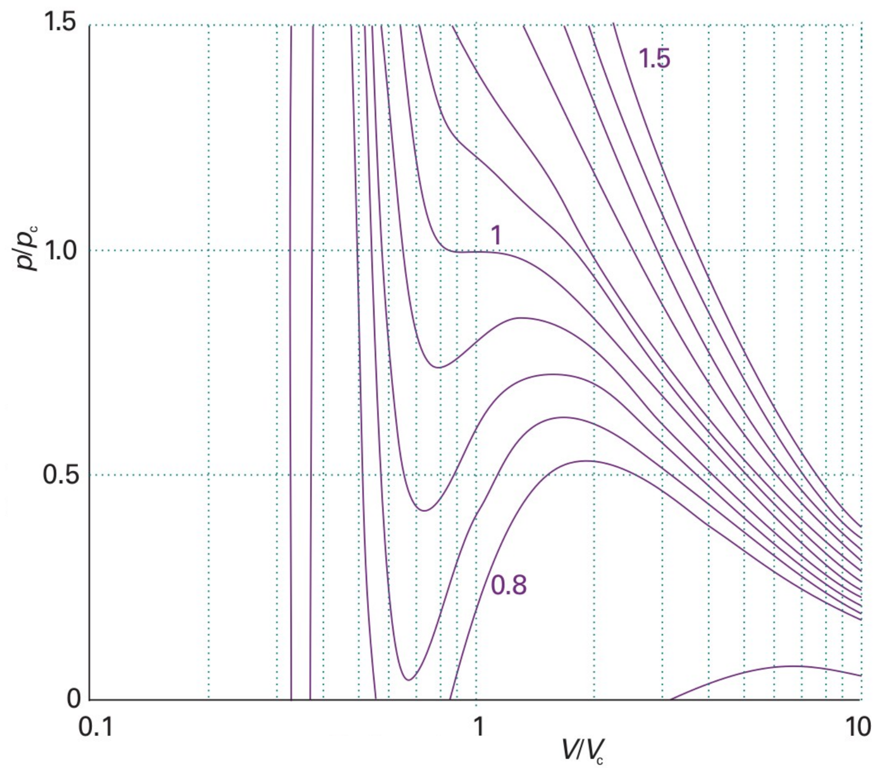
Для газа Ван-дер-Ваальса

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

С учетом уравнения Ван-дер-Ваальса

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, V_c = 3b, T_c = \frac{8a}{27Rb}$$



Температура Бойля для газа ВдВ

$$Z(V_m) = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}$$

$$Z(q = 1/V_m) = \frac{1}{1 - bq} - \frac{a}{RT} q$$

Дифференцируем по обратном объему

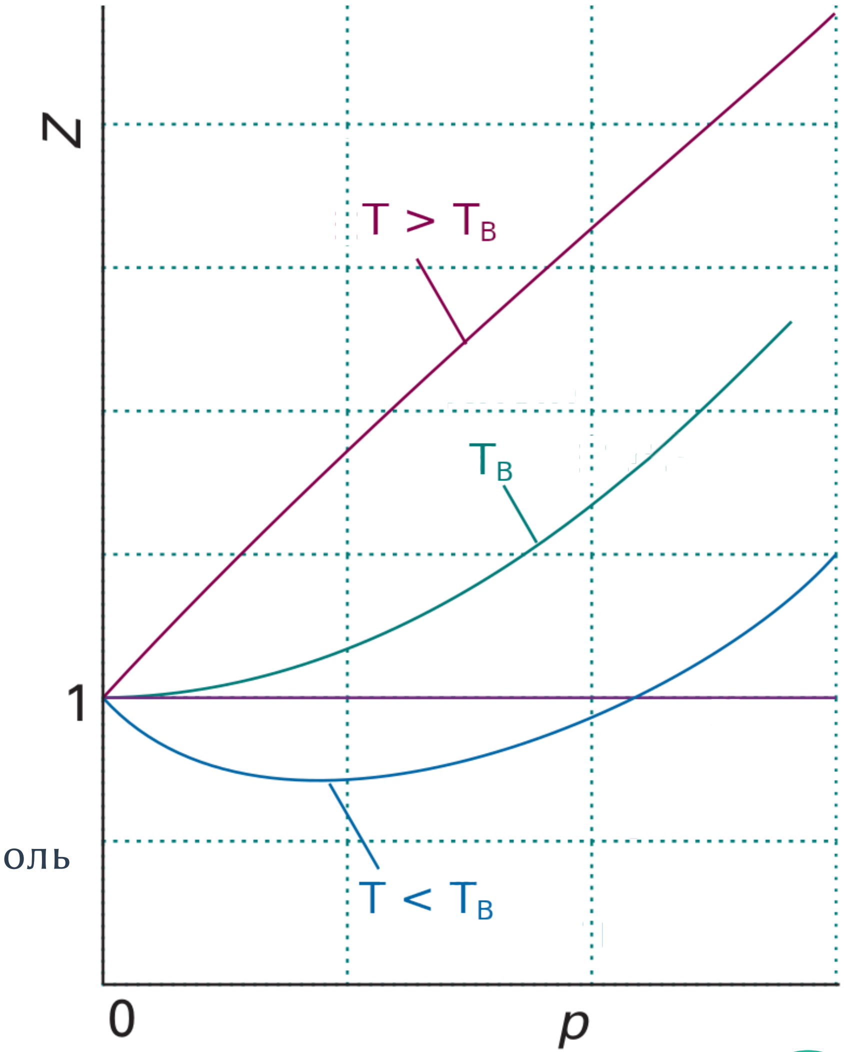
$$\frac{\partial Z}{\partial q} = \frac{b}{(1 - bq)^2} - \frac{a}{RT_B} = 0$$

$$\frac{\partial Z}{\partial q} = b - \frac{a}{RT_B} = 0, q \to 0$$

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

Для кислорода a = 0.1378 $м^6$·Па/$моль^2$, b = 3.183·10^{-5} $м^3$/моль

T_B = 521 K (**сравните с экспериментальной**)



Приведенные переменные

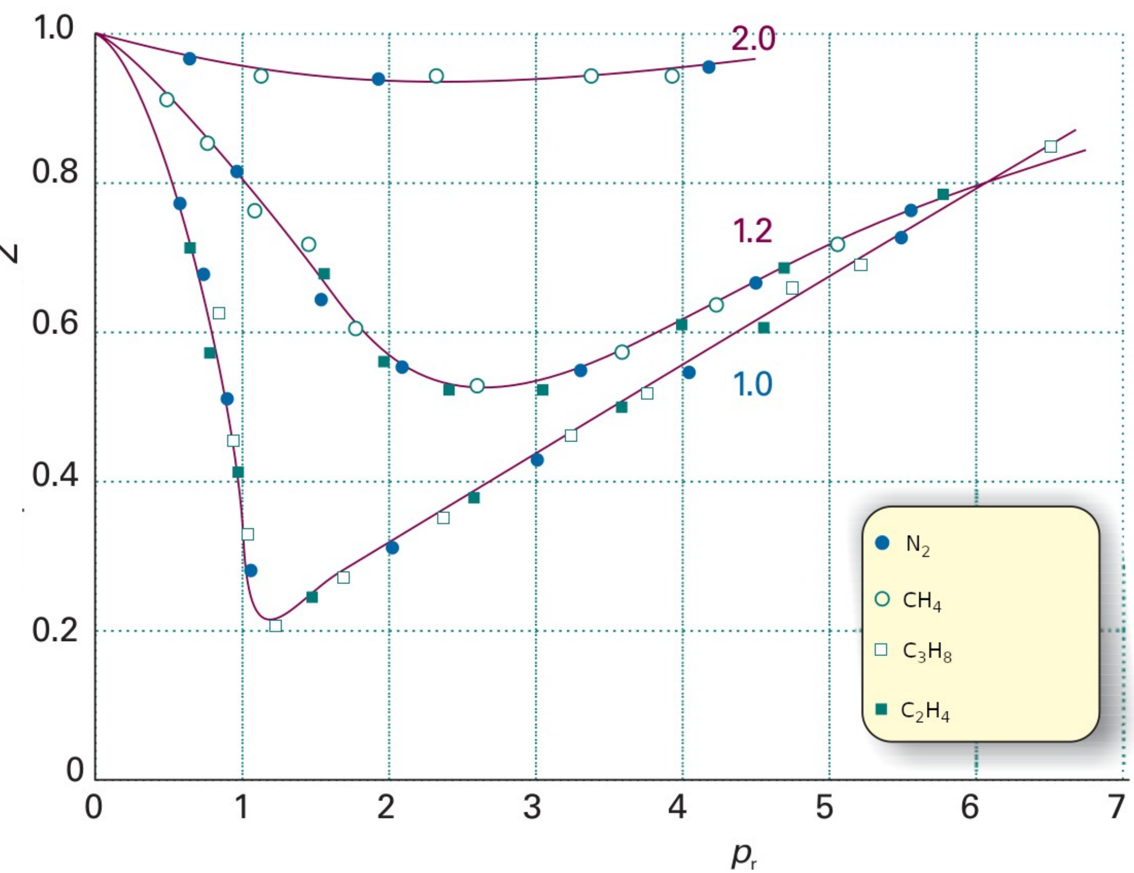
$$p_r = p/p_c, V_r = V/V_c, T_r = T/T_c$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, V_c = 3b, T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Подставим в уравнение состояния

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2}$$

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$



Эмпирические уравнения состояния

Ван-дер-Ваальс

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

Дитеричи

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right)$$

Бертло

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

Бертло-Бриджмен

$$p = \frac{(1-\gamma)RT(V+\beta) - \alpha}{V^2} \qquad \alpha = a_0\left(1 + \frac{a}{V}\right), \beta = b_0\left(1 - \frac{b}{V}\right), \gamma = \frac{c_0}{VT^3}$$

Попробуйте вывести критические параметры уравнений Бертло и Дитеричи самостоятельно