

# Лекция 12.

## Реальные газы.

- 1. Газ Ван-дер-Ваальса*
- 2. Экспериментальные изотермы реального газа. Фазовый переход газ-жидкость.*

# 1. Газ Ван-дер-Ваальса

Уравнение Клапейрона-Менделеева достаточно хорошо описывает газ при высоких температурах и низких давлениях, когда он находится в условиях достаточно далёких от условий конденсации. Однако для реального газа это не всегда выполняется и тогда приходится учитывать потенциальную энергию взаимодействия молекул газа между собой. Простейшим уравнением состояния, описывающим неидеальный газ, является уравнение, предложенное в 1873 г. *И. Д. Ван-дер-Ваальсом* (1837 - 1923).

Для описания свойств реального газа необходимо учитывать собственный объем молекул и силы притяжения между молекулами.

Учет конечных размеров молекул приводит к тому, что объем, доступный для свободного движения молекул, оказывается меньше объема  $V$ , занимаемого газом, на некоторую величину  $b$ , равную объему самих молекул. В связи с этим в уравнении состояния газа для одного моля

$$PV = RT$$

вместо объема  $V$  надо написать объем , т. е.

$$P(V-b) = RT.$$

Это означает, что давление реального газа

$$P = \frac{RT}{(V-b)}$$

занимающего объем  $V$  при температуре  $T$ , несколько больше давления идеального газа при тех же условиях.

Величину поправки  $b$  на собственный объем молекул можно вычислить. Обозначим через  $V_0$  объем одной молекулы. Если число молекул в газе  $N$ , то суммарный объем всех молекул равен  $(NV_0)$ .

Значит мы можем вести в уравнение состояния поправку  $b$ , учитывающую собственный объем молекул.

Теперь учтем силы взаимного притяжения молекул.

Давления, обусловленного силами молекулярного притяжения, давление газа на стенку будет на некоторую величину  $\Delta P$  меньше давления  $P$ , вычисленного без учета сил молекулярного притяжения. Давление, оказываемое газом на стенку, равно: 
$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \Delta P$$

Можно лишь считать, что сила, действующая на молекулу, пропорциональна концентрации  $n$  молекул. Так как число молекул, расположенных у стенки сосуда, также пропорционально концентрации, то уменьшение давления можно считать пропорциональным  $n^2$ . Учитывая, что  $n = N/V$ ,  $\Delta P \sim 1/V^2$ ,

т. е. обратно пропорционально квадрату объема газа. Если ввести некоторый коэффициент  $a$ , то поправку на давление можно записать в виде:

$$\Delta P = \frac{a}{V^2}$$

Имеем: 
$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

или

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

Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса.

Величины  $a$  и  $b$  в этом уравнении для каждого газа могут быть измерены экспериментально. Так, если  $P_1, V_1, T_1$  - параметры газа в одном состоянии, а  $P_2, V_2, T_2$  - параметры того же газа в другом состоянии, то имеем систему уравнений:

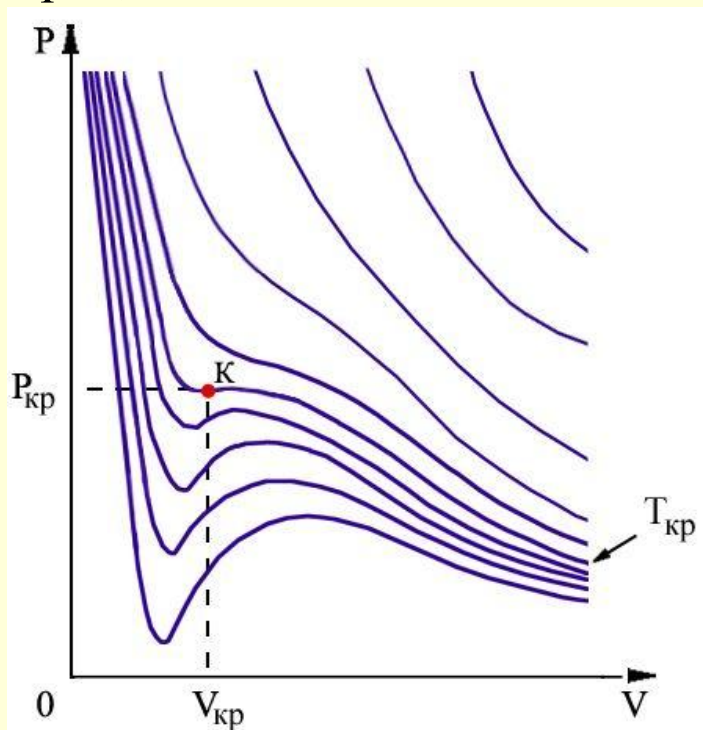
$$\begin{cases} \left( P_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) \cdot (V_1 - b) = RT_1 \\ \left( P_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) \cdot (V_2 - b) = RT_2 \end{cases}$$

По известным значениям параметров в двух состояниях можно вычислить коэффициенты  $a$  и  $b$ . Экспериментальная проверка уравнения Ван-дер-Ваальса показывает, что оно значительно лучше описывает свойства газов, чем уравнение Клапейрона - Менделеева.

Уравнение -  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$  уравнение третьей степени (относительно

объема). Это значит, что оно имеет три корня - каждому значению давления  $P$  соответствует три значения объема  $V$  (температуру  $T$  считаем постоянной). Исследование уравнения показало, что при температурах выше некоторой температуры  $T_K$  два из трех корней мнимые.

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно использовать для изучения процессов не только в газах, но и в парах, и жидкостях.



Точка  $K$  называется критической точкой. Соответствующие критической точке значения давления  $P_K$  и объема  $V_K$  называют критическим давлением и критическим объемом вещества. Наряду с критической температурой они для разных веществ имеют различные значения.

Критические значения давления, объема и температуры можно однозначно связать с постоянными  $a$  и  $b$ , входящими в уравнение Ван-дер-Ваальса. Для этого воспользуемся тем, что при критической температуре все три корня уравнения Ван-дер-Ваальса одинаковы и равны критическому объему. (Поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса, записанное в виде уравнения третьей степени

$$V^3 - \left( b + \frac{RT_K}{P_K} \right) \cdot V^2 + \frac{a}{P_K} \cdot V - \frac{ab}{P_K} = 0,$$

должно быть тождественно уравнению

$$(V - V_K)^3 = V^3 - 3V^2 \cdot V_K + 3V \cdot V_K^2 - V_K^3 = 0$$

Сравнивая коэффициенты у членов обоих уравнений, содержащих одинаковые степени  $V$ , можем написать три следующих соотношения:

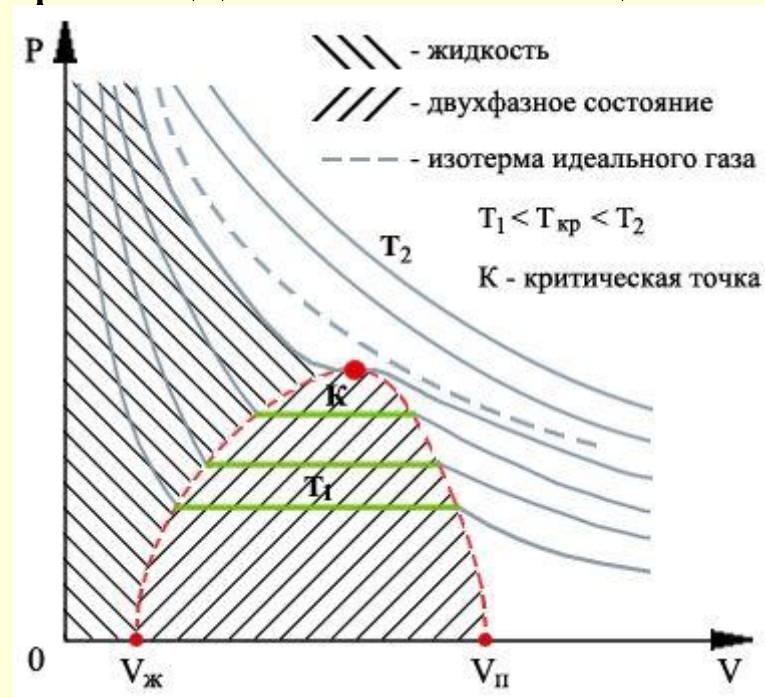
$$\begin{cases} 3V_K = b + \frac{RT}{P_K}, \\ 3V_K^2 = \frac{a}{P_K}, \\ V_K = \frac{ab}{P_K} \end{cases}$$

Используя эти соотношения, нетрудно найти зависимость между критическими параметрами вещества и соответствующими значениями постоянных в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{cases} T_K = \frac{8a}{27R \cdot b}, \\ V_K = 3b, \\ P_K = \frac{a}{27b^2} \end{cases}$$



На рисунке показан вид экспериментально полученных изотерм, характерный для многих веществ.



На этих кривых виден горизонтальный участок, который заменяет немонотонный участок на изотермах газа Ван-дер-Ваальса. Справа от горизонтального участка экспериментальная изотерма монотонно растет с уменьшением объема, что соответствует сжатию реального газа при постоянной температуре. Горизонтальный участок соответствует сжижению газа, которое при заданной температуре происходит при постоянном давлении. При этом существует двухфазная система жидкость-газ. Наконец, слева от горизонтального участка, где изотерма вновь становится монотонно убывающей функцией  $P(V)$ , весь газ превращается в жидкость..

Семейство изотерм для углекислого газа было построено *Томасом Эндрюсом* (1813 - 1885) во второй половине XIX века. Им было установлено, что при температуре выше 31,1 °С углекислота продолжает оставаться газообразной при любом давлении. При более низкой температуре углекислый газ при сильном сжатии переходил в жидкое состояние.

В первой половине XIX века предполагали существование абсолютных газов, которые не могут быть сжижены ни при каких условиях. Однако опыт показал, что любое вещество может быть сжижено при достаточно высоком давлении и низкой температуре.

Совокупность участков изотерм реального газа, соответствующих двухфазным системам жидкость-газ, образуют колоколообразную фигуру, вершиной которой является критическая точка. При температурах выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии. При температуре ниже критической, вещество может быть сжижено. Критическая температура для гелия очень низкая - 5,2 К. Поэтому долгое время его считали абсолютным газом.

В отличие от гелия, водорода, кислорода и азота, чьи критические температуры достаточно низкие, такие вещества как вода и ртуть (критические температуры 647 К и 1820 К соответственно) существуют как в жидком, так и в газообразном состояниях при комнатных температурах. Поэтому возникли такие термины как «*водяной пар*» и «*пары ртути*». Сегодня, с исчезновением понятия «*абсолютный газ*» исчезло различие понятий «*газ*» и «*пар*».

Для нахождения внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, воспользуемся следующим приемом. Пусть над газом Ван-дер-Ваальса осуществляется адиабатический процесс. Тогда изменение его внутренней энергии можно записать в виде  $dU = -\delta A = -PdV$ .

$$dU' = -\left(P + \frac{av^2}{V^2}\right)d(V - bv) = -PdV - \frac{av^2}{V^2}dV$$

Отсюда следует:  $dU = dU' + \frac{av^2}{V^2}dV$

Интегрирование этого выражения дает  $U = U' - \frac{av^2}{V} + \text{const}$

Здесь произвольную константу интегрирования необходимо положить равной нулю, так как при  $a = 0$  выражения для внутренних энергий газа Ван-дер-Ваальса и идеального газа должна совпадать:  $U = U'$ .

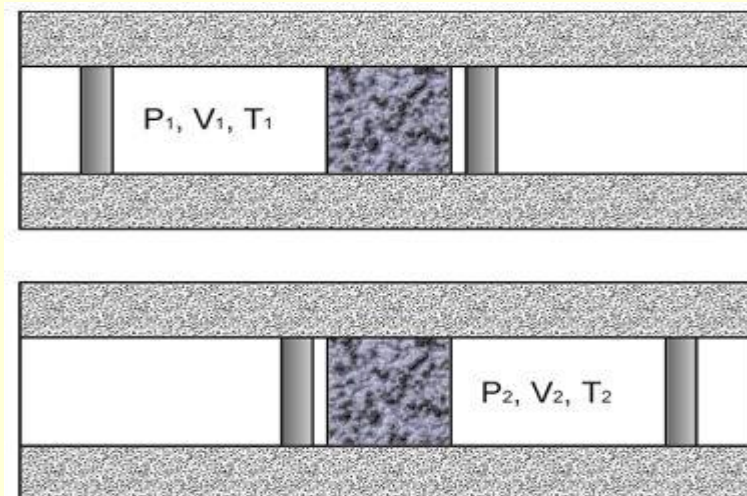
Использование выражения для внутренней энергии идеального газа позволяет записать формулу, для расчета внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса в виде  $U = \nu C_V T - \frac{av^2}{V}$

Как следует из этого выражения, внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса зависит не только от его температуры, как в случае с идеальным газом, но и от объема, занимаемого им. По этой причине, при осуществлении изотермических процессов в газе Ван-дер-Ваальса, будет изменяться его внутренняя энергия, а, следовательно, при таких процессах подведенная к газу теплота не будет равна совершенной им работе.

В экспериментах, проведенных Джоулем и Томсоном на реальных газах, было установлено, что при адиабатическом расширении их температура изменяется, причем может, как повышаться, так и понижаться. Это явление получило название *эффекта Джоуля-Томсона*.

Практическое применение эффекта Джоуля-Томсона связано в первую очередь с охлаждением газов и ожижением их. В конце XIX века *Карлом Линде* (1842 - 1934) была разработана машина для ожижения воздуха, в которой охлажденный вследствие эффекта Джоуля-Томсона воздух осуществляет предварительное охлаждение следующей порции воздуха, которая затем в свою очередь расширяется с уменьшением температуры. Повторяя процесс многократно, можно получить температуру воздуха ниже критической, и ожижить его. Используя эту схему, нидерландский физик *Г. Камерлинг-Оннес* (1853 - 1926) в 1908 году получил жидкий гелий, что стало началом новой области физики - физики низких температур.

На рисунке схематически изображен опыт Джоуля-Томсона. Внутри теплоизолированной трубки помещалась пористая перегородка, через которую осуществлялось медленное стационарное течение газа. Газ внутри пористой перегородки находится в неравновесном состоянии, а процесс его протекания - является необратимым. Но вследствие медленности течения, газ по обе стороны от перегородки можно считать находящимся в равновесии. Давления  $P_1$  и  $P_2$  в обеих частях цилиндрической трубки поддерживались постоянными. Пусть при протекании через пористую перегородку некоторой порции газа, имевшей объем  $V_1$  и температуру  $T_1$ , она приобрела объем  $V_2$  и температуру  $T_2$ .

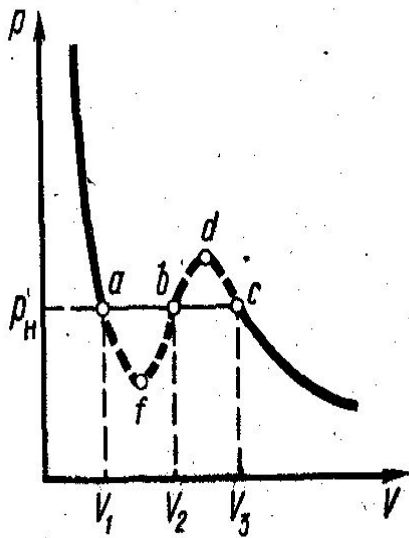


## 2. Экспериментальные изотермы реального газа.

### Фазовый переход газ-жидкость.

При температурах ниже критической между изотермой Ван-дер-Ваальса и изотермой, получаемой опытным путем, обнаруживается существенное различие.

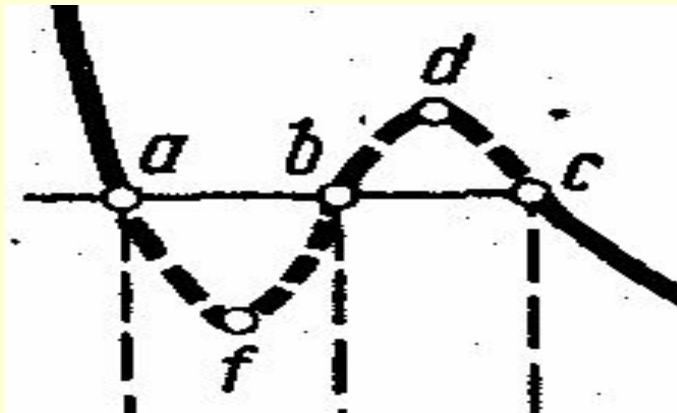
Опыты показывают, что при сжатии газа до объема  $V_3$ , соответствующего точке  $c$ , газ начинает конденсироваться в жидкость. При дальнейшем сжатии его давление перестает изменяться и по мере уменьшения объема все большая часть газа переходит в жидкое состояние. При сжатии газа до объема  $V_1$  процесс конденсации газа заканчивается, и все вещество оказывается в жидком состоянии. Таким образом, горизонтальный участок  $ac$  экспериментальной изотермы соответствует расслоению вещества на две фазы: жидкую и газообразную. Газ (или пар), находящийся в равновесии со своей жидкостью, принято называть насыщенным, а давление  $P$  при данной температуре, при котором пар является насыщенным, называют давлением, или упругостью насыщенного пара. Давление, соответствующее горизонтальному участку экспериментальной изотермы, и будет являться давлением насыщенного пара.

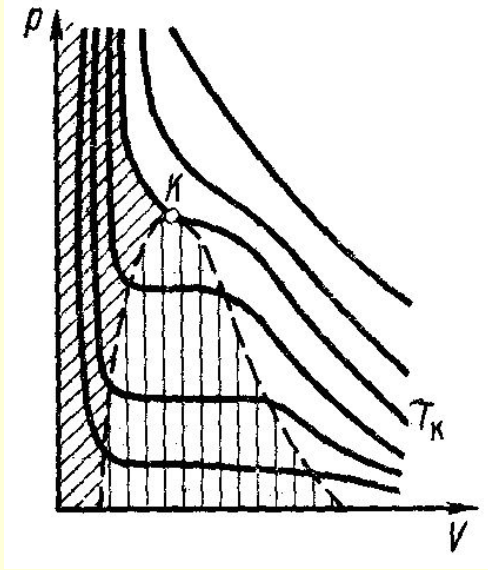


При некоторых условиях удастся опытным путем получить состояния, соответствующие участкам  $cd$  и  $af$  изотермы Ван-дер-Ваальса. Например, если пар тщательно очистить от пыли и ионов, то можно наблюдать задержку конденсации, в результате которой удастся его сжать до объема меньшего, чем объем насыщенного пара и соответственно до давления, большего, чем давление насыщенного пара при данной температуре. Такой пар называют пересыщенным.

Подобным же образом при изотермическом увеличении объема сжатой жидкости, можно наблюдать задержку в образовании паровой фазы, несмотря на то, что объем, занимаемый жидкостью, превышает ее молекулярный объем, а давление ниже, чем давление насыщенного пара жидкости при данной температуре. Оно соответствует участку  $af$  изотермы Ван-дер-Ваальса и называется состоянием перегретой жидкости в том смысле, что при данных объеме и температуре часть жидкости должна была бы находиться в парообразном состоянии, в то время как на опыте паровая фаза отсутствует.

Состояния, соответствующие участку  $fb$  изотермы Ван-дер-Ваальса, являются совершенно неустойчивыми и не могут быть осуществлены.





Из рисунка видно, что с повышением температуры горизонтальный участок изотермы сокращается, стягиваясь в точку при критической температуре  $T_K$ . Это значит, что объемы, а, следовательно, и плотности жидкости и пара с повышением температуры сближаются между собой, пока не совпадут в критической точке. В критической точке исчезает всякое различие между жидкостью и паром.

На рисунке показана зависимость плотности жидкости и насыщенного пара от температуры.





В критической точке переход вещества из газообразного состояния в жидкое происходит непрерывно. Выше критической температуры вещество не может находиться в жидком состоянии.

Если соединить между собой крайние точки горизонтальных участков экспериментальных изотерм, то получим колоколообразную кривую, ограничивающую область двухфазного состояния вещества. Эта кривая и участок изотермы, лежащий слева от критической точки  $K$ , делят всю площадь диаграммы ( $P-V$ ) на три области, соответствующие различным состояниям вещества: жидкому состоянию вещества, двухфазного состояния вещества, газообразное или парообразное состояние вещества.

Переход вещества из одного фазового состояния в другое называют фазовым. В частности, фазовый переход жидкости в газообразное состояние называют испарением, а обратный переход из газообразного состояния в жидкое — конденсацией.

Испарение - непрерывный процесс вылета молекул с поверхности жидкости, обусловленный их тепловым движением. Для вылета с поверхности жидкости испаряющиеся молекулы должны преодолеть силы притяжения со стороны оставшихся молекул, т. е. совершить работу  $A$  против этих сил. Кроме того, испаряющиеся молекулы должны еще совершить работу против внешнего давления, связанную с увеличением объема вещества при переходе его из жидкого состояния в пар.

Очевидно, что она может быть совершена только за счет кинетической энергии теплового движения молекул жидкости. В жидкостях, как и в газах, средняя скорость теплового движения молекул при данной температуре постоянна. Однако всегда отдельные молекулы имеют скорости и большие, и меньшие, чем средняя скорость. Только наиболее быстрые молекулы жидкости обладают кинетической энергией, позволяющей совершить работу, связанную с переходом их в пар. Поэтому при испарении жидкость покидают наиболее быстрые молекулы и вследствие этого средняя энергия молекул, остающихся в жидкости, убывает, т. е. жидкость охлаждается. Чтобы при испарении температура жидкости не понижалась, жидкость необходимо непрерывно нагревать. Количество теплоты, которое нужно сообщить единице массы жидкости, имеющей температуру  $T$ , чтобы превратить ее в пар при той же температуре, называют удельной теплотой испарения.

Естественно, что при обратном процессе перехода из пара в жидкость (конденсация) теплота, затраченная на испарение, отдается обратно и образующаяся в результате конденсации жидкость нагревается. Процессы испарения и конденсации идут одновременно. Если преобладает первый из них, то количество жидкости уменьшается, а количество пара над ней увеличивается. Если же преобладает второй процесс, то количество пара уменьшается, а количество жидкости растет. Когда число молекул, покидающих жидкость за единицу времени, равно числу молекул, возвращающихся в нее за то же время из пара, то имеет место динамическое равновесие, при котором количество жидкости и пара над ней не изменяется, а пар в этом случае является насыщенным.

Если, например, в сосуде увеличить объем, заполненный паром, то испарение будет происходить более интенсивно до тех пор, пока вновь не наступит состояние динамического равновесия, а плотность и давление пара не примут прежних значений, т. е. до тех пор, пока вновь пар не станет насыщенным. При уменьшении же объема, предоставленного пару, более интенсивно будет происходить процесс конденсации, пока вновь не установится состояние динамического равновесия, соответствующее данной температуре. Поэтому в отличие от газов давление насыщенного пара нельзя изменить, сжимая его или же давая ему возможность расширяться. Давление насыщенного пара при данной температуре всегда одинаково и не зависит от занимаемого им объема.

При нагревании жидкости до температуры, при которой упругость ее насыщенного пара становится равной внешнему давлению, испарение жидкости происходит не только с ее поверхности, но и там, где возникают пузырьки пара. Такой процесс испарения называют кипением.

Уравнение, определяющее связь между давлением насыщенного пара и температурой, называют уравнением Клапейрона—Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \cdot (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})},$$

где  $V_{\text{п}}$  и  $V_{\text{ж}}$  - удельные объемы пара и жидкости, соответственно,  $\lambda$  — удельная теплота испарения.

Оно справедливо не только для перехода жидкость - пар, но и для всех фазовых переходов, связанных с поглощением или выделением тепла, и определяет изменение давления, при котором фазы находятся в равновесии, с изменением температуры.

Поскольку при кипении давление насыщенного пара равно внешнему давлению, то зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})}{\lambda}$$