

Лекция 29. Реальные газы

1. Реальные газы
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса
3. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса
4. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

7.1. Реальные газы

Как известно, *уравнение состояния устанавливает функциональную связь между давлением P , объемом V , температурой T и числом молей n газа в состоянии равновесия*. Эта связь может выражаться не только в форме уравнения, но также графически или в виде таблиц, которые часто используются, особенно для практических целей.

Самым простым и известным уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа:

$$PV = nRT,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Реальные газы описываются уравнением состояния идеального газа только приближенно, и отклонения от идеального поведения становятся заметными при высоких давлениях и низких температурах, особенно когда газ близок к конденсации.

Для газов с низкой температурой сжижения (He , H_2 , Ne и даже N_2 , O_2 , Ar , CO , CH_4) при давлениях до 50 атм отклонения не превышают 5%, а при давлениях до 10 атм 2%.

Легко конденсирующиеся газы (CO_2 , SO_2 , Cl_2 , CH_3Cl) уже при 1 атм обнаруживают отклонения до 2 – 3%.

Предпринималось много попыток для учета отклонений свойств реальных газов от свойств идеального газа путем введения различных поправок в уравнение состояния идеального газа.

Наибольшее распространение вследствие простоты и физической наглядности получило *уравнение Ван-дер-Ваальса* (1873).

Первая поправка в уравнении состояния идеального газа рассматривает собственный объем, занимаемый молекулами реального газа. В уравнении Дюпре (1864)

$$P(V - nb) = nRT$$

постоянная b учитывает собственный мольный объем молекул.

При понижении температуры межмолекулярное взаимодействие в реальных газах приводит к конденсации (образование жидкости). Межмолекулярное притяжение эквивалентно существованию в газе некоторого внутреннего давления π (иногда его называют статическим давлением). Изначально величина π была учтена в общей форме в уравнении Гирна (1865)

$$(P + \pi)(V - nb) = nRT$$

Ван-дер-Ваальс в 1873 г. Дал функциональную интерпретацию внутреннего давления. Согласно модели Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами (*силы Ван-дер-Ваальса*) обратно пропорциональны шестой степени расстояния между ними, или второй степени объема, занимаемого газом. Считается также, что силы притяжения суммируются с внешним давлением.

С учетом этих соображений уравнение состояния идеального газа преобразуется в уравнение *Ван-дер-Ваальса*:

$$(V - nb) \left(P + \frac{n^2 a^2}{V^2} \right) = nRT ,$$

или для одного моля

$$(V_m - b) \left(P + \frac{a^2}{V_m^2} \right) = nRT .$$

Помимо Нобелевской премии, Ван-дер-Ваальс получил почетную докторскую степень Кембриджского университета. Кроме того, он являлся членом Нидерландской королевской академии наук и искусств и был избран иностранным членом Французской академии наук, Берлинской королевской академии наук, Московского императорского общества естествоиспытателей, Британского химического общества и американской Национальной академии наук.

Реальные газы – газы, свойства которых зависят от взаимодействия молекул. В обычных условиях, когда средняя потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия много меньше средней кинетической энергии молекул, свойства реальных и идеальных газов отличаются незначительно. Поведение этих газов резко различно при высоких давлениях и низких температурах, когда начинают проявляться квантовые эффекты.

Я.Д. Ван-дер-Ваальс для объяснения свойств реальных газов и жидкостей, предположил, что на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения. Межмолекулярные взаимодействия имеют электрическую природу и складываются из сил притяжения (ориентационных, индукционных) и сил отталкивания.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами — молекулами, обладающими дипольными или квадрупольными моментами. Сила притяжения между молекулами зависит от их взаимной ориентации, поэтому они и называются ориентационными. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул, но среднее по всем ориентациям значение силы не равно нулю (рисунок 7.1).

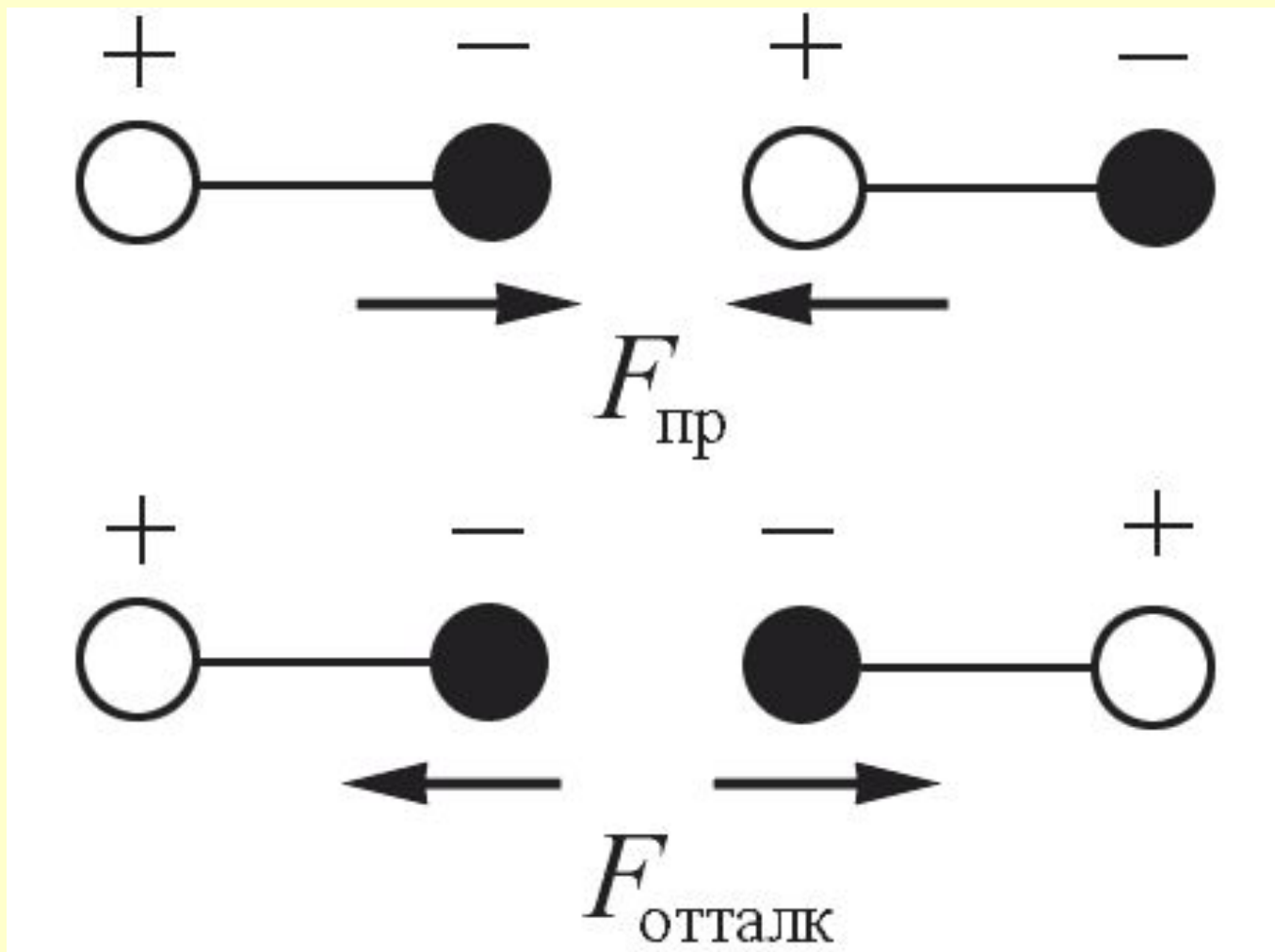


Рисунок
7.1

Среднее значение потенциальной энергии ориентационного межмолекулярного взаимодействия равно $U_{\text{ор}}(r) \sim P_1 P_2 r^{-6}$, где P_1, P_2 – дипольные моменты взаимодействующих молекул. Сила ориентационного взаимодействия $F_{\text{ор}} = -\partial U / \partial r \sim r^{-7}$ убывает с расстоянием значительно быстрее, чем кулоновская сила взаимодействия заряженных частиц $F_{\text{кул}} \sim r^{-2}$.

Индукционные (поляризационные) силы действуют между полярной и неполярной молекулами, а также между полярными молекулами. Полярная молекула создает электрическое поле, которое поляризует другую молекулу – индуцирует в ней дипольный момент. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия в этом случае пропорциональна дипольному моменту p_1 полярной молекулы и поляризуемости второй молекулы:

$$U_{\text{инд}} \sim p_1 \alpha_2 r^{-6}.$$

Индукционные силы убывают по тому же закону, что и ориентационные $F_{\text{инд}} \sim r^{-7}$.

Дисперсионное молекулярное взаимодействие возникает благодаря виртуальному нарушению электронейтральности молекулы в отдельные моменты времени. Мгновенный диполь поляризует соседние молекулы – возникает взаимодействие мгновенных диполей.

Данное взаимодействие называется дисперсионным, его энергия определяется поляризуемостью молекул α_1, α_2 : $U(r) \sim \alpha_1 \alpha_2 r^{-6}$, а сила убывает по закону $F_{\text{дисп}} \sim r^{-7}$.

Обычно дисперсионные силы превосходят ориентационные и индукционные. Например, при взаимодействии таких полярных молекул, как CO, HI, HBr и др., $F_{\text{дисп}}$ в десятки и сотни раз превосходят все остальные.

Отметим, что все три силы и энергии одинаковым образом убывают с расстоянием

$$F = F_{op} + F_{инд} + F_{дисп} \sim r^{-7},$$

$$U = U_{op} + U_{инд} + U_{дисп} \sim r^{-6}.$$

Силы отталкивания действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда происходит взаимодействие электронных оболочек атомов, входящих в состав молекул. Принцип Паули запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Возникающие при этом силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения от индивидуальных особенностей молекул.

К хорошему согласию с данными экспериментов приводит допущение, что потенциальная энергия сил отталкивания возрастает с уменьшением расстояния по закону $U_{\text{от}}(r) \sim r^{-12}$, а, соответственно, сила отталкивания растет как $F_{\text{от}} \sim r^{-13}$. Полагаем, что $U(r = \infty) = 0$ – при больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия равна нулю. В этом случае кривая взаимодействия описывается потенциалом Леннарда-Джонса (рисунок 7.2)

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12}$$

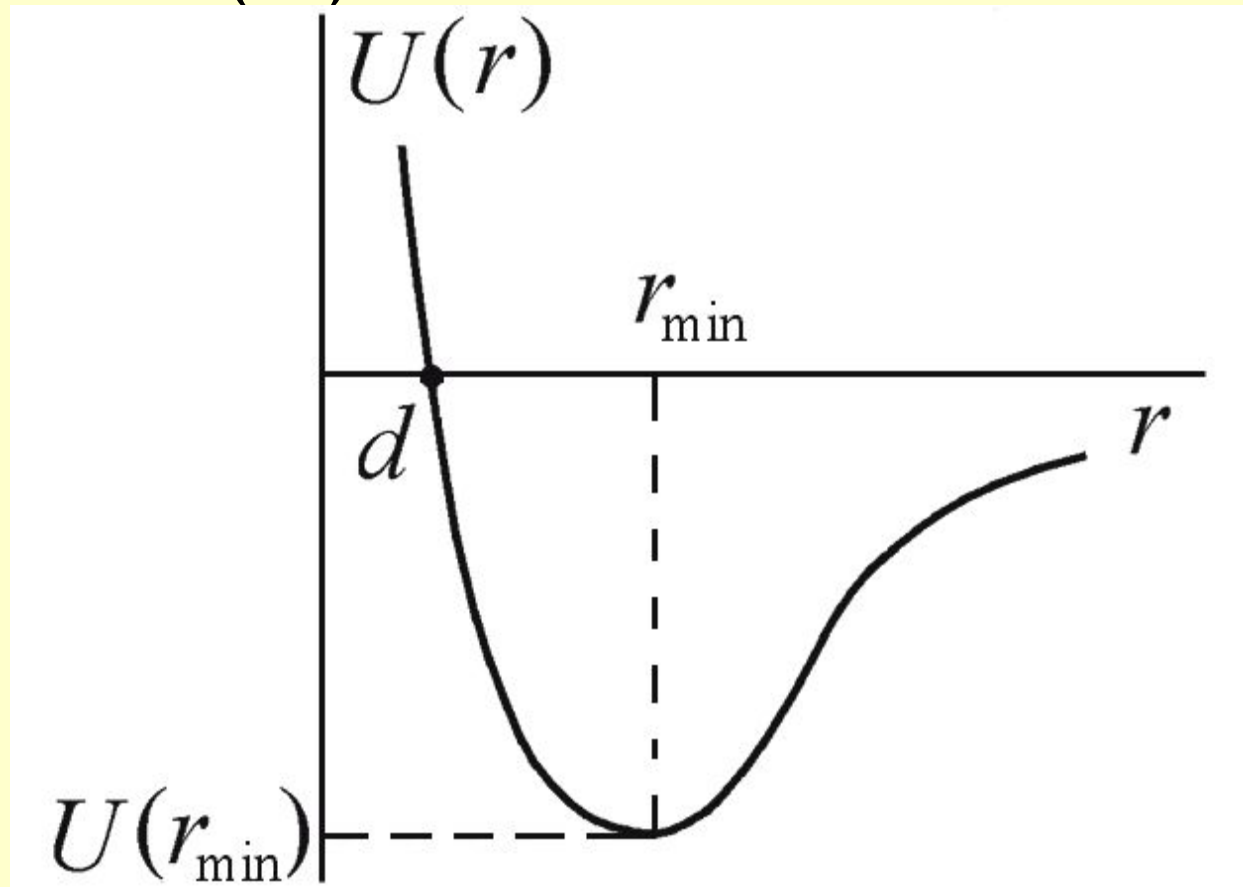


Рисунок 7.2

Глубина потенциала равна $U(r_{\min}) = -a^2/4b$ при $r_{\min} = (2b/a)^{1/6}$ – расстоянии, соответствующем наибольшей энергии связи молекул. Отметим, что в данном потенциале не учтены ориентационные взаимодействия, существенные для многоатомных молекул и кристаллов.

7.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса — одно из первых уравнений состояния реального газа, которое было предложено в 1873 г. голландским физиком Ван-дер-Ваальсом. Данное уравнение учитывает конечные размеры всех молекул, что становится существенным при больших давлениях, а также притяжение молекул в результате межмолекулярного взаимодействия.

Учтем влияние конечных размеров молекул на уравнение состояния реального газа. Давление определяется средней кинетической энергией теплового движения всех молекул

$$P = nkT.$$

При конечных размерах молекул, имеющих радиус r , область $4\pi(2r)^3/3$ вокруг каждой из молекул будет недоступна для попадания в нее другой неточечной молекулы.

В результате в сосуде, содержащем N молекул конечных размеров, область объемом $(N/2)4\pi(2r)^3/3 = 4NV_{\text{молек}}$ ($V_{\text{молек}} = 4\pi r^3/3$ – объем одной молекулы) будет недоступна для столкновений. Поэтому можно считать, что половина всех молекул занимает объем $b = 4NV_{\text{молек}}$ и покоится, а другая половина представляет собой точечные молекулы и движется с удвоенной кинетической энергией, обладая температурой $T' = 2T$.

Объем, доступный точечным молекулам, будет равен $V - b$, а давление, оказываемое на стенки сосуда, определяется точечными подвижными молекулами ($N' = N/2$, $T' = 2T$):

$$P = n'kT' = \frac{N'}{V - 4NV_{\text{молек}}} kT' = \frac{NkT}{V - 4NV_{\text{молек}}}.$$

Если в сосуде находится один моль газа, то уравнение состояния примет вид ($N = N_A$, $N_A k = R$, $b = 4N_A V_{\text{молек}}$)

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

Для $\nu = m/\mu$ молей газа уравнение состояния газа с учетом конечного размера молекул

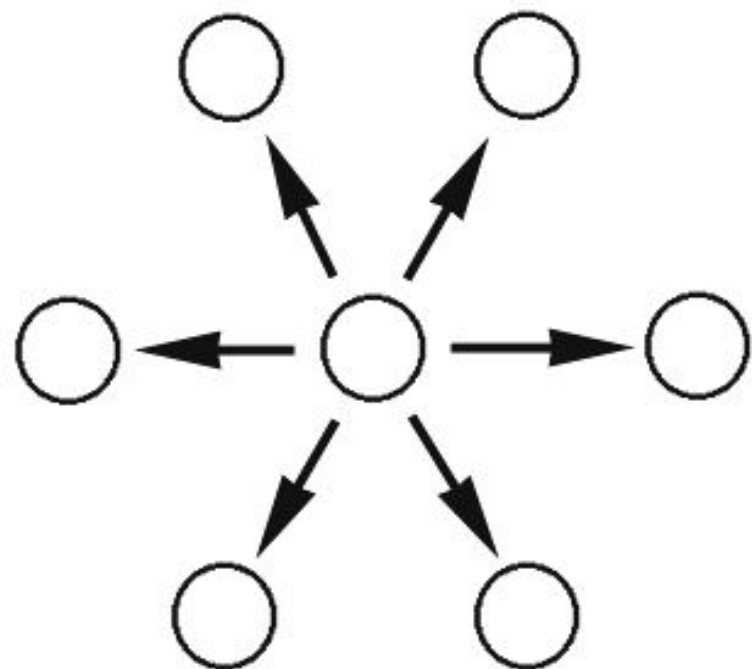
примет вид

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

Отметим, что это уравнение является приближенным и выведено в предположении только парных столкновений. При больших давлениях это условие уже не выполняется, и возможно одновременное соприкосновение трех и более частиц, а такие случаи были исключены из рассмотрения.

Рассмотрим теперь влияние сил притяжения на уравнение состояния идеального газа. Будем считать для простоты частицы газа точечными. Наличие сил притяжения между ними, действующих на больших расстояниях, приводит к появлению дополнительного внутреннего воздействия на газ.

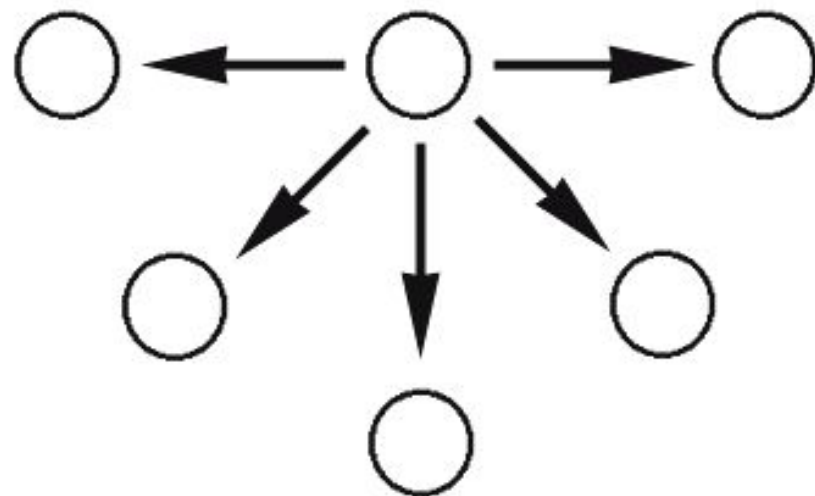
Это обусловлено тем, что в то время как в объеме газа действие сил притяжения между молекулами в среднем уравнивается, на границе газ – стенка сосуда действие сил притяжения со стороны газа остается не скомпенсированным, и появляется избыточная сила, направленная в сторону газа (рисунок 7.3).



$$F_{\text{сум}} = 0$$

Стенка сосуда

A horizontal line with diagonal hatching below it, representing a solid boundary or vessel wall.



$$F_{\text{сум}} \neq 0$$

Рисунок 7.3

Дополнительное внутреннее давление пропорционально числу частиц, приходящихся на единицу площади границы n_S и силе взаимодействия этих частиц с другими частицами газа, находящимися в единице объема n_V .

В результате избыточное внутреннее давление P_i (i – intrinsic) будет пропорционально квадрату концентрации числа частиц

$$P_i \sim n_S n_V \sim N^2/V^2,$$

где N – полное число частиц в сосуде объема V . Если $N = N_A$ – в сосуде находится один моль газа, то запишем

$$P_i = a/V^2,$$

где a – постоянная величина, своя для каждого сорта газа. В случае ν -молей имеем

$$P_i = \nu^2 a/V^2.$$

С учетом внутреннего давления уравнение состояния примет вид

$$P + P_i = nkT.$$

Причем давление P_i не зависит от материала стенки, в противном случае удалось бы создать вечный двигатель первого рода. Роль стенки может играть и сам газ. Достаточно для этого выполнить мысленное сечение произвольной плоскостью любой внутренней области объема газа.

Полученное уравнение с учетом выражения для P_i переходит в новое уравнение состояния реального газа при наличии сил притяжения

$$(P + v^2 a/V^2)V = vRT.$$

Учитывая совместное действие сил притяжения и сил отталкивания и полученные поправки для объема и давления в уравнении Менделеева-Клапейрона, получим уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа

$$(P + v^2 a/V^2)(V - vb) = vRT.$$

Данное уравнение справедливо при условии $\nu b \ll V$ и $\nu^2 a / V^2 \ll P$. Помимо этого предполагается, что частицы газа сферически симметричны. Поскольку реально это не так, то даже для неплотных газов величины a и b зависят от температуры (см. табл. 7.1).

**Константы Ван-дер-Ваальса и критические
данные**

Таблица 7.1.

	P_k ат	V_k м ³ /кмоль	T_k К	a , ат·м ⁶ / кмоль ²	b , м ³ /кмоль	$R/N_A k$
HCl	86	0,060	324,6	0,922	0,020	0,469
H ₂	13,2	0,065	33,2	0,194	0,022	0,813
He	2,34	0,058	5,2	0,035	0,024	0,821
H ₂ O	225	0,055	647,3	5,65	0,031	0,602
O ₂	51,4	0,075	154,3	1,40	0,032	0,768
N ₂	34,8	0,090	126,0	1,39	0,039	0,782
CO ₂	75	0,096	304,1	3,72	0,043	0,745

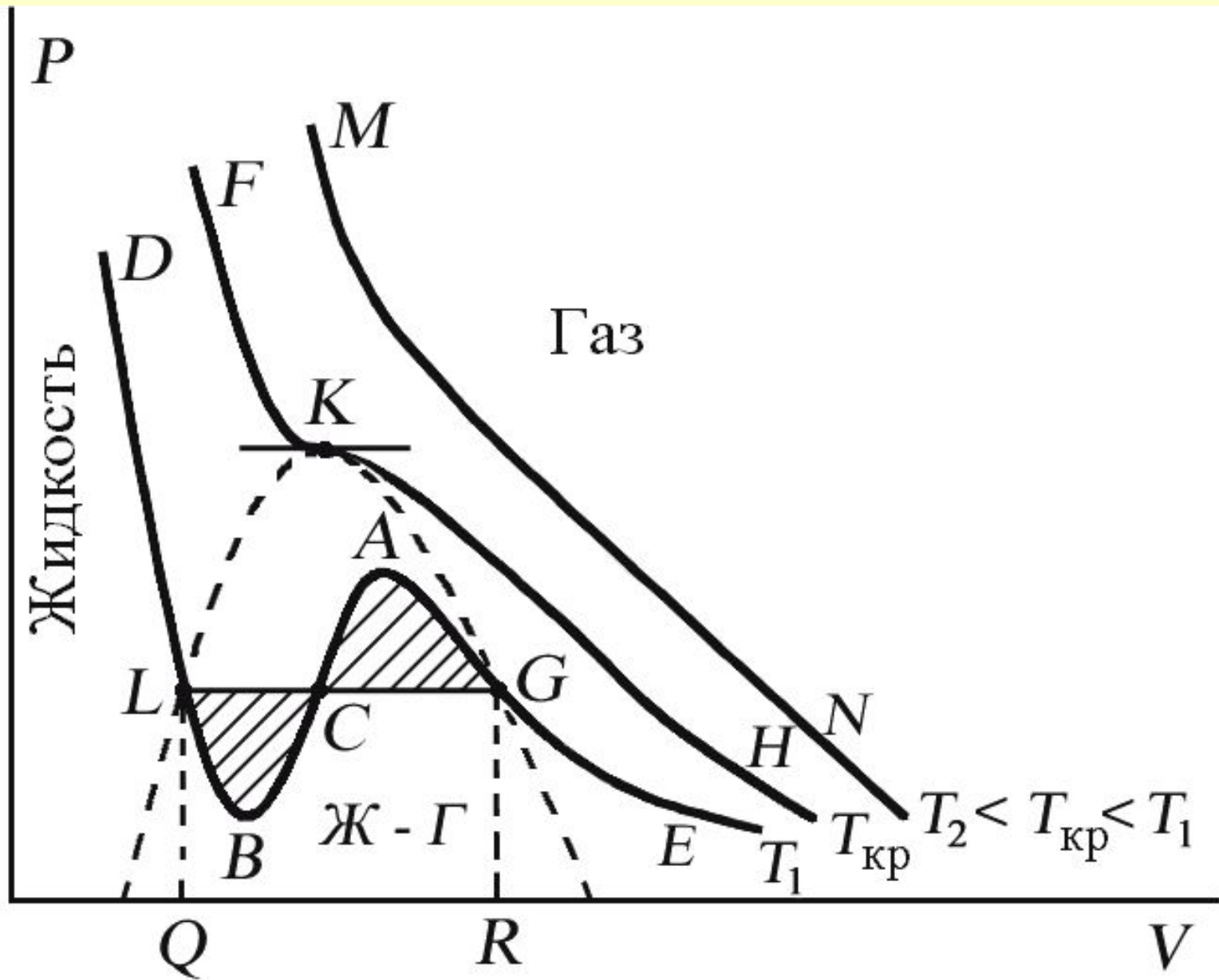
Примечание. Константы a и b выбраны таким образом, чтобы получить оптимальное согласование уравнения Ван-дер-Ваальса с измеренными изотермами для комнатной температуры. Для плотных газов уравнение Ван-дер-Ваальса как количественное соотношение не годится. Однако качественно оно позволяет описывать поведение газов при высоких давлениях, конденсацию газов и переход газов в критическое состояние.

7.3. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

Проанализируем изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса – зависимости P от V для реального газа при постоянной температуре. Умножив уравнение Ван-дер-Ваальса на V^2 и раскрыв скобки, получаем

$$PV^3 - (RT + bP) vV^2 + av^2V - abv^3 = 0.$$

Поскольку данное уравнение имеет третью степень относительно V , а коэффициенты при V действительны, то оно имеет либо один, либо три вещественных корня – т.е. изобара $P = \text{const}$ пересекает кривую $P = P(V)$ в одной или трех точках, как это изображено на рисунок 7.4. Причем с повышением температуры мы перейдем от немонотонной зависимости $P = P(V)$ к монотонной однозначной функции.

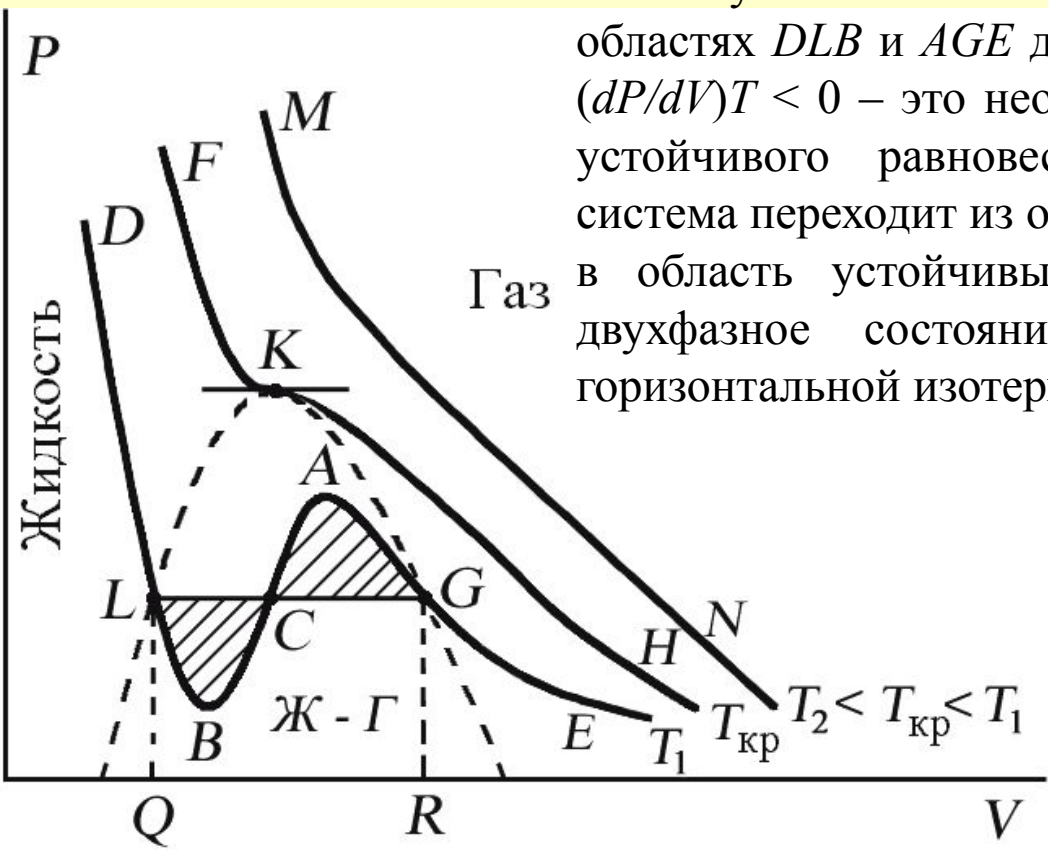


Рисунок

Изотерма при $T_{\text{кр}}$, которая разделяет немонотонные $T < T_{\text{кр}}$ и монотонные $T > T_{\text{кр}}$ изотермы, соответствует изотерме при критической температуре. При температуре выше критической зависимость $P = P(V)$ является однозначной монотонной функцией объема. Это означает, что при $T > T_{\text{кр}}$ вещество находится только в одном — газообразном состоянии, как это имело место у идеального газа.

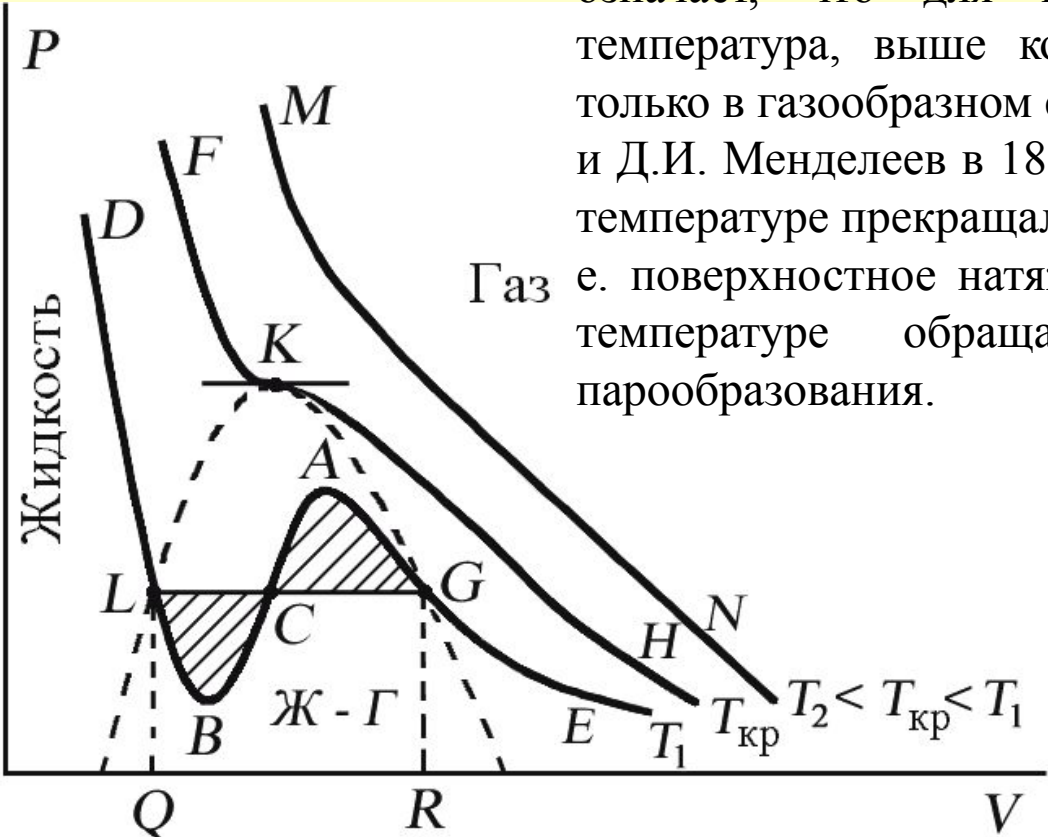
При температуре газа ниже критической такая однозначность исчезает, а это означает возможность перехода вещества из газообразного в жидкое и наоборот. На участке ACB изотермы T_1 давление растет с увеличением объема $(dP/dV) > 0$. Данное состояние неустойчиво, поскольку здесь должны усиливаться малейшие флуктуации плотности.

Поэтому область BCA не может устойчиво существовать. В областях DLB и AGE давление падает с увеличением объема $(dP/dV) < 0$ – это необходимое, но не достаточное условие устойчивого равновесия. Эксперимент показывает, что система переходит из области устойчивых состояний GE (газ) в область устойчивых состояний LD (жидкость) через двухфазное состояние (газ – жидкость) GL вдоль горизонтальной изотермы GCL .



При квазистатическом сжатии, начиная с точки G , система распадается на 2 фазы – жидкость и газ, причем плотности жидкости и газа остаются при сжатии неизменными и равными их значениям в точках L и G соответственно. При сжатии количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе – увеличивается, пока не будет достигнута точка L , в которой все вещество перейдет в жидкое состояние.

Наличие критической точки на изотерме Ван-дер-Ваальса означает, что для каждой жидкости существует такая температура, выше которой вещество может существовать только в газообразном состоянии. К этому заключению пришел и Д.И. Менделеев в 1861 г. Он заметил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, т. е. поверхностное натяжение обращалось в нуль. При той же температуре обращалась в нуль скрытая теплота парообразования.



Такую температуру Менделеев назвал температурой абсолютного кипения. Выше этой температуры, согласно Менделееву, газ не может быть сконденсирован в жидкость никаким увеличением давления.

Критическую точку K мы определили как точку перегиба критической изотермы, в которой касательная к изотерме горизонтальна (рисунок 7.5). Ее можно определить также как точку, в которую в пределе переходят горизонтальные участки изотерм при повышении температуры до критической (рисунок 7.5). На этом основан способ определения

критических параметров P_k, V_k, T_k принадлежащий Эндрюсу.



Строится система изотерм при различных температурах. Предельная изотерма, у которой горизонтальный участок LG переходит в точку, будет критической изотермой, а указанная точка – критической точкой (рисунок 7.5).

Недостаток способа Эндрюса заключается в его громоздкости.

Рисунок 7.5

7.4. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса складывается из внутренней энергии молекул, составляющих газ: кинетической энергии теплового движения центра масс молекул,

равной $\int_0^T C_V dT$ и потенциальной энергии взаимного притяжения молекул.

Потенциальная энергия притяжения молекул равна работе, необходимой для разведения молекул на бесконечное расстояние друг от друга. В этом конечном состоянии молекулы не взаимодействуют друг с другом, а потенциальную энергию можно считать равной нулю. Дополнительное давление газа Ван-дер-Ваальса за счет взаимного притяжения молекул равно a/V_m^2 , и, следовательно, потенциальная энергия взаимодействия равна

$$E_n = \int_{\infty}^{V_m} \left(a / V_m^2 \right) dV_m = -a / V_m$$

Знак «минус» указывает на то, что между молекулами действуют силы притяжения; V_m – молярный объем, $V_m = V/\nu$, $\nu = m/\mu$. Полная энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса определяется соотношением

$$U_m = \int_0^T C_V dT - a / V_m.$$

Если CV не зависит от температуры, то имеем для одного моля

$$Um = CV - a/Vm.$$

Принципиальное значение уравнения Ван-дер-Ваальса определяется следующими обстоятельствами:

1) уравнение было получено из модельных представлений о свойствах реальных газов и жидкостей, а не явилось результатом эмпирического подбора функции $f(p, V, T)$, описывающей свойства реальных газов;

2) уравнение долго рассматривалось как некоторый общий вид уравнения состояния реальных газов, на основе которого было построено много других уравнений состояния;

3) с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса впервые удалось описать явление перехода газа в жидкость и проанализировать критические явления. В этом отношении уравнение Ван-дер-Ваальса имеет преимущество даже перед более точными уравнениями в вириальной форме.

Причиной недостаточной точности уравнения Ван-дер-Ваальса считал ассоциацию молекул в газовой фазе, которую не удастся описать, учитывая зависимость параметров a и b от объема и температуры, без использования дополнительных постоянных. После 1873 г. сам Ван-дер-Ваальс предложил еще шесть вариантов своего уравнения, последнее из которых относится к 1911 г. и содержит пять эмпирических постоянных.

Две модификации уравнения предложил Клаузиус, и обе они связаны с усложнением вида постоянной b . Больцман получил три уравнения этого типа, изменяя выражения для постоянной a . Всего известно более сотни подобных уравнений, отличающихся числом эмпирических постоянных, степенью точности и областью применимости.

Выяснилось, что ни одно из уравнений состояния, содержащих менее 5 индивидуальных постоянных, не оказалось достаточно точным для описания реальных газов в широком диапазоне p , V , T , и все эти уравнения оказались непригодными в области конденсации газов. Из простых уравнений с двумя индивидуальными параметрами неплохие результаты дают уравнения Дитеричи и Бертло.

