

---

**Лекция 5в.**  
**Реальный газ и его работа**



Движение молекул газа в  
поле сил тяжести

## Отличие реального газа от идеального

Поведение газов хорошо описывается уравнением Менделеева-Клайперона только **при малых плотностях**, т.е. при не слишком больших давлениях  $p$  и достаточно высоких температурах  $T$ .

**С повышением** давления  $p$  и **уменьшением**  $T$  температуры наблюдается значительные отступления от этого уравнения.

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

уравнение  
Менделеева-Клайперона

$P$ , атм	$PV$ , атм×л
1	1.000
100	0.994
200	1.048
500	1.390
1000	2.069

$a'$  и  $b'$  - поправочные коэффициенты –  
постоянные

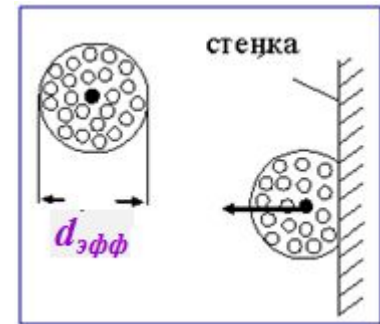
- Во втором столбце таблицы приведены значения произведений  $PV$  для массы **азота  $N_2$** , занимающей при нормальных условиях объем, равный одному литру.
- Указанные значения даны для различных давлений и одной и той же температуры  **$0^\circ\text{C}$** .
- В соответствии с уравнением Менделеева-Клайперона произведение  $PV$  при неизменной температуре  $T$  должно оставаться постоянным.
- В действительности, как видно из таблицы, при давлениях порядка **200 атм** наблюдаются заметные отклонения, которые **непрерывно возрастают** с увеличением давления, достигают при **1000 атм более 100%**.
- Эти отклонения не представляются удивительными, поскольку **при увеличении плотности  $\rho$**  начинают играть **все большую роль объем молекул  $V_{\text{мол}}$**  и **взаимодействие** между ними.
- Для описания поведения газов в широком интервале плотностей было предложено много различных уравнений.
- **Самым простым** из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса, которое получено **путем внесения поправок** в уравнение Менделеева-Клайперона.

## Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

- **Вывод:** наличие сил притяжения и отталкивания приводит к тому, что **при больших давлениях  $p$**  (когда расстояние между молекулами уменьшается) поведение реального газа **будет отличаться от модели идеального газа**.
- Силы отталкивания противодействуют проникновению данной частицы в ту область объема сосуда, которая занята другими молекулами.
- Собственный объем  $V_0$ , занятый частицей, можно представить представляется как объем шара с некоторым **эффективным диаметром  $d_{эфф}$**  (**диаметром молекулярного действия**).
- Вследствие того, что молекулы обладают **конечным объемом**, пространство, доступное для движения молекул. Поэтому «**свободный объем**»  $V^*$ , в котором могут свободно (как в идеальном газе) двигаться молекулы реального газа, будет **на некоторую величину меньше**, чем объем сосуда  $V$ , занимаемый газом:

$$V^* = V - \nu b$$

где  $b$  — **поправочный коэффициент (поправочный объем)** для одного моля газа в  **$\text{м}^3/\text{моль}$** .



- На расстоянии от стенки меньше некоторого эффективного радиуса межмолекулярного взаимодействия  $r_{эфф} = d_{эфф}/2$  на выделенную молекулу действует некоторая равнодействующая сила, направленная от стенки и **стремящаяся уменьшить кинетическую энергию молекулы**.
- Величина работы этой силы  $A$  зависит от количества молекул в сфере эффективного взаимодействия, т.е. от **концентрации** молекул в сосуде  $n$ .
- Тогда следует ввести **поправочное давление  $p_i$** , которое зависит линейно от концентрации  $n$  и обратно пропорционально молярному объему  $V_M$ :

$$p_i = \frac{a}{V_M^2} = a \left( \frac{\nu}{V} \right)^2$$

где  $a$  - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы молекул.

Если давление  $p$  выражено в паскалях, а объем  $V$  в  $\text{м}^3$ , то константа  $a$  измеряется в [ **$\text{Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$** ], а константа  $b$  – в  **$\text{м}^3/\text{моль}$** .

## Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса-2

Для реального газа закон Менделеева-Клапейрона:

$$p + p_i = nkT \rightarrow$$

Умножим обе части уравнения на объем газа  $V^*$ :

$$(p + p_i)V^* = \nu RT$$

$$(p + p_i)V^* = nV^*kT$$

Но:  $nV^* = \nu N_a$   
 $kN_a = R$

где  $N_a$  - число Авогадро,  
 $\nu$  - количество молей газа,  
 $R$  - универсальная газовая постоянная.



где

$$p_i = \nu^2 \frac{a}{V^2}$$

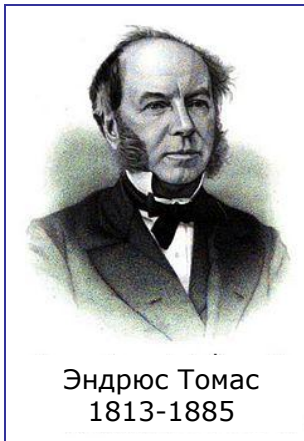
$$V^* = V - \nu b$$

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

уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для реального газа

лучше согласуется с опытными данными, чем уравнение Клапейрона-Менделеева, особенно при **высоких** давлениях.





Эндрюс Томас  
1813-1885

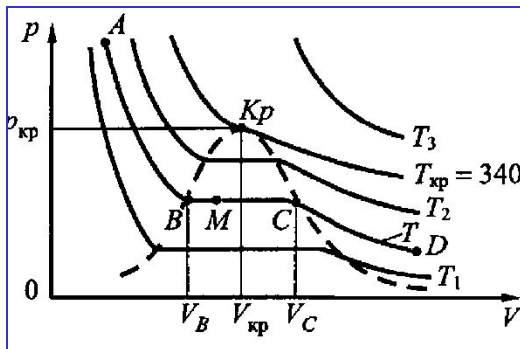
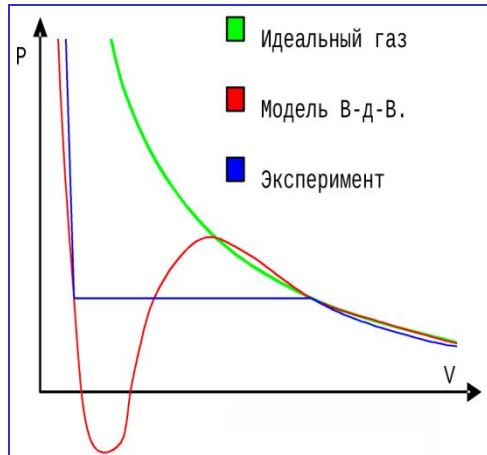
## Экспериментальные изотермы реального газа. Кривая фазового перехода

- **Томас Эндрюс** в 1866 г. экспериментально исследовал зависимость молярного объема  $V_M$  углекислого газ от давления  $p$  при **изотермическом** сжатии.
- Рассмотрим результаты этих опытов (**смотри рисунок**) в виде графических зависимостей в координатах «**давление - молярный объем**» ( $p-V_M$ ), причем:  

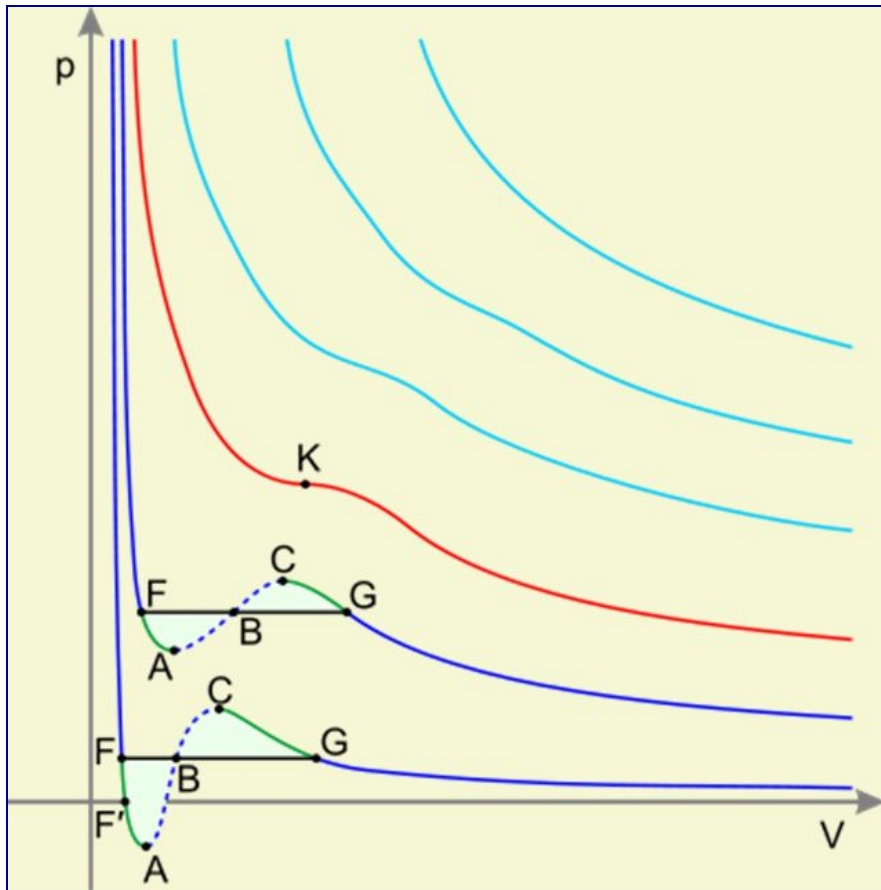
$$(T_1 < T < T_2 < T_{кр} < T_3).$$

### Выводы:

1. При температурах **ниже**  $T_{кр} = 340 \text{ K}$  на каждой изотерме наблюдается **горизонтальный участок ВС**, вдоль которого давление постоянно  $p = p_B$ , а молярный объем принимает **любые значения** от  $V_B$  до  $V_C$ .
2. **Разность объемов** ( $V_B - V_C$ ) в конечных точках горизонтальных участков изотерм **возрастает** с понижением температуры  $T$ .
  - Видно, что эта разность объемов стремится к нулю по мере приближения к температуре  $T_{кр}$ , которую называют **критической температурой**.
3. На изотерме при температуре  $T = T_{кр}$  (**критическая изотерма**), точки **В** и **С** сливаются в одну точку **Кр**, называемую **критической точкой**.
  - Соответствующие ей значения давления  $p_{кр}$  и молярного объема  $V_{кр}$  называют **критическими**.
  - На участке **CD** углекислота находится **в газообразном состоянии**, а на участке **AB** - **в жидком**.
  - На участке **BC** углекислота **одновременно** находится в двух агрегатных состояниях - жидком и газообразном (**2-хфазная система**).
  - Точка **С** соответствует **началу конденсации**  $\text{CO}_2$  при изотермическом **сжатии**, а точка **В** - **концу конденсации**.
  - Наоборот, **при** изотермическом **расширении** жидкой углекислоты точка **В** соответствует **началу кипения**, а точка **С** - его **концу**.
  - Следовательно, точка **В** соответствует состоянию **кипящей жидкости**, а точка **С** - состоянию так называемого **сухого насыщенного пара**.



# Обобщим изотермы реального газа



## Линии

- Синие — изотермы при температуре ниже критической.
- Красная — критическая изотерма.
- Голубые — сверхкритические изотермы

## Характерные точки

- К — критическая точка.
- F — точка кипения.
- G — точка росы.

## Участки на них

- Зелёные участки на синих линиях — метастабильные состояния.
  - Участок левее точки F — нормальная жидкость.
  - Прямая FG — равновесие жидкой и газообразной фазы.
  - Участок FA — перегретая жидкость
  - Участок F'A — растянутая жидкость ( $p < 0$ ).
  - Участок AC — аналитическое продолжение изотермы, физически невозможен.
  - Участок CG — переохлаждённый пар.
  - Участок правее точки G — нормальный газ.
- Площади фигуры FAB и GCB равны.

## Критические параметры

- **Критические параметры** - изотерма реального газа, соответствующая критической температуре  $T_{кр}$ , точка перегиба  $K$  и соответствующее ей состояние вещества, объем и давление, соответствующие критическому состоянию (координаты точки  $K$ ).
- Параметры критического состояния вещества **были определены** для многих газов и газовых смесей.
- Сравнивая изотермы Эндрюса и Ван-дер-Ваальса можно выразить критические параметры через постоянные Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$ .

$$p_{кр} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

- выражение для **критического давления**

$$V_{кр} = 3bv$$

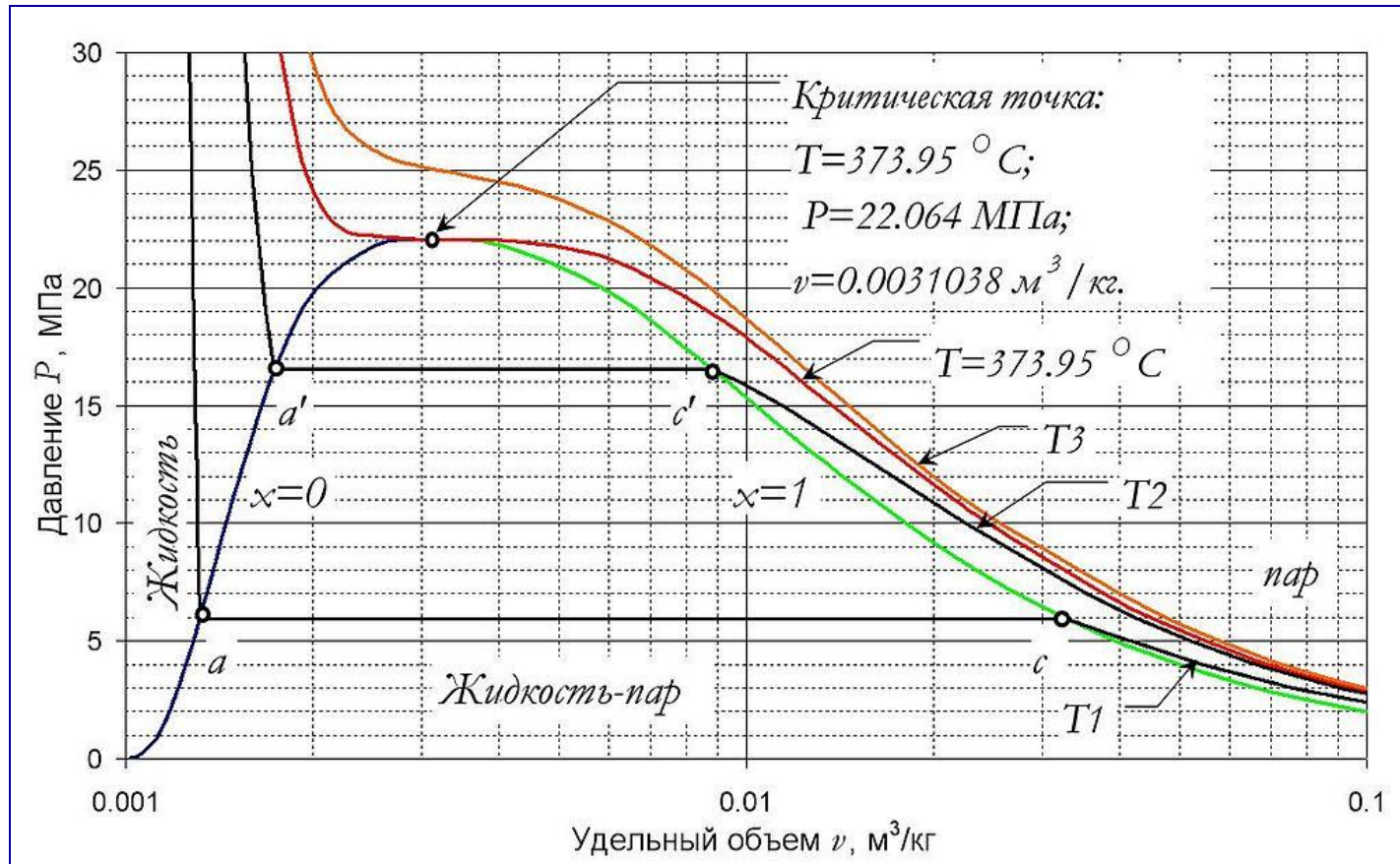
- выражение для **критического объема**

$$T_{кр} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

- выражение для **критической температуры**



# Изотермы В-д-Вальса и критические параметры для воды



## Недостатки уравнения Ван-дер-Ваальса

1. Для реальных веществ  $V_{кр}$  не равна  $3bv$  (скорее,  $2bv$ )
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса расходится с экспериментом в области **двухфазных состояний**.

# Внутренняя энергия реального газа

- **Внутренняя энергия**  $U_{\text{реал}}$  реального газа равна сумме **кинетической энергии**  $E_{\text{кин}}$  хаотического движения молекул и их взаимной **потенциальной энергии**  $E_{\text{пот}}$ :

$$U_{\text{реал}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$$

- **Кинетическая энергия**  $E_{\text{кин}}$  теплового движения молекул реального газа так же, **как и молекул идеального газа**, зависит **только** от абсолютной температуры  $T$  и молярной теплоемкости газа при постоянном объеме  $C_V$ :

$$E_{\text{кин}} = \nu C_V^M T$$

где  $C_V^M = \frac{i}{2} R$  →

$$E_{\text{кин}} = \nu C_V^M T = \nu \frac{i}{2} RT$$

- **Среднее значение потенциальной энергии газа Ван-дер-Ваальса** равно работе  $A$ , которую нужно затратить **против** сил притяжения, чтобы разнести все молекулы на бесконечно большие расстояния. Действие сил притяжения учитывается поправкой на внутреннее давление  $p_i$ .
- Поэтому потенциальная энергия  $E_{\text{пот}}$  взаимодействия равна:

$$E_{\text{пот}} = -A_{\text{пр}} = -\int_V^{\infty} p^i dV = \int_{\infty}^V v^2 \frac{a}{V^2} dV = -v^2 \frac{a}{V}$$

- **Полная внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса:**

$$U_{\text{реал}} = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}} = \nu \left( \frac{i}{2} RT - v \frac{a}{V} \right) = \nu \left( C_V^M T - \frac{va}{V} \right)$$

- **Вывод:** из формулы видно, что внутренняя энергия  $U_{\text{реал}}$  **реального газа** зависит не только от температуры  $T$ , но и от объема  $V$ .

***Спасибо за внимание!***



Снежинка под микроскопом