

# Лекция 14

Реальные газы

Равновесие фаз

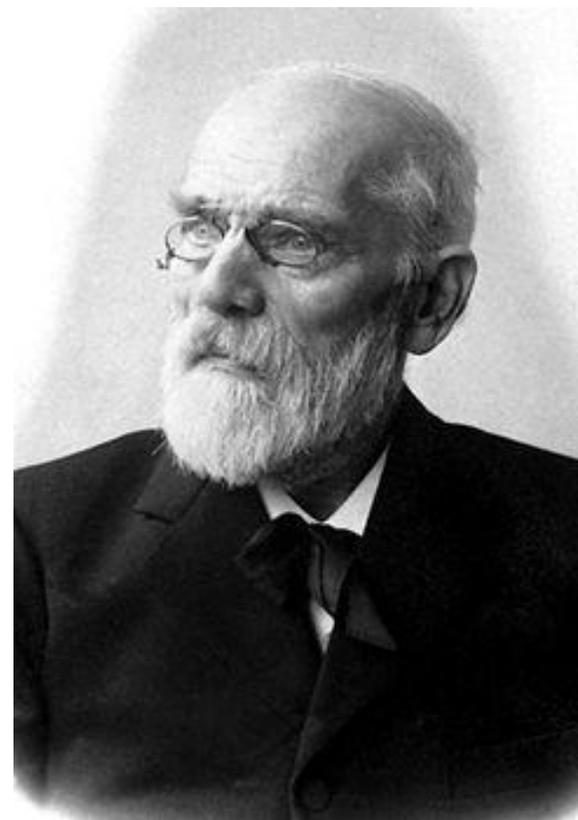
# Реальные газы –История проблемы

**Томас Эндрюс**



*Yours most sincerely  
Thomas Andrews.*

**Ван дер Ваальс**



# Модель газа Ван дер Ваальса

## Модель Ван дер Ваальса

Идеальный Газ

•

$$PV = RT$$

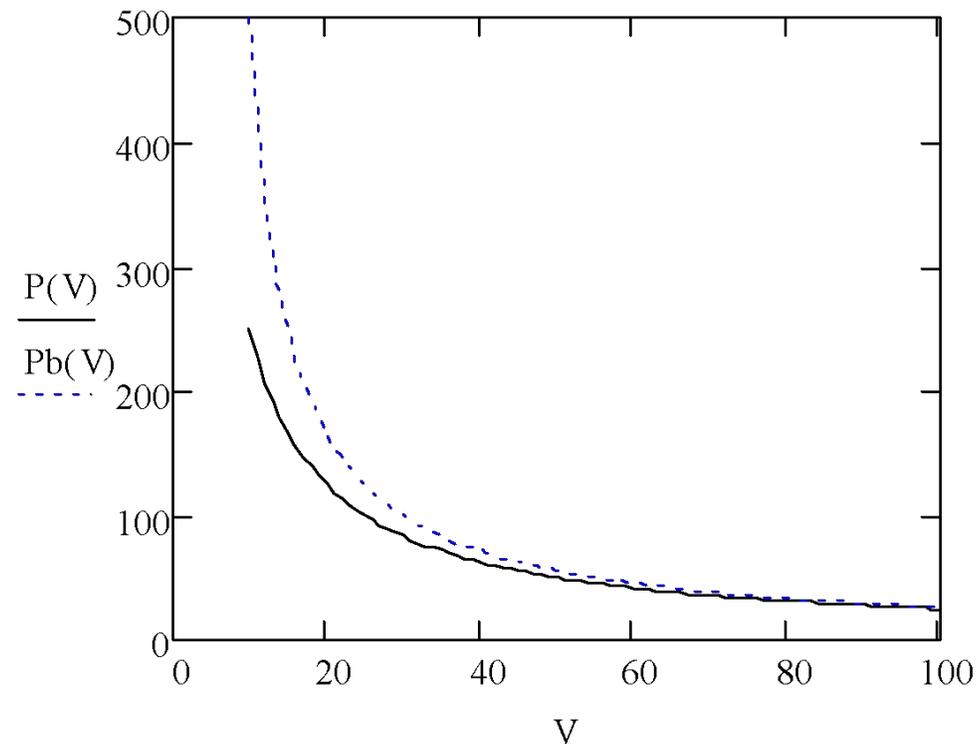
•

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

$b$  – минимальный объем до  
которого можно сжать газ

# Модель газа Ван дер Ваальса

- Изотермы газа с учетом (пунктир) и без учета объема молекул



# Модель газа Ван дер Ваальса

- $PV = RT$

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

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

При тех же температуре и объеме давление газа Ван дер Ваальса меньше давления идеального газа

# Модель газа Ван дер Ваальса

Для произвольного количества молей газа  $\nu$  уравнение Ван дер Ваальса приобретает следующий вид

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

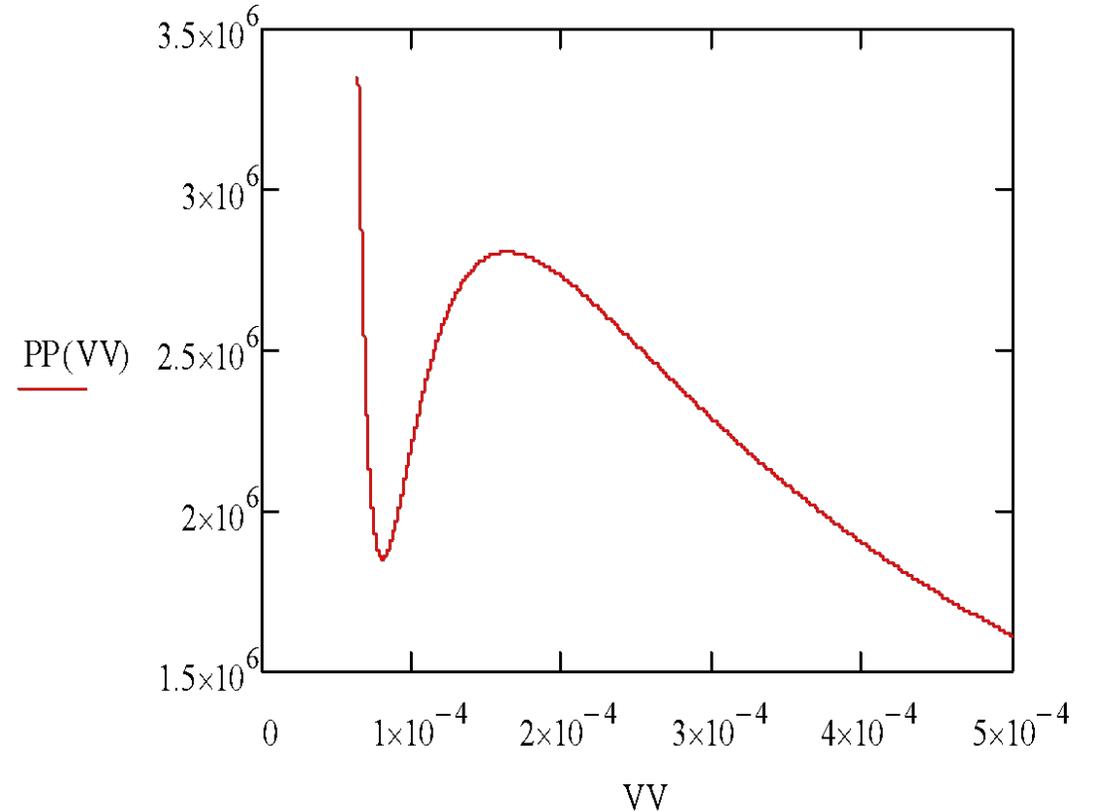
что вполне естественно, если вспомнить, что  $\frac{\nu}{V}$  есть не что иное, как молярная плотность газа.

# Модель газа Ван дер Ваальса

№	Газ	$a, \text{н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}^2$	$b, 10^{-6}\text{м}^3/\text{моль}$
1	$\text{N}_2$	0.1350	36.520
2	$\text{O}_2$	0.1338	31.627
3	$\text{H}_2$	0.0245	26.653
4	He	0.00388	23.606
5	$\text{H}_2\text{O}$	0.5451	30.410
6	$\text{CO}_2$	0.36088	42.840

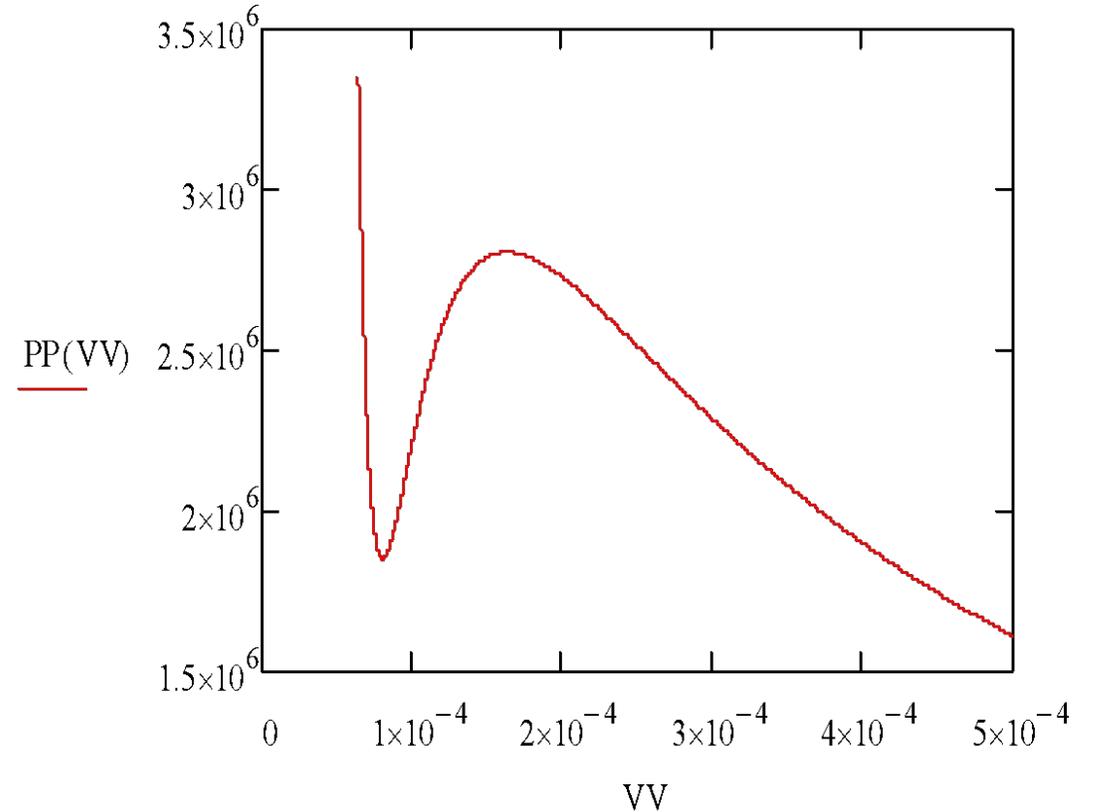
# Модель газа Ван дер Ваальса

- На рисунке представлена изотерма азота при температуре 120 К и объемах близких к минимально возможному объему  $b$ . У этой функции два экстремума. Максимум соответствует объему  $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$  и давлению  $2,8 \cdot 10^6 \text{ Па} \approx 28 \text{ атм}$ . При меньших давлениях и больших объемах азот находится в газообразном состоянии.



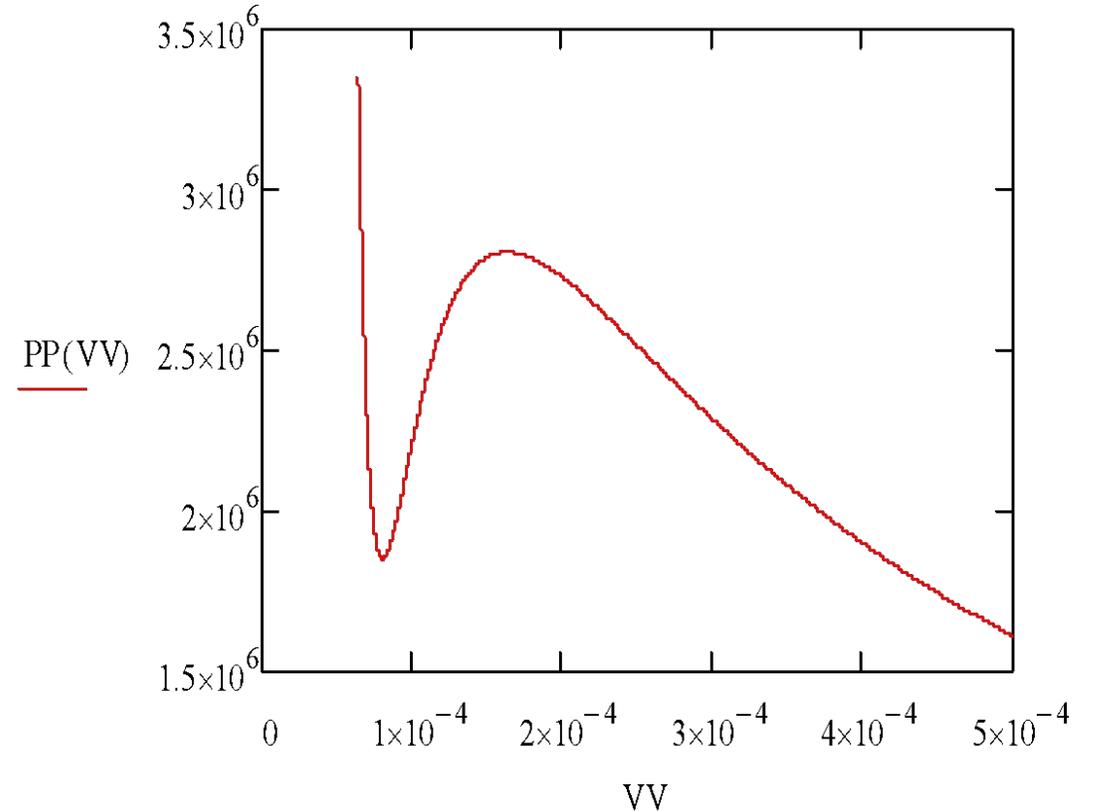
# Модель газа Ван дер Ваальса

- Состояний между максимумом и минимумом в природе не существует. Это связано с доказанной в термодинамике теоремой, согласно которой состояние вещества является устойчивым, если производная  $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$ . Но и с точки зрения здравого смысла трудно представить себе вещество, объем которого бы увеличивался при сжатии. А в рассматриваемой области эта производная положительна.



# Модель газа Ван дер Ваальса

- Состояния «левее» минимума (при объемах, меньших соответствующего минимуму объема  $8,27 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ ) соответствуют жидкому азоту. Жидкость практически несжимаема, а потому малому изменению объема соответствует очень большое изменение давления.

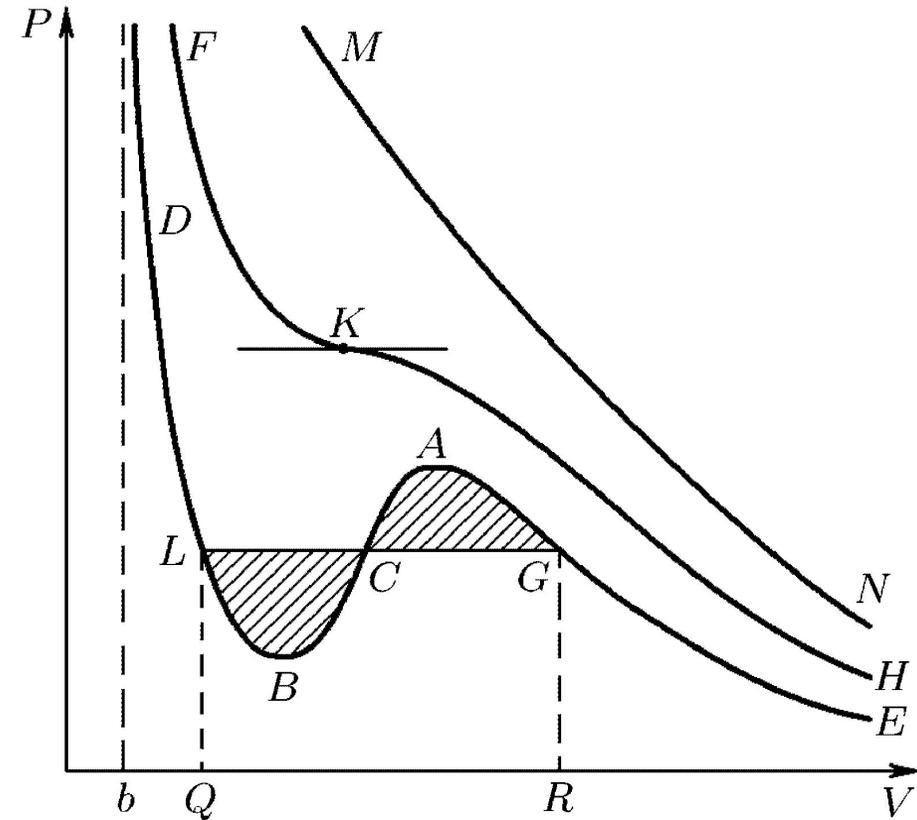


# Модель газа Ван дер Ваальса

- Модель Ван дер Ваальса лишь качественно описывает поведение реальных газов. Процессы перехода вещества из жидкого в газообразное состояние и обратно – испарение и конденсация – лежат за гранью ее возможностей. Тем не менее эта модель помогает пониманию этих процессов. Позже мы рассмотрим эти вопросы.

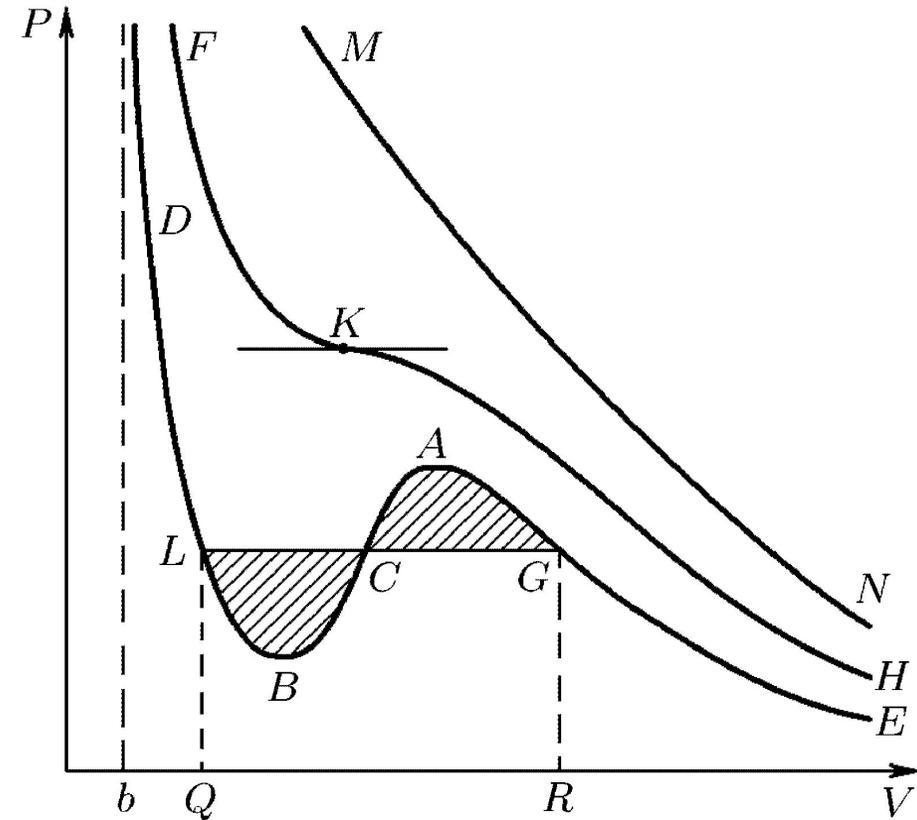
# Критические параметры

- Изотерма  $EABD$  нам уже знакома, она описывает два агрегатных состояния вещества



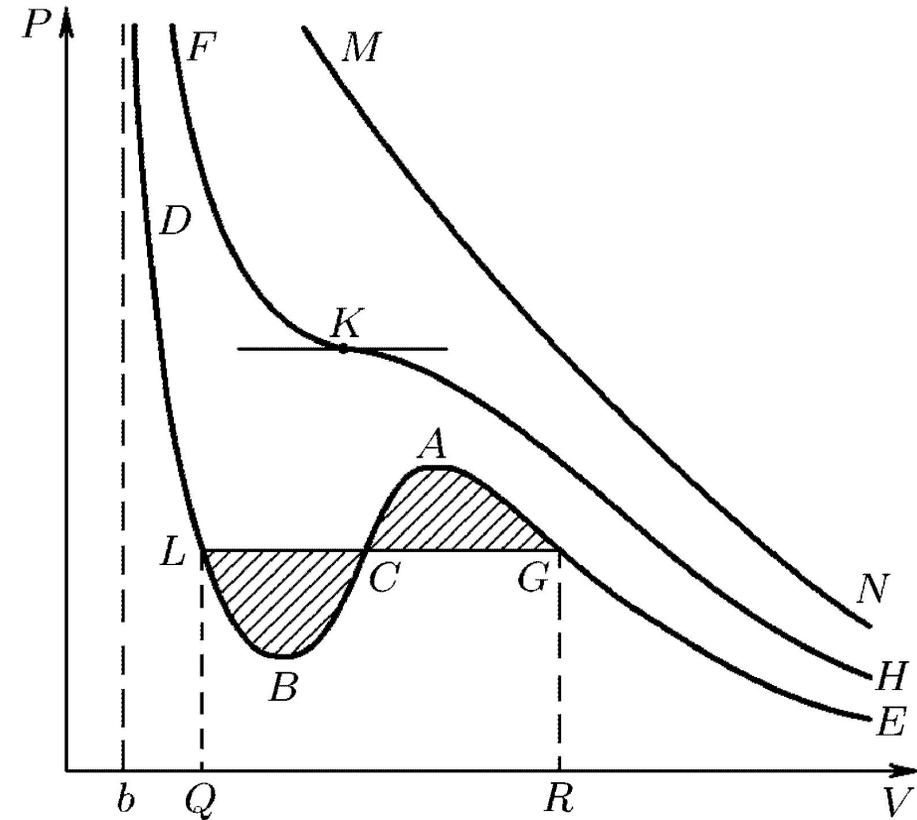
# Критические параметры

- Изотерма  $NM$  соответствует высоким температурам, когда газ ни при каких давлениях не превращается в жидкость. Это означает, что пропорциональная температуре кинетическая энергия молекул становится настолько большой, что силы притяжения уже не в состоянии связать газ в жидкость.



# Критические параметры

- Изотерма  $HKF$  соответствует переходу от температур, при которых возможна конденсация газа в жидкость к температурам, при которых она невозможна. Эта изотерма называется критической, а соответствующая ей температура – критической температурой. При росте температуры два экстремума изотермы сближаются и в конце концов сливаются и образуют точку перегиба  $K$ . Объем и давление, соответствующие этой точке, называются критическими объемом и давлением.



# Критические параметры

Найти значения критических параметров можно двумя способами. Первый из них основан на анализе уравнения

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

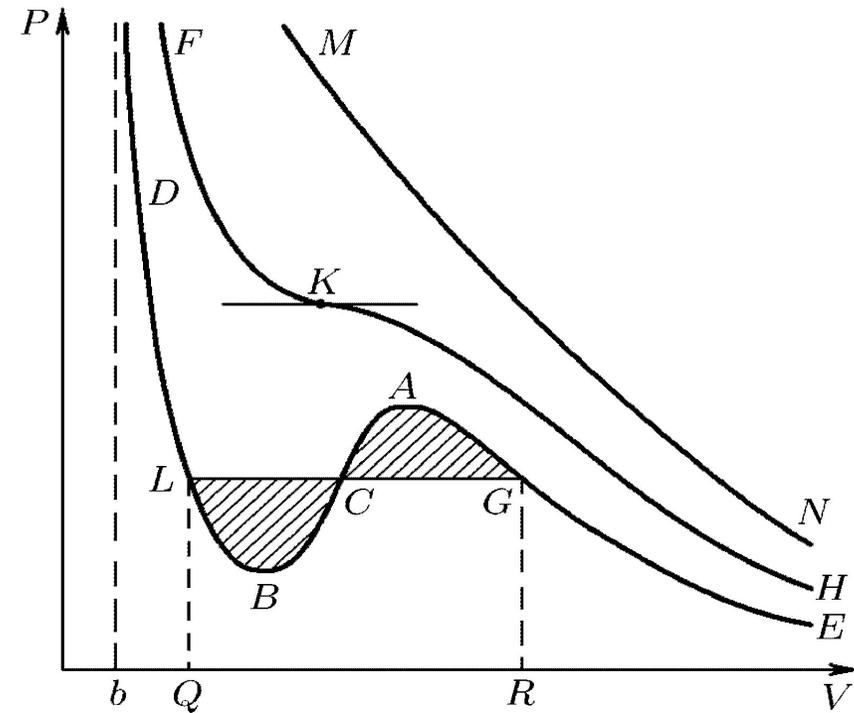
Умножив его на  $V^2$  и раскрыв скобки, мы получаем кубическое уравнение

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0$$

# Критические параметры

На рисунке видно, что прямая  $P = const$  пересекает изотерму в трех точках и, следовательно уравнение имеет три вещественных корня. Критическую изотерму аналогичная прямая пересекает в одной точке, что означает, что все три корня совпадают. Тогда уравнение приобретает вид

$$P_k(V - V_k)^3 = 0$$



# Критические параметры

Возводя в куб и сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $V$ , получим три уравнения

$$P_k V_k^3 = ab, \quad 3P_k V_k^2 = a, \quad 3P_k V_k = RT_k + P_k b.$$

Решая их, найдем

$$V_k = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

# Критические параметры

К тем же результатам можно прийти, заметив, что критическая точка является точкой перегиба изотермы, а потому в ней должны быть равны нулю первая и вторая производные

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

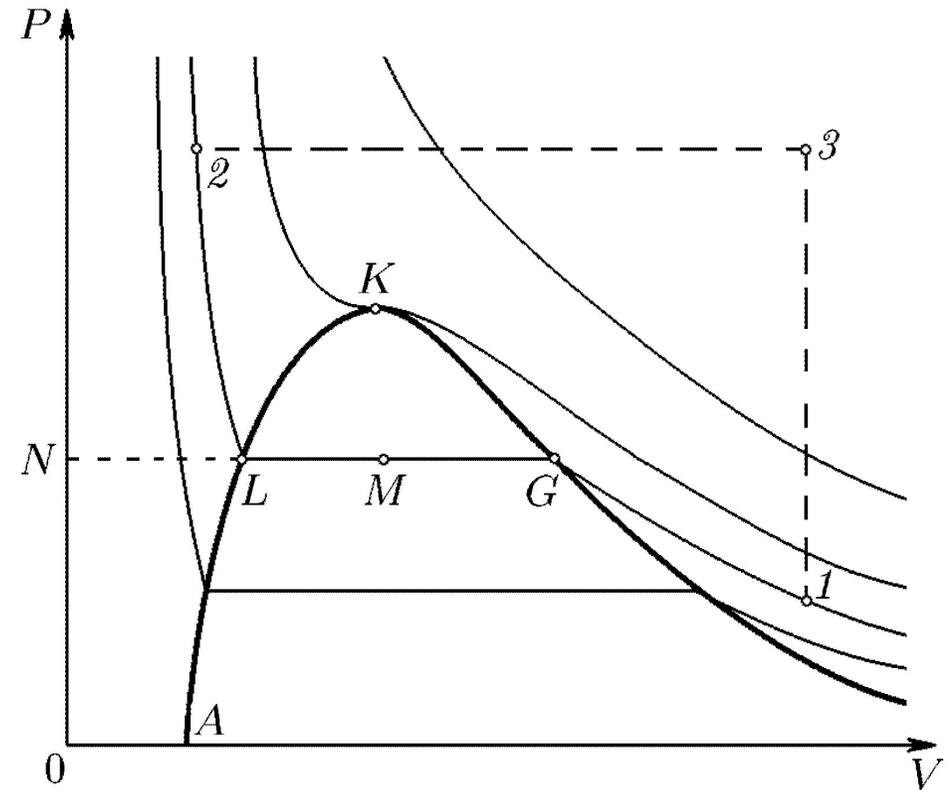
Решая эти уравнения совместно с уравнением изотермы (14.3), мы снова придем к формулам

$$V_k = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

Эти формулы полезны для практики тем, что, определив из эксперимента критические параметры некоторого газа, вы можете найти его константы газа Ван дер Ваальса  $a$  и  $b$ .

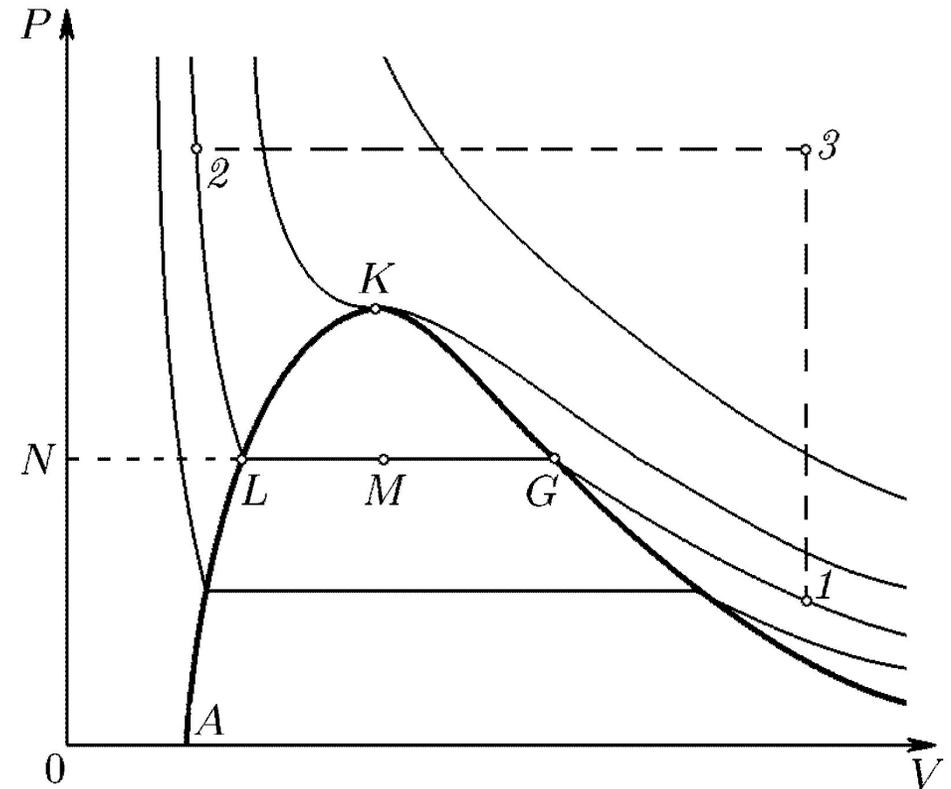
# Изотермы реального газа

- Уже в первых своих опытах Томас Эндрюс обнаружил, что изотермы углекислого газа имеют вид, представленный на рисунке. В дальнейшем аналогичные результаты были получены и для других газов.



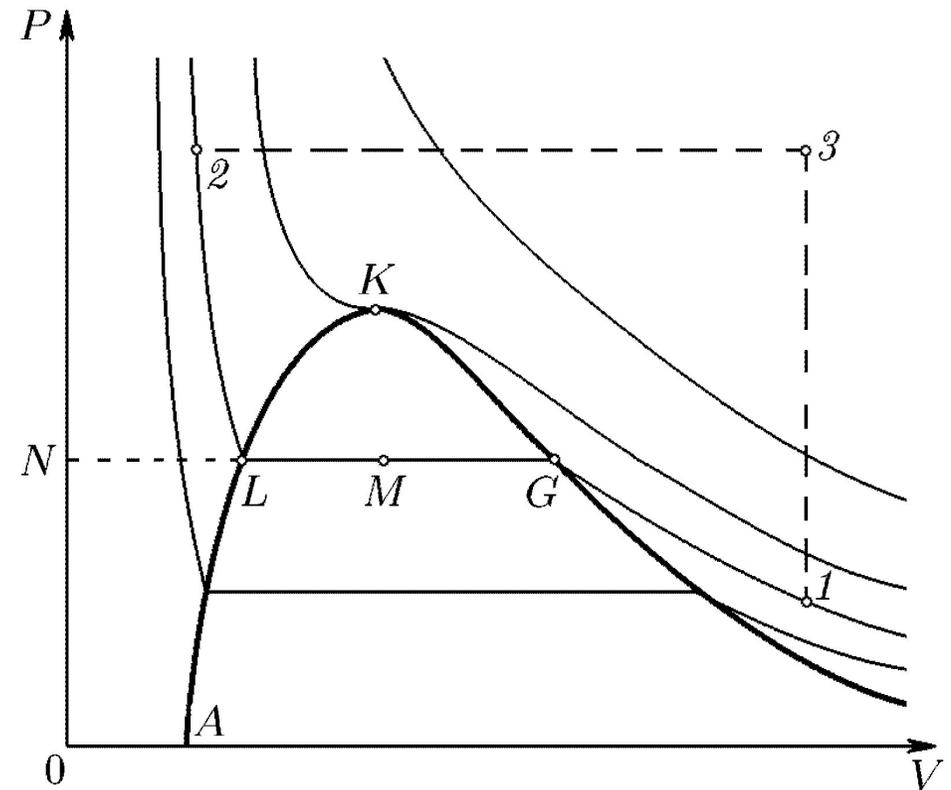
# Изотермы реального газа

- Если изотермически сжимать газ, при температуре ниже критической, то вначале при больших объемах давление будет расти приблизительно в соответствии с уравнением состояния идеального газа. Начиная с некоторого объема давление при сжатии перестает расти. На изотерме этому явлению соответствует горизонтальный участок (например,  $GML$ ). В это время в объеме происходит конденсация газа, количество жидкости по мере сжатия увеличивается, а количество газа убывает. В точке  $L$  в объеме остается только жидкость, поэтому дальнейшее сжатие сопровождается резким ростом давления.



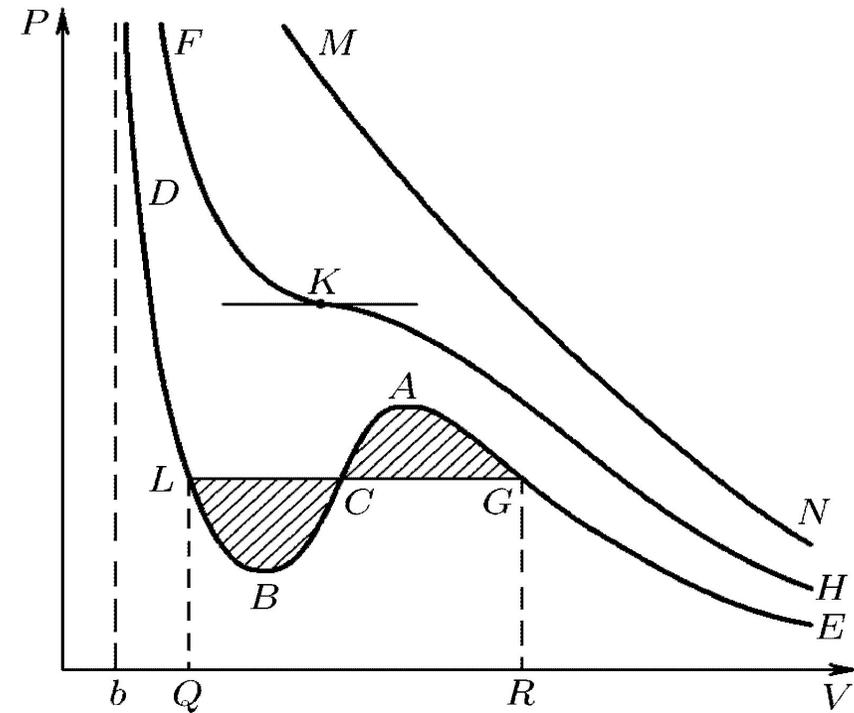
# Изотермы реального газа

- Жирная кривая  $ALKG$  на рис. 14.4, соединяющая концы горизонтальных участков изотерм, делит  $PV$  плоскость на две области. Область между кривой  $ALKG$  и изобарой  $P = 0$  соответствует двухфазным состояниям вещества. Это означает, что каждая точка этой области изображает такое состояние вещества, в котором оно не является физически однородным, а состоит из жидкости и ее насыщенного (находящегося в равновесии с жидкостью) пара. Область над кривой  $ALKG$ , напротив, соответствует однофазным состояниям. Каждая точка этой области изображает состояния физически однородного вещества.



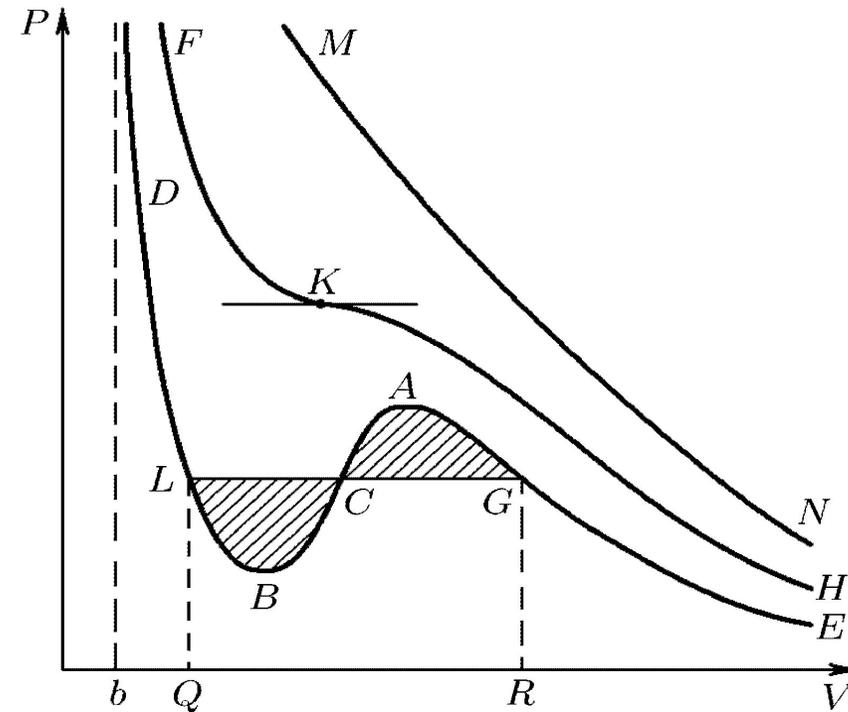
# Изотермы реального газа

- Для того чтобы найти давление, при котором происходит конденсация газа при конкретном изотермическом процессе, обратим внимание на заштрихованные площади выше и ниже изобары  $LCG$ . Их площади должны быть равны, и это определяет искомое давление. Это правило равенства площадей называют правилом Максвелла.



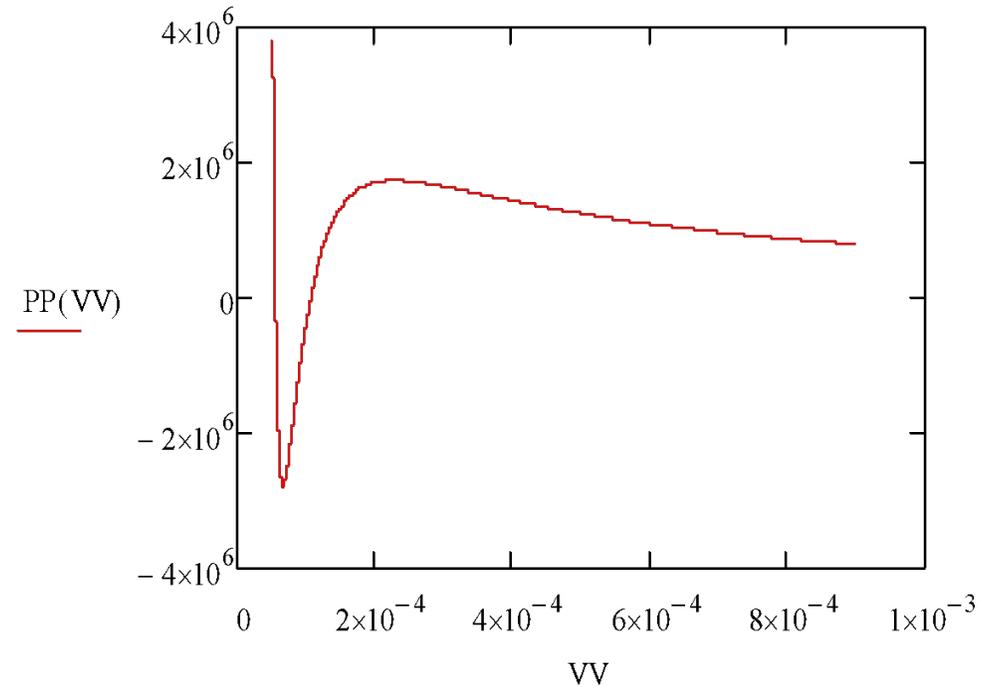
# Изотермы реального газа

- Участок  $AB$  изотермы  $EGABCDLD$  в природе, как мы уже отмечали, в природе существовать не могут. А существование участков  $GA$  и  $BL$  ничем не запрещено. Это так называемые метастабильные состояния, переохлажденный газ и перегретая жидкость. Если в такой газ попадает центр конденсации (например, пылинка) он тут же конденсируется. Если в такую жидкость попадает пузырек воздуха, она тут же вскипает.



# Изотермы реального газа

- В заключение этого раздела обратим внимание на еще одно любопытное явление.
- На рисунке изображена изотерма азота при температуре 100 К. На ней виден участок, где давление отрицательно. Это – метастабильное состояние жидкости, и это – растянутая жидкость.



# Изотермы реального газа

- Ртуть находится в растянутом состоянии в медицинском термометре (после прекращения контакта с телом), а также в максимальном термометре, когда температура начинает понижаться после максимума. Именно поэтому медицинские и максимальные термометры приходится встряхивать перед повторным измерением. В растянутом состоянии может находиться и вода, однако это возможно только в том случае, если она тщательно очищена и дегазирована. В опытах с такой водой были получены кратковременные напряжения растяжения 23-28 МПа. Однако технически чистые жидкости, содержащие взвешенные твёрдые частицы и мельчайшие пузырьки газа, не выдерживают даже незначительных напряжений растяжения.

# Фазовые превращения и фазовые равновесия

- При уменьшении температуры и увеличении давления вещества испытывают скачкообразные изменения агрегатного состояния, переходя из газообразного состояния в жидкое, а затем из жидкого в твердое. При изменении параметров в противоположном направлении происходит обратный переход: из твердого состояния в жидкое и газообразное. С этими переходами связано поглощение или выделение определенного количества теплоты – скрытой теплоты перехода. Изменение агрегатного состояния вещества – пример фазовых переходов.

# Фазовые превращения и фазовые равновесия

- Фазой называется физически однородная часть системы, отличающаяся своими физическими свойствами от других ее частей и отделяющаяся от них четко выраженной границей. Переход из одной фазы в другую называется фазовым превращением, или фазовым переходом. Фаза и агрегатное состояние вещества – разные понятия. Различают твердое, жидкое, газообразное и плазменное агрегатные состояния. Фаз же может быть много: возможны различные кристаллические модификации одного вещества. Твердый углерод может существовать в виде графита и алмаза. Обе эти фазы отличаются друг от друга кристаллической структурой. При сильном ударном сжатии из графита получают алмазы. В приведенном примере скачком изменяется молярный объем и поглощается или выделяется теплота. **Это фазовые переходы первого рода.**

# Фазовые превращения и фазовые равновесия

- Помимо этих превращений в природе встречаются переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и резким изменением объема. Они проявляются в скачкообразном изменении теплоемкостей и других термодинамических коэффициентов. К этим переходам относится изменение симметрии кристаллической решетки, происходящее без изменения плотности и при отсутствии теплоты перехода. В качестве примера можно указать на фазовый переход в твердом сплаве CuZn. Этот сплав имеет кубическую форму решетки с центрированными гранями. При высокой температуре распределение атомов Cu и Zn в решетке хаотическое. Если медленно охлаждать сплав, то при некоторой температуре это хаотическое распределение атомов внезапно перестраивается: атомы Cu оказываются преимущественно в центрах граней, а атомы Zn – в вершинах куба. Резкий переход кристалла из неупорядоченного в частично упорядоченное состояние сопровождается изменением симметрии кристалла. Но с этой перестройкой не связано ни сколько-нибудь заметное изменение плотности сплава, ни сколько-нибудь заметное изменение плотности сплава, не происходит тепловыделение. **Это фазовые переходы второго рода**

# Фазовые превращения и фазовые равновесия

- Рассмотрим вначале вопрос о фазовых превращениях химически однородных веществ. Условие равновесия фаз можно получить из теорем термодинамики. При равновесии системы температуры и давления всех ее фаз одинаковы. Если их поддерживать постоянными, то термодинамический потенциал Гиббса (далее для краткости – термодинамический потенциал) может только убывать. При равновесии он принимает минимальное значение. Этим положением мы и воспользуемся для вывода условия равновесия фаз.

# Фазовые превращения и фазовые равновесия

- Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз 1 и 2, которые могут превращаться друг в друга. Пусть  $m_1$  – масса первой, а  $m_2$  – масса второй фазы. Обозначим через  $g_1$  и  $g_2$  удельные (на единицу массы) термодинамические потенциалы вещества в этих фазах. Термодинамический потенциал всей системы представится в виде  $G = m_1 g_1 + m_2 g_2$ . Пусть давление и температура системы поддерживаются постоянными. Тогда при фазовых превращениях величины  $g_1$  и  $g_2$  не будут изменяться, так как они являются однозначными функциями только температуры и давления. Не будет, разумеется, изменяться и полная масса вещества  $m = m_1 + m_2$ . Могут изменяться только массы  $m_1$  и  $m_2$ .

# Фазовые превращения и фазовые равновесия

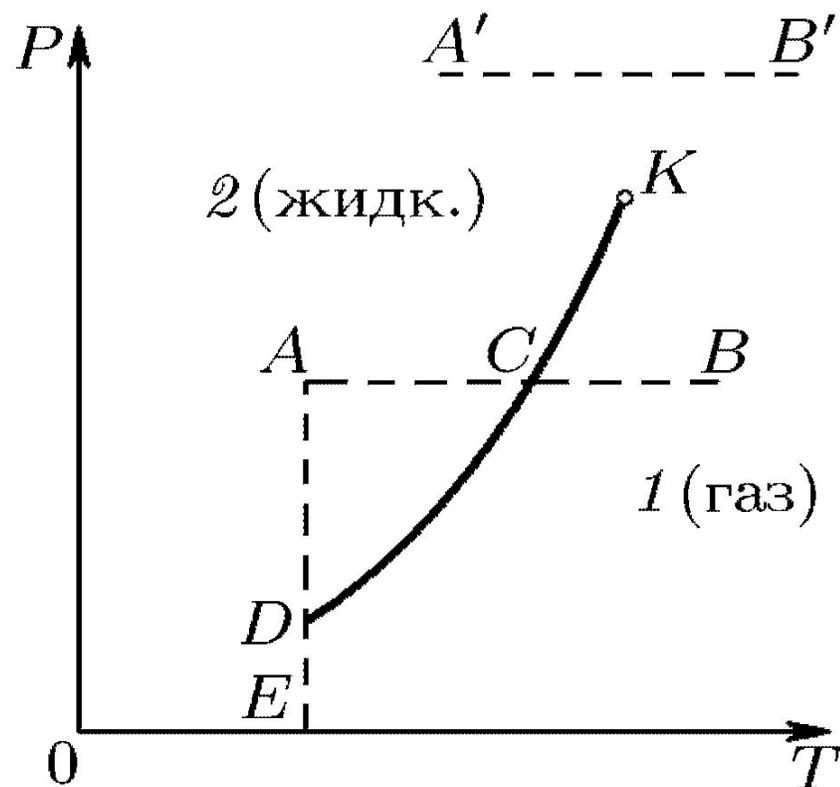
- И эти изменения должны происходить в таком направлении, чтобы термодинамический потенциал  $G$  принял наименьшее значение в рассматриваемых условиях. Если  $g_1 > g_2$ , то всякое превращение фазы 1 в фазу 2 сопровождается уменьшением  $G$ . Это превращение и будет происходить, пока вся фаза 1 не перейдет в более устойчивую фазу 2. Тогда система сделается однофазной, а ее термодинамический потенциал достигнет минимального значения  $mg_2$ . Наоборот, если  $g_1 < g_2$ , то фаза 2 в конце концов превратится в фазу 1. Только при условии

$$\bullet \quad g_1(P, T) = g_2(P, T)$$

- Фазы будут находиться в равновесии друг с другом. Таким образом, условием равновесия фаз является равенство их удельных термодинамических потенциалов.

# Фазовые превращения и фазовые равновесия

- Перейдем к рассмотрению следствий из уравнения  $g_1(P, T) = g_2(P, T)$
- Ради определенности будем иметь в виду процессы испарения и конденсации. Однако основные результаты, которые мы получим, применимы и к другим фазовым превращениям. Состояния вещества будем изображать точкой на  $P$ - $T$  диаграмме



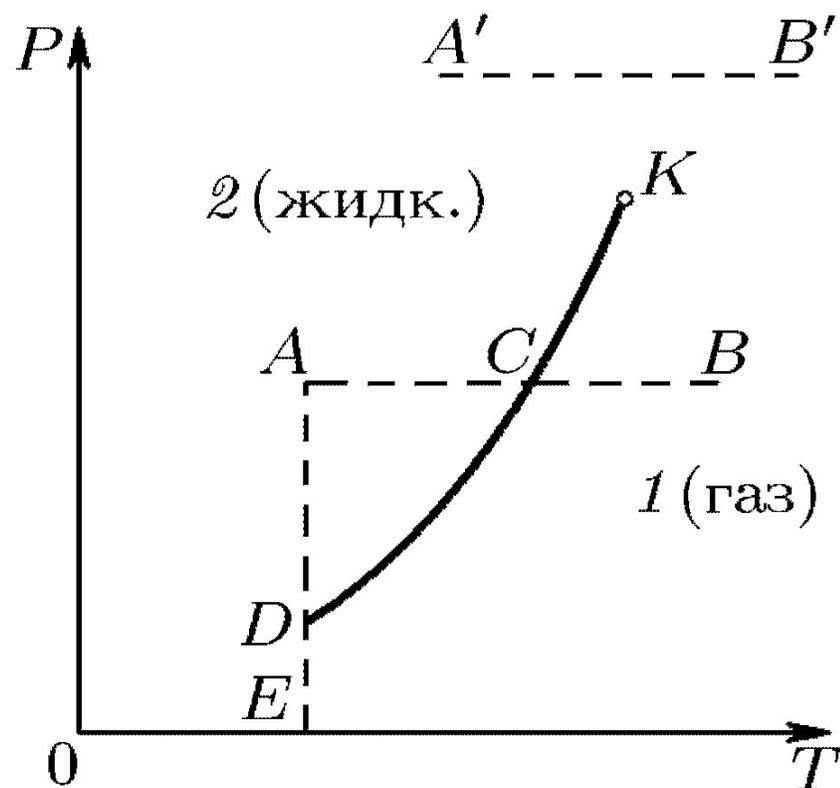
# Фазовые превращения и фазовые равновесия

Каждая точка этой плоскости соответствует однородному (однофазному) состоянию вещества – либо жидкости, либо ее пару. Исключение составляют точки линии  $DK$ . На линии  $DK$  удельные термодинамические потенциалы жидкости и пара одинаковы, здесь эти фазы находятся в равновесии друг с другом. Каждая точка линии  $DK$  изображает либо жидкость, либо пар, либо их смесь в любых пропорциях. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным паром. Если решить уравнение

$$g_1(P, T) = g_2(P, T)$$

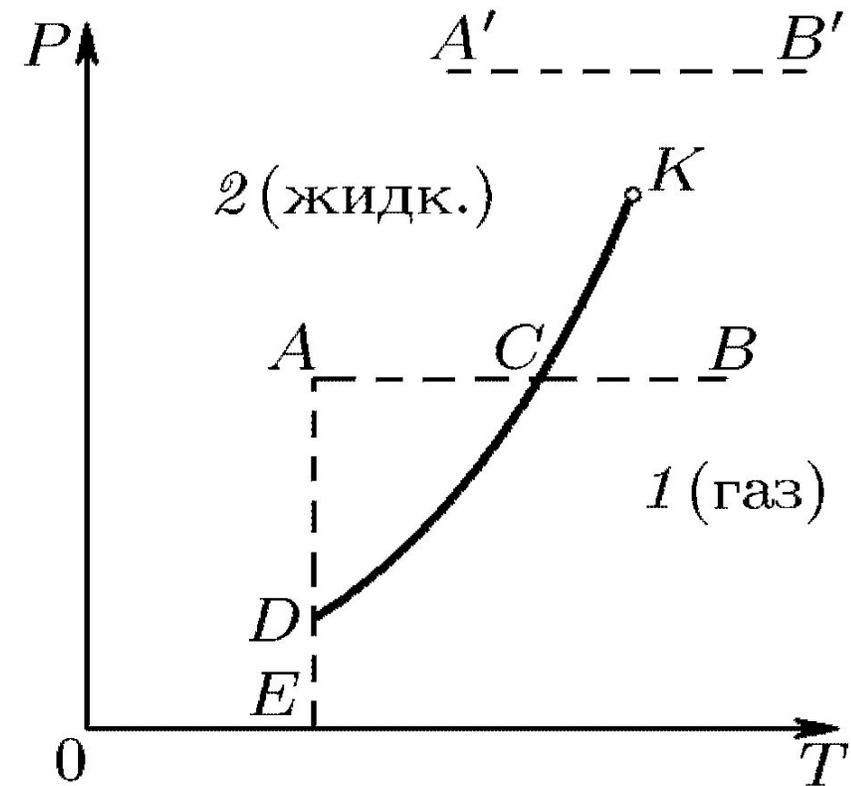
относительно  $P$ , то уравнение кривой  $DK$  представится в виде

$$P = P(T).$$



# Фазовые превращения и фазовые равновесия

- Это уравнение дает зависимость давление насыщенного пара от температуры. Кривая  $DK$  называется кривой равновесия жидкости и пара или кривой испарения.
- Точки слева от кривой испарения (большие давления, низкие температуры) представляют жидкую фазу вещества. Точки правее (высокие температуры) – соответствуют газу. Кривая  $DK$  заканчивается в точке  $K$ , в которой температура и давления равны критическим значениям. При более высокой температуре пар ни при каких давлениях не превращается в жидкость



# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Найдем наклон кривой испарения. Для этого вычислим производную давления насыщенного пара по температуре  $dP/dT$ . При смещении вдоль кривой испарения  $dg_1 = dg_2$ . Обозначим через  $s$  и  $v$  удельную энтропию и удельный объем. Так как  $dg = -sdT + vdP$ , то это соотношение можно записать в виде

$$v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT,$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2},$$

где  $s_1, v_1, s_2, v_2$  – удельные энтропии и удельные объемы пара и жидкости.

# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Фазовые превращения, вообще говоря, сопровождаются скачкообразными изменениями энтропии. Это означает, что при таких превращениях поглощается или выделяется теплота. Например, при переходе единицы массы вещества из газообразного состояния 1 в жидкое 2 выделяется теплота

$$q = T(s_1 - s_2).$$

При обратном переходе из жидкого состояния 2 в газообразное 1 такая же теплота поглощается. Переход совершается при постоянной температуре, а, следовательно, и при постоянном давлении. Теплота  $q$  называется удельной теплотой испарения. В общем случае она называется удельной теплотой фазового превращения. Например, говорят о теплоте плавления, теплоте возгонки и пр.

# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Если теплоту испарения  $q$  ввести в уравнение (14.10), то получится

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}.$$

Это важное уравнение называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса. При решении многих задач следует учесть, что удельный объем пара много больше, чем удельный объем жидкости, а, значит, последним можно пренебречь, что сильно упрощает уравнение

# Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

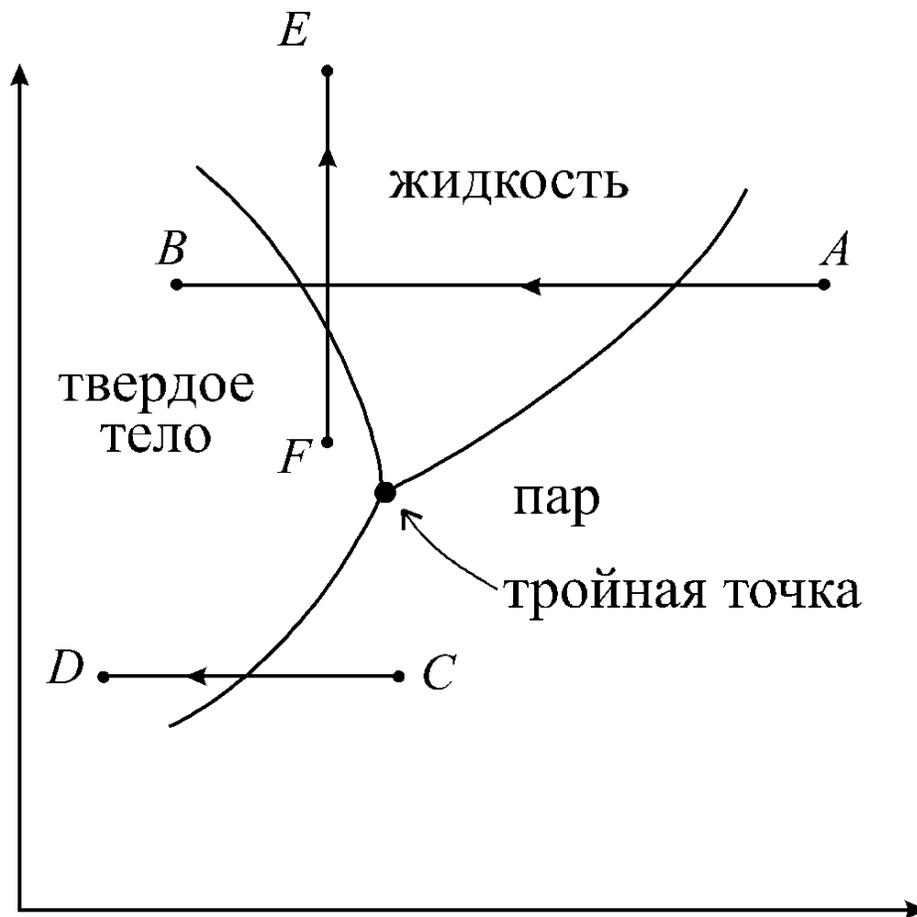
Уравнение Клапейрона-Клаузиуса, как ясно из его вывода, справедливо не только для испарения, но и для других фазовых превращений, сопровождающихся поглощением теплоты, например для плавления. В последнем случае можно написать

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q_{23}}{T(v_2 - v_3)},$$

где  $q_{23}$  – удельная теплота плавления,  $v_2$  и  $v_3$  – удельные объемы жидкой и твердой фаз,  $T$  – температура плавления при давлении  $P$ , величина  $q_{23}$  существенно положительна. Поэтому, если  $v_2 > v_3$ , то  $dP/dT > 0$ . Это означает, что с повышением давления температура плавления повышается. Если же  $v_2 < v_3$ , то  $dP/dT < 0$ , т.е. при увеличении давления температура плавления уменьшается. Последнее имеет место для воды.

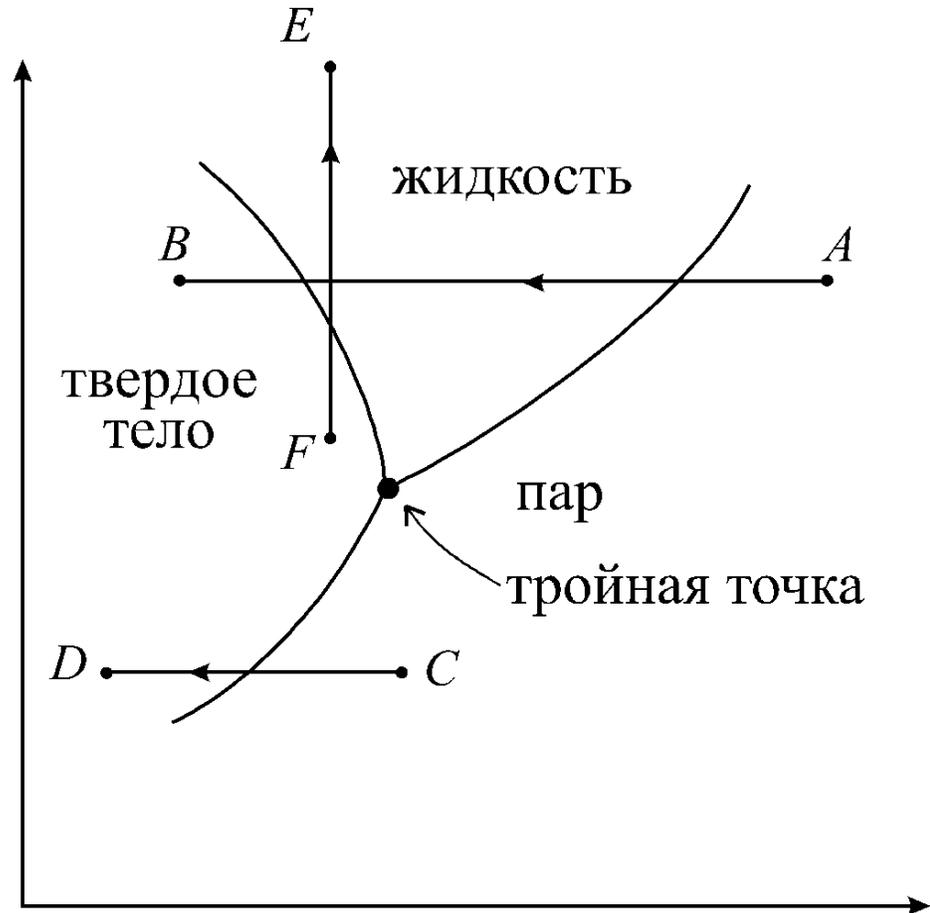
# Равновесие трех фаз

- Выше мы обсудили кривую равновесия пара и жидкости. Такие же кривые равновесия существует между состояниями в виде жидкости и твёрдого тела, твёрдого тела и газа. Их совокупность называют диаграммами состояния. На рисунке приведены кривые равновесия – диаграммы состояния - жидкость-пар, жидкость-твёрдое тело, твёрдое тело-газ.



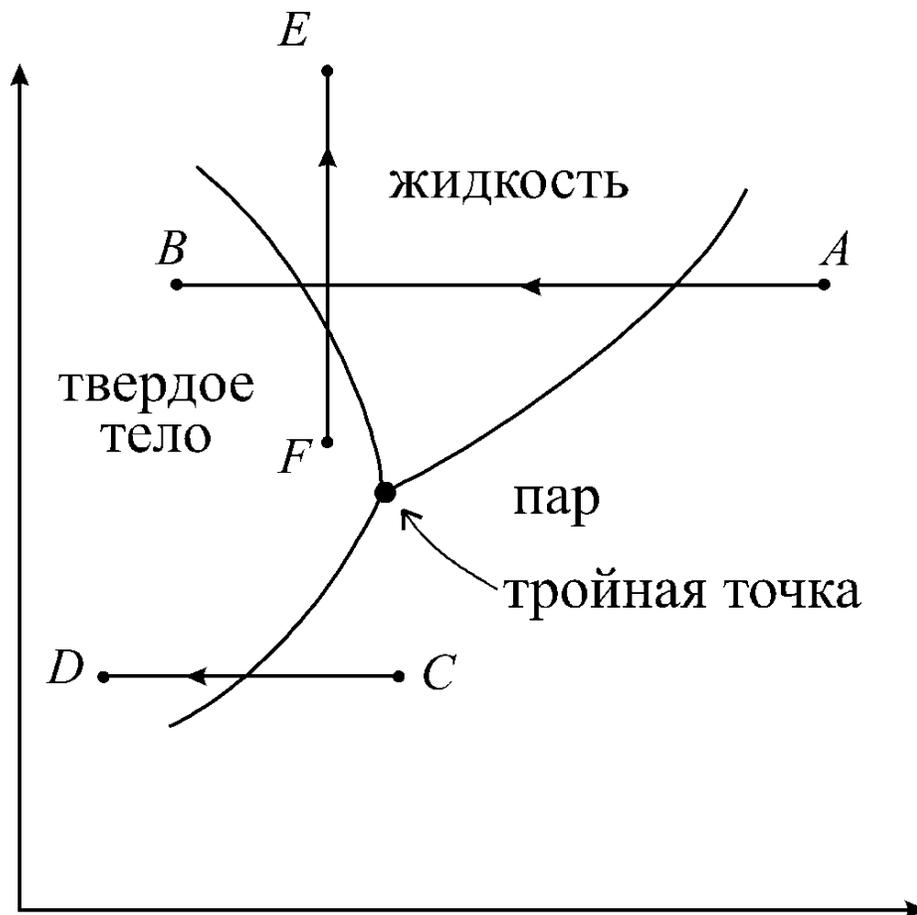
# Равновесие трех фаз

- Все эти кривые пересекаются, образуя так называемую тройную точку. Только в ней при определённом давлении и температуре могут сосуществовать в равновесии все три агрегатные состояния вещества. Для воды температура тройной точки лежит на  $0,008^{\circ}\text{C}$  выше температуры плавления льда при атмосферном давлении. Давление насыщенного пара в тройной точке воды составляет  $4,58\text{ мм.рт.ст.}$



# Равновесие трех фаз

- То, что при понижении температуры при постоянном давлении, скажем атмосферном, газообразное состояние переходит в жидкое, затем в твёрдое (прямая  $AB$ ), нам известно из повседневного опыта. Так, например, пары воды сначала конденсируются в воду, а затем замерзают, превращаясь в лёд. Но если мы будем понижать температуру находясь ниже тройной точки – прямая  $CD$ , то пар превратится в лёд, минуя жидкую фазу. При движении в обратном направлении  $DC$  лёд испарится, не превращаясь в жидкость. Существует возможность превратить лёд в жидкость при температурах ниже  $0^{\circ}\text{C}$ , например, двигаясь по изотерме  $FE$ , находящейся левее тройной точки.



# Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Если известны как функции температуры удельная теплота испарения  $q$  и удельные объемы  $v_1$  и  $v_2$ , то уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно проинтегрировать и найти в явном виде зависимость давления насыщенного пара от температуры. Можно считать, что величина  $q$  не зависит от температуры, а удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара можно пренебречь. Кроме того, можно считать, что к пару применимо уравнение состояния Клапейрона-Менделеева  $Pv = RT/\mu$ . В принятом приближении уравнение перейдет в

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{Tv} = \frac{\mu q}{RT^2} P,$$

или

$$\frac{dP}{P} = \frac{\mu q}{RT^2} dT.$$

# Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Интегрируя его, получим

$$\ln P = -\frac{\mu q}{RT} + C$$

Постоянную  $C$  можно найти, если известно давление насыщенного пара  $P_0$  при какой-либо одной температуре  $T_0$ . При этой температуре

$$\ln P_0 = -\frac{\mu q}{RT_0} + C.$$

Исключая постоянную  $C$ , получим

$$P = P_0 \exp \frac{\mu q}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

# Равновесие в химических реакциях

- Всякая химическая реакция протекает, вообще говоря, как в прямом, так и в обратном направлениях. До наступления равновесия реакция в прямом направлении преобладает над обратной. При равновесии обе противоположные реакции идут с одинаковыми скоростями, так что масса вещества каждого сорта с течением времени не изменяется.
- Найдем условие химического равновесия.

# Равновесие в химических реакциях

Химическая реакция записывается в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

где  $A_i$  – химические символы реагирующих веществ,  $\nu_i$  – числа молекул этих веществ в реакции (стехиометрические коэффициенты). Например, для реакции



символы  $A_i$  и  $\nu_i$  имеют значение  $A_1 = SO_2$ ,  $\nu_1 = 2$ ,  $A_2 = O_2$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $A_3 = SO_3$ ,  $\nu_3 = -2$ .

# Равновесие в химических реакциях

Если система находится при постоянных температуре и давлении, то при химическом равновесии термодинамический потенциал Гиббса  $G$  системы имеет минимум, определяемый условием  $\delta G = 0$  или

$$\sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i = 0,$$

где  $\delta N_i$  – возможные изменения чисел молекул реагирующих веществ при реакции.

# Равновесие в химических реакциях

Эти числа пропорциональны числам  $\nu_i$ :  $\delta N_1 / \delta N_2 = \nu_1 / \nu_2$ .  
Поэтому, заменив в формуле  $\delta N_i$  на  $\nu_i$ , получим условие химического равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

Можно показать, что химический потенциал идеального газа равен

$$\mu = kT \ln p + \mu_0(T),$$

где второе слагаемое – функция только температуры. В случае смеси газов для  $i$ -той компоненты

$$\mu_i = kT \ln P_i + \mu_{0i}(T),$$

# Равновесие в химических реакциях

Подставив это выражение в  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ . получим

$$\sum_i \nu_i \ln P_i = K(T),$$

где  $K(T)$  – функция температуры. Отсюда

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = K(T).$$

# Равновесие в химических реакциях

Парциальное давление газа пропорционально его концентрации  $P_i = c_i P$ , где  $c_i$  – концентрация  $i$ -го газа. Отсюда имеем

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(T, P).$$

Константу  $K(T, P)$  – называют константой химической реакции.

Считая  $\nu_i$  – положительными для веществ, вступающих в реакцию, и отрицательными для веществ, получающихся в результате реакции, перепишем это уравнение в виде

$$\frac{\prod_i c_j^{\nu_j}}{\prod_s c_s^{\nu_s}} = K_c(T, P).$$

# Равновесие в химических реакциях

Эти уравнения представляют собой закон действующих масс: отношение произведения степеней концентраций веществ, вступающих в реакцию, к произведению степеней концентраций веществ, появляющихся в результате реакции, с показателями, равными соответствующим стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при постоянных температуре и давлении.

До следующей лекции

