

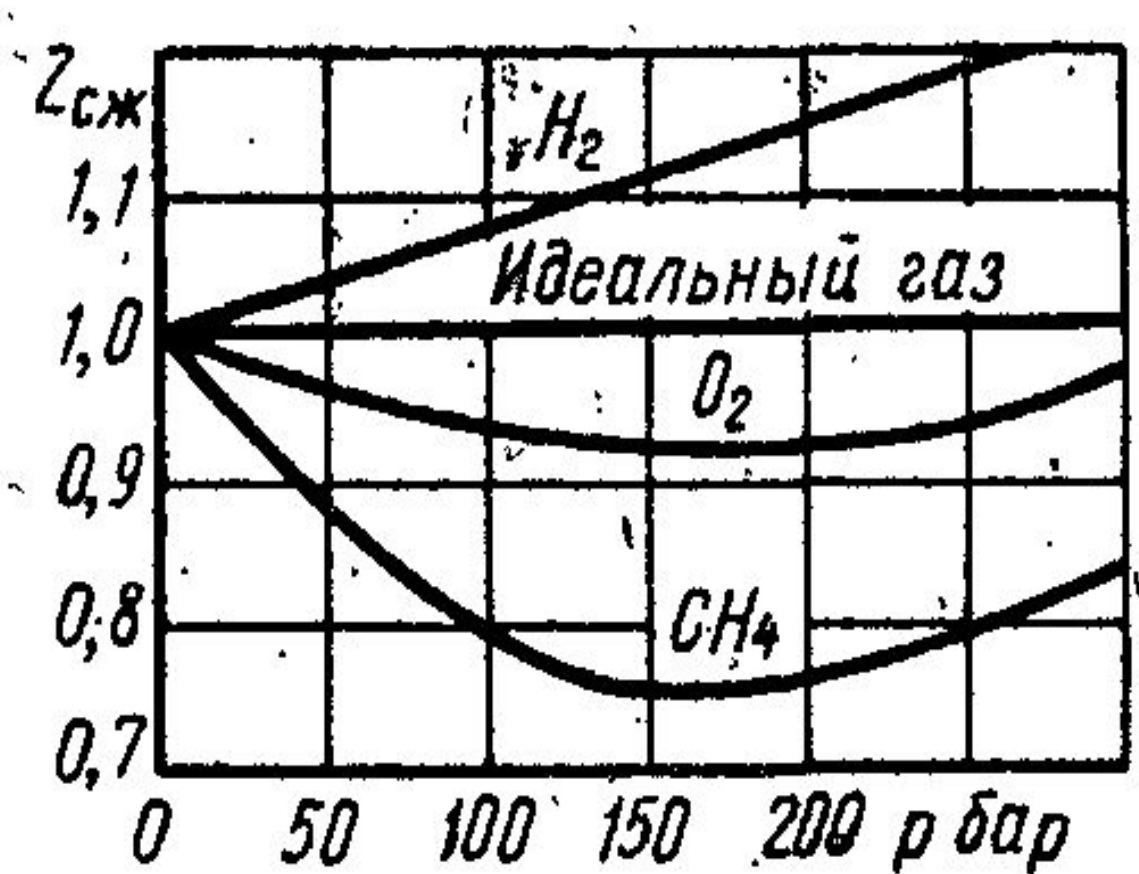
# Молекулярная физика.

- Лектор:
- Парахин А.С., к. ф.-м. наук, доцент.

## 5. Реальные газы.

- 5.1. Отступление от идеальности.
- Идеальные газы подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона:
- $pV = \frac{m}{\mu} RT$
- Голландский учёный ван Марум (1750-1837) в конце 18 века получил сжиженный газ.
- $Z_{сж} = \frac{pV}{RT}$  - сжимаемость газов.

# Зависимость сжимаемости газов от давления.



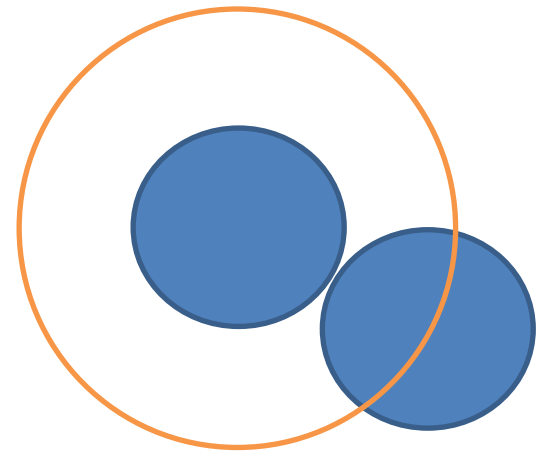
## 5.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

- Уравнение Менделеева-Клапейрона удовлетворительно описывает разряжённые газы.
- Это значит, новое уравнение должно для малых плотностей газов переходить в уравнение Менделеева-Клапейрона.
- Уравнение Менделеева-Клапейрона должно быть просто модифицировано.

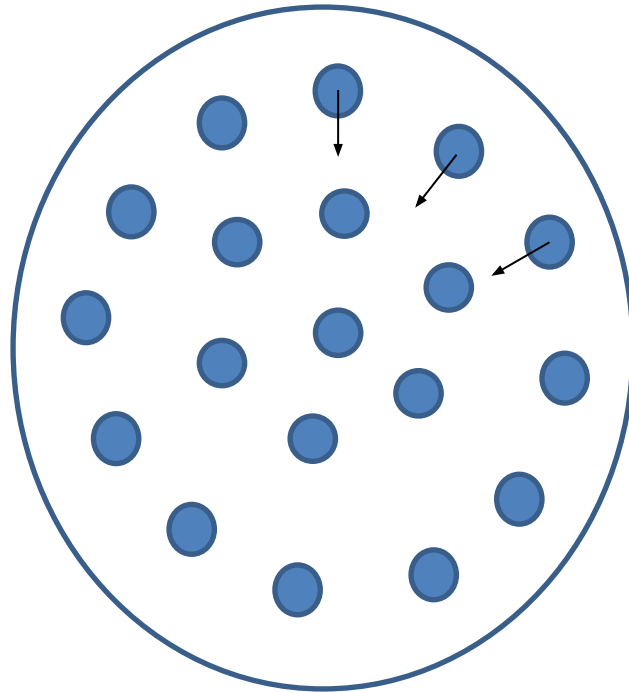
Собственный объём молекул.

$$\bullet b = \frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{1}{2} \frac{4}{3} 8\pi r^3 =$$
$$4 \frac{4}{3} \pi r^3 = 4V_{\text{соб}}$$

$$\bullet p(V - b) = RT$$



# Схема.



# Силы взаимодействия.

- Приповерхностные молекулы  $\sim n = \frac{N}{V}$
- Молекулы в объёме  $\sim n = \frac{N}{V}$
- В итоге
- $p_{\text{доп}} = \frac{a}{V^2}$
- $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

# Уравнение Ван-дер-Ваальса.

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

- Параметры  $a$  и  $b$  называются константами Ван-дер-Ваальса. Для разных газов они разные и табулированы для одного моля.



Уравнение Ван-дер-Ваальса для  
любого количества вещества.

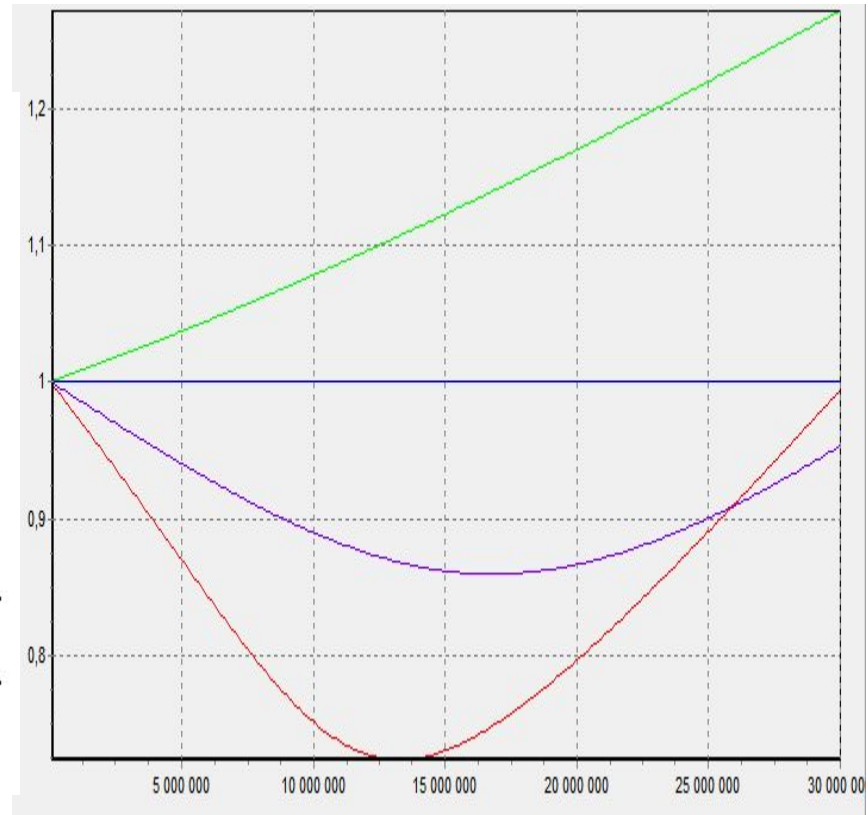
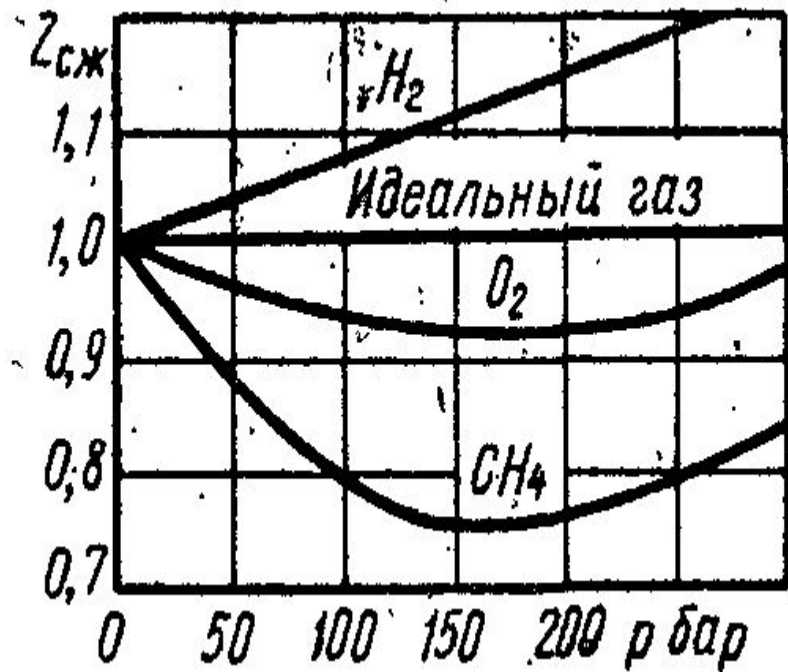
$$\bullet V_{\mu} = \frac{V}{\nu}$$

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

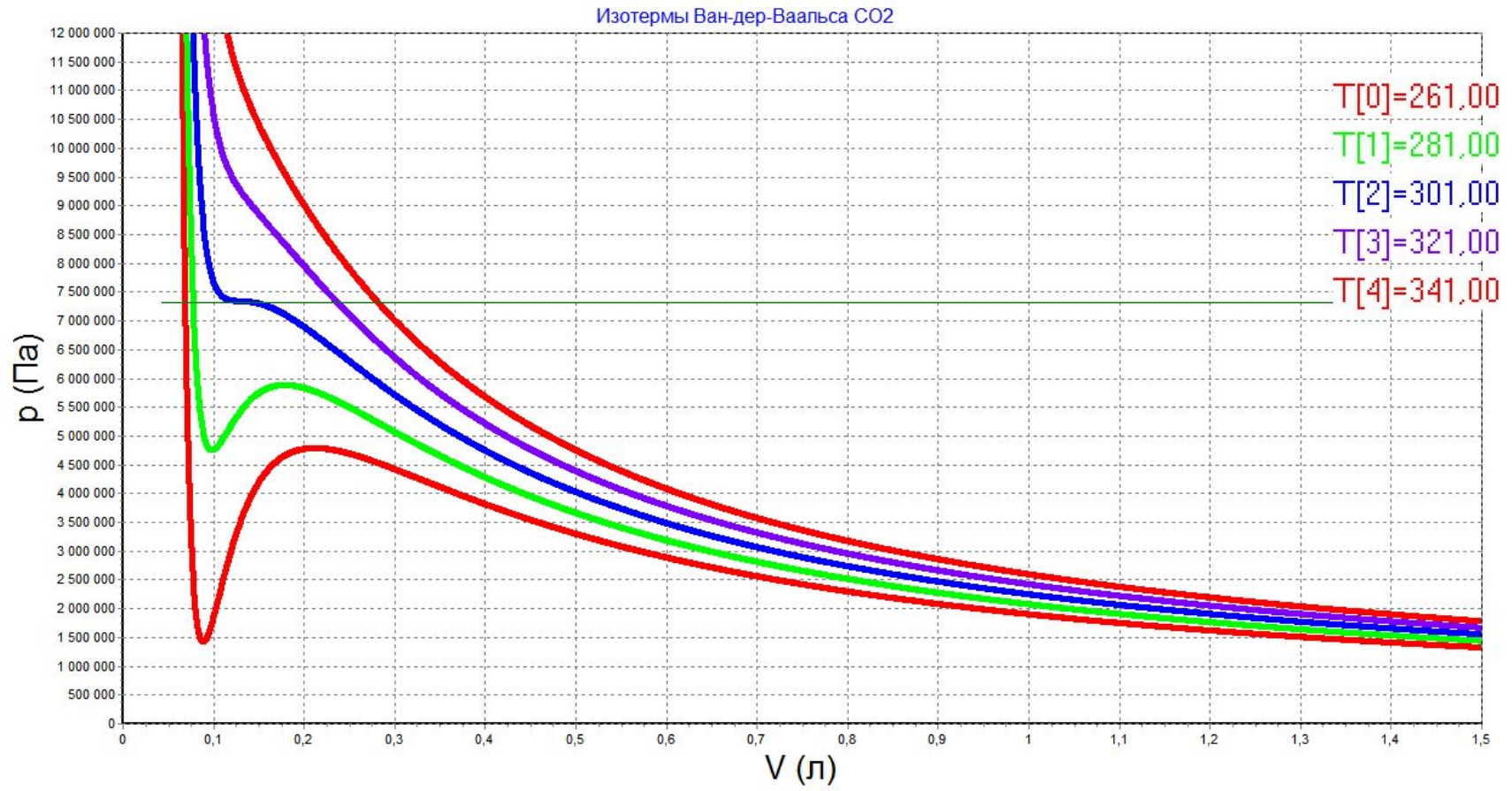
# Коэффициент сжимаемости.

- $pV + \frac{a}{V} - pb - \frac{ab}{V^2} = RT$
- и разделим на  $RT$ :
- $\frac{pV}{RT} + \frac{a}{RTV} - \frac{pb}{RT} - \frac{ab}{RTV^2} = 1$
- Откуда найдём коэффициент сжимаемости:
- $\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{a}{RTV} + \frac{pb}{RT} + \frac{ab}{RTV^2}$

# Сжимаемость газов по Ван-дер-Ваальсу.



# 5.3.Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры.



# Изотермы Вар-дер-Ваальса.

- [Progr D](#): [Progr E](#): [Progr F](#): [Progr G](#): [Progr H](#):

Система уравнений для отыскания  
Критических параметров.

$$\bullet p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$\bullet \begin{cases} \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + 2\frac{a}{V^3} = 0 \\ \frac{\partial p}{\partial V} = 2\frac{RT}{(V-b)^3} - 6\frac{a}{V^4} = 0 \end{cases}$$

# Преобразование системы.

- Разнесём слагаемые в этих уравнениях по разные стороны от равенства:

$$\bullet \left\{ \begin{array}{l} \frac{RT}{(V-b)^2} = 2 \frac{a}{V^3} \\ \frac{RT}{(V-b)^3} = 3 \frac{a}{V^4} \end{array} \right.$$

# Критический объём.

- и поделим первое на второе:

- $V - b = \frac{2}{3}V$

- Откуда находим критический объём:

- $V_k = V = 3b$



# Критическая температура.

- Из первого уравнения найдём критическую температуру:

- $$\frac{RT}{(3b-b)^2} = 2 \frac{a}{27b^3} \Rightarrow$$

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

# Критическое давление.

- Наконец, найдём критическое давление из самого уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\bullet p_k = \frac{R8a}{27Rb(3b-b)}$$
$$\frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

# Безразмерные параметры.

- С помощью критических параметров можно уравнение Ван-дер-Ваальса записать в безразмерном виде. Обозначим:

- $\pi = \frac{p}{p_k}, \varphi = \frac{V}{V_k}, \tau = \frac{T}{T_k}$

# Размерные параметры.

- и выразим через них размерные термодинамические параметры:

$$\bullet \rho = \pi \rho_k, V = \varphi V_k,$$
$$T = \tau T_k$$

# Уравнение Ван-дер-Ваальса с безразмерными параметрами.

- Подставим их в уравнение Ван-дер-Ваальса:

- $$\left( \pi r_k + \frac{v^2 a}{(\varphi V_k)^2} \right) (\varphi V_k - b) = v R \tau T_k$$

# Безразмерное уравнение Ван-дер-Ваальса.

- Подставим сюда выражения критических параметров

- $$\left(\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{v^2 a}{9\varphi^2 b^2}\right)(\varphi 3b - b) = vR\tau \frac{8a}{27Rb}$$

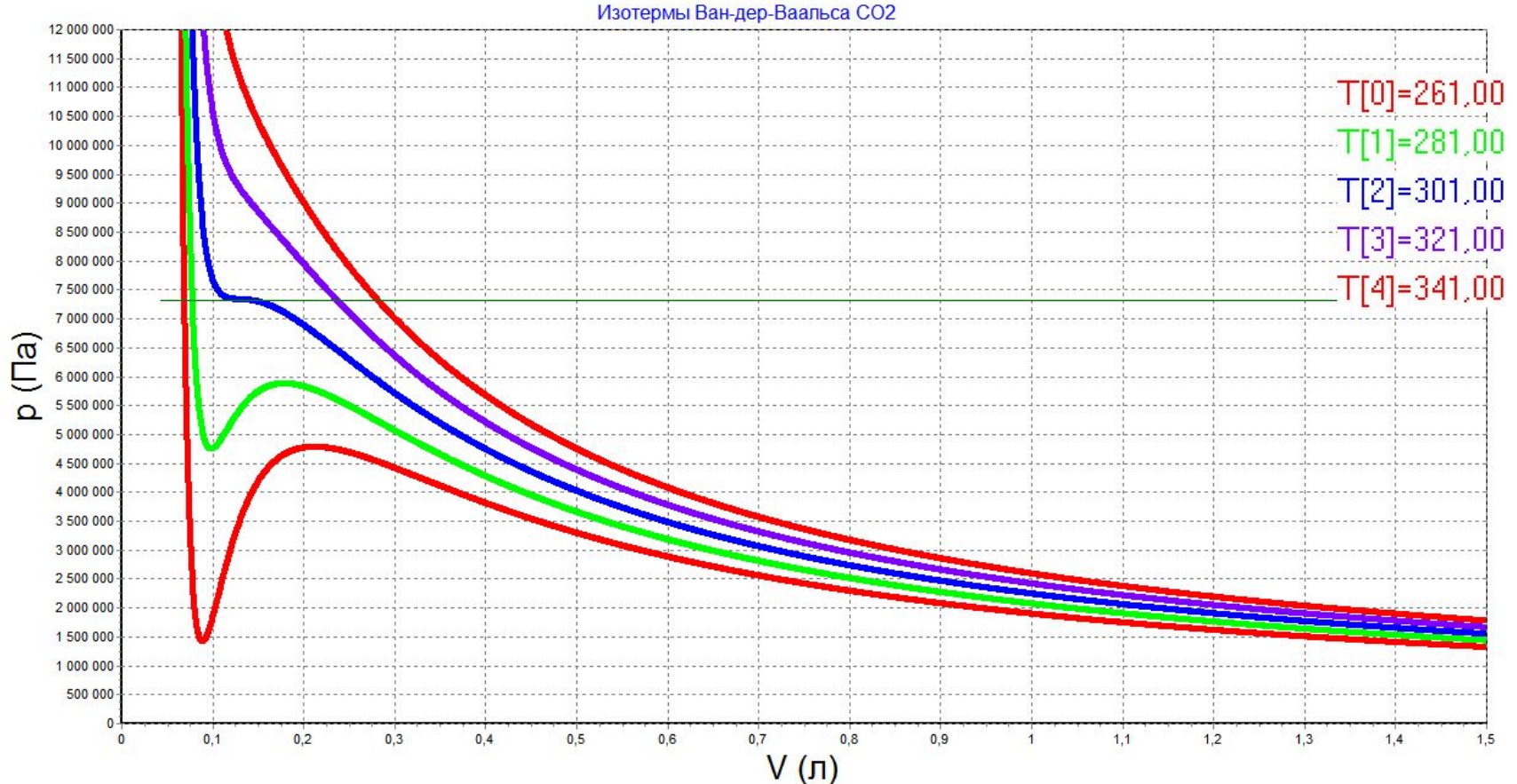
- Сократив выражение, получим:

- $$\left(\pi + \frac{3v^2}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}v\tau$$

- Для соответственных состояний

# 5.4.Изотермы Эндрюса.

- Изотермы Ван-дер-Ваальса – теоретические кривые.



# Эксперименты Марума.

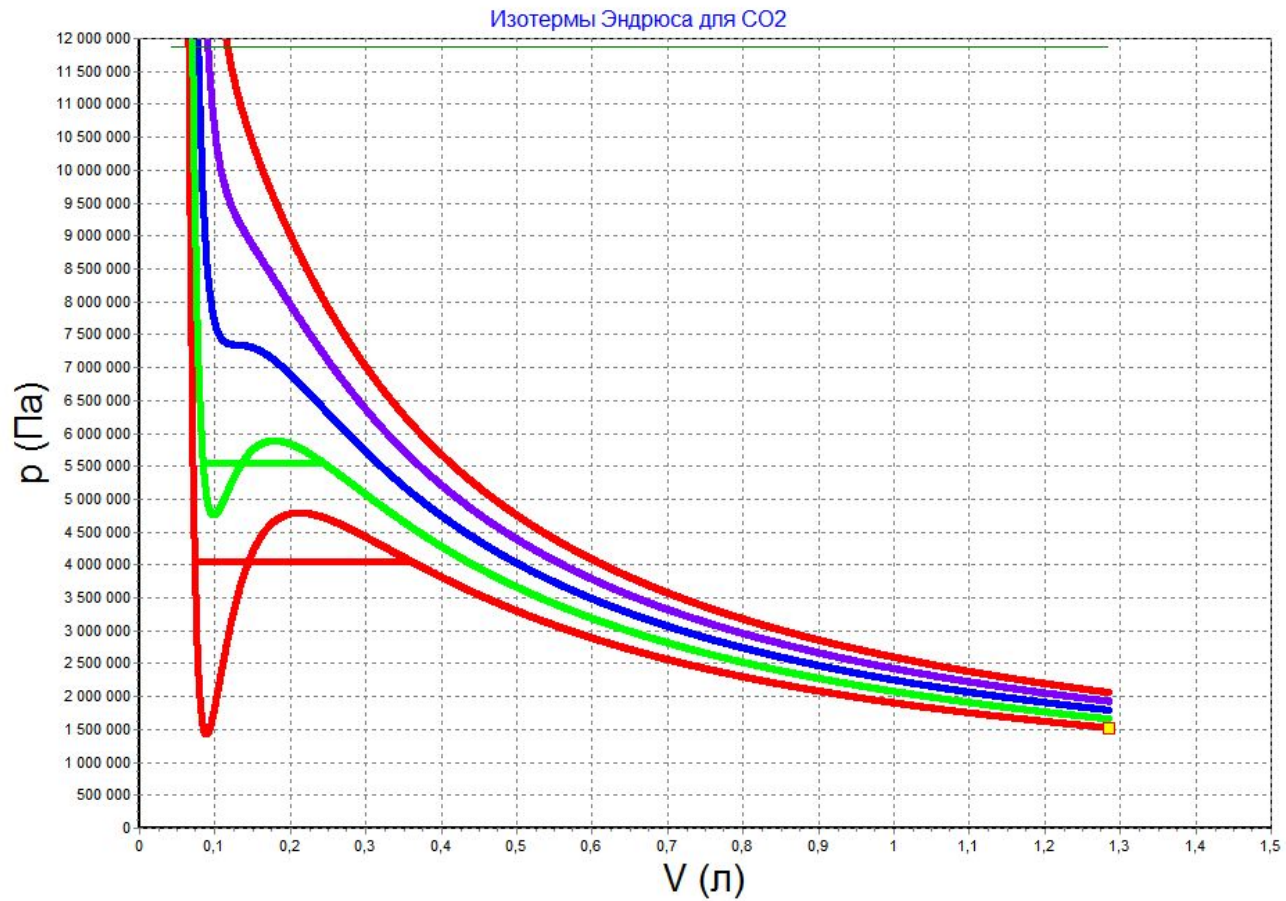
- Экспериментальные изотермы выглядят иначе.
- Марум обнаружил возможность сжижения газов. При 7 Атм. Давление преставало изменяться.



# Исследование Эндрюса.

- Английский химик Томас Эндрюс (1813 – 1885) исследовал углекислый газ. Заметил появление капелек жидкости, которые постепенно разрастались и заполнили весь объём под поршнем.

# Изотермы Эндрюса.



T[0]=261,00  
T[1]=281,00  
T[2]=301,00  
T[3]=321,00  
T[4]=341,00

# Исследование изотерм Эндрюса.

- [Progr D](#): [Progr E](#): [Progr F](#): [Progr G](#): [Progr H](#):

# Правило Максвелла.

- $\oint dQ = \oint (dU + dA) = \oint dU + \oint dA = \oint pdV = \int_1 pdV + \int_2 pdV = 0$
- Внутренняя энергия есть функция состояния и на замкнутом контуре её изменение равно нулю.

# Условие сжижения газов.

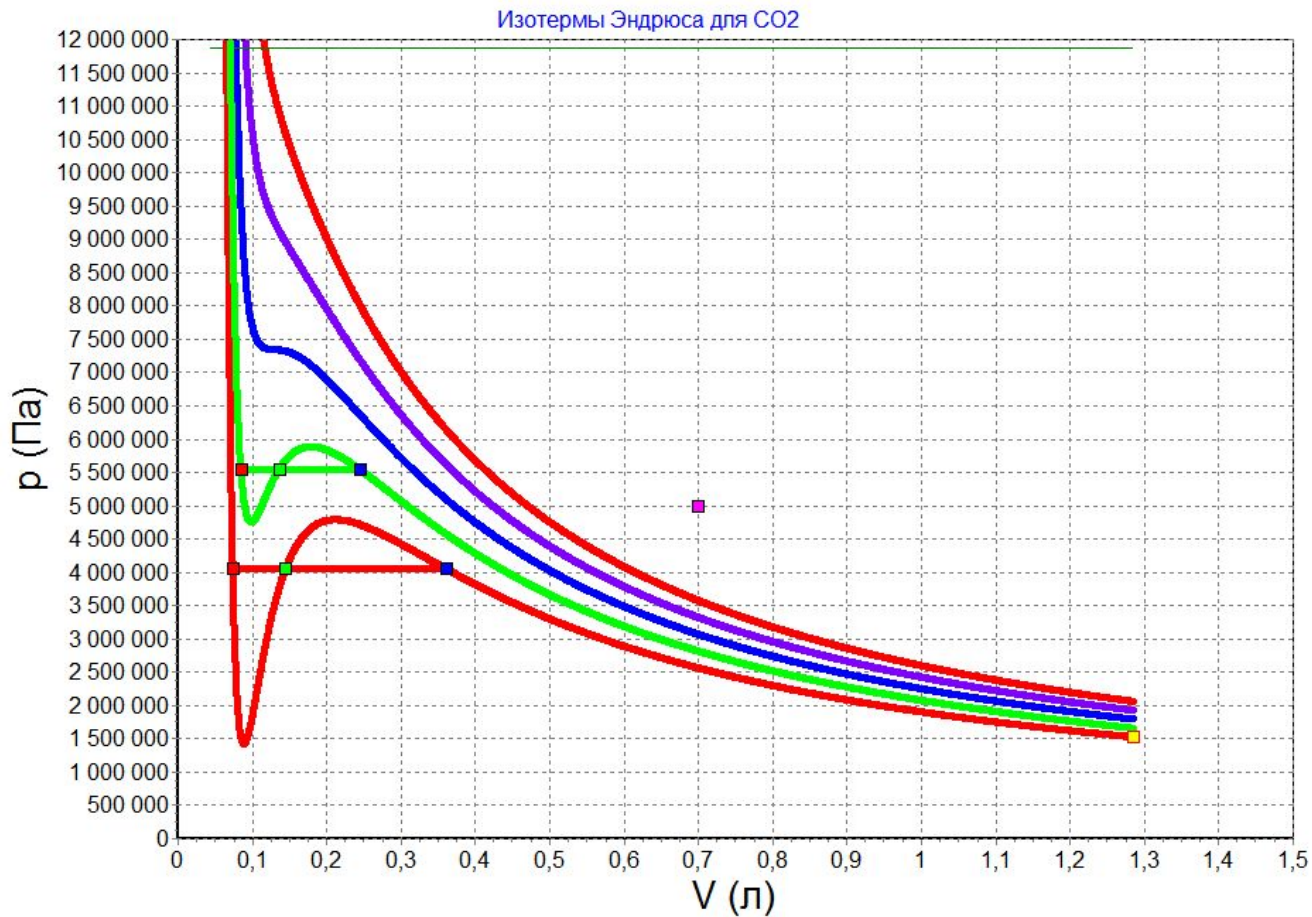
- Чтоб сжидить газ его нужно охладить до температуры ниже критической.
- Этим объясняется неудача многих экспериментаторов, старавшихся превратить в жидкость такие газы, как кислород, азот и т.п.

# Правило рычага.

## Обозначения.

- обозначим объём в точке синей  $V_1$ , это объём всей жидкости
- в точке красной  $V_3$ , это объём всего газа
- объём в данной точке участка просто  $V$ , он равен сумме объёмов газа и жидкости

# Горизонтальные участки изотерм Эндрюса.



# Плотности жидкости и газа.

- $\rho_{\text{ж}} = \frac{m}{V_1}$ ,  $\rho_{\text{г}} = \frac{m}{V_3}$  в крайних точках.
- В промежуточных точках можно записать равенство:
- $V = \frac{m_{\text{г}}}{\rho_{\text{г}}} + \frac{m_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} = \frac{1}{m} (m_{\text{г}}V_3 + m_{\text{ж}}V_1)$



# Правило рычага.

- Поскольку полная масса равна сумме масс газа и жидкости, то можно записать равенство:

- $(m_{\Gamma} + m_{\text{ж}})V = m_{\Gamma}V_3 + m_{\text{ж}}V_1$

- Из него находим отношение масс:

- $$\frac{m_{\Gamma}}{m_{\text{ж}}} = \frac{V - V_1}{V_3 - V}$$

# Отрезки на горизонтальном участке

- Но  $V - V_1$  пропорционально отрезку от точки на горизонтальном участке до красной точки, примыкающему к жидкости, а величина  $V_3 - V$  пропорциональна отрезку от точки до синей точки. Этот отрезок примыкает к газу.

# Формулировка правила рычага.

- Таким образом, массы фаз, жидкой и газообразной, обратно пропорциональны величинам отрезков от текущей точки на горизонтальной части изотерм Эндрюса до концов горизонтального отрезка.
- Это утверждение и носит название правило рычага, т.к. оно совпадает с условием равновесия рычага, на концах которого подвешены грузы.

## 5.5. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

- Силы взаимодействия молекул реального газа создают дополнительное давление:

- $p_{in} = \frac{a}{V^2}$

- $$A_{in} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{in} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV =$$
$$a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = -(E_{пот2} - E_{пот1})$$

- $E_{пот} = - \frac{a}{V}$

# Зависимость внутренней энергии от температуры.

- Зависимость внутренней энергии от температуры при постоянном объёме определяется теплоёмкостью при постоянном объёме:

- $dU = C_V dT$

# Полная зависимость внутренней энергии

- $dU = C_V dT + \frac{a dV}{V^2}$

- $U = C_V T - \frac{a}{V}$

# Функции двух переменных

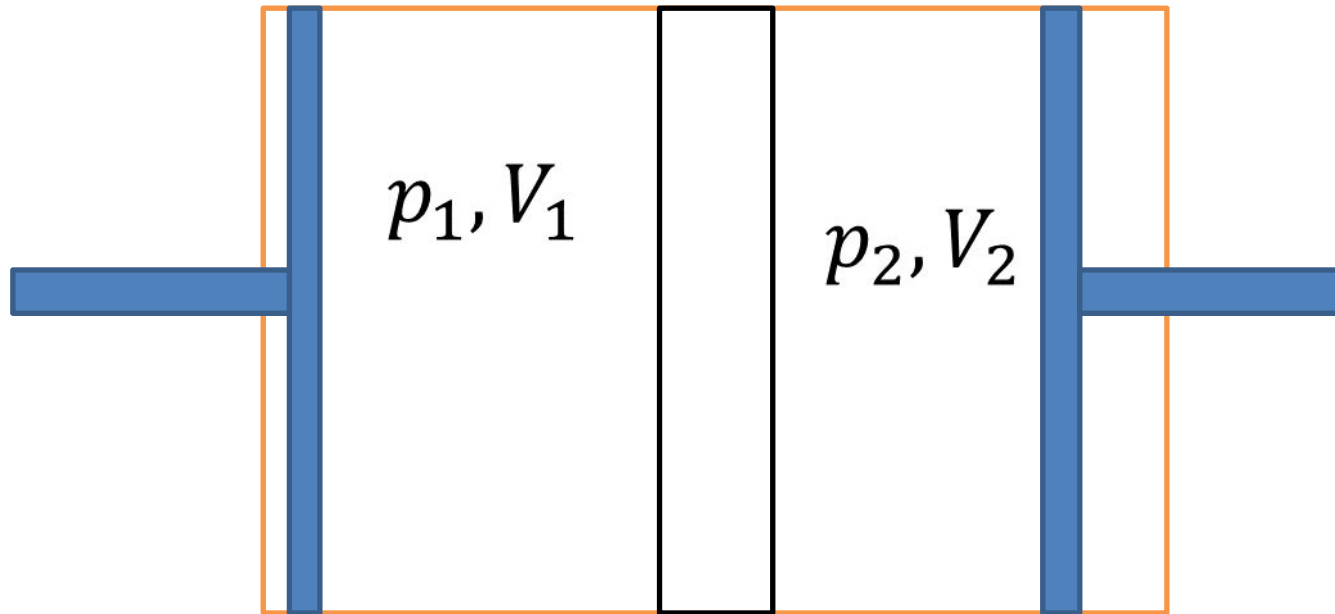
- $z = z(x, y)$
- $dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy$
- $\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$
- $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$

## 5.6.Эффект Джоуля-Томсона.

- Работы по сжижению газов.
- Опыты Джоуля и Томсона по дросселированию.
- Определение.
- Дросселированием называется процесс пропускания газа через какое-либо препятствие.



# Опыты Джоуля-Томсона.



# Определение эффекта Джоуля-Томсона.

- Эффектом Джоуля-Томсона называется явление изменения температуры газа при дросселировании.

# Работа газа и над газом.

- Работа в левой части совершается над газом
- $A_1 = p_1 V_1$
- Газ в правой половине газ совершает работу:
- $A_2 = p_2 V_2$
- Результирующая работа:
- $A = p_2 V_2 - p_1 V_1$

# Изменение внутренней энергии.

- $\Delta U = U_2 - U_1$
- Поскольку процесс адиабатический, то согласно первому началу:
- $U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 = 0 \Rightarrow$   
 $U_2 + p_2 V_2 - U_1 - p_1 V_1 = 0 \Rightarrow$   
 $U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = 0$

# Энтальпия.

- Величина
- $U + pV = H$
- Называется энтальпией или тепловой функцией.
- Процесс Джоуля –Томсона –  
изоэнтальпический процесс

# Дифференциал энтальпии.

- Найдём полный дифференциал энтальпии и приравняем к нулю, поскольку она неизменна:

- $$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0$$

- $$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

# Производная температуры по давлению.

- Откуда и находим производную температуры по давлению:

- $$\frac{dT}{dp} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$$

# Теплоёмкость при постоянном давлении.

- Преобразуем это выражение. Найдём знаменатель:

- $$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right)_p =$$
$$\left(\frac{dU+p dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p$$



# Естественные параметры.

- Определение.
- Естественными параметрами некоторой термодинамической функции состояния называются параметры, через дифференциалы которых выражается дифференциал этой функции, исходя из первого начала термодинамики.

# Для внутренней энергии.

- Так из первого начала следует:
- $dQ = dU + pdV$
- Согласно определению энтропии:
- $dQ = Tds$

# Дифференциал внутренней энергии.

- Так что:
- $Tds = dU + pdV$  - Объединённое начало.
- Выразим отсюда дифференциал внутренней энергии:
- $dU = Tds - pdV$
- Отсюда видно, что естественными параметрами для внутренней энергии являются энтропия и объём.

# Преобразование первого начала термодинамики.

- Добавим выражения  $Vdp - Vdp$
- От этого равенство не нарушится:
- $dU = Tds - pdV + Vdp - Vdp$
- Но теперь можно свернуть второе и четвёртое вместе и перенести влево:
- $dU = Tds - d(pV) + Vdp \Rightarrow dU + d(pV) = Tds + Vdp \Rightarrow d(U + pV) = Tds + Vdp$
- $\Rightarrow dH = Tds + Vdp$

# Дифференциал энтальпии в естественных параметрах.

- $dH = Tds + Vdp$
- Отсюда следует, что естественные параметры энтальпии: энтропия и давление.

# Производная энтальпии по давлению

- Разделим это на  $dp$ , считая температуру постоянной

- $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + V$$

# Формула эффекта Джоуля-Томсона.

- Тогда эффект Джоуля-Томсона будет вычисляться по формуле:

- $$\frac{dT}{dp} = - \frac{T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + V}{C_p}$$

# Термодинамический потенциал Гиббса

- Термодинамический потенциал Гиббса:
- $\Phi = H - Ts$
- $d\Phi = dH - Tds - sdT = Tds + Vdp - Tds - sdT = Vdp - sdT$
- Естественные параметры потенциала Гиббса – давление и температура.



# Математическая формула дифференциала потенциала Гиббса.

- С другой стороны:

- $$d\Phi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p dT$$

- $$d\Phi = V dp - s dT$$

# Выражения для давления и энтропии.

- Сравнивая эти два выражения, находим:

- $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = V, \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S$

- Для любой функции состояния смешанные производные равны:

- $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial p}$

# Общая формула Эффека Джоуля-Томсона.

- $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

- $\frac{dT}{dp} = - \frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V}{C_p} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$

# Анализ формулы.

- Знаменатель положителен. Знак эффекта зависит от числителя:
  1.  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V > 0$  – эффект положителен.
  2.  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V < 0$  – эффект отрицателен.
  3.  $T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = 0$  – эффект отсутствует.

# 5.7. Идеальный и реальный газы.

- Идеальный газ.

- $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \frac{RT}{p} = \frac{R}{p}$$

- Подставим в формулу эффекта:

- $$\frac{dT}{dp} = \frac{T \frac{R}{p} - V}{C_p} = 0$$

- Таким образом, для идеального газа эффект Джоуля-Томсона равен нулю. Это значит, что идеальный газ, проходя через пробку, не нагревается и не охлаждается.

# Газ Ван-дер-Ваальса

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

$$\bullet T = \frac{1}{R} \left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)$$

$$\bullet \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{R} \left( p + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{2a}{RV^3} (V - b) =$$
$$\frac{\frac{1}{R} \left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) - \frac{2a}{RV^3} (V - b)^2}{(V - b)} = \frac{T - \frac{2a}{RV^3} (V - b)^2}{(V - b)}$$

Производная от объёма по температуре.

$$\bullet \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p} = \frac{(V-b)}{T - \frac{2a}{RV^3}(V-b)^2}$$

$$\bullet \frac{dT}{dp} = \frac{T \frac{(V-b)}{T - \frac{2a}{RV^3}(V-b)^2} - V}{C_p}$$

# Преобразование формулы.

$$\begin{aligned} \bullet \frac{dT}{dp} &= \frac{TV - Tb - TV + \frac{2a}{RV^2}(V-b)^2}{C_p \left( T - \frac{2a}{RV^3}(V-b)^2 \right)} = \\ &= \frac{\frac{2a}{RV^2}(V-b)^2 - Tb}{C_p \left( T - \frac{2a}{RV^3}(V-b)^2 \right)} = \frac{\frac{2a}{RT} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2 - b}{C_p \left( 1 - \frac{2a}{RTV} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2 \right)} \end{aligned}$$



# Температура инверсии.

- $\frac{2a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 - b = 0 \Rightarrow$

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 = T_{in}$$

- $T_{in}$  - температура инверсии

# Положительный эффект.

- $\frac{2a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 - b > 0 \Rightarrow$
- $T < \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 = T_{in} \Rightarrow \frac{dT}{dp} > 0$
- Температура газа падает с падением давления

# Отрицательный эффект.

- $\frac{2a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 - b < 0 \Rightarrow$
- $T > \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 = T_{in} \Rightarrow \frac{dT}{dp} > 0$
- Температура растёт с падением давления.

# Отсутствие эффекта

- $\frac{2a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 - b = 0 \Rightarrow$
- $T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2 = T_{in} \Rightarrow \frac{dT}{dp} = 0$
- Температура не меняется с изменением давления.

# Эффект Джоуля-Томсона для разряжённых газов.

- Рассмотрим эту формулу для разряжённых газов:

- $$\frac{dT}{dp} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

- $$T_{in} = \frac{2a}{Rb}$$