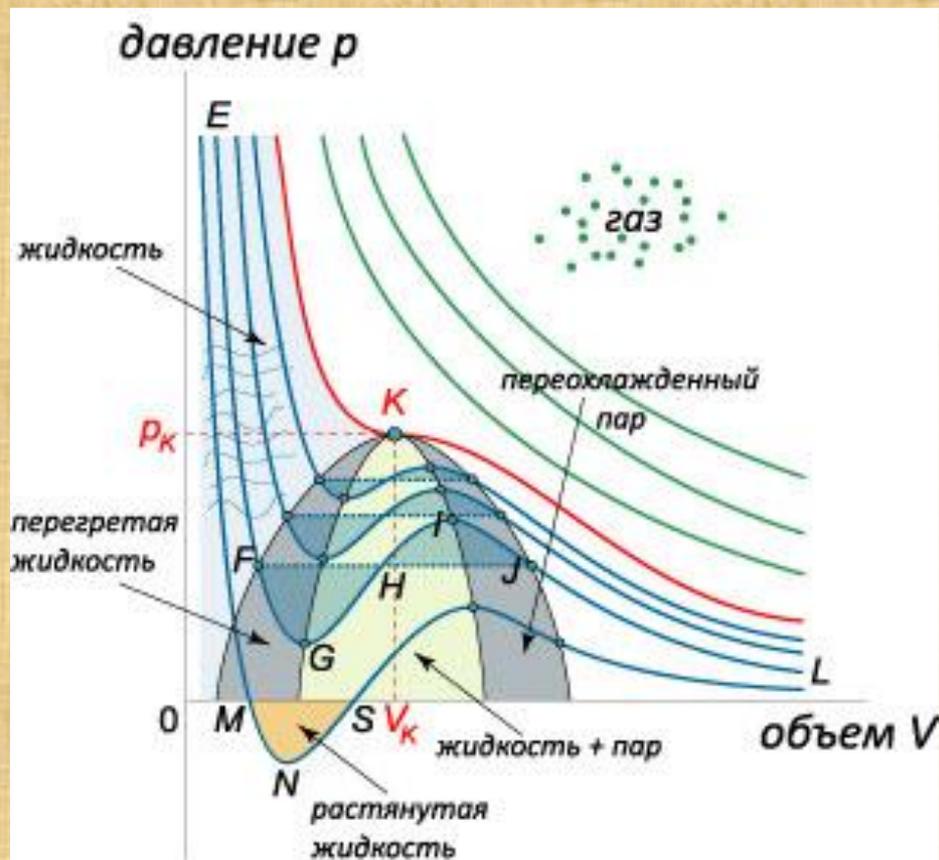


Реальные газы



ПЛАН ЛЕКЦИИ

1. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.

1.1 Уравнение Ван-дер-Ваальса.

1.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса и их анализ.

1.3. Внутренняя энергия реальных газов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для реальных газов необходимо учитывать размеры молекул и их взаимодействия друг с другом, поэтому модель идеального газа и уравнение Клапейрона - Менделеева

$$PV_M = RT \text{ (для 1 моля газа)}$$

для реальных газов непригодны.

Учитывая собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия, голландский физик Ван-дер-Ваальс (1837 - 1923) вывел уравнение состояния реального газа. Ван-дер-Ваальсом в уравнение Клапейрона - Менделеева введены две поправки.

1. Учет собственного объема молекул.

Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул, сводится к тому, что фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не V_M , а $V_M - v$, где v – объем, занимаемый самими молекулами. Объем v равен **четверенному собственному объему молекул**.

2. Учет притяжения молекул.

Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемое **внутренним давлением**. По вычислениям Ван-дер-Ваальса, внутреннее давление обратно пропорционально квадрату молекулярного объема, т.е.

$$p' = \frac{a}{V_M^2},$$

где a – постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения; V_M – молярный объем.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Вводя эти поправки, получим **уравнение Ван-дер-Ваальса** для моля газа (*уравнение состояния реальных газов*):

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. (1)$$

Для произвольного количества вещества ν газа с учетом того, что уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид:

$$V = \nu V_M, \quad \nu = \frac{m}{\mu},$$

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

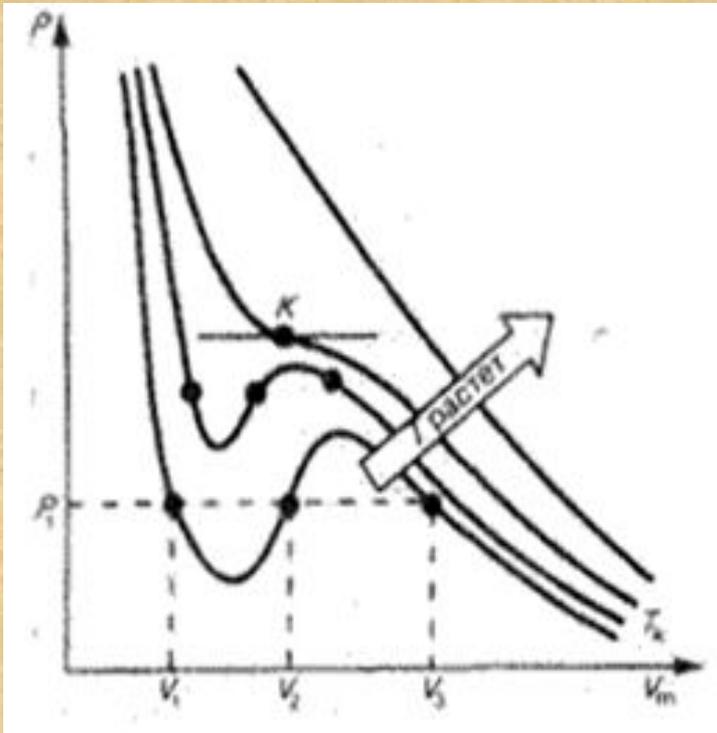
или

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT, (3)$$

где поправки a и b – постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путем.

Изотермы Ван-дер-Ваальса и их анализ

Для исследования поведения реального газа рассмотрим изотермы Ван-дер-Ваальса – кривые зависимости $p(V_M)$, определяемые уравнением В-В (2) для 1 моля газа.



При высоких t° ($T > T_K$) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно спадающей кривой. При некоторой $t^\circ - T_K$ на изотерме имеется только 1 точка перегиба – K . Эта **изотерма** называется **критической**, соответствующая ей $t^\circ - T_K$ – **критической t°** , точка перегиба K – называется **критической точкой**; в этой точке касательная к ней параллельна оси абсцисс. Соответствующие этой точке объем и давление тоже называются **критическими**. Состояние с критическими параметрами (P_K, V_K, T_K) называются **критическим состоянием**. При низких t° ($T < T_K$) изотермы имеют волнообразный участок.

Рис. 1. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

Преобразуем уравнение В-В к виду $pV_M^3 - (RT + pv)V_M^2 + aV_M - av = 0$. (4)

Это уравнение является уравнением 3^й степени, следовательно, оно может иметь либо

1) 3 корня вещественных, либо 2) 1- вещественный и 2 - мнимых.

Причем физический смысл имеют только вещественные корни, поэтому для первого случая при низких t° одному значению давления p_1 соответствует 3 значения объема V_{M1}, V_{M2}, V_{M3} ; второй случай соответствует изотермам при высоких t° .

Изотермы Ван-дер-Ваальса и их анализ

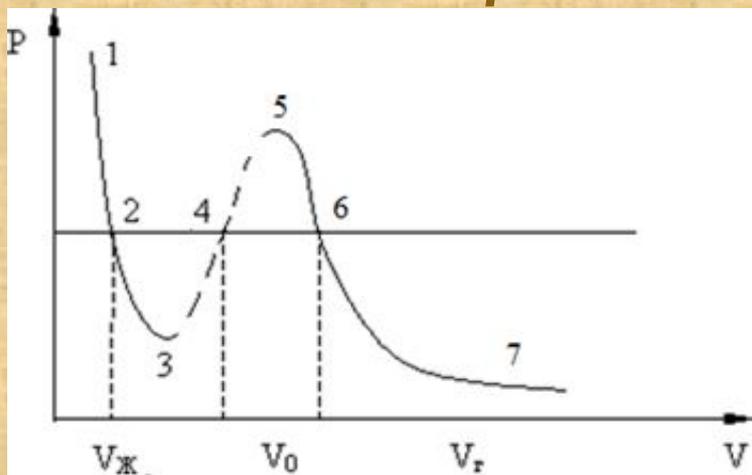


Рис. 2.

некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы.

Таким образом, истинная изотерма будет иметь вид ломаной линии 7 - 6 - 2 - 1. Часть 6 - 7 отвечает газообразному состоянию, 2 - 1 — жидкому. В состояниях, соответствующих участку 6 - 2, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества.

Вещество в газообразном состоянии при $T < T_k$ называется **паром**, а пар находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

Данные выводы, следующие из анализа уравнения В-В, были подтверждены опытами ирландского ученого Эндрюса, изучающего изотермическое сжатие углекислого газа.

Отличие экспериментальных (Эндрюс) и теоретических (В-В) изотерм заключается в том, что превращению газа в жидкость в первом случае соответствует горизонтальные участки (Эндрюс), а во втором — волнообразные.

Рассматривая различные участки изотермы (рис. 2) при $T < T_k$, видим, что на участках 1 - 3 и 5 - 7 при $\downarrow V_M$ $P \uparrow$, что естественно.

На участке 3 - 5 сжатие вещества приводит к $\downarrow P$ (практика показала, что такие состояния в природе не осуществляются).

Наличие участка 3 - 5 означает, что при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в

Изотермы Ван-дер-Ваальса и их анализ

Решая уравнение (4), найдем критические параметры газа:

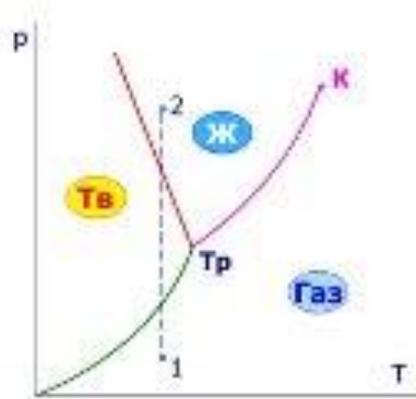


Рис. 3

MyShared

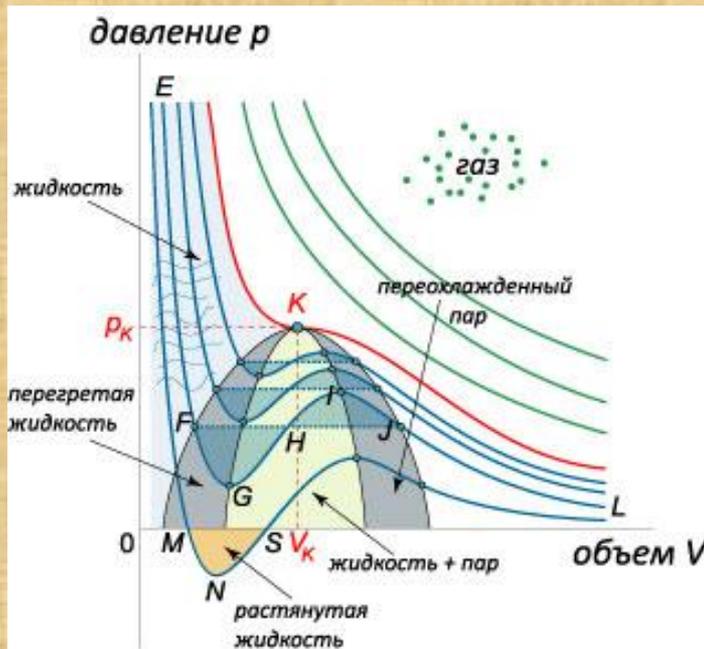
$$V_K = 3v; P_K = \frac{a}{27v^2}; T_K = \frac{8a}{27Rv}. (5)$$

Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получается колоколообразная кривая, ограничивающая область двух фаз состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму (PV_M) под изотермой на 3 области (рис. 3):

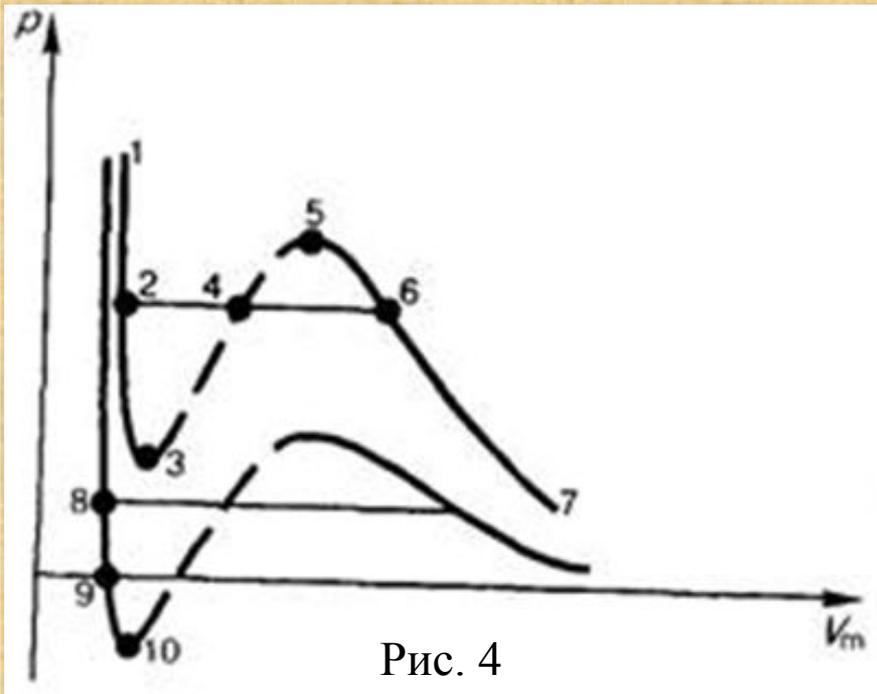
- 1) жидкость – насыщенный пар;
- 2) жидкое состояние;
- 3) пар.

Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения.

Газ же при $T > T_K$ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.



Изотермы Ван-дер-Ваальса и их анализ



Изотерма Эндрюса (рис. 4) имеет прямолинейный участок 2 - 6, соответствующий двухфазным состояниям вещества. При некоторых условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками изотермы В-В 5 - 6 и 2 - 3. Эти неустойчивые состояния называют *метастабильными*.

Участок 2 - 3 изображает *перегретую жидкость*,
5 - 6 – *пересыщенный пар*.

При достаточно низких t° изотерма пересекает ось V_M , переходя в область отрицательных давлений (нижняя кривая).

Вещество под отрицательным давлением находится в состоянии *растяжения*.

Участок 8 - 9 на нижней изотерме соответствует *перегретой жидкости*,

участок 9 - 10 – *растянутой жидкости*.

Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии теплового движения молекул и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Потенциальная энергия обусловлена только силами притяжения между молекулами. Наличие сил притяжения приводит к возникновению внутреннего давления на газ

$$p' = \frac{a}{V_M^2}.$$

Работа, которая затрачивается для преодоления сил притяжения между молекулами, равна:

$$\delta A = p' dV_M = \delta \Pi \quad \text{или} \quad \delta \Pi = \frac{a}{V_M^2} dV_M, \quad \text{откуда} \quad \Pi = -\frac{a}{V_M}.$$

Знак (-) показывает, что молекулярные силы, создающие внутреннее давление p' , являются силами притяжения.

Внутренняя энергия 1 моля реального газа $U_M = C_V T - \frac{a}{V_M}$ растёт с $\uparrow t^\circ$ и $\uparrow V$.