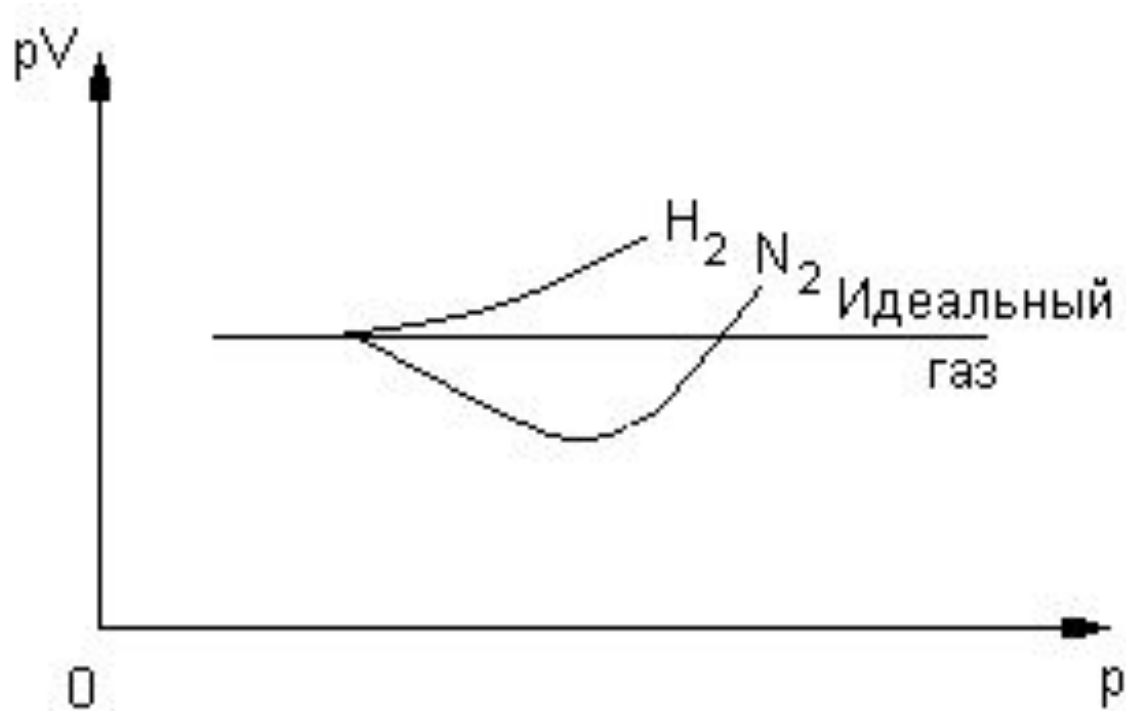


УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Разреженные реальные газы при не слишком низких температурах с достаточной степенью точности подчиняются законам идеальных газов. С повышением давления и понижением температуры реальные газы обнаруживают все более заметные отступления от законов идеальных газов.



На рис. изображены экспериментальные кривые зависимости произведения pV от p при $T = const$ для водорода и азота; для сравнения приведена теоретическая кривая для идеального газа. Как видно из рисунка, при некотором давлении начинается заметное отклонение от прямой идеального газа (при давлении $p \sim 10^8$ Па отклонение составляет около 100 %).

МКТ идеального газа не объясняет этой закономерности. Самым простым из них и вместе с тем дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение, предложенное Ван-дер-Ваальсом.

Атомы и молекулы вещества — сложные системы движущихся заряженных частиц, между которыми действуют силы притяжения и отталкивания электрической природы. Эти силы короткодействующие. Они становятся пренебрежимо малыми уже на расстоянии порядка трех-четырех диаметров молекулы. Причем силы отталкивания убывают с расстоянием быстрее, чем силы притяжения.

Рассмотрим поправки на силы отталкивания и притяжения.

Поправка на собственный объем молекул (учет сил отталкивания). В уравнении состояния идеального газа для моля

$$pV_{\mu} = RT$$

V_{μ} представляет собой объем сосуда, занятого газом, и в то же время объем пространства, доступный для движения молекул, т.к. молекулы идеального газа не имеют собственного объема. В реальном газе объем, доступный для движения молекул, меньше объема V_{μ} на величину недоступного объема b .

В расчете на одну молекулу, недоступным оказывается объем, равный учетверенному объему одной молекулы. Для всех молекул, содержащихся в моле, недоступным является объем

$$b = 4V_{\text{мол}} N_A ,$$

где N_A – число Авогадро.

Можно получить, что внутренне давление обратно пропорционально квадрату молярного объема:

$$p_i = \frac{a}{V_\mu^2}.$$

Таким образом, уравнение состояния реального газа с учетом поправок a и b для одного моля имеет следующий вид:

$$\left[p + \frac{a}{V_\mu^2}\right][V_\mu - b] = RT.$$

Сделав замену $V_\mu = \frac{V}{m / \mu}.$

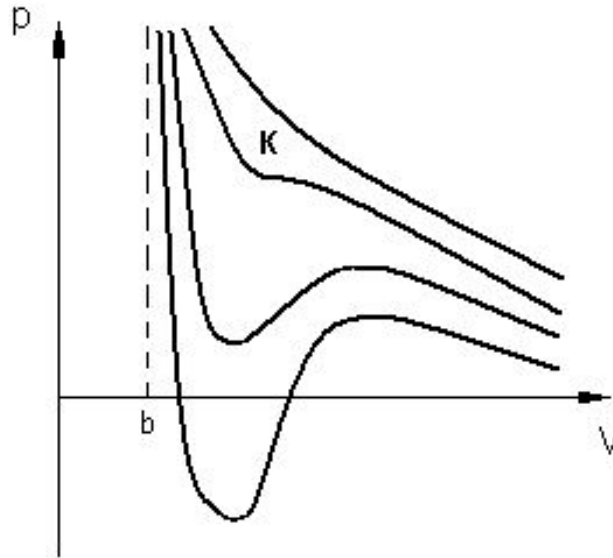
$$\left[p + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right]\left[V - \frac{m}{\mu} b\right] = \frac{m}{\mu} RT.$$

Теоретические и экспериментальные изотермы реального газа.

Фазовые превращения

Рассмотрим теоретические изотермы реального газа, описываемые уравнением Ван-дер-Ваальса. После приведения уравнения к общему знаменателю и простых математических преобразований получим

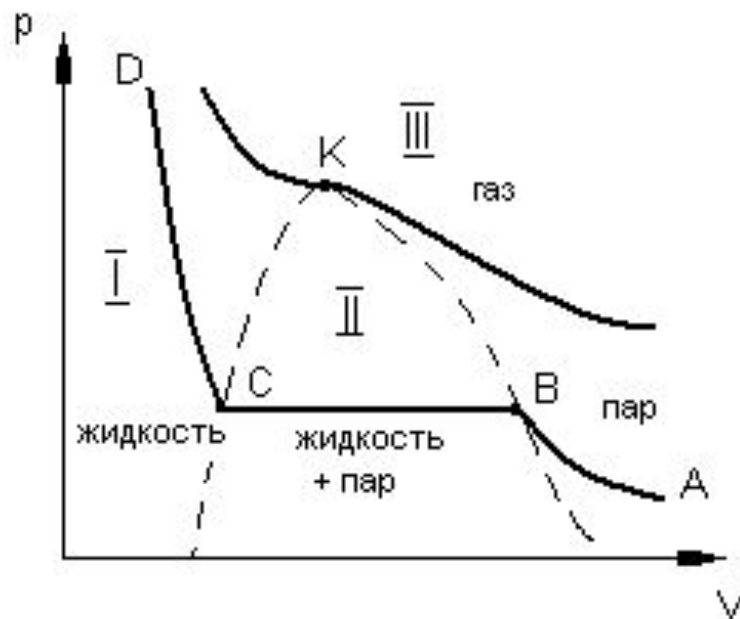
$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$



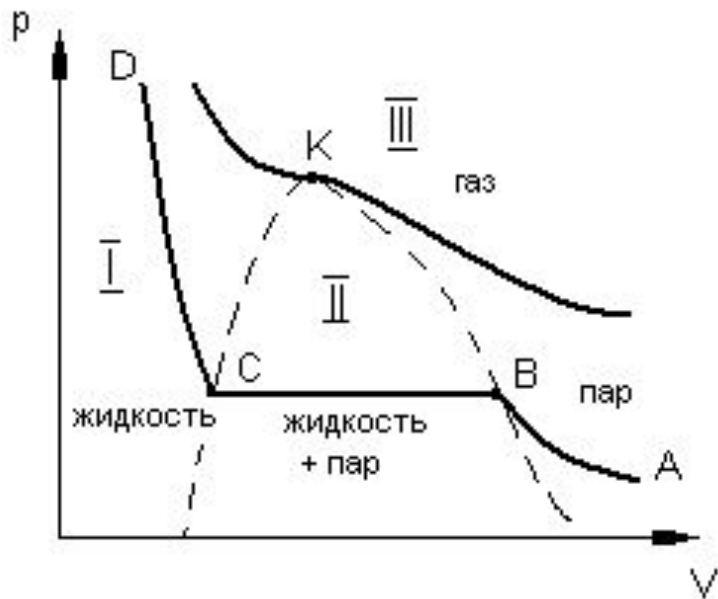
Семейство теоретических изотерм Ван-дер-Ваальса для некоторых значений температур.

При высоких температурах эти изотермы мало отличаются от изотерм идеального газа (гипербол). При более низких температурах на изотермах появляются «завитки», углубляющиеся по мере понижения температуры.

При повышении температуры максимум и минимум на завитке сближаются и при некоторой температуре сливаются в одну точку перегиба K , называемую *критической точкой*. Точке соответствует состояние вещества, характеризуемое *критическими параметрами* T_K , p_K , V_K .



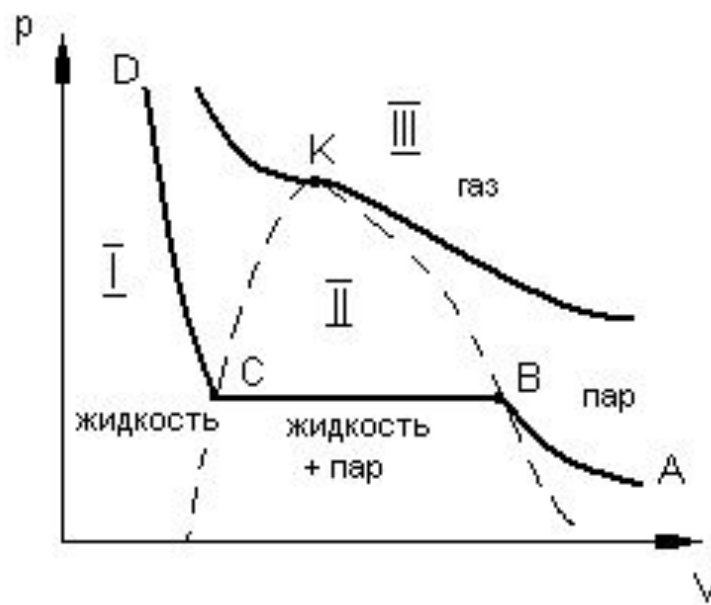
Экспериментальная изотерма



Экспериментальная изотерма состоит из трех участков. АВ – переход пара из ненасыщенного состояния в насыщенное. Этот участок изотермы удовлетворительно согласуется с уравнением Ван-дер-Ваальса.

BC – конденсация пара. Как видно из диаграммы, конденсация происходит при неизменном давлении p_n , равном давлению насыщенного пара при данной температуре. Вещество в состояниях, описываемых участком BC, одновременно существует в двух фазах – жидкой и парообразной. Уравнению Ван-дер-Ваальса участок BC не подчиняется. По достижении точки C весь пар превращается в жидкость.

CD – жидкое состояние. Давление при сжатии резко возрастает. Участок CD снова удовлетворительно согласуется с уравнением Ван-дер-Ваальса.



Если через крайние точки горизонтальных участков изотерм провести линию (рис. пунктир), получится колокообразная кривая. Эта кривая вместе с участком критической изотермы, находящимся слева от критической точки, делит диаграмму p, V на три области: область жидких состояний I, двухфазных – II и газообразных – III.

Критическое состояние вещества – состояние, при котором исчезает различие между жидкостью и ее насыщенным паром (пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью). Плотности жидкости и ее насыщенного пара одинаковы, исчезает мениск (исчезают силы поверхностного натяжения) и т.д. Вещество при температуре выше критической может существовать только в газообразном состоянии и никаким изотермическим сжатием его нельзя перевести в жидкое состояние.

Соблюдая должные предосторожности, можно получить состояния, соответствующие начальным участкам завитка на теоретической изотерме Ван-дер-Ваальса. Эти состояния соответствуют малоустойчивым *метастабильным состояниям* – *пересыщенному пару и перегретой жидкости*.

Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии хаотического движения молекул и потенциальной энергии их взаимодействия: $U = U_{\kappa} + U_{\Pi}$.

Кинетическая энергия молекул

$$U_{\kappa} = \frac{i}{2} RT = (C_{\mu})_V T,$$

где $(C_{\mu})_V$ – молярная теплоемкость при постоянном объеме

При расширении реального газа силы притяжения совершают отрицательную работу:

$$\delta A = -p_i dV_{\mu} = -\frac{a}{(V_{\mu})^2} dV_{\mu},$$

где p_i – внутреннее давление.

Работа консервативных сил притяжения равна убыли потенциальной энергии газа

$$-dU_p = \delta A = -\frac{a}{(V_\mu)^2}.$$

Проинтегрируем выражение

$$U_p = -\frac{a}{V_\mu} + C.$$

Константу C выберем так, чтобы при $(V_\mu) = \infty$ $U_p = 0$, *i.e.* $C = 0$.
Тогда

$$U_p = -\frac{a}{V_\mu}.$$

Таким образом, внутренняя энергия одного моля газа равна

$$U = (C_{\mu})_V T - \frac{a}{V_{\mu}}.$$

При расширении реального газа в пустоту в адиабатических условиях температура его должна понижаться. Действительно, если $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$, то по первому началу термодинамики $\delta U = 0$ и, следовательно, $U_1 = U_2 = \text{const}$. Но

$$U_1 = (C_{\mu})_V T_1 - \frac{a}{(V_{\mu})_1}, \quad U_2 = (C_{\mu})_V T_2 - \frac{a}{(V_{\mu})_2},$$

Приравняв правые части этих выражений:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{(C_{\mu})_V} \left[\frac{1}{(V_{\mu})_2} - \frac{1}{(V_{\mu})_1} \right].$$

При расширении $(V)_2 > (V)_1$, следовательно, $T_2 < T_1$, т.е. реальный газ при адиабатном расширении в вакуум охлаждается, а при сжатии нагревается.

При **адиабатическом дросселировании** температура газа может и понижаться, и повышаться, и оставаться равной нулю.

Дросселирование – стационарный переход газа от одного давления p_1 к другому p_2 через препятствие, создающее большое трение. Роль такого препятствия может играть пористая перегородка.

Изменение температуры реального газа при его адиабатическом дросселировании называется **эффектом Джоуля-Томсона**.