
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

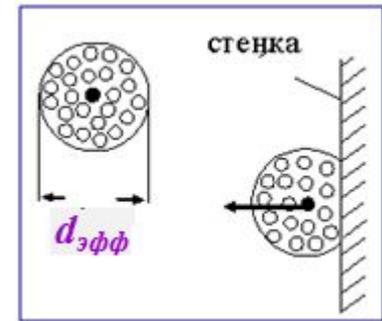
- Во втором столбце таблицы приведены значения произведений PV для массы **азота N_2** , занимающей при нормальных условиях объем, равный одному литру.
- Указанные значения даны для различных давлений и одной и той же температуры **0°C** .
- В соответствии с уравнением Менделеева-Клайперона произведение 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 ρ** 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:

$$V^* = V - vb$$

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 :

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

где a - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы молекул.

Если давление p выражено в паскалях, а объем V в 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,
 ν - количество молей газа,
 R - универсальная газовая постоянная.



где

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

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

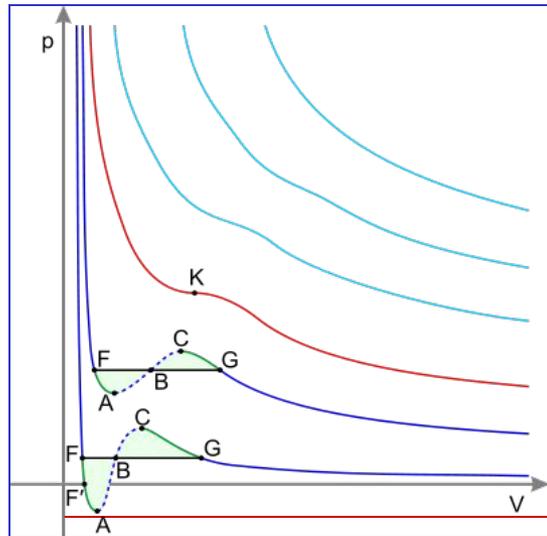
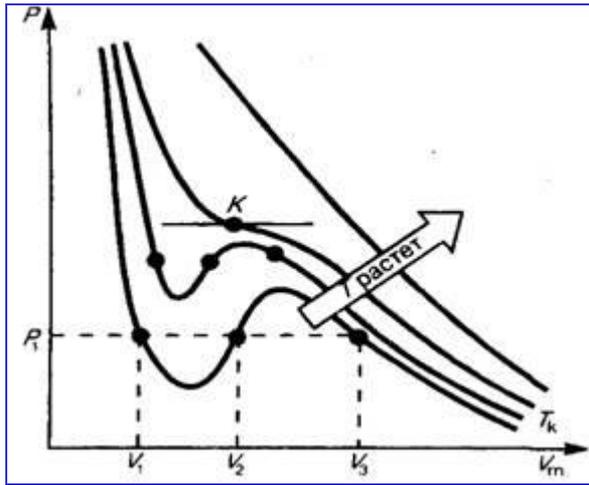
$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для реального газа

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

Изотермы Ван-дер-Ваальса

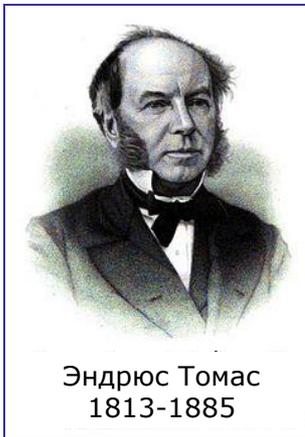
$$\left(p + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT$$



Обсудим уравнения Ван-дер-Ваальса.

- **Изотермы Ван-дер-Ваальса** – графический вид зависимости давления реального газа p от объема V при **постоянной температуре** для разных значений температуры ($T_1 > T_2 > T_k > T_3 > T_4$).
- Эти *изотермы*:
 - при **низких** температурах они **имеют волнообразные** участки (максимумы и минимумы),
 - при некоторой температуре T_k на изотерме имеется только **точка перегиба K**,
 - при **высоких** температурах изотермы Ван-дер-Ваальса **похожи на изотермы идеального газа**.

- Если привести уравнение Ван-дер-Ваальса к нормальному виду, то **оно окажется кубическим уравнением** относительно объема V .
- Кубическое уравнение может иметь:
 - либо **три** вещественных корня,
 - либо **один** вещественный корень и **два мнимых**.
- Очевидно, что:
 - **первому случаю** соответствуют изотермы **при низких температурах** (три значения объема газа V отвечают одному значению давления p),
 - **второму случаю** — изотермы **при высоких температурах** (одно значение объема V отвечает одному значению давления p).



Эндрюс Томас
1813-1885

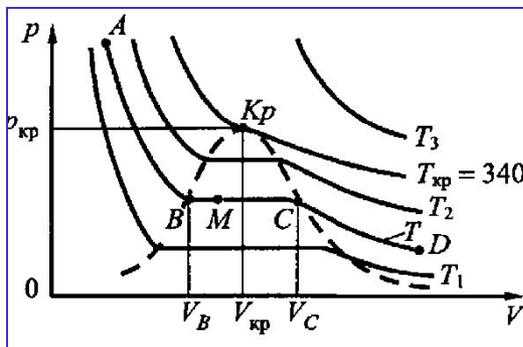
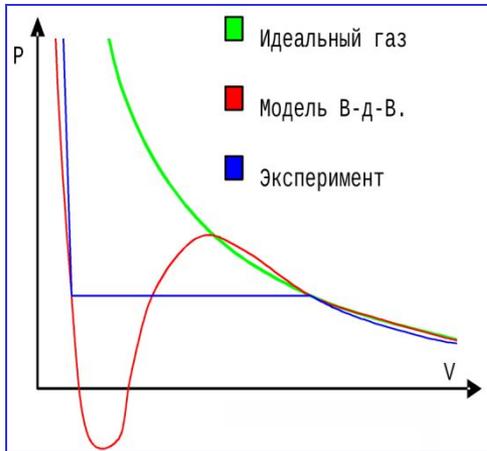
Экспериментальные изотермы реального газа. Кривая фазового перехода

- **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:

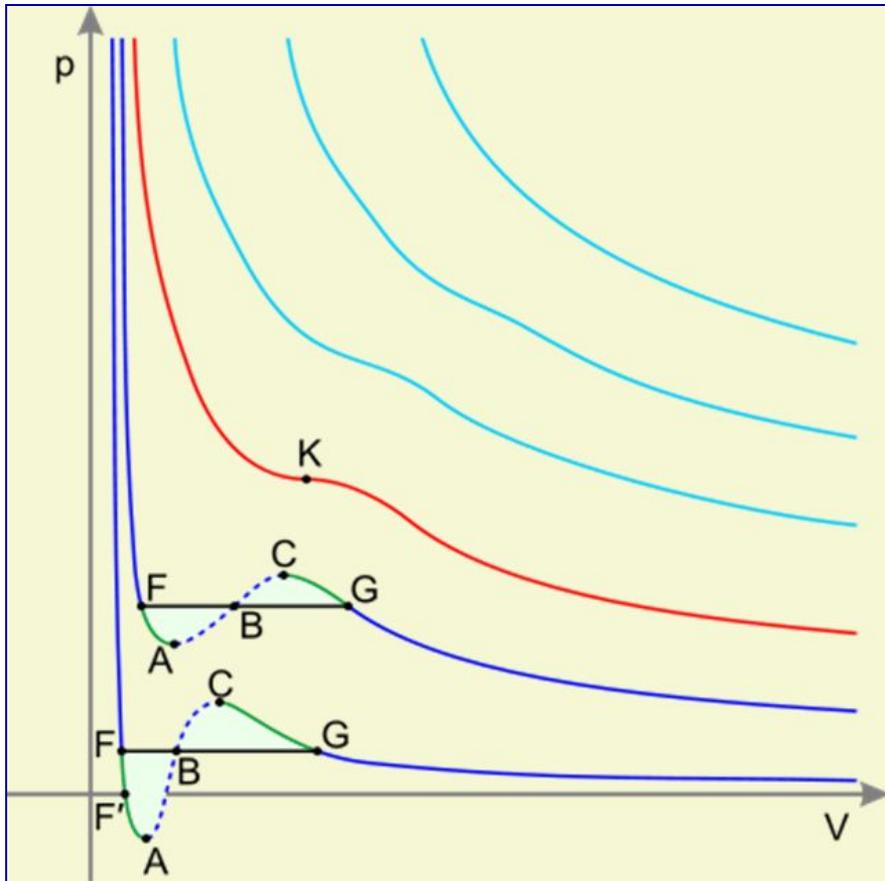
$$(T_1 < T < T_2 < T_{кр} < T_3).$$

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** 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**

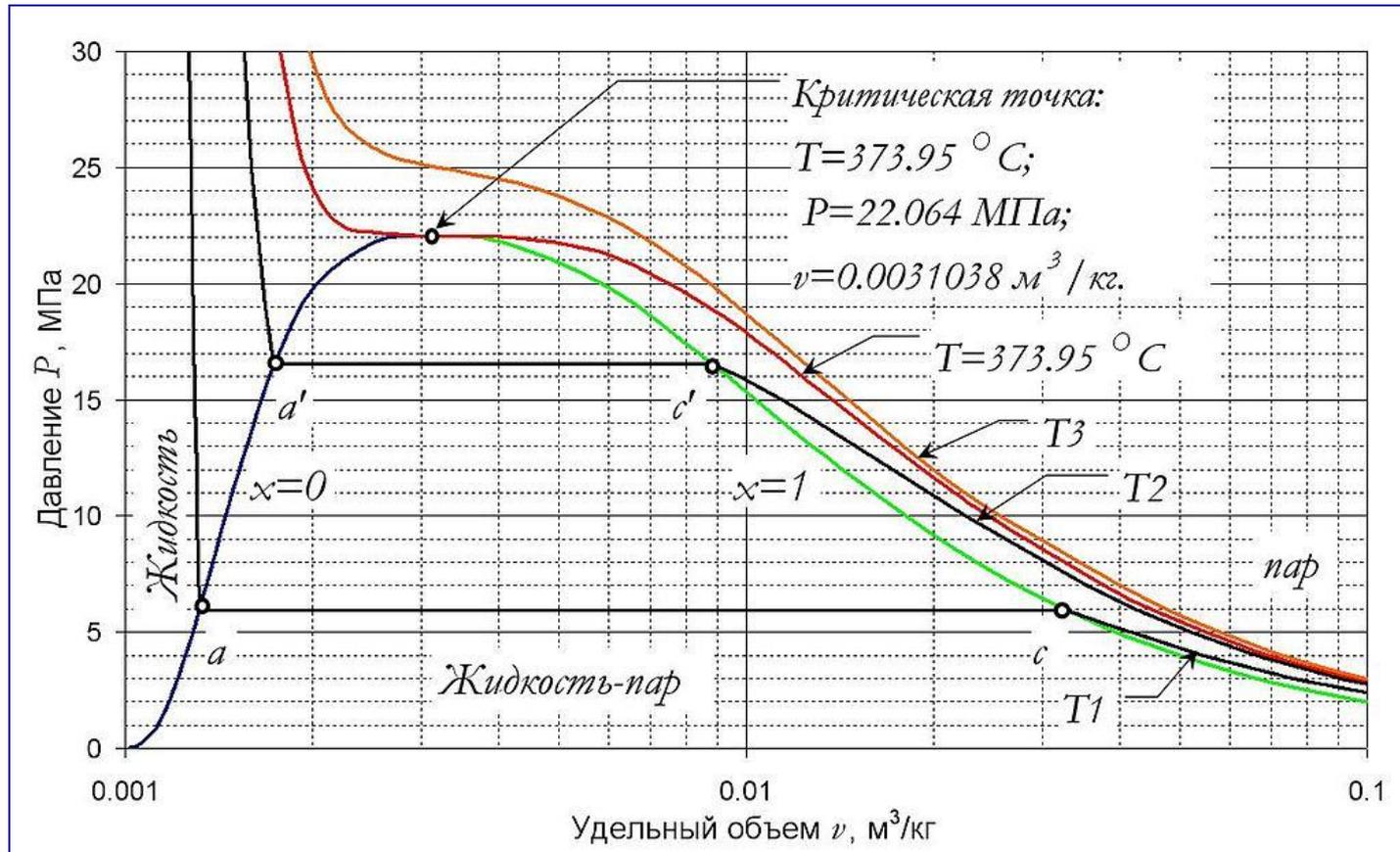
$$V_{кр} = 3bv$$

- 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