

Лекция 21

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Термины и понятия

Двухфазный	Сжижение
Изотермы Ван-Дер-Ваальса	Теоретическая изотерма
Насыщенный пар	Универсальная газовая постоянная
Пересыщенный пар	Упругость насыщенных паров
Поверхностное натяжение	Фаза
Растянутая жидкость	Экспериментальная изотерма

21.1. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Уравнение Ван-дер-Ваальса – это уравнение состояния реального газа. Оно не является единственным уравнением, характеризующим состояние газа. Таких уравнений предложено более семидесяти. Уравнение Ван-дер-Ваальса является наиболее удачным из всех этих уравнений. Оно, в общем, правильно передает зависимость давления от объема для реального газа. В него входят всего три константы, одна из которых является универсальной газовой постоянной R . В дальнейшем (для упрощения вычислений) будем рассматривать только один моль газа. Для одного моля идеального газа уравнение Менделеева–Клапейрона, т.е. уравнение состояния идеального газа, записывалось так:

$$PV_0 = RT, \quad (21.1)$$

где P – давление газа, V_0 – объем одного моля газа, T – абсолютная температура газа. В это уравнение надо внести поправки, учитывающие свойства реального газа.

Первая поправка – это учет собственного объема молекул газа. Хотя собственный объем одной молекулы может показаться ничтожно малой величиной, учитывая огромное число молекул, находящихся в данном объеме газа, нельзя пренебрегать собственным объемом всех молекул. Собственный объем молекул сказывается в том, что молекулы движутся в данном объеме менее свободно, чем, если бы они были точечными. Если рассматривается объем V_0 одного моля газа, то свободное пространство, в котором движутся молекулы, будет меньше чем V_0 .

С учетом собственного объема молекулы уравнение (21.1) запишется так:

$$P(V_0 - b) = RT,$$

где b – поправка на собственный объем молекул, рассчитанная на 1 моль газа. Теоретические расчеты показывают, что $b = 4V'N_A$, где V' – собственный объем одной молекулы газа, N_A – число Авогадро, т.е. число молекул в одном моле. Поправку « b » определены экспериментально.

Вторая поправка – это учет сил взаимодействия между молекулами реального газа. Молекулы реального газа, находясь на некотором расстоянии друг от друга, взаимно притягиваются. Эти силы притяжения лишь при очень малых расстояниях между молекулами (в момент столкновения) сменяются силами отталкивания. В результате сил притяжения между молекулами газ как бы «сжимается» так, как если бы газ находился под бо́льшим давлением P' , чем то внешнее давление P , которое на него оказывают стенки сосуда. С учетом сил притяжения в выражении (31) давление P надо заменить на $P' = P + P_i$. Величина P_i называется внутренним давлением газа. Теоретические расчеты показывают, что $P_i = \frac{a}{V_0^2}$, где V_0 – объем одного моля газа, a – константа, которая также определена экспериментально.

С учетом обеих поправок, уравнение состояния реального газа запишется так:

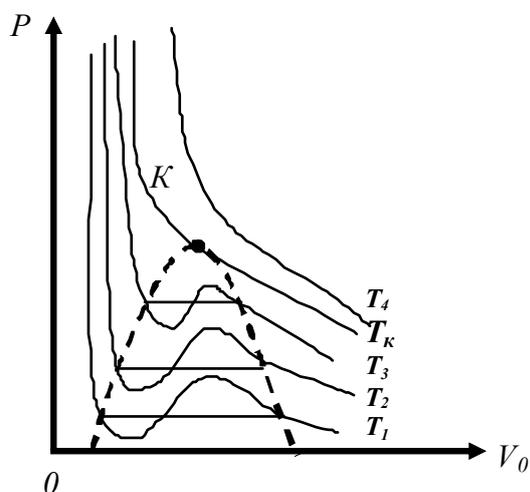
$$\left(p + \frac{a}{V_0^2} \right) (V_0 - b) = RT. \quad (21.2)$$

Это уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля реального газа. R – универсальная газовая постоянная, « a » и « b » – константы, различные для разных газов, они определены экспериментально.

21.2. ИЗОТЕРМЫ РЕАЛЬНОГО ГАЗА. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Уравнение состояния реального газа – это уравнение Ван-дер-Ваальса. Построим график зависимости давления газа Ван-дер-Ваальса от его объёма при постоянной температуре, выразив давление P через объём V из уравнения $\left(p + \frac{a}{V_0^2} \right) (V_0 - b) = RT$: $P = \frac{RT}{V_0 - b} - \frac{a}{V_0^2}$. Кривые, построенные согласно этому уравнению, имеют вид, показанный на рисунке, и называются изотермами Ван-дер-Ваальса, так как каждая

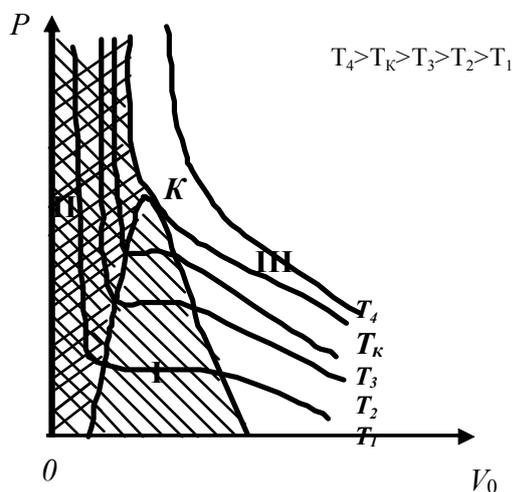
кривая соответствует определенной температуре T . При высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса напоминают изотермы идеального газа; при более низких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса имеют в определенной области давлений и объемов минимум и максимум.



Уравнение Ван-дер-Ваальса было получено теоретически, и с точки зрения математики построение кривых согласно уравнению (21.2) сомнений не вызывает. Но для того, чтобы выяснить смысл этой, на первый взгляд странной зависимости, надо обратиться к опыту.

опыту.

Если взять какой-нибудь реальный газ, поместить его под поршень в цилиндр и экспериментально найти зависимость $P = f(V_0)$ при различных температурах, то кривые будут иметь вид, показанный на рисунке. При высоких температурах изотермы реального газа, рассчитанные теоретически, совпадают с изотермами, найденными экспериментально. Кроме того, изотермы реального газа при высоких температурах очень близки к изотермам идеального газа, которые подчиняются закону Бойля-Мариотта.

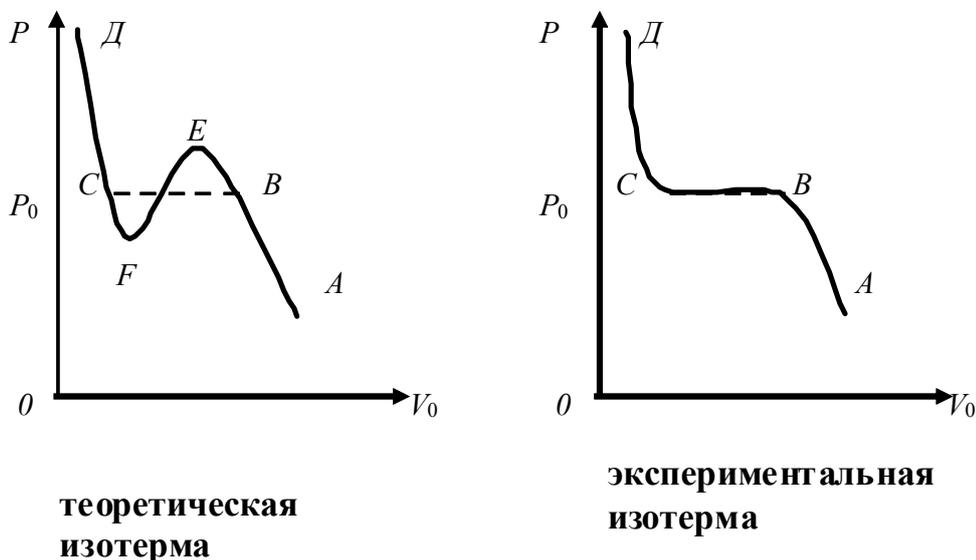


При более низких температурах в той области, где теоретические изотермы Ван-дер-Ваальса имеют минимум и максимум, экспериментальные изотермы имеют прямолинейные участки.

Чертим отдельно одну теоретическую изотерму и при той же самой температуре экспериментальную изотерму. Если эти рисунки наложить друг на друга, то они совместятся друг с другом за исключением участка BC .

другом за исключением участка BC .

Начнем сжимать газ, поддерживая его температуру постоянной, с какой-нибудь точки A . Ветвь изотермы AB (на обоих рисунках) соответствует сжатию газа при низких давлениях. Свойства газа на участке AB очень близки к свойствам идеального газа. При достижении некото-



рого давления P_0 поведение газа резко меняется.

Газ продолжаем сжимать, его объем уменьшается, а давление остается одним и тем же (см. рис.), равным P_0 . Участок BC на экспериментальной изотерме соответствует процессу сжижения газа, т.е. на участке BC газ превращается в жидкость (BC – линия конденсации пара). В этой области вещество существует одновременно в двух фазах: жидкость – одна фаза, и вторая фаза – газ, который в данном случае является насыщенным паром по отношению к жидкости. Давление насыщенного пара зависит только от температуры, но не зависит от объема. Поэтому давление P_0 не меняется до тех пор, пока весь пар при данной температуре, не перейдет в жидкость. Давление P_0 называется упругостью насыщенных паров при данной температуре T . В точке B все вещество еще было в газообразном состоянии, в точке C все вещество находится уже в жидком состоянии.

Ветвь изотермы CD (на обеих изотермах) характеризует процесс сжатия жидкости. Жидкости обладают малой сжимаемостью, поэтому кривая CD круто идет вверх.

Участок BE теоретической изотермы Ван-дер-Ваальса можно получить на опыте. Участок BE характеризует пересыщенный пар, т.е. пар, плотность которого больше плотности насыщенного пара при данной температуре. Состояние пересыщенного пара – малоустойчивое со-

стояние. Пар легко конденсируется, частично переходит в жидкость, а оставшийся пар тогда будет уже насыщенным паром.

Участок CF теоретической изотермы Ван-дер-Ваальса также можно получить экспериментально. Он характеризует малоустойчивое состояние растянутой жидкости, т.е. жидкости с меньшей плотностью, чем ей положено иметь при данной температуре. Такая жидкость получается, если её особенно тщательно очистить от всяких примесей.

Участок FE теоретической изотермы Ван-дер-Ваальса экспериментально получить нельзя.

Каждая экспериментальная изотерма соответствует одной какой-либо температуре $T = const$. С повышением температуры T прямолинейные участки соответствующих изотерм становятся все уже и при какой-то температуре T_k точки B и C , ограничивающие прямолинейный участок, сольются в одну точку K . Изотерма, на которой линия конденсации изображается в виде точки, является критической изотермой. Температура, соответствующая критической изотерме – критическая температура T_k . Изотерма, соответствующая критической температуре T_k , имеет только точку перегиба K . Касательная к точке K параллельна оси абсцисс. Изотермы при температурах выше T_k не имеют ни максимумов, ни минимумов, ни прямолинейных участков и близки к изотермам идеального газа.

Точка K называется критической точкой. T_k , соответствующие ей P_k и V_k называются критическими температурой, давлением и объемом соответственно. **Критической температурой T_k называется температура, при которой исчезает различие между жидким и газообразным состоянием вещества.** Для разных веществ критическая температура T_k различна. Состояние вещества при критической температуре называется критическим состоянием вещества. В этом состоянии вещество приобретает особые свойства, например, исчезают силы сцепления между молекулами, вещество не имеет поверхностного натяжения и т.п.

При температурах ниже критической вещество может существовать в зависимости от давления либо в жидком, либо в газообразном состоянии, либо в двухфазном состоянии (жидкость и ее пар одновременно).

При температурах выше критической температуры вещество может существовать только в газообразном состоянии и никаким сжатием не может быть переведено в жидкое состояние. Газ сначала надо охладить до $T < T_k$, и только потом сжимать.

Критическому состоянию вещества соответствует единственная точка критической изотермы – точка, в которую превратилась линия

конденсации. Эта точка называется критической. Параметры вещества в критической точке называют критическими параметрами. Для их определения необходимо установить положение критической точки на координатной плоскости P, V .

Любая изотерма Ван-дер-Ваальса, в том числе и критическая, описывается уравнением $P = \frac{RT}{V_0 - b} - \frac{a}{V_0^2}$. Так как критическая точка

является точкой перегиба изотермы Ван-дер-Ваальса, в ней равны нулю первая и вторая производные по объёму функции $P(V)$ при $T = const$:

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0;$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0.$$

Решая уравнения совместно, найдем значения критических параметров: $T_k = \frac{8a}{27bR}$, $P_k = \frac{a}{27b^2}$, $V_k = 3b$,

где a, b – константы из уравнения Ван-дер-Ваальса, описывающего состояние данного реального газа, R – универсальная газовая постоянная. На графике функции $P = f(V_0)$ область I (заштрихована) – это область двухфазного состояния вещества, область II (двойная штриховка) – это область жидкого состояния, область III (не заштриховано) – это область газообразного состояния.

21.3. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

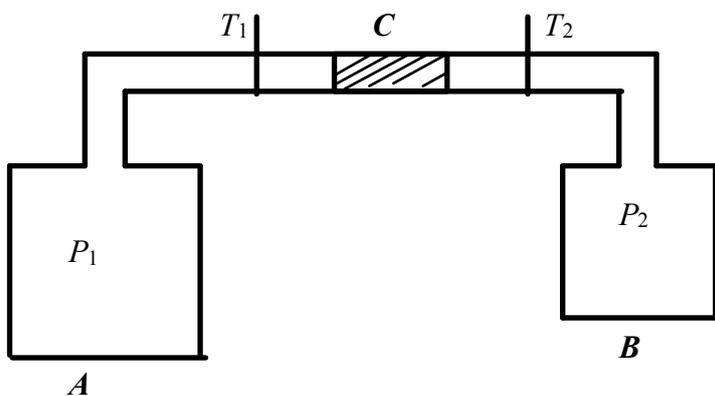
Известно, что внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры газа. Она определяет среднюю кинетическую энергию теплового движения молекул и для 1 моля равна $U_{u.e} = C_V T$.

Для реального газа внутренняя энергия $U = U_k + U_n$, где U_k – сумма кинетических энергий всех его частиц, равная средней кинетической энергии молекул идеального газа при той же температуре $U_k = U_{u.e} = C_V T$ U_n – потенциальная энергия взаимодействия частиц газа, она зависит от конфигурации (взаимного расположения) частиц газа. Так как взаимодействие молекул реального газа обуславливает появление внутреннего давления $P_i = \frac{a}{V_0^2}$, где V_0 – объём одного моля газа, a –

константа Ван-дер-Ваальса. Тогда $dU_n = dA = P_i dV$. Или $U_n = -\frac{a}{V} + const$.

Тогда $U = U_k + U_n = C_V T - \frac{a}{V} + const$. Таким образом, с точностью до постоянной внутренняя энергия реального газа определяется формулой $U = C_V T - \frac{a}{V}$. Внутренняя энергия зависит не только от температуры газа, но и от объёма, занимаемого газом. Кроме того внутренняя энергия различных газов, находящихся в одинаковых условиях различна, так как газы имеют различные постоянные a .

21.3. ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА



Этот эффект наблюдается только для реальных газов. Если бы газ был идеальным, то этого эффекта не было бы. Имеем два сосуда A и B , соединенные трубкой, в которой находится пробка C из какого-нибудь пористого вещества, например ваты. Вокруг

сосудов и трубки осуществляется хорошая теплоизоляция. В начальный момент времени в сосуде A давление газа было P_1 , а в сосуде B — P_2 , причем $P_1 > P_2$. По обеим сторонам пробки C помещались термометры T_1 и T_2 , измерявшие температуру. Газ из сосуда A расширяется в сосуд B , где давление меньше. Процесс идет адиабатически (хорошая теплоизоляция), т.е. $\Delta Q = 0$. Работа против внешних сил со стороны газа тоже не совершается, давление P_2 мало и пробка C остается на месте, то $\Delta A = 0$. Согласно первому началу термодинамики $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$. Но если $\Delta Q = 0$ и $\Delta A = 0$, то $\Delta U = 0$ тоже. ΔU — изменение энергии реального газа. Если $\Delta U = 0$, то внутренняя энергия реального газа $U = const$.

Если газ в начальном состоянии имел температуру T_1 и занимал объём V_1 , а после расширения газа его температура T_2 , а объём равен

V_1+V_2 , то можно записать: $C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \frac{a}{V_1+V_2}$. Тогда

$$C_V(T_1 - T_2) = \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_1+V_2} \text{ или } (T_1 - T_2) = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_1+V_2} \right).$$

Эффект, заключающийся в изменении температуры газа при расширении без теплообмена и без совершения работы, называется эффектом Джоуля-Томсона.

Если газ при расширении охлаждается, то эффект Джоуля-Томсона называется положительным. Если газ при расширении нагревается, то эффект Джоуля-Томсона называется отрицательным. Названия, конечно, условны. Знак эффекта Джоуля-Томсона зависит знака поправки « a » в уравнении Ван-дер-Ваальса, описывающем рассматриваемый газ.

Техника получения газов в жидком состоянии неразрывно связана с техникой получения низких температур. Одним из способов получения низких температур является использование положительного эффекта Джоуля-Томсона. По этому способу, например, работает машина Линде, служащая для получения жидкого воздуха.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля реального газа. Какие свойства реального газа отражают поправки « a » и « b » в этом уравнении.
2. Начертите одну теоретическую изотерму Ван-дер-Ваальса и при той же температуре экспериментальную изотерму.
3. Какая ветвь экспериментальной изотермы соответствует сжатию газа при низких давлениях? Сжатию жидкости? Процессу сжижения газа?
4. Какая температура называется критической?
5. В каком состоянии может существовать вещество при температурах выше критической? Ниже критической?
6. В чем заключается эффект Джоуля-Томсона?