

17. Реальные газы

17.1 Отклонение газов от идеальности

Реальные разреженные газы хорошо описываются уравнением состояния идеального газа (для одного моля)

$$PV_m = RT \quad (17.1.1)$$

при не очень больших давлениях и достаточно высоких температурах.

С повышением P и уменьшением T наблюдаются отклонения от этого уравнения, достигающие при давлении $\sim 1000 \text{ ат}$ более 100%.

Это связано с тем, что при выводе уравнения (17.1.1) пренебрегалось размерами и взаимодействием молекул друг с другом.

Оценим размер одной молекулы. Рассмотрим воду, у нее молекулы располагаются близко друг к другу. Поэтому объем одной молекулы можно получить, разделив объем одного моля воды на число молекул в моле, то есть на число **Авогадро**.

У воды **1 моль** имеет массу **18 грамм** и занимает объем **$18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$** . Отсюда получаем объем одной молекулы воды

$$V_0 = \frac{18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{6.022 \cdot 10^{23}} = 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$$

и ее линейный размер

$$l_0 = \sqrt[3]{3 \cdot 10^{-29}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3 \text{ \AA}$$

При нормальных условиях

$$P = 1 \text{ атм} = 1.03 \cdot 10^5 \text{ Па}, \quad t = 0^\circ\text{C}$$

в 1 м^3 газа содержится

$$n = P/(kT) = 1.03 \cdot 10^5 / (1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273.15) = 2.7 \cdot 10^{25}$$

молекул, занимающих объем $3 \cdot 10^{-29} \cdot 2.7 \cdot 10^{25} \sim 10^{-4} \text{ м}^3$,
которым можно пренебречь по сравнению с объемом газа 1 м^3 .

Повысим теперь давление газа до ~ 5000 атм, тогда объем молекул в 1 м^3 составит $10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^3 = 0,5 \text{ м}^3$.

Значит на долю молекул при таком давлении приходится половина всего занимаемого газом объема, а доступным для их движения является объем в 2 раза меньший, чем при атмосферном давлении.

При таких условиях плотность газа растет, а объем молекул и взаимодействие между ними играют существенную роль.

Рассмотрим это подробнее.

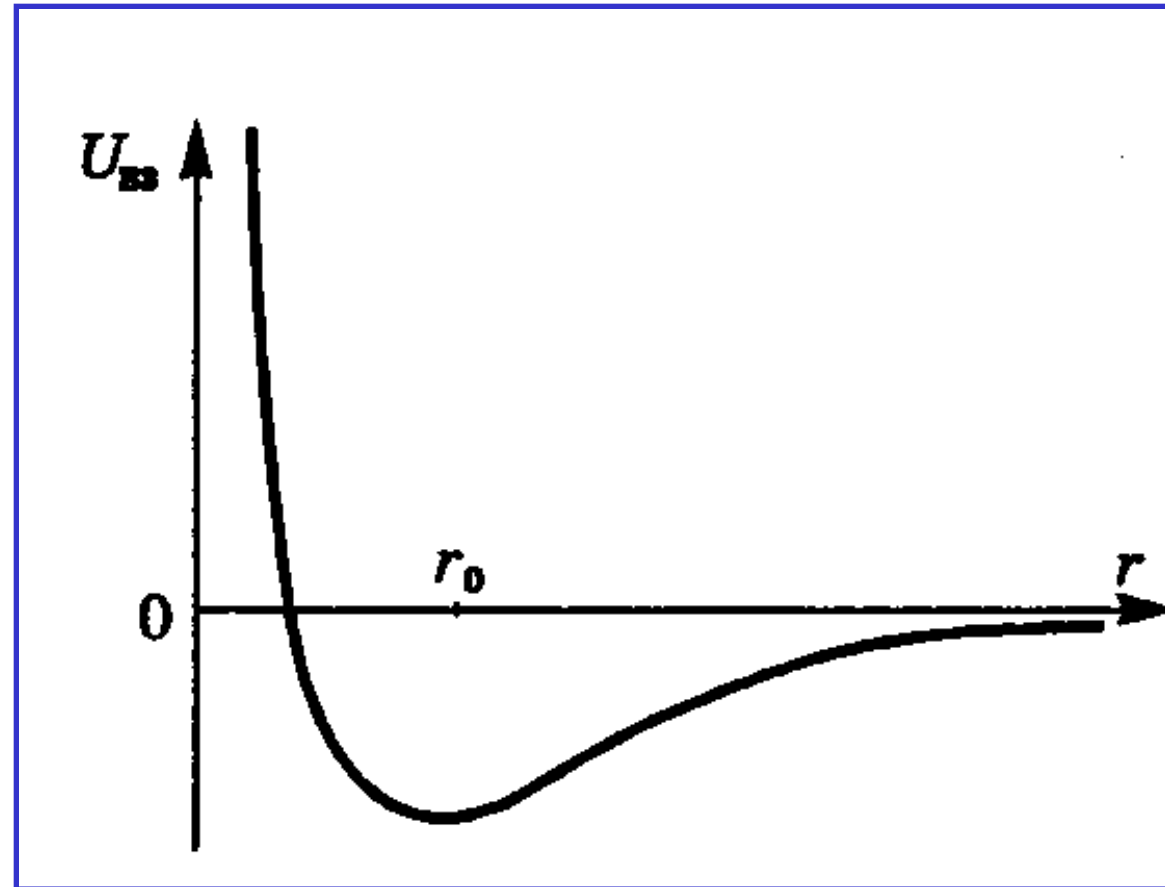
Межмолекулярные силы - короткодействующие и проявляются на расстояниях $< 10^{-9}$ см.

На малых расстояниях $r < r_0$ молекулы отталкиваются, на больших $r > r_0$ притягиваются.

Потенциальная энергия взаимодействия между двумя молекулами

r_0 - равновесное расстояние между молекулами, на котором они бы находились в отсутствие теплового движения

$$r_0 \sim l_0$$



17.2 Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для описания состояния реальных газов было предложено много уравнений. Среди них наиболее простым и в тоже время дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение **Ван-дер-Ваальса**.

Это уравнение было получено путем внесения поправок в уравнение состояния идеального газа и имеет вид:

$$(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \quad (17.2.1)$$

где ***a*** и ***b*** - константы **Ван-дер-Ваальса**, определяемые опытным путем и имеющие для разных газов разные значения.

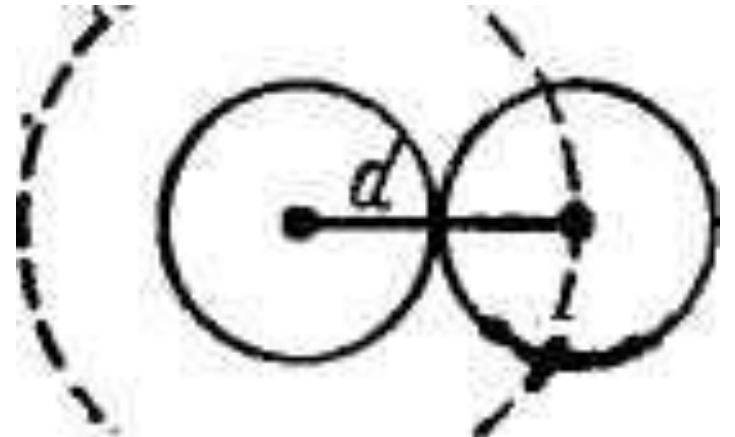
Газ, подчиняющийся этому уравнению называют **ван-дер-ваальсовым**.

Константа b определяет часть объема, *недоступную* для движения молекул за счет их конечных размеров l_0 . Ее размерность $\text{м}^3/\text{моль}$. Найдем величину b . Рассмотрим 2 молекулы.

Центр одной молекулы не может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние, меньшее размера молекулы l_0 . Представим молекулу в виде шарика, тогда ее диаметр будет равен $d = l_0$, радиус $l_0/2$, объем $V_0 = 4/3 \pi (l_0/2)^3$

Поэтому для двух молекул недоступным будет объем в виде сферы радиуса l_0 , то есть объем, равный 8 объемам молекулы V_0 . В расчете на одну молекулу недоступный объем равен *учетверенному* объему молекулы. Это и есть значение константы

$$b = 4V_0$$



Положительная поправка a/V_m^2 в уравнении (17.2.1) обусловлена *взаимным притяжением* молекул. Она выступает дополнительным давлением к внешнему давлению, которое газ оказывает на стенки сосуда.

Его называют *внутренним* давлением $P_i = a/V_m^2$. Константа a характеризует силы межмолекулярного притяжения.

Если бы взаимодействие между молекулами прекратилось, то для того, чтобы удержать газ в пределах того же объема, понадобилось бы увеличить внешнее давление на величину P_i .

Найдем внутреннюю энергию одного моля
ван-дер-ваальсова газа

$$U_m = E_{\text{кин}} + U_{\text{вз}}$$

где $E_{\text{кин}}$ – суммарная кинетическая энергия молекул одного моля в системе отсчета, связанной с сосудом, в котором находится газ,

$U_{\text{вз}}$ – суммарная потенциальная энергия взаимодействий всех молекул одного моля газа.

Определим сначала потенциальную энергию $U_{вз}$.

Силы взаимодействия между молекулами являются *центральными*, и значит консервативными.

Поэтому их работа равна убыли потенциальной энергии $U_{вз}$

$$d'A = -dU_{вз}$$

Как отмечалось раньше, силы притяжения между молекулами характеризуются внутренним давлением

$$P_i = a/V_m^2$$

Значит их работу можно записать как

$$d'A = - P_i dV_m$$

Знак минус связан с тем, что при расширении газа работа отрицательна.

Подставляя, получаем

$$d'A = -\frac{a}{V_m^2} dV_m = -d\left(-\frac{a}{V_m}\right) = -dU_{вз}$$

Следовательно $U_{вз} = -a/V_m$

Постоянная интегрирования принята равной нулю.

Кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$ одного моля реального газа равна сумме кинетических энергий теплового движения молекул и поэтому совпадает с внутренней энергией идеального газа

$$E_{\text{кин}} = C_V T$$

где C_V - молярная теплоемкость газа при постоянном объеме. У реального и идеального газов C_V одинаковая.

В результате получаем внутреннюю энергию одного моля *ван-дер-ваальсова* газа

$$U_m = C_V T - a/V_m \quad (17.2.2)$$

Следовательно, *внутренняя энергия реального газа растет с повышением T и увеличением V_m .*

Если газ расширяется в пустоту *адиабатически*, без теплообмена с окружающими телами и при этом *не совершает работу*, то

$$d'A = 0 \quad ; \quad d'Q = 0$$

Тогда из первого начала термодинамики

$$d'Q = dU + d'A$$

следует $dU_m = 0 \quad ; \quad U_m = \text{const}$

Значит, *при адиабатическом расширении без совершения работы внутренняя энергия газа не меняется.*

Этот вывод справедлив и для идеального газа.

Однако, для идеального газа постоянство внутренней энергии означает и постоянство температуры газа, поскольку согласно (11.3.7)

$$U_m = c_V T$$

Для реального же газа это *не справедливо*.

Действительно из (17.2.2) получаем

$$T = (U_m - a/V_m)/C_V$$

Поэтому для двух состояний рассматриваемого процесса

$$T_1 = (U_{m1} - a/V_{m1})/C_V$$

$$T_2 = (U_{m2} - a/V_{m2})/C_V$$

учитывая $U_{m1} = U_{m2}$

Находим $T_2 - T_1 = a(1/V_{m2} - 1/V_{m1})/C_V$

При расширении газа $V_{m2} > V_{m1}$, поэтому $T_2 < T_1$

Значит, *ван-дер-ваальсов газ при адиабатическом расширении в вакуум охлаждается.*

При адиабатическом сжатии реальный газ нагревается.

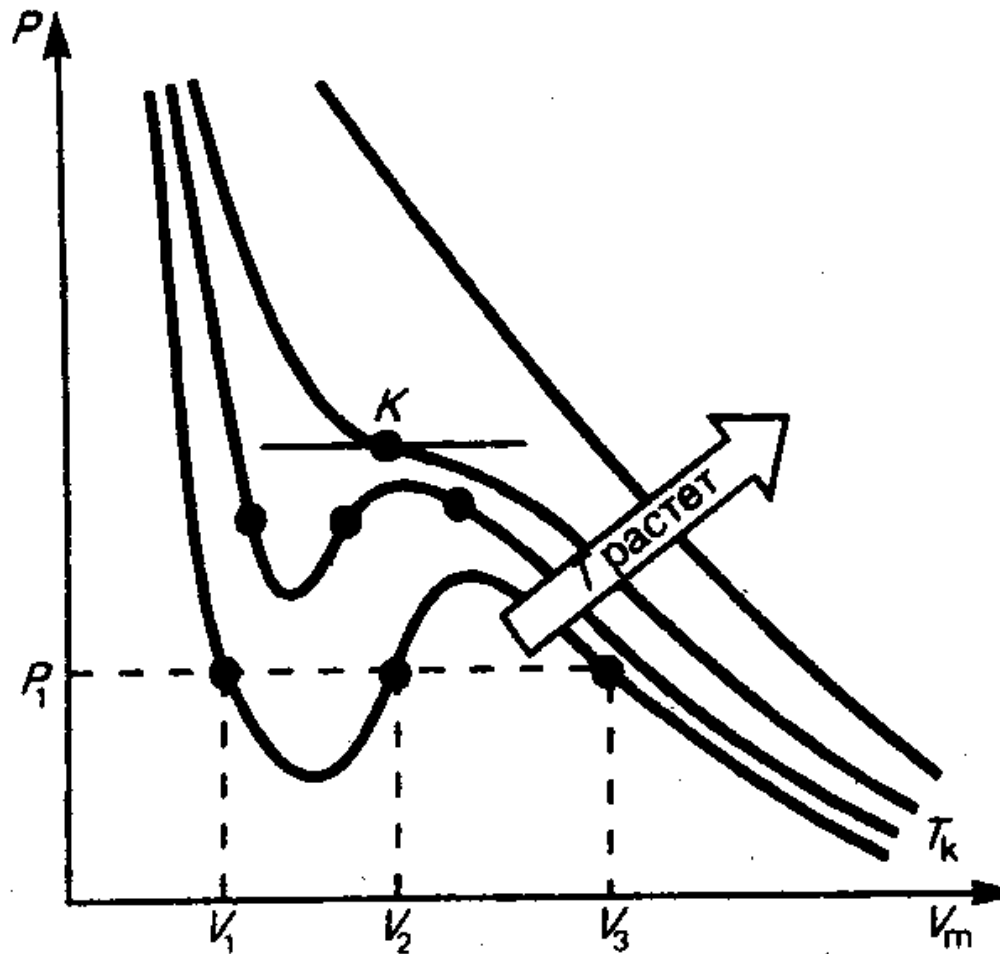
Изотермы Ван-дер-Ваальса

Изучим зависимость давления P реального газа от молярного объема V_m при постоянной температуре T . Для этого представим уравнение Ван-дер-Ваальса (17.2.1) в виде

$$PV_m^3 - (RT + Pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

Относительно V_m это уравнение является уравнением 3 - ей степени, поэтому оно может иметь либо 3 вещественных корня, либо 1 вещественный и 2 мнимых корня. При этом физический смысл имеют только положительные корни.

Изотермы *ван-дер-ваальсового* газа



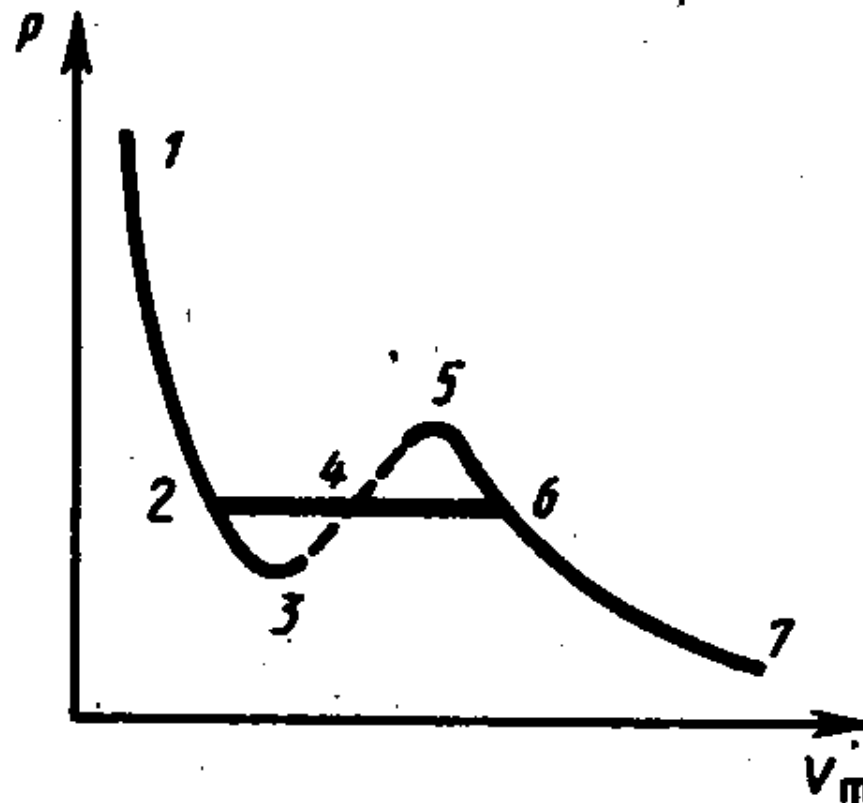
K — *точка перегиба*

P_k , V_{mk} , T_k — параметры *критического состояния*

Изотерма

ван-дер-ваальсового

газа при $T < T_k$



На пунктирном участке **3 - 5** сжатие газа должно приводить к уменьшению его давления. Такие состояния в действительности *не реализуются*. Вместо **S** - образного завитка реализуются состояния, находящиеся на горизонтальном участке **2 - 4 - 6**.

Наличие участка **3 - 5** означает, что при постепенном изменении объема газ не может оставаться в виде однородной среды.

В некоторый момент наступает *скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы.*

Поэтому уравнение *Ван-дер-Ваальса* описывает не только газообразное состояние вещества, но охватывает также и процесс перехода в жидкое состояние и процесс сжатия жидкости.

Вещество в газообразном состоянии при $T < T_k$ называется *паром.*

Пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным паром.*

Истинная изотерма имеет вид ломанной линии

$7 - 6 - 4 - 2 - 1$

Ее участок $6 - 7$ отвечает *газообразному состоянию*, а участок $2 - 1$ отвечает *жидкому состоянию*

На горизонтальном участке $6 - 2$ жидкость и газ находятся *в равновесии*.

Участок $2 - 3$ отвечает неустойчивому (метастабильному) состоянию газа в виде *перегретой жидкости*.

Участок $5 - 6$ отвечает неустойчивому (метастабильному) состоянию газа в виде *пересыщенного пара*.

*Метастабильные состояния могут реализовываться лишь при определенных условиях – высокой очистке, отсутствии **центров конденсации**.*

Центрами конденсации могут служить пылинки, капельки жидкости и, в особенности, заряженные частицы (ионы).

Практически пересыщенный пар можно получить, подвергнув непересыщенный пар резкому расширению. Быстрое расширение происходит без теплообмена с внешней средой и сопровождается охлаждением пара.

Такой процесс используется в камере **Вильсона**, предназначенной для наблюдения следов заряженных частиц.

Если жидкость тщательно очистить от твердых включений и растворенных в ней газов, то путем нагревания ее можно перевести в состояние с давлением, меньшим P_k при данной температуре, без того, чтобы жидкость вскипала. Это и будет *состояние перегретой жидкости*.

Однако, достаточно бросить в перегретую жидкость песчинку, чтобы жидкость вскипела и вещество перешло в стабильное двухфазное состояние.

Найдем критические параметры из решения уравнения *Ван-дер-Ваальса*, записанного в виде

$$P_k V_m^3 - (RT_k + P_k b) V_m^2 + a V_m - ab = 0$$

В критической точке все 3 корня для молярного объема V_m должны совпадать и равняться V_{mk} . Поэтому это уравнение должно приводиться к виду

$$P_k (V_m - V_{mk})^3 = 0$$

Раскрывая его, можем записать

$$P_k V_m^3 - 3P_k V_{mk} V_m^2 + 3P_k V_{mk}^2 V_m - P_k V_{mk}^3 = 0$$

Приравнявая коэффициенты при равных степенях V_m в двух уравнениях, получаем

$$P_k V_m^3 = ab$$

$$3P_k V_{mk} = RT_k + bP_k$$

$$3P_k V_{mk}^2 = a$$

Решая эти уравнения, находим критические параметры

$$V_{mk} = 3b$$

$$P_k = \frac{a}{27b^2} \quad (17.2.3)$$

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

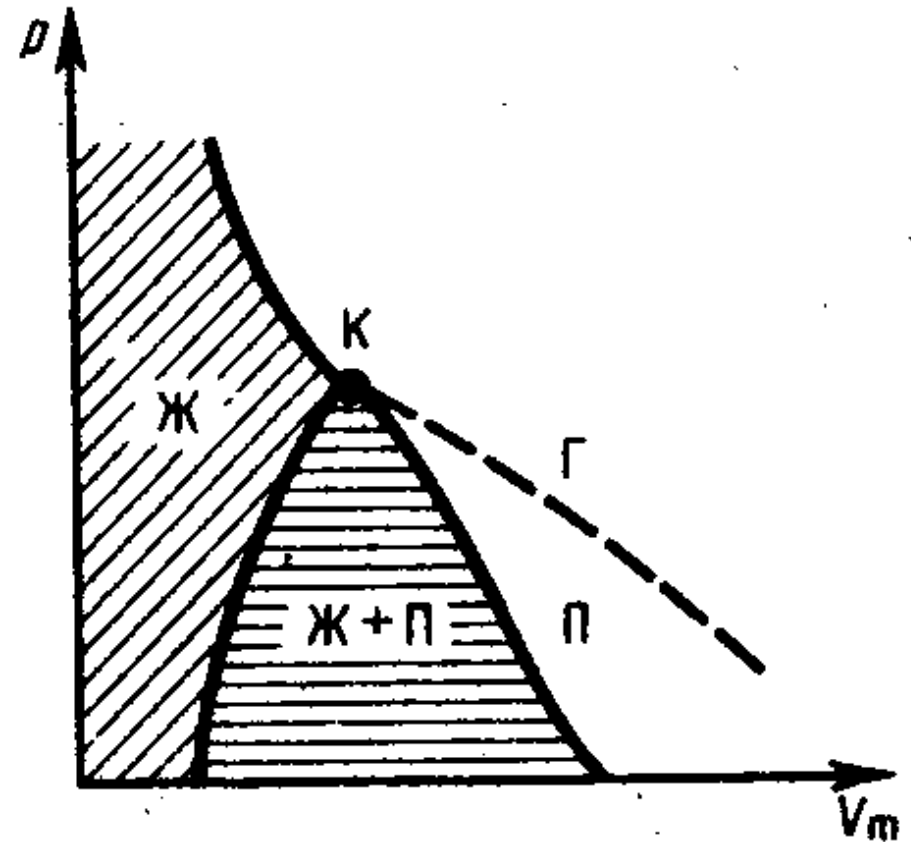
Значит, зная константы a и b уравнения *Ван-дер-Ваальса* можно найти критические параметры P_k , V_{mk} , T_k и, наоборот, по известным критическим параметрам можно найти значения констант a и b .

Соединим крайние точки (левую и правую) горизонтальных участков семейства изотерм линией. Получим колоколообразную кривую, ограничивающую область двухфазных состояний вещества. Пунктиром показана часть критической изотермы.

П - пар Г - газ

Пар при изотермическом сжатии сжижается.

При $T > T_k$ газ *не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.*

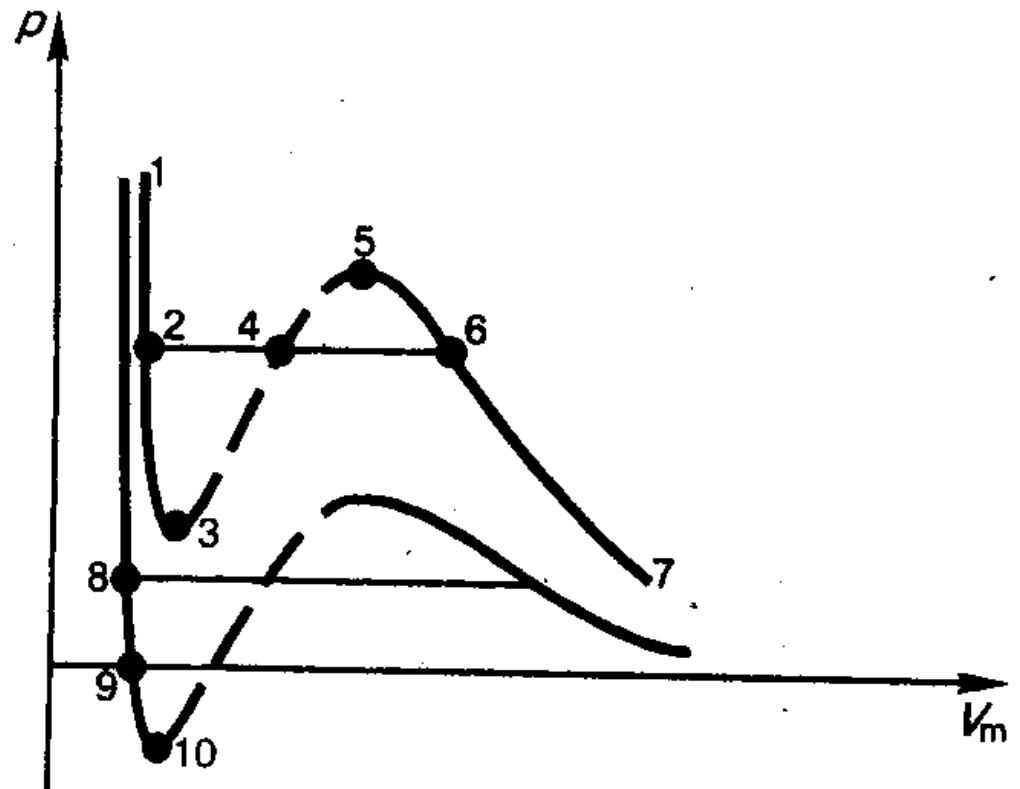


При низких температурах *изотерма переходит в область отрицательных давлений.*

Вещество при отрицательных давлениях находится в *состоянии растяжения.*

Участок **8 – 9** отвечает *перегретой жидкости*

Участок **9 – 10** отвечает *растянутой жидкости.*



Растянутую жидкость, например ртуть, можно получить следующим образом.

Если погрузить в ртуть запаянную с одного конца длинную стеклянную трубку и, повернув ее запаянным концом вверх, осторожно вытаскивать наружу, то в такой трубке можно получить столб ртути, значительно превышающий **760 мм.**

Следовательно, ртуть в трубке будет удерживаться не силой атмосферного давления, а имеющимся между молекулами сцеплением. Ртуть в трубке будет находиться в состоянии растяжения, т. е. под отрицательным давлением.