

Реальные газы

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса – это уравнение состояния реального газа.

Для одного моля идеального газа уравнение Менделеева-Клайперона:

$$PV_0 = RT$$

P – давление газа,

V_0 – объем одного моля газа,

T – абсолютная температура газа.

В это уравнение надо внести **поправки**, учитывающие свойства реального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$PV_0 = RT$$

Первая поправка – это учет *собственного объема* молекул газа.

С учетом собственного объема молекулы уравнение запишется так:

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

b – поправка на собственный объем молекул, рассчитанная на 1 моль газа.

$$b \cong 4V'N_A$$

V' – собственный объем одной молекулы газа,
 N_A – число Авогадро

Поправку « b » можно определить экспериментально.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

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

Вторая поправка – это учет сил взаимодействия между молекулами реального газа.

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.

$$P' = P + P_i$$

Величина P_i называется внутренним давлением газа.

$$P_i = \frac{a}{V_0^2}$$

a – константа, которую можно определить экспериментально.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

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

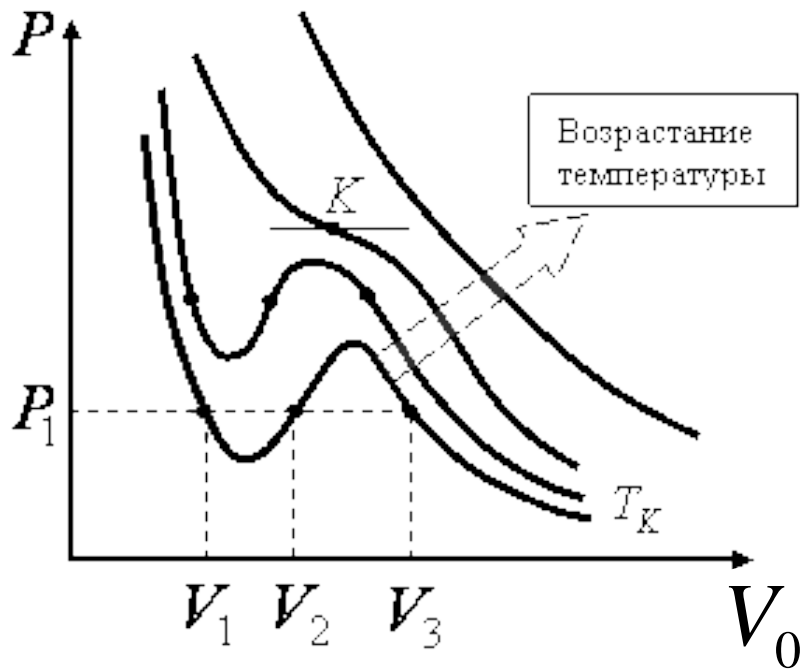
уравнение Ван-дер-Ваальса для
одного моля реального газа

«*a*» и «*b*» – константы, различные для разных газов, они могут быть определены экспериментально.

Реальные газы

Изотермы реального газа. Критическое состояние

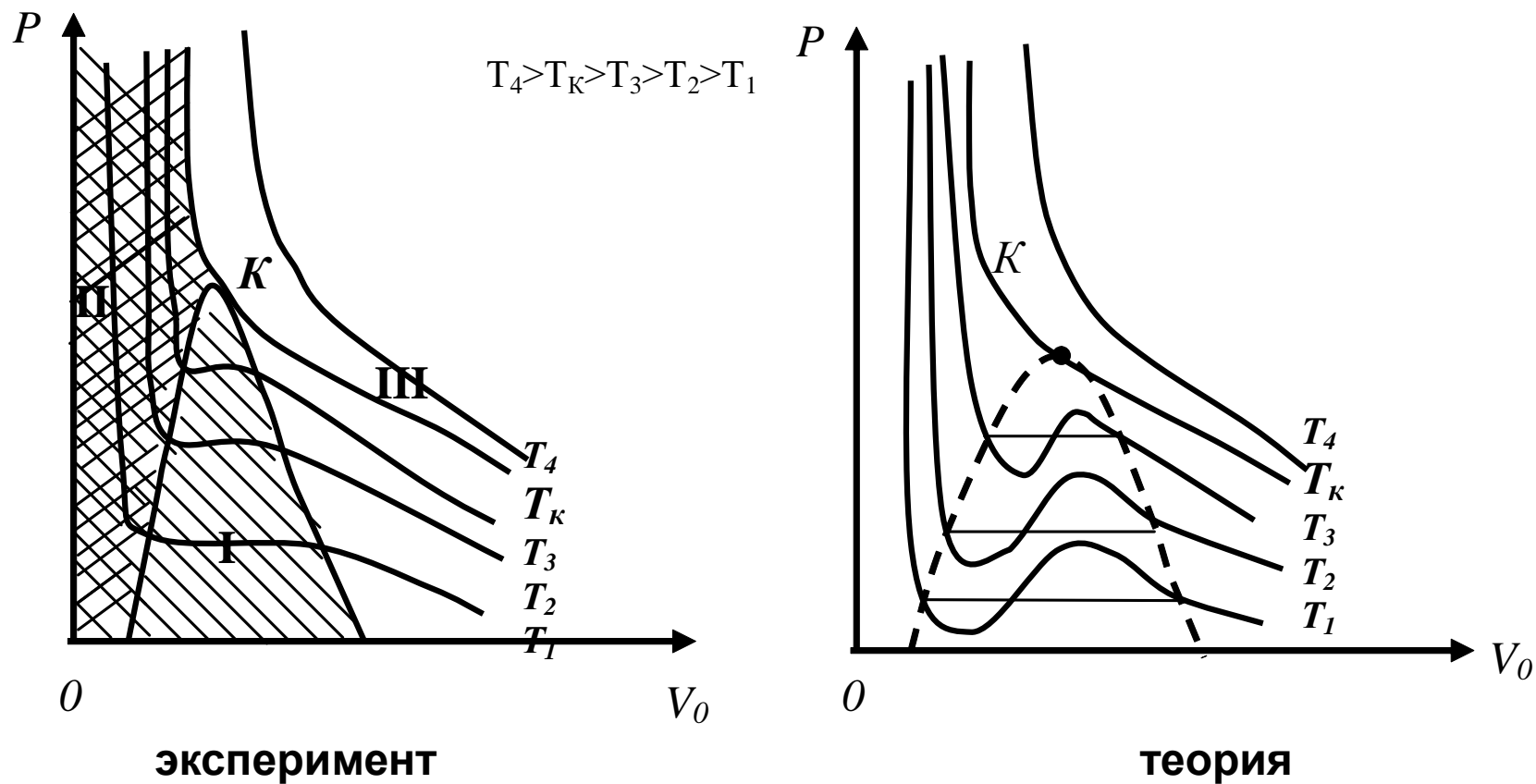
Изотермы реального газа. Критическое состояние



Изотермы Ван-дер-Ваальса
(получено теоретически)

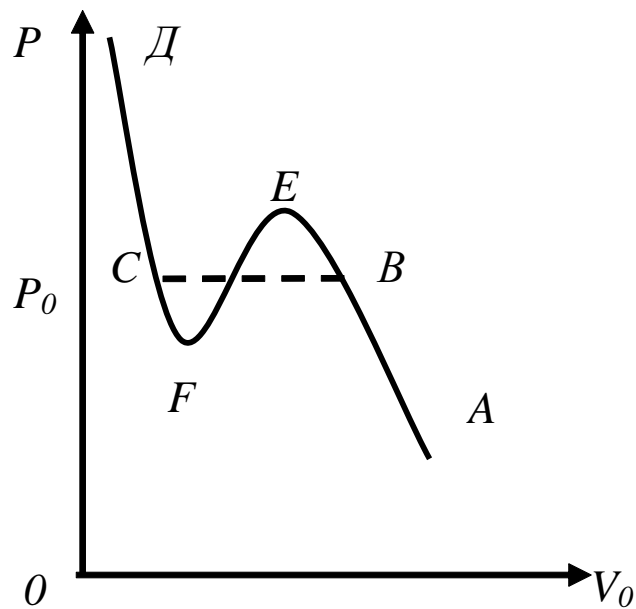
При высоких температурах изотермы Ван-дер-Ваальса напоминают изотермы идеального газа.

Изотермы реального газа. Критическое состояние

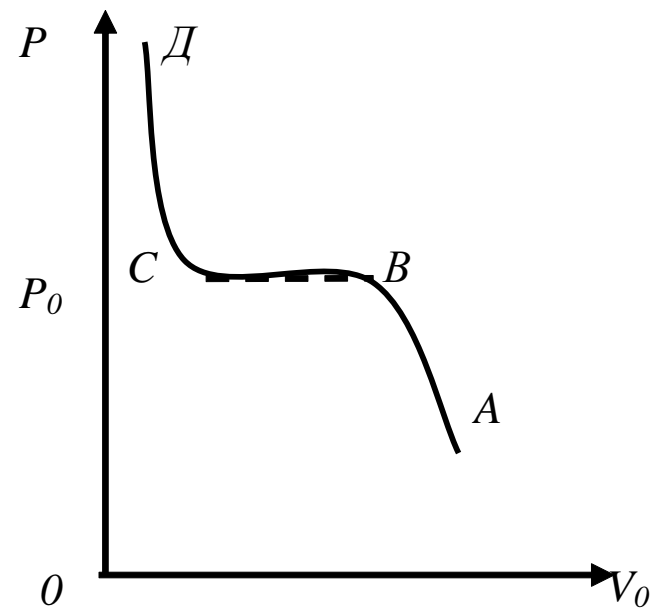


При высоких температурах изотермы реального газа, рассчитанные теоретически, совпадают с изотермами, найденными экспериментально.

Изотермы реального газа. Критическое состояние



теория



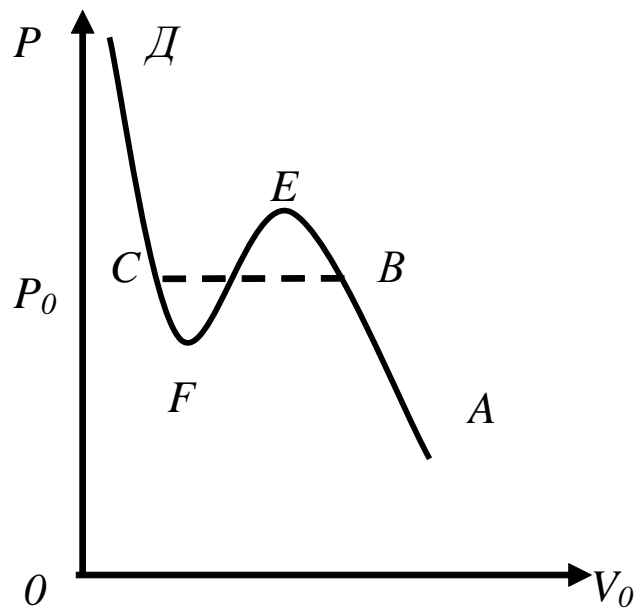
эксперимент

изотермы AB соответствует сжатию газа при низких давлениях.

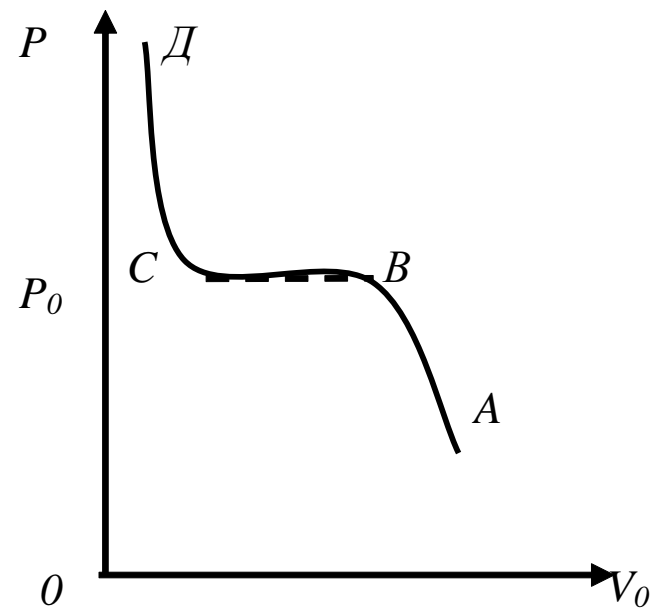
Участок BC на экспериментальной изотерме соответствует процессу сжижения газа, т.е. на участке BC газ превращается в жидкость.

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.

Изотермы реального газа. Критическое состояние



теория



эксперимент

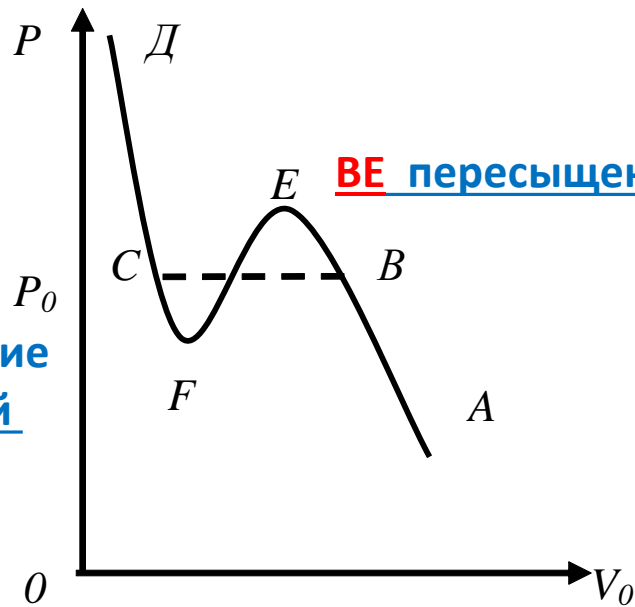
Давление P_0 не меняется до тех пор, пока весь пар при данной температуре, не перейдет в жидкость.

Давление P_0 называется упругостью насыщенных паров при данной температуре T .

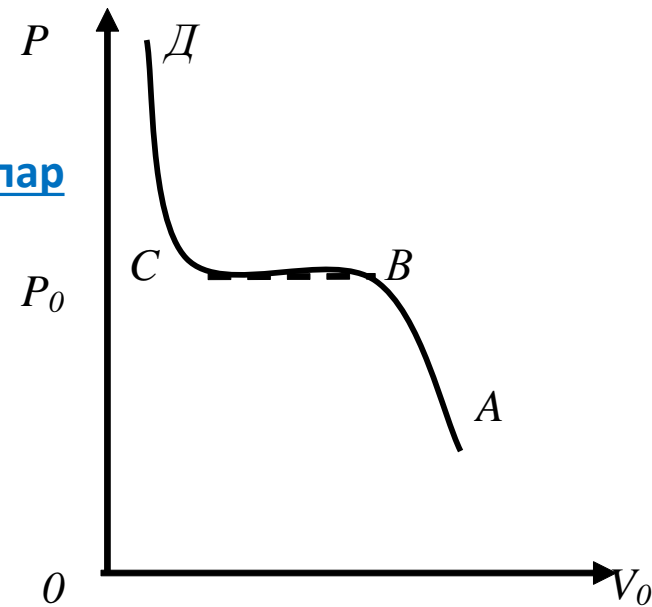
В точке B все вещество еще было в газообразном состоянии,

в точке C все вещество находится уже в жидком состоянии.

Изотермы реального газа. Критическое состояние



теория



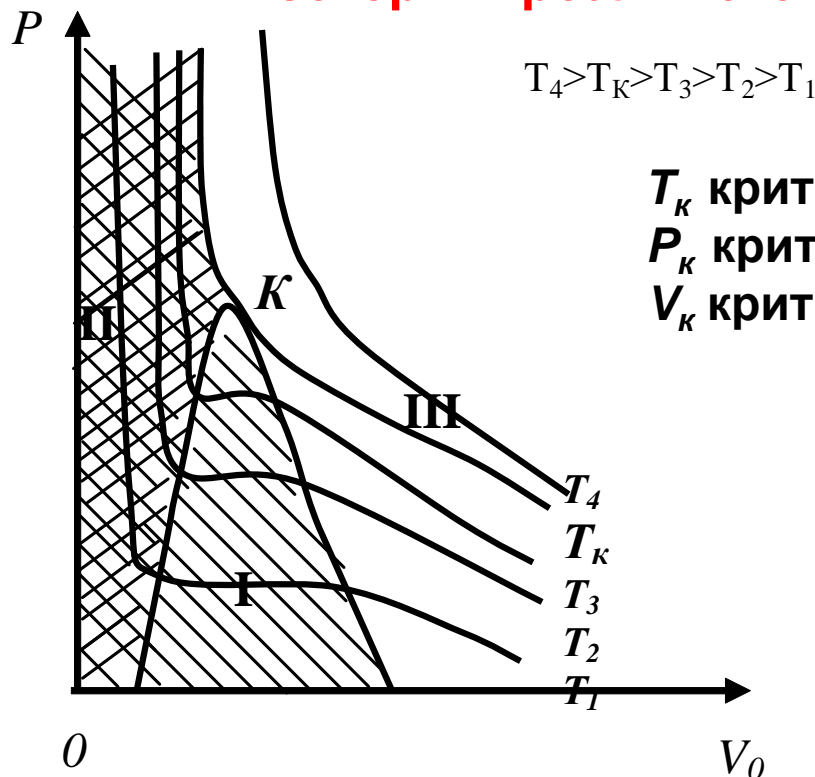
эксперимент

Ветвь изотермы CD характеризует процесс сжатия жидкости.

Жидкости обладают **малой сжимаемостью**, поэтому кривая CD круто идет вверх.

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

Изотермы реального газа. Критическое состояние



$$T_4 > T_K > T_3 > T_2 > T_1$$

T_K критическая температура,
 P_K критическое давление,
 V_K критический объем.

Изотерма соответствующая температуре T_K , имеет только точку перегиба K .

Критической температурой T_K называется температура, при которой исчезает различие между жидким и газообразным состоянием вещества.

Область I (заштрихована) – это область двухфазного состояния вещества,

область II (двойная штриховка) – это область жидкого состояния,

область III (не заштриховано) – это область газообразного состояния.

Изотермы реального газа. Критическое состояние

Найдем T_K , P_K , V_K .

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

$$p = \frac{RT}{(V_0 - b)} - \frac{a}{V_0^2}$$

$$\frac{dP}{dV} = 0$$

$$\frac{d^2 P}{dV^2} = 0$$

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V_0 - b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\frac{d^2 P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V_0 - b)^3} - \frac{6a}{V^4}$$

Изотермы реального газа. Критическое состояние

$$-\frac{RT}{(V_0 - b)^2} + \frac{2a}{V_0^3} = 0$$

$$\frac{RT}{(V_0 - b)^2} = \frac{2a}{V_0^3}$$

$$\frac{2RT}{(V_0 - b)^3} - \frac{6a}{V_0^4} = 0$$

$$\frac{2RT}{(V_0 - b)^3} = \frac{6a}{V_0^4}$$

$$\frac{(V_0 - b)}{2} = \frac{V_0}{6}$$

$$3V_0 - 3b = 2V_0$$

$$V_K = 3b$$

Изотермы реального газа. Критическое состояние

$$\frac{2RT}{(V_0 - b)^3} = \frac{6a}{V_0^4}$$

$$V_0 = 3b$$

$$\frac{2RT}{(3b - b)^3} = \frac{6a}{(3b)^4}$$

$$\frac{2RT}{8b^3} = \frac{6a}{81b^4}$$

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

Изотермы реального газа. Критическое состояние

$$P = \frac{RT}{(V_0 - b)} - \frac{a}{V_0^2}$$

$$P = \frac{RT}{(3b - b)} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P = \frac{R8a}{2b \cdot 27bR} - \frac{a}{9b^2}$$

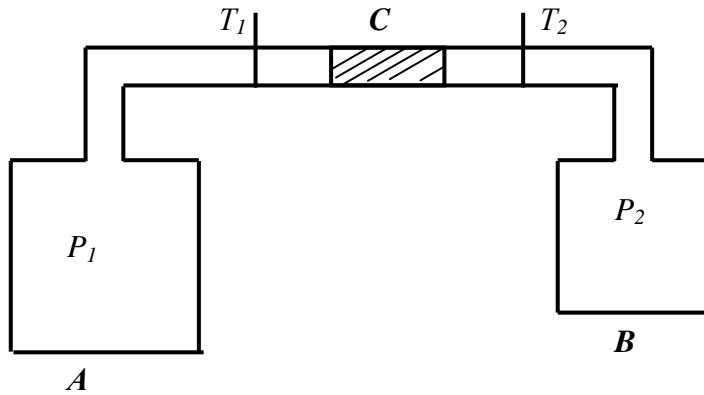
$$P = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$P_K = \frac{a}{27b^2}$$

Реальные газы

Эффект Джоуля-Томсона

Эффект Джоуля-Томсона



$$P_1 > P_2$$

$$U_k \sim T$$

$$\Delta Q = 0$$

$$\Delta A = 0$$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

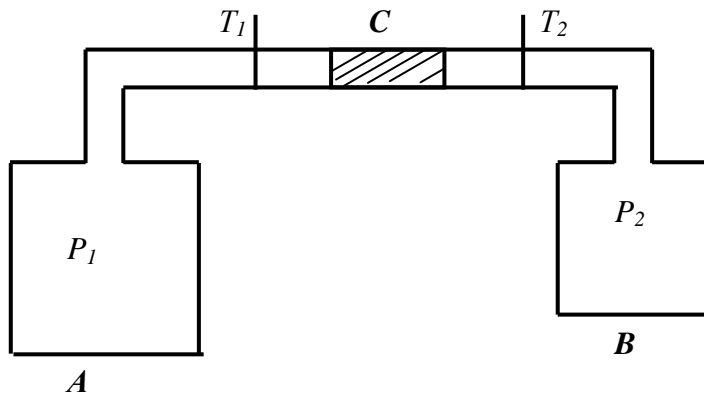
$$\Delta U = 0$$

$$U = \text{const}$$

$$U = U_k + U_n$$

$$\Delta U_k + \Delta U_n = 0$$

Эффект Джоуля-Томсона



$$P_1 > P_2$$

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.