

Реальный газ

Измерения показывают, что соотношения, полученные в предыдущей главе для идеального газа, в частности — уравнение равновесного состояния

$$pV = \frac{M}{\mu} RT$$

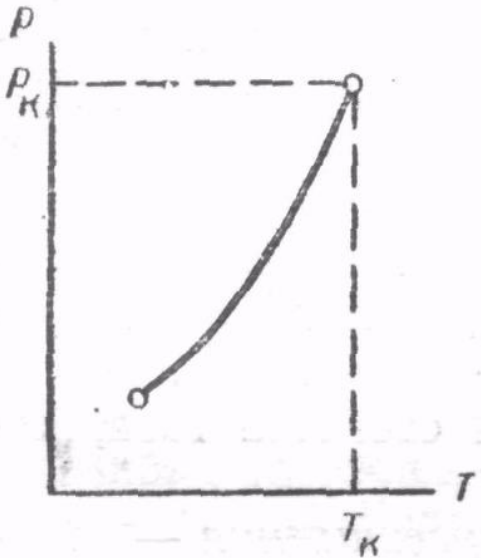
могут быть применимы и к реальным газам, но только при небольших давлениях и высоких температурах. Например, у азота при температуре 0° С произведение pV отличается от $M/\mu RT$ для интервала давлений от 1 до 100 атм не более, чем на 0,5%, а для давлений, близких к 1000 атм, это отличие доходит до 100%.

Такое расхождение объясняется главным образом действием молекулярных сил.

Наибольшее расхождение с идеальным газом обнаруживают **пары**

количество пара, которое может содержаться в данном объеме сосуда при определенной температуре, ограничено, тогда как идеального газа можно вместить любое количество.

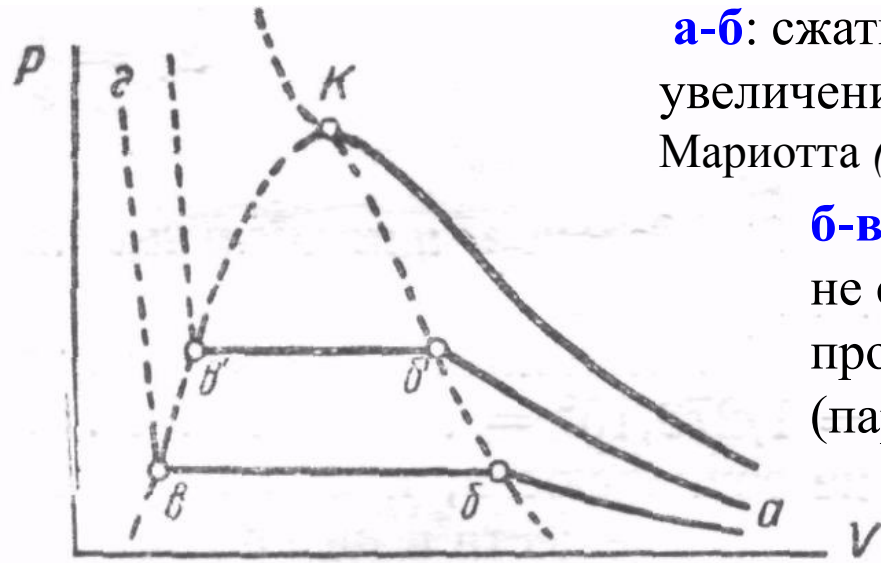
Если в сосуде при данной температуре имеется предельно возможное количество испарившегося вещества, то говорят, что в этом сосуде находится **насыщающий, или насыщенный пар**.



кривая $p = p(T)$ заканчивается при некоторых значениях давления p_k и температуры T_k , называемых критическими, при температуре выше критического значения насыщенный пар не получается, и любое количество жидкости, введенное в сосуд, испаряется полностью.

связь между давлением насыщенных паров и их температурой

Рассмотрим изотермическое сжатие и расширение паров.



а-б: сжатие ненасыщенного пара сопровождается увеличением давления но не по закону Бойля—Мариотта ($T = \text{const}$, $pV = \text{const}$)

б-в: дальнейшее уменьшение объема больше не сопровождается увеличением давления: происходит конденсация паров в жидкость (пар становится насыщенным)

В точке **в** вещество находится в жидком состоянии.

в-г: крутое возрастание давления, необходимого для изотермического сжатия жидкости

г-б: соответствует постепенному уменьшению внешнего давления на жидкость (при постоянной температуре), вследствие чего жидкость несколько расширяется

В точке **в** жидкость начинает кипеть. дальнейшее увеличение объема уже не сопровождается понижением давления, так как освобождающийся объем занимает насыщенный пар.

В точке **б** вся жидкость превращается в насыщенный пар. Расширение насыщенного пара ведет к уменьшению его давления, и пар делается все более и более ненасыщенным.

Если провести изотермическое сжатие того же количества пара при более высокой температуре, то состояние насыщения наступает при меньшем объеме и большем давлении (точка **б'**).



Жидкое состояние при тех же значениях температуры и давления (точка **б'**) характеризуется большим объемом; при переходе от **б** к **б'** уменьшение объема жидкости от повышения давления меньше, чем увеличение объема от повышения температуры.

с увеличением температуры вещества точки **б** и **б** сближаются, т. е. удельный объем насыщенного пара приближается к удельному объему жидкости.

Состояние вещества (обозначенное на рис. буквой **K**), при котором плотность жидкости и плотность насыщенного пара, находящегося в равновесии с ним, равны, называется **критическим состоянием вещества**.

Критическое состояние для каждого1 вещества характеризуется определенными значениями давления p_k , температуры T_k и удельного объема V_k .

типичные кривые, разграничивающие различные состояния вещества



Кривая **AKB** есть изотерма, соответствующая критической температуре **T_k**

кривая **КС** - жидкость находится под давлением, равным давлению насыщенного пара при данной температуре

кривая **KD** - вещество находится в состоянии насыщенного пара.

Участок критической изотермы **KB** разграничивает области, в которых существуют газообразные состояния вещества: 1) область $T < T_k$ и 2) область $T > T_k$.

*Газообразные состояния при температурах ниже критических называются **паром**; при температурах выше критических мы имеем реальный газ.*

Рассмотрим изохорические, изобарические и изотермические процессы, при которых вещество переходит из одного состояния в другое

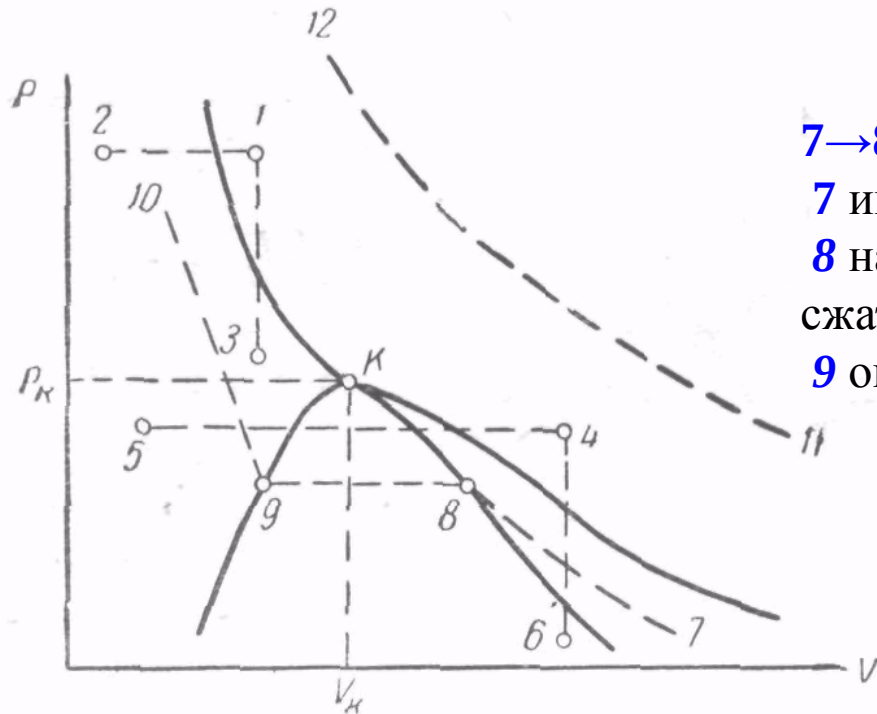


1→2: изобарическое сжатие, сопровождаемое охлаждением. Вещество переходит из газообразного состояния «сразу» в жидкое, как только T станет меньше критической

1→3: изохорическое охлаждение. Вещество также скачком переходит из газообразного состояния в жидкое.

4→5: если изобарическое сжатие производить при давлении, меньшем критического, то газ сначала переходит в ненасыщенный пар, затем становится насыщенным, а при дальнейшем сжатии (и охлаждении) постепенно конденсируется в жидкость.

4→6: изохорическое охлаждение. В отличие от **1→3** производится при удельном объеме, большем, чем критический удельный объем; охлаждаемый газ проходит через область ненасыщенного пара, превращается в насыщенный и затем частично конденсируется.



7→8→9→10: изотермический процесс.

7 имеется ненасыщенный пар

8 насыщенное состояние, в которое путем сжатия переводится пар

9 окончание постепенной конденсации,

9→10: изотермическое сжатие жидкости.

11→12: изотермический процесс протекающий при температуре выше критической. Вещество все время остается в газообразном состоянии; таким образом, путем изотермического сжатия нельзя превратить газ в жидкость, если температура этого процесса выше критического значения.

Для сжижения газа совершенно необходимо охладить его до температуры **ниже критической**.

Если изотермический процесс **7→8→9→10**: производить с тщательно очищенным веществом, лишенным всяких посторонних примесей, и сам процесс вести достаточно медленно, то можно наблюдать так называемые метастабильные состояния

Уравнение Ван-дер-Ваальса.

При выводе уравнения состояния идеального газа, которое для 1 моля имеет вид

$$pV=RT$$

были сделаны два существенно важных предположения:

- 1) молекулы газа не взаимодействуют между собой; только во время столкновений на короткое время появляются силы отталкивания;
- 2) собственный объем молекул очень мал по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ.

Для реальных газов, а тем более для жидкостей, эти предположения не могут быть использованы.

Из всех предложенных уравнений для реального вещества наибольшей известностью пользуется **уравнение Ван-дер-Ваальса**: для 1 моля

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

a и b — постоянные для данного вещества величины

«поправки», внесенные в уравнение состояния идеального газа:

a/V^2 – величина, учитывающая взаимодействие молекул и обратно пропорциональным квадрату удельного объема (объема одного моля газа)

b - величина, учитывающая собственный объем молекул. Как показывают расчеты она должна равняться $4V_i$ (V_i - собственный объем молекул)

Величины a и b уравнения Ван-дер-Ваальса имеют различные значения для различных газов; их можно найти, измеряя объем, давление и температуру данного газа в различных состояниях.

Для вещества, имеющего массу M , это уравнение **Ван-дер-Ваальса** запишется в следующем виде:

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

Критические параметры газа

Критическими параметрами газа называются значения его макропараметров (давления, объёма и температуры) в критической точке, т.е. в таком состоянии, когда жидкая и газообразная фазы вещества неразличимы. Найдем эти параметры для газа Ван-дер-Ваальса, для чего преобразуем уравнение состояния:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Умножим обе части на } V^2/p$$
$$\left(V^2 + \frac{a}{p}\right)(V - b) = \frac{V^2 RT}{p}$$

Мы получили уравнение третьей степени относительно V .

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0$$

В критической точке все три корня уравнения сливаются в один, поэтому предыдущее уравнение эквивалентно следующему:

$$(V - V_{crit})^3 = 0$$
$$V^3 - 3V_{crit}V^2 + 3V_{crit}^2V - V_{crit}^3 = 0$$

Критические параметры газа

Приравняв коэффициенты при соответствующих степенях, получим:

$$\begin{aligned}\frac{RT_{crit}}{p_{crit}} + b &= 3V_{crit} \\ \frac{p_{crit}}{a} &= 3V_{crit}^2 \\ \frac{ab}{p_{crit}} &= V_{crit}^3\end{aligned}$$

Из этих равенств вычисляют значения критических параметров:



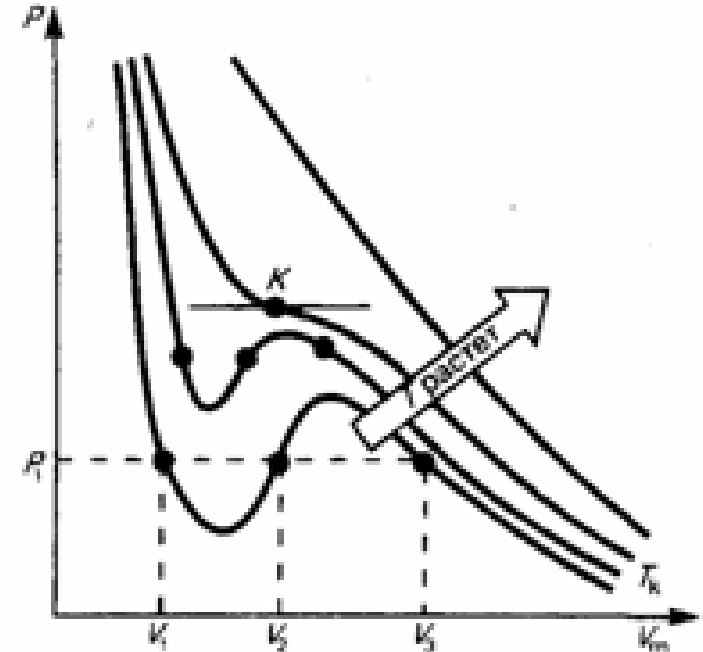
$$\begin{aligned}V_{crit} &= 3b \\ p_{crit} &= \frac{a}{27b^2} \\ T_{crit} &= \frac{8a}{27bR}\end{aligned}$$

...и критического коэффициента:

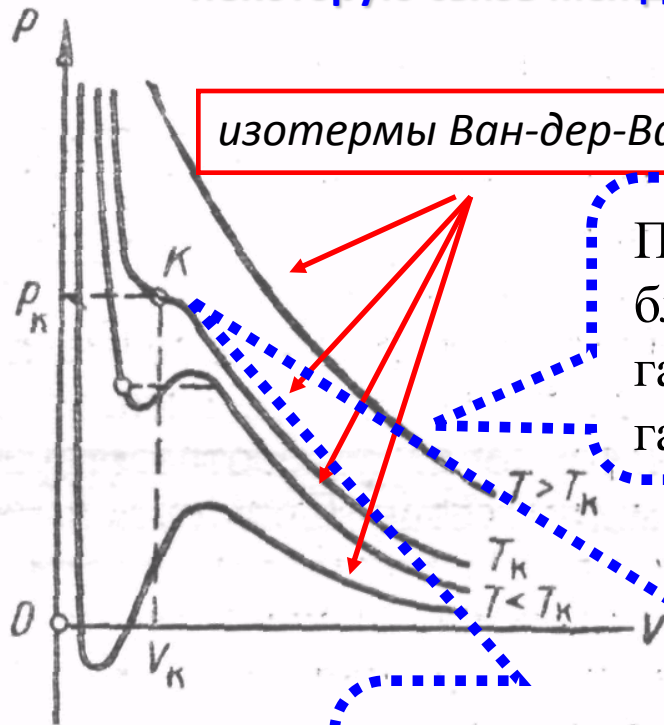
$$k_{crit} = \frac{RT_{crit}}{p_{crit}V_{crit}} = \frac{8}{3} = 2.67$$

Недостатки уравнения Ван-дер-Ваальса

1. Для реальных веществ $k_{crit} > 2,67$
2. Для реальных веществ $V_{crit} \neq 3b$ (скорее, $2b$)
3. Уравнение Ван-дер-Ваальса расходится с экспериментом в области двухфазных состояний.



При постоянной температуре уравнение Ван-дер-Ваальса дает некоторую связь между объемом и давлением



изотермы Ван-дер-Ваальса

При очень высоких температурах они имеют форму, близкую к гиперболе $pV = \text{const}$ и описывают газообразное состояние вещества (почти идеальный газ)

по мере уменьшения температуры форма изотермы несколько изменяется и при некоторой температуре T_K обнаруживает «точку перегиба» K

При еще меньших температурах изотерма Ван-дер-Ваальса приобретает сложную форму и может заходить даже в область отрицательных давлений.

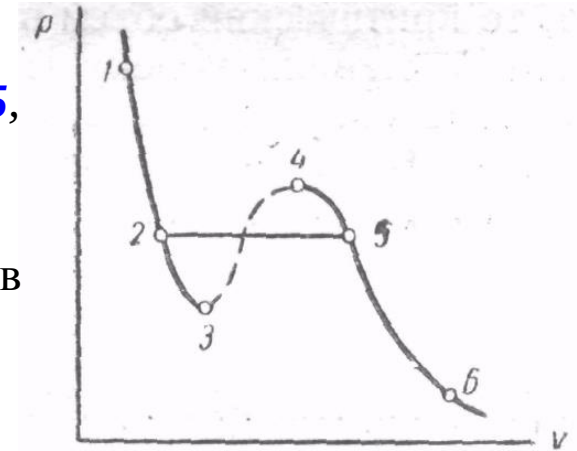
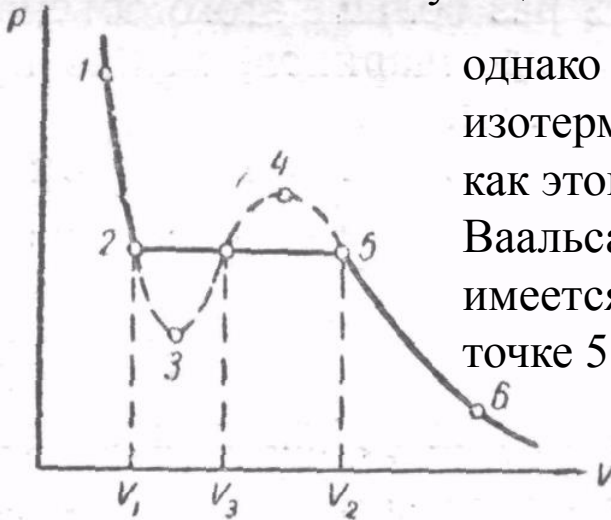
изотермы, соответствующие низким температурам

Измерения показывают, что изотермы реального вещества приближаются к изотермам Ван-дер-Ваальса на участках

1—2 соответствующих жидким состояниям,

5—6 соответствующих парообразным состояниям вещества;

однако в средней части реальная изотерма идет не по кривой **2—3—4—5**, как этого требует уравнение Ван-дер-Ваальса, а по изобаре **2—5** (в точке 2 имеется только «кипящая жидкость», а в точке 5 — только насыщенный пар)

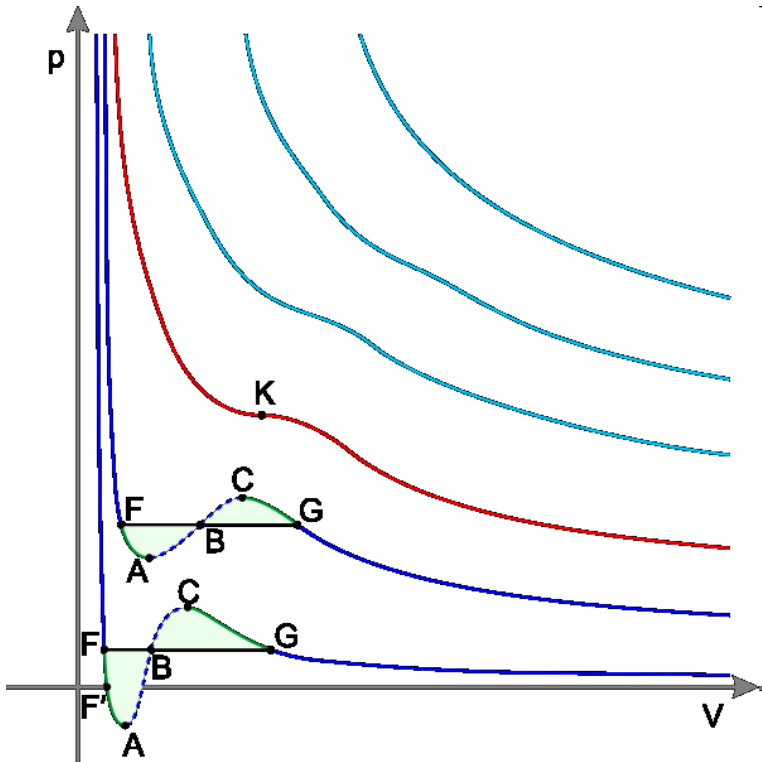


если опыты провести с очень чистым веществом, а сжатие, расширение, подвод и отвод теплоты производить достаточно медленно, то можно обнаружить состояния, соответствующие участкам:

2—3 (перегретая жидкость) и **5—4** (пересыщенный пар)

участок **3—4**; - часть изотермы соответствует неустойчивым состояниям вещества: при сжатии давление не увеличивается, а уменьшается, т. е. вещество не только не оказывает «сопротивление» сжатию, но, наоборот, само «способствует» этому.

Изотермы реального газа



Синие — изотермы при температуре ниже критической. Зелёные участки на них — метастабильные состояния.

Участок левее точки F — нормальная жидкость.

Точка F — точка кипения.

Прямая FG — равновесие жидкой и газообразной фазы.

Участок FA — перегретая жидкость.

Участок F'A — растянутая жидкость ($p < 0$).

Участок АС — аналитическое продолжение изотермы, физически невозможен.

Участок CG — переохлаждённый пар.

Точка G — точка росы.

Участок правее точки G — нормальный газ.

Красная — критическая изотерма.

К — критическая точка.

Голубые — сверхкритические изотермы