

Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

- 1. Силы межмолекулярного взаимодействия**
- 2. Уравнение Ван-дер-Ваальса**
- 3. Экспериментальные изотермы и изотермы Ван-дер-Ваальса.**
- 4. Критические параметры и метастабильные состояния**
- 5. Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса**

Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия

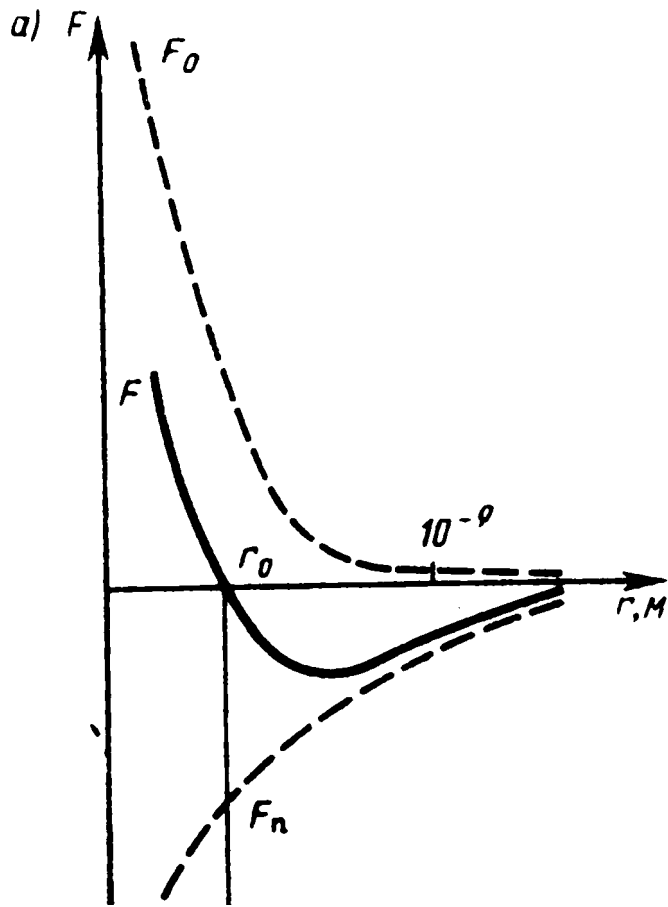
Модель идеального газа, используемая в МКТ газов, позволяет описывать поведение разреженных реальных газов при достаточно высоких температурах и низких давлениях. При выводе уравнения состояния идеального газа размерами молекул и их взаимодействием друг с другом пренебрегают. Повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, поэтому необходимо учитывать объем молекул и взаимодействие между ними.

В 1 м^3 газа при нормальных условиях содержится $2,68 \cdot 10^{25}$ молекул, занимающих объем примерно 10^{-4} м^3 (радиус молекулы примерно 10^{-10} м), которым по сравнению с объемом газа можно пренебречь.

При давлении 500 МПа объем молекул уже составит половину всего объема газа. Таким образом, при высоких давлениях и низких температурах указанная модель идеального газа непригодна.

При рассмотрении реальных газов - газов, свойства которых зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать силы межмолекулярного действия.

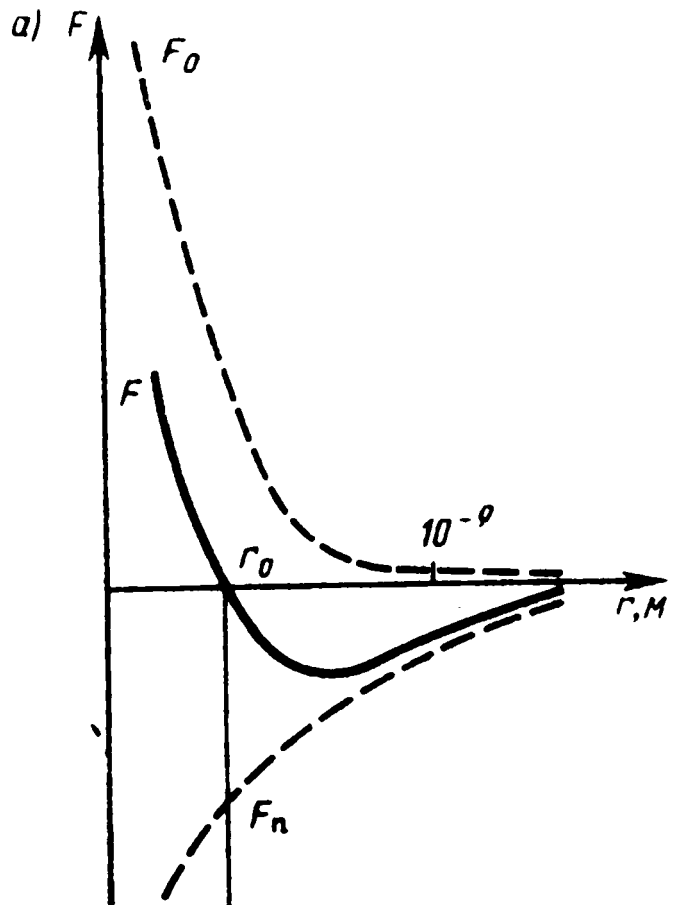
Они проявляются на расстояниях $\leq 10^{-9} \text{ м}$ и быстро убывают при увеличении расстояния между молекулами. Такие силы называют короткодействующими.



В XX веке, по мере развития представлений о строении атома и квантовой механики, было выяснено, что между молекулами вещества одновременно действуют силы притяжения и силы отталкивания. На рисунке приведена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами, где F_0 и F_n соответственно силы отталкивания и притяжения, а F - их результирующая. Силы отталкивания считаются положительными, а силы взаимного притяжения - отрицательными.

$$F = -\frac{C_1}{r^7} + \frac{C_2}{r^{13}}$$

Коэффициенты C_1 и C_2 зависят от химической природы газов.



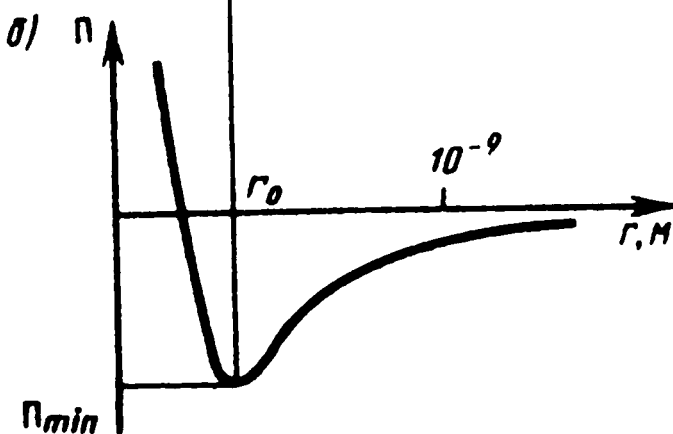
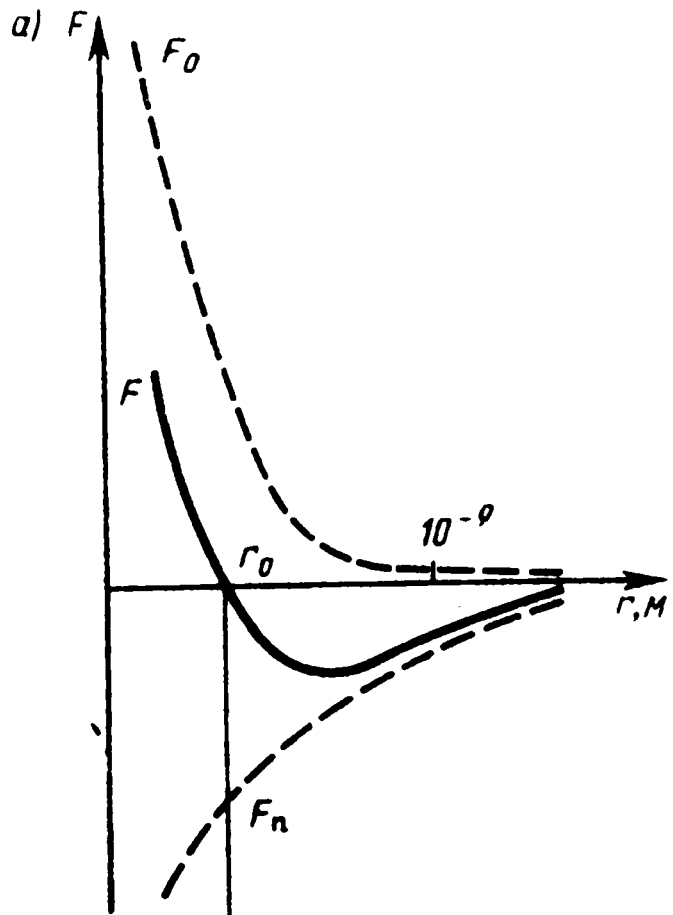
На расстоянии $r = r_0$ результирующая сила $F = 0$, т.е. силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга.

Таким образом, расстояние r_0 соответствует расстоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствии теплового движения.

При $r < r_0$ преобладают силы отталкивания $F > 0$.

При $r > r_0$ - силы притяжения $F < 0$

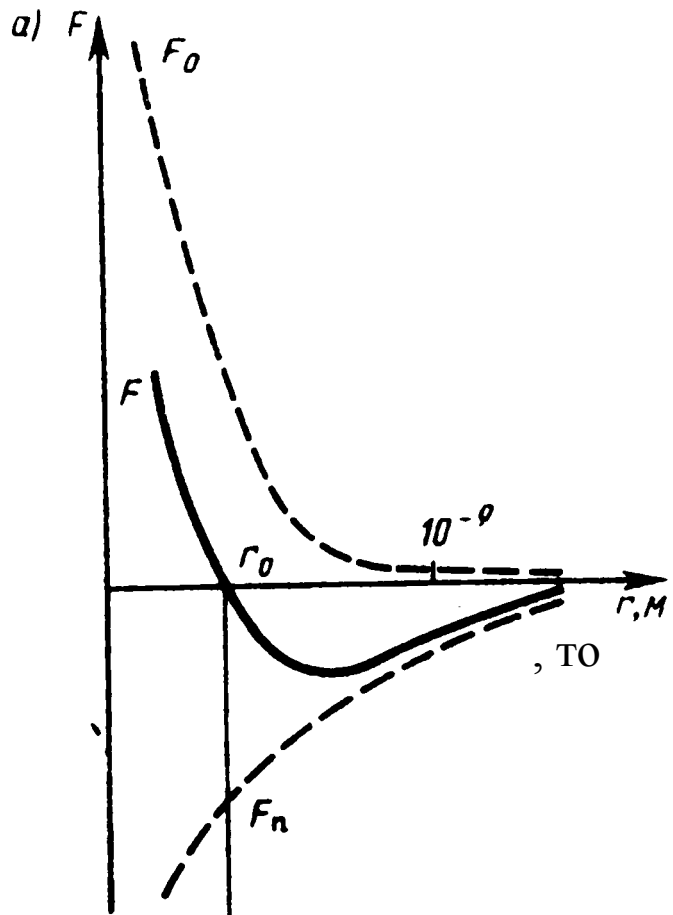
На расстояниях $r > 10^{-9}$ м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют $F \rightarrow 0$.



Элементарная работа δA силы F при увеличении расстояния между молекулами на dr совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул, т.е.

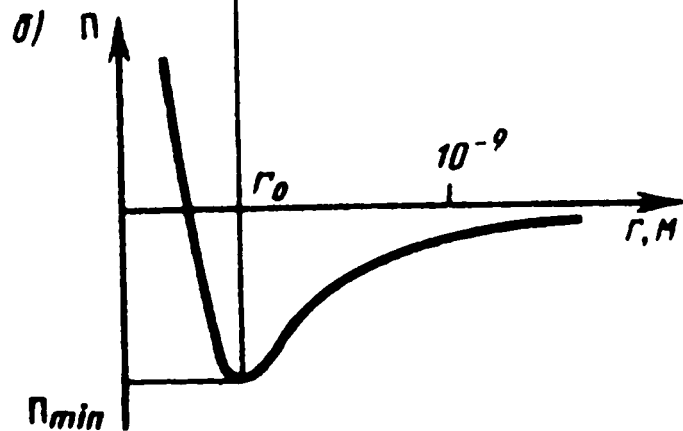
$$\delta A = F dr = -d\Pi \quad (1)$$

Из анализа качественной зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними (рис. б) следует, что если молекулы находятся друг от друга на расстоянии $r \rightarrow \infty$, на котором межмолекулярные силы взаимодействия не действуют, то $\Pi = 0$

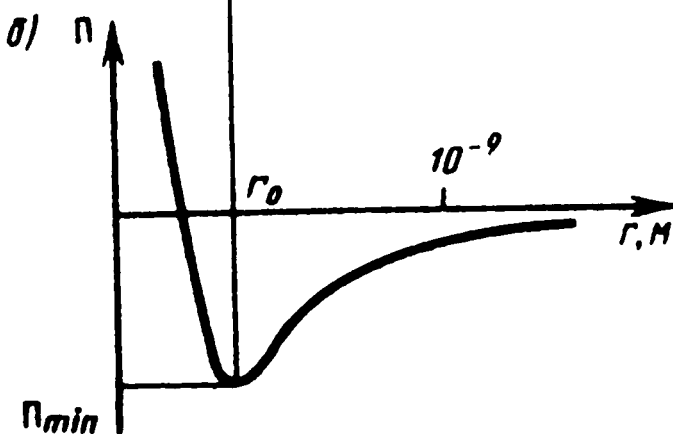
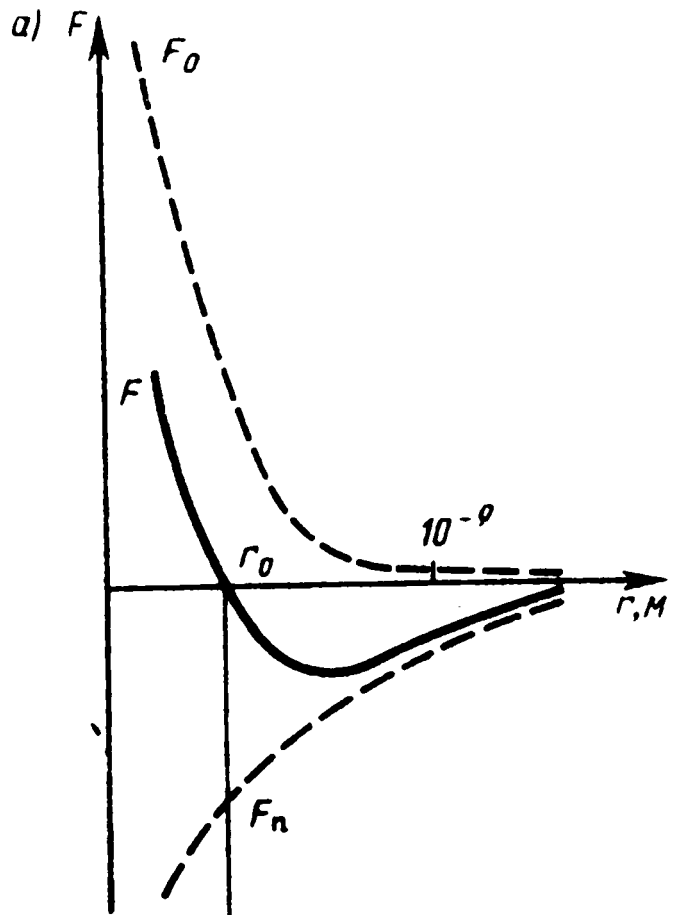


При постепенном сближении молекул между ними появляются силы притяжения $F < 0$, которые совершают положительную работу

$$\delta A = F dr > 0$$



Тогда, согласно (1), потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при $r = r_0$



При $r < r_0$ с уменьшением r силы отталкивания $F > 0$ резко возрастают и совершаемая против них работа отрицательна

$$\delta A = F dr < 0$$

Потенциальная энергия начинает тоже резко возрастать и становится положительной. Из данной потенциальной кривой следует, что система из двух взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия $r = r_0$ обладает **минимальной потенциальной энергией.**

Формула Ленарда-Джонса

$$\Pi = -\frac{a_1}{r^6} + \frac{a_2}{r^{12}}$$

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение между величинами Π_{\min} и kT .

Π_{\min} - наименьшая потенциальная энергия взаимодействия молекул – определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии $r = r_0$

kT - определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы хаотического (теплового) движения молекул.

Если $\Pi_{\min} \ll kT$, то вещество находится в **газообразном** состоянии, так как интенсивное тепловое движение молекул препятствует соединению молекул, сблизившихся до расстояния r_0 , т.е. вероятность образования агрегатов из молекул достаточно мала.

Если $\Pi_{\min} \gg kT$, то вещество находится в **твердом** состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на значительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемого расстоянием r_0 .

Если $\Pi_{\min} \approx kT$, то вещество находится в **жидком** состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее r_0 .

Таким образом, любое вещество в зависимости от температуры может находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии, причем температура перехода из одного агрегатного состояния в другой зависит от значения P_{\min} для данного вещества.

Например, у инертных газов P_{\min} мало, а у металлов велико, поэтому при обычных (комнатных) температурах они находятся соответственно в газообразном и твердом состояниях.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для реальных газов необходимо учитывать размеры молекул и их взаимодействие друг с другом, поэтому модель идеального газа и уравнение Клапейрона-Менделеева $pV_m = RT$ (для моля газа), описывающее идеальный газ, для реальных газов непригодны.

Учитывая собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия, Ван-дер-Ваальс вывел уравнение состояния реального газа. В уравнение Клапейрона-Менделеева введены две поправки.

Учет собственного объема молекул.

Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул, сводится к тому, что фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не V_m , а $V_m - b$, где b - объем, занимаемый самими молекулами.

Объем b равен четверенному собственному объему молекул.

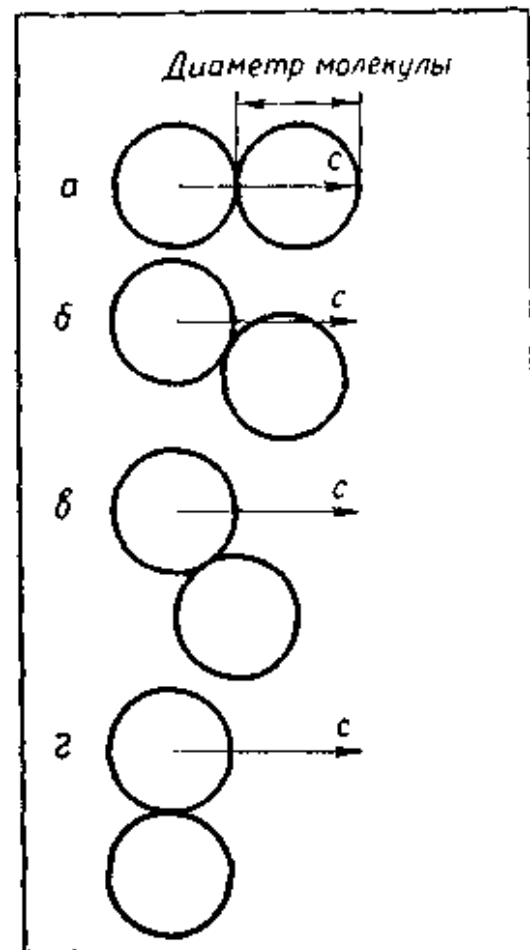
Если d - диаметр молекулы, то каждая молекула реального газа имеет объем $v = \pi d^3 / 6$.

Если, например, в сосуде находятся две молекулы, то центр любой из них не может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние d , меньшее диаметра молекулы. Это означает, что для центров обеих молекул оказывается недоступным сферический объем радиуса d , т.е.

$$V_3 = \frac{4}{3} \pi d^3 = 8v$$

Запрещенный объем равен восьми объемам молекулы или учетверенному объему молекулы в пересчете на одну молекулу

$$b = 4N_A v$$



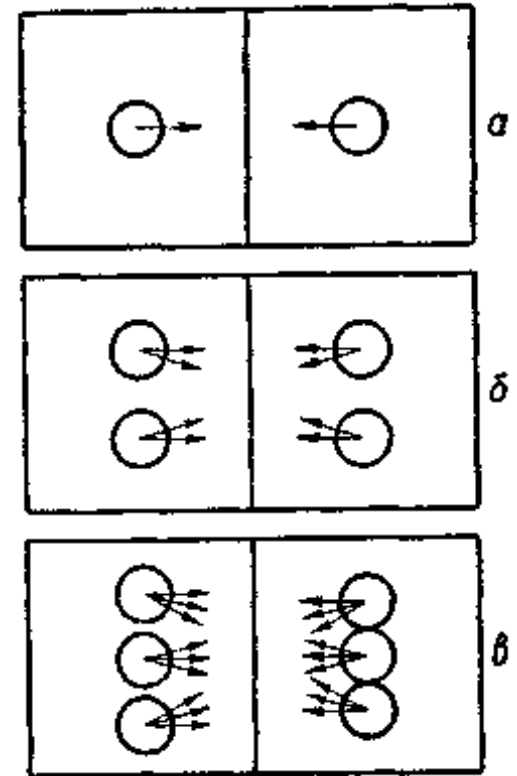
Учет притяжения молекул. Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого **внутренним давлением**.

По вычислениям Ван-дер-Ваальса, внутреннее давление обратно пропорционально квадрату молярного объема

$$p' = \frac{a}{V_m^2}$$

где a - постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения;

V_m - молярный объем.



Давление, производимое на стенки реальным газом, меньше, чем в случае идеального газа, не величину p' .

Вводя эти поправки, получим **уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа** (уравнение состояния реальных газов):

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

Для произвольного количества вещества ν газа $\left(\nu = \frac{m}{\mu}\right)$ с учетом того, что $V = \nu \cdot V_m$, уравнение Ван-дер-Ваальса

примет вид

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

или

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

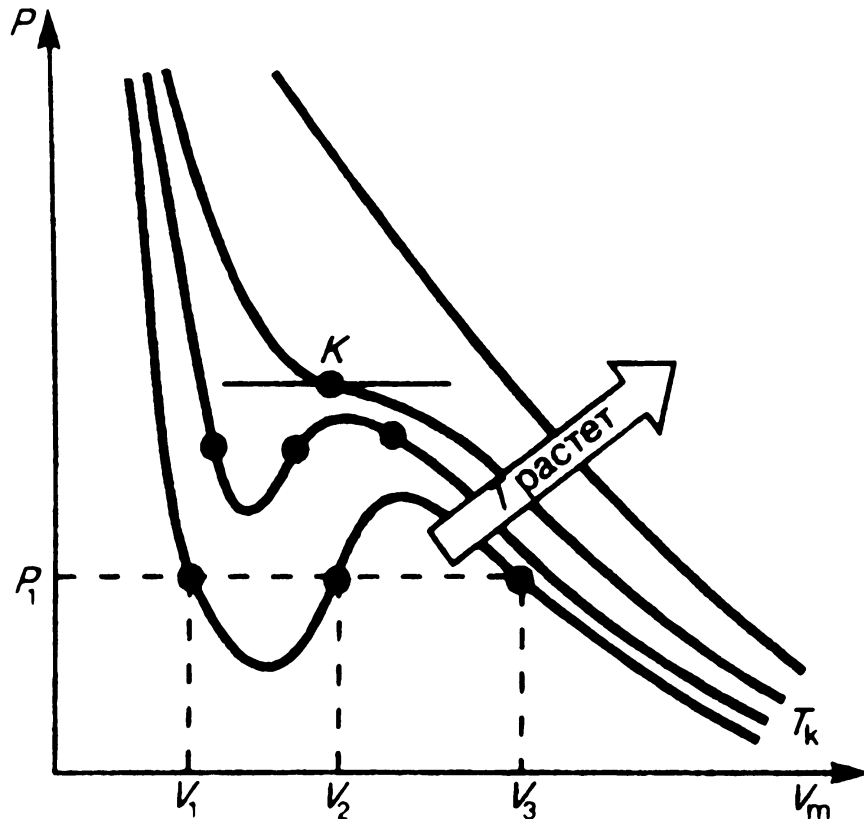
где поправки a и b - постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путем. Записываются уравнения Ван-дер-Ваальса для двух известных из опыта состояний газа и решаются относительно a и b .

При выводе уравнения Ван-дер-Ваальса сделан целый ряд упрощений, поэтому оно также весьма приближенное, хотя и лучше (особенно для несильно сжатых газов) согласуется с опытом, чем уравнение состояния идеального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса не единственное уравнение, описывающее реальные газы. Существуют и другие уравнения, некоторые из них даже точнее описывают реальные газы, но не рассматриваются из-за их сложности.

Изотермы Ван-дер-Ваальса и их анализ

Для исследования поведения реального газа рассмотрим изотермы Ван-дер-Ваальса, т.е. кривые зависимости p от V_m при заданных T , определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса для моля газа.



Эти кривые (рассматриваются для 4-х различных температур, см. рис.) имеют довольно своеобразный характер.

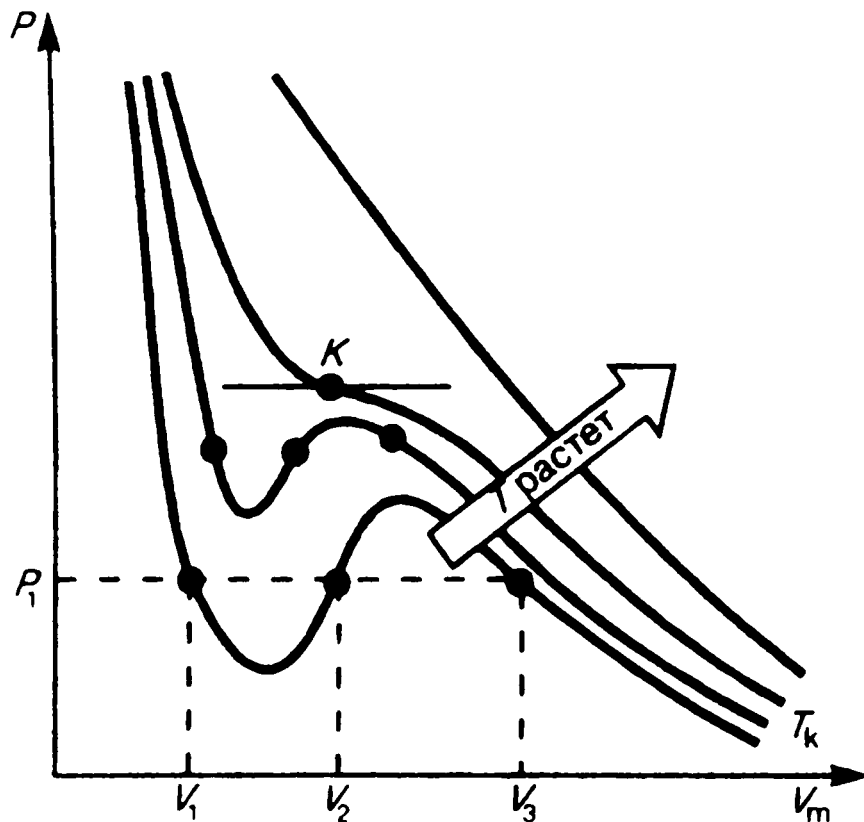
При высоких температурах $T > T_K$ изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно спадающей кривой.

При некоторой температуре T_K на изотерме имеется лишь одна точка перегиба К.

Эта изотерма называется **критической**, соответствующая ей температура T_K - **критической температурой**.

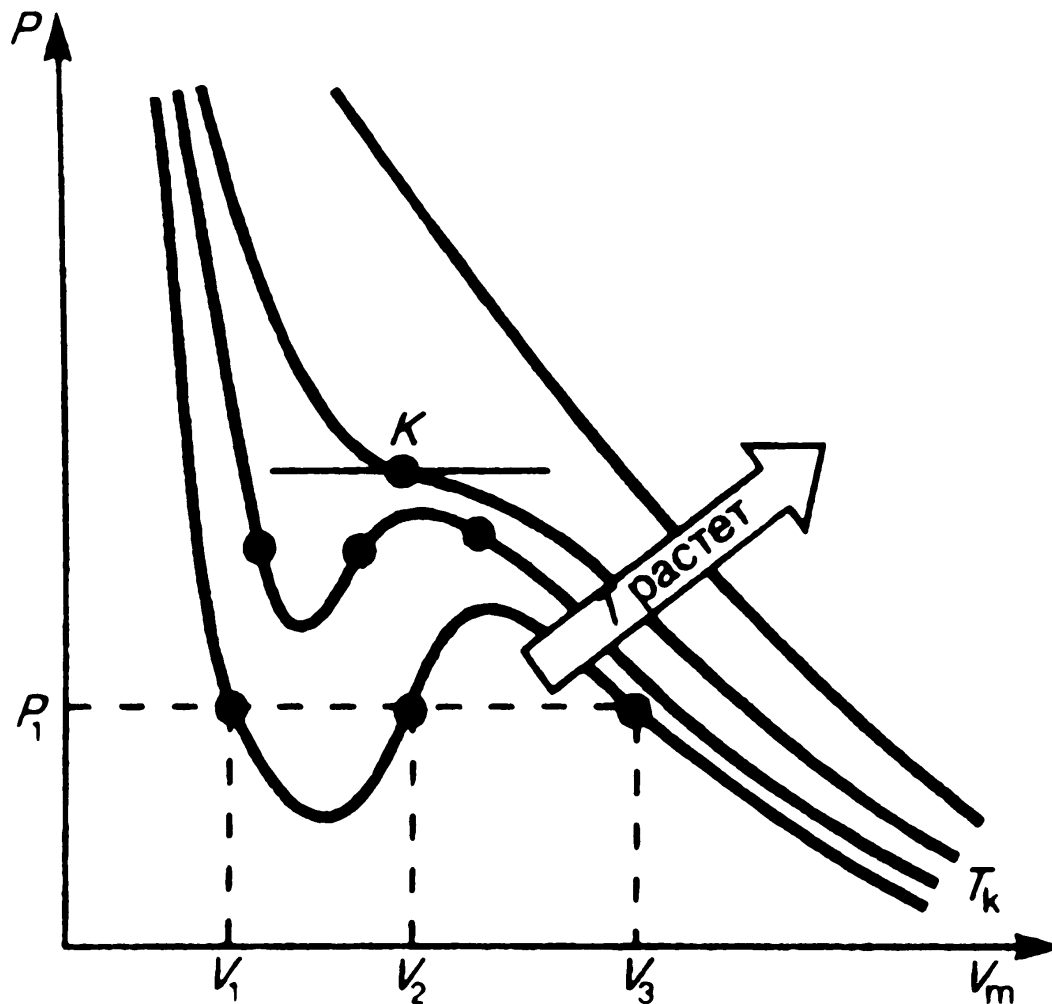
Точка перегиба К называется **критической точкой**.

В этой точке касательная к ней параллельна оси абсцисс.



Соответствующие этой точке **объем V_K** и **давление P_K** называются **критическими**. Состояние с критическими параметрами P_K, V_K, T_K называется **критическим состоянием**.

При низких температурах изотермы имеют волнообразный участок, сначала монотонно опускаясь вниз, затем монотонно поднимаясь вверх и снова монотонно опускаясь.

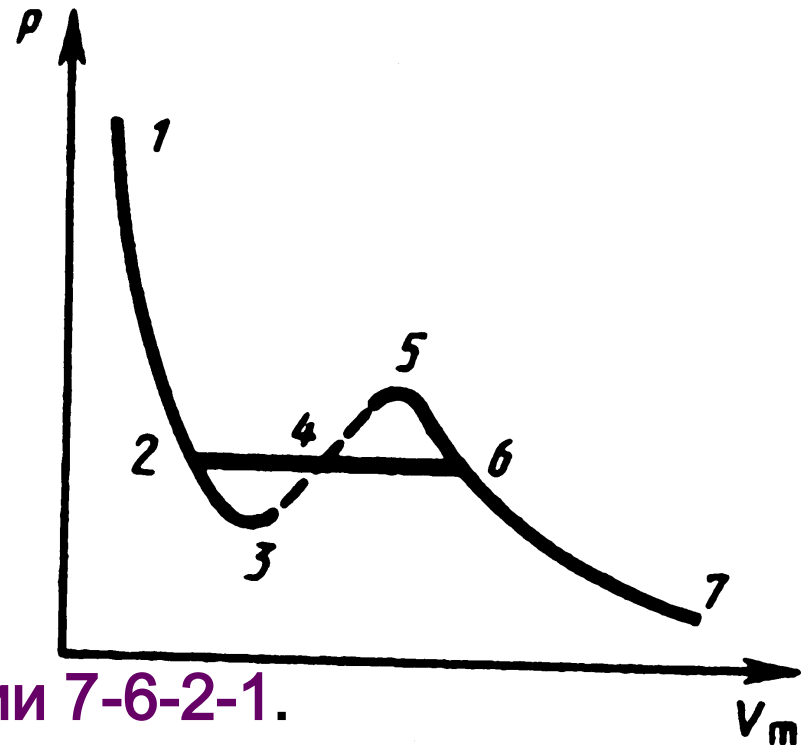


Для пояснения характера изотерм преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса к виду

$$pV_m^3 - (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

Уравнение при заданных p и T является уравнением третьей степени относительно V_m , следовательно, оно может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный и два мнимых, причем физический смысл имеют лишь вещественные положительные корни. Поэтому первому случаю соответствуют изотермы при низких температурах (три значения объема газа V_1, V_2 и V_3 отвечают одному значению давления p_1), второму случаю – изотермы при высоких температурах.

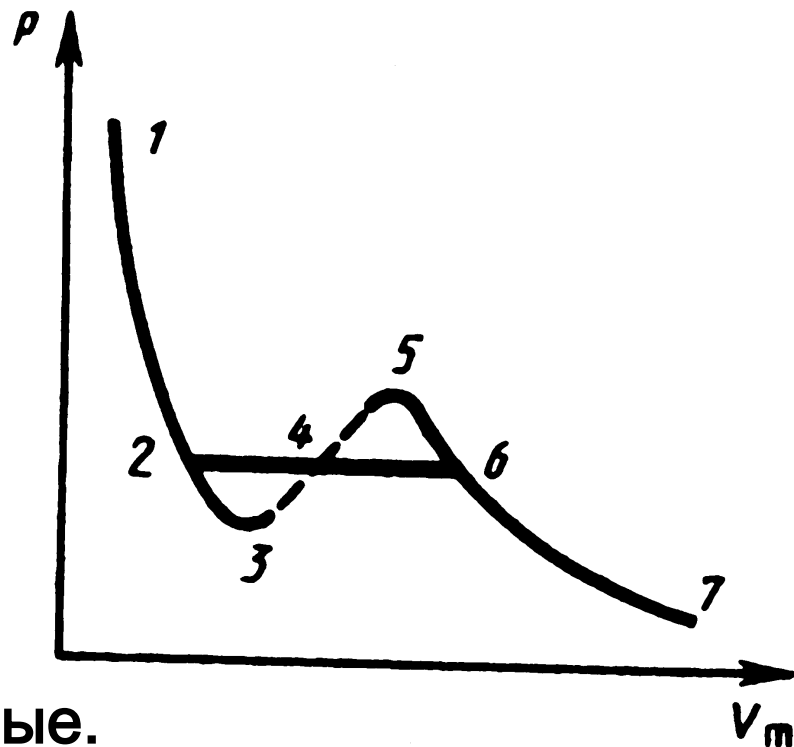
Рассмотрим различные участки изотермы при $T < T_k$ (см. рис.). Видим, что на участках 1-3 и 5-7 при уменьшении объема V_m давление p возрастает, что **естественно**. На участке 3-5 сжатие вещества приводит к уменьшению давления; практика же показывает, что такие состояния в природе не осуществляются. Наличие участка 3-5 означает, что **при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы.** Таким образом, **истинная изотерма будет иметь вид ломаной линии 7-6-2-1.**



Часть 7-6 отвечает **газообразному** состоянию, а часть 2-1 - **жидкому**. В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы 6-2, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества.

Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется **паром**, а пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

Данные выводы, следующие из анализа уравнения Ван-дер-Ваальса, были подтверждены опытами Т. Эндрюса, изучавшего изотермическое сжатие углекислого газа. Отличие экспериментальных и теоретических изотерм заключается в том, что превращение газа в жидкость в первом случае соответствуют горизонтальные участки, а во втором - волнообразные.



Для нахождения критических параметров подставим их значения в уравнение Ван-дер-Ваальса и запишем

$$p_{\kappa} V_m^3 - (RT_{\kappa} + p_{\kappa} b) V_m^2 + a V_m - ab = 0$$

Поскольку в критической точке все три корня совпадают и равны $V_{m\kappa}$, уравнение приводится к виду

$$p_{\kappa} (V - V_{m\kappa})^3 = 0 \quad \text{или}$$

$$p_{\kappa} V^3 - 3p_{\kappa} V_{m\kappa} V^2 + 3p_{\kappa} V_{m\kappa}^2 V - p_{\kappa} V_{m\kappa}^3 = 0$$

Так как уравнения (2) и (3) тождественны, то в них должны быть равны и коэффициенты при неизвестных соответствующих степеней. Поэтому можно записать

$$p_{\kappa} V_{m\kappa}^3 = ab$$

$$3p_{\kappa} V_{m\kappa} = RT_{\kappa} + p_{\kappa} b$$

$$3p_{\kappa} V_{m\kappa}^2 = a$$

Решая полученные уравнения, найдем

$$V_{mk} = 3b$$

$$p_k = a / (27b^2)$$

$$T_k = 8a / (27Rb)$$

Газ	V_{mk} , м ³	p_k , МПа	T_k , К
Кислород	$3,17 \cdot 10^{-5}$	5,08	155
Азот	$3,86 \cdot 10^{-5}$	3,99	126

Если подставить найденные значения постоянных a , b и R в уравнение Ван-дер-Ваальса и условиться измерять давление, объем и температуру для каждого вещества отношением этих величин к их критическим значениям, а именно:

$$\pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}}, \omega = \frac{V}{V_{\text{кр}}}, \tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}}$$

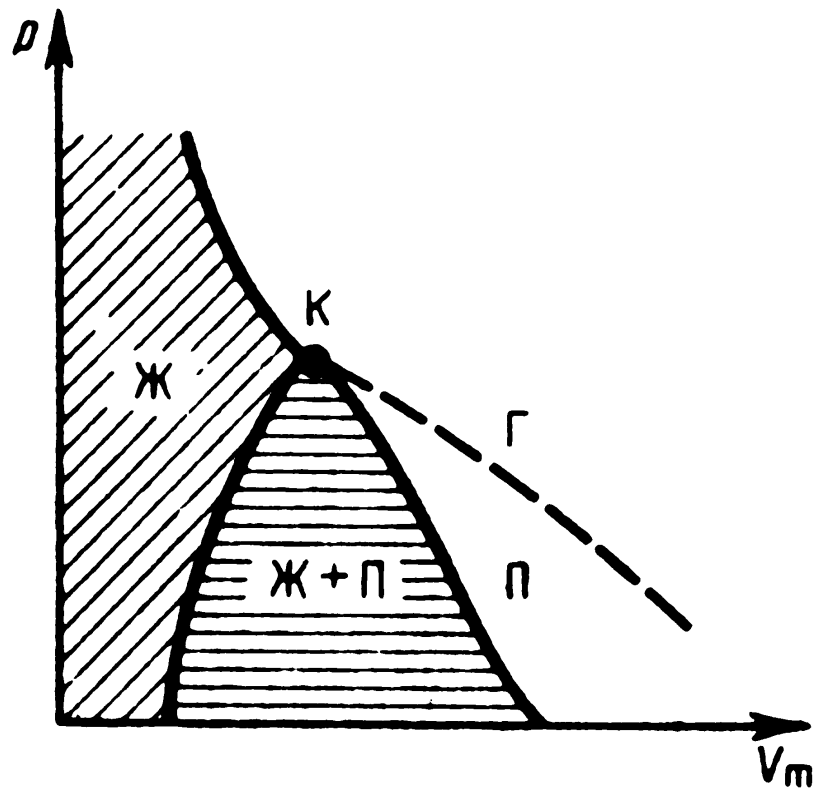
$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса, в котором используются приведенные величины, называется приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса. Если значения двух каких-либо параметров состояния у них одинаковы, то одинаковы приведенные значения и третьего параметра. В этом случае говорят, что вещества находятся в **соответственных состояниях**.

Написанное уравнение содержит определяемые опытным путем постоянные в скрытой форме. Этими постоянными являются критические параметры вещества в состояниях, при которых приведенные значения.

Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая (см. рис.), ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму p, V_m под изотермой на три области: под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость и насыщенный пар), слева от нее находится область жидкого состояния, а справа - область пара. Пар отличается от всех остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения.

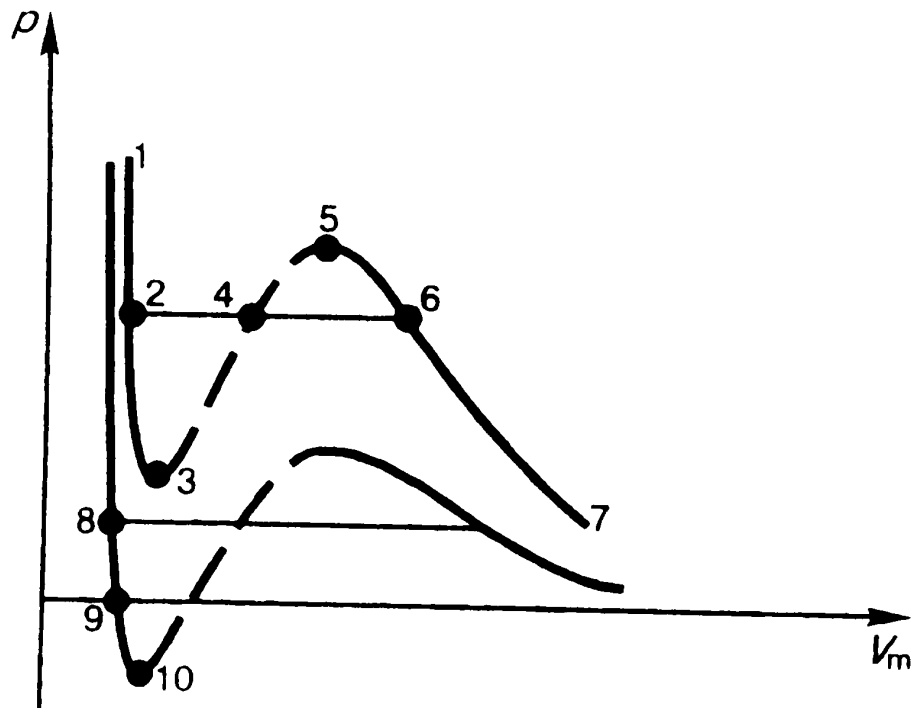
Газ же при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.



Сравнивая изотерму Ван-дер-Ваальса с изотермой Эндрюса (см. рис.), видим, что последняя имеет прямолинейный участок 2-6, соответствующий двухфазным состояниям вещества. Правда, при некоторых условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками ван-дер-ваальсовой изотермы 5-6 и 2-3.

Эти неустойчивые состояния называются **метастабильными**.

Участок 2-3 изображает **перегретую** жидкость, 5-6 - **пересыщенный** пар. Обе фазы ограничено устойчивы.



При достаточно низких температурах изотерма пересекает ось V_m переходя в область отрицательных давлений (нижняя кривая на рис.). Вещество под отрицательным давлением находится в состоянии растяжения. При некоторых условиях такие состояния также реализуются. Участок 8-9 на нижней изотерме соответствует **перегретой** жидкости, участок 9-10 – **растянутой** жидкости.

