



Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
**Физический факультет**  
*Кафедра общей физики*  
*Лабораторный практикум по молекулярной физике*

## РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

### Задача № 230



## РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

### Цель работы

*Измерение изотерм реального газа в двухфазной области и вблизи критической точки и их интерпретация на основе уравнения Ван-дер-Ваальса. Нахождение теплоты фазового перехода пар-жидкость.*

### Идея эксперимента

Для измерений используется газ  $\text{SF}_6$  с низкой критической температурой  $45^\circ\text{C}$  и невысоким критическим давлением, легко реализуемым в лабораторных условиях. Измерив семейство изотерм при разных температурах ниже критической, можно найти температурную зависимость давления насыщенного пара  $p_n(T)$  и удельных объемов жидкости  $v_{\text{ж}}(T)$  и пара  $v_{\text{п}}(T)$ . На основании этих величин по формуле Клапейрона-Клаузиуса рассчитывается теоретическая зависимость теплоты фазового перехода от температуры.

### Теоретическое введение

В модели идеального газа не учитываются взаимодействия между молекулами за исключением соударений, необходимых для установления равновесного состояния газа. В реальных газах между атомами и молекулами в зависимости от расстояния между ними имеются как силы отталкивания, так и силы притяжения.

Притяжение молекул в реальных газах возникает из-за того, что заряды в атомах и молекулах могут быть расположены не вполне симметрично, и молекулы (атомы) становятся электрическими диполями, между которыми возникают *силы притяжения*. Эти силы быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами, так что в разреженных газах ими можно пренебречь. Эти силы возникают и тогда, когда молекулы газа изначально не имеют дипольного момента. Этот дипольный момент появляется из-за тепловых флуктуаций расположения электронов в молекуле. Возникший таким образом мгновенный дипольный момент своим электрическим полем индуцирует появление дипольно-

го момента в соседних молекулах. Ориентация индуцированного дипольного момента всегда такова, что между диполями возникает сила притяжения. Эти силы называются дисперсионными, зависят от расстояния  $r$  между молекулами как  $r^{-7}$  и носят универсальный характер.

Силы отталкивания возникают на близких расстояниях и обусловлены тем, что при перекрывании электронных облаков двух молекул возникает сила отталкивания за счет так называемого обменного взаимодействия. Это можно понять из принципа Паули, согласно которому в пределах одной квантовой системы в данном квантовом состоянии может находиться только один фермион, в данном случае, электрон. Действие сил отталкивания в реальных газах приводит к тому, что молекулы характеризуются некоторым эффективным объемом, в отличие от молекул идеального газа, которые считаются материальными точками.

Чтобы описать взаимодействие молекул, учитывающее и отталкивание, и притяжение, были предложены разные модели потенциальной энергии  $U$ , являющейся функцией расстояния  $r$  между центрами молекул. Исторически первой моделью явился потенциал Леннарда-Джонса:

$$U_{LD} = u_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = 4u_0 \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right],$$

где  $u_0$  – глубина потенциальной ямы,  $r_0$  – равновесное расстояние между частицами, соответствующее минимуму энергии их взаимодействия,  $d$  – расстояние, на котором энергия взаимодействия равна нулю. Параметры  $u_0$ ,  $r_0$  и  $d$  являются характеристиками атомов соответствующего вещества. Зависимость  $U_{LD}(r)$  представлена на рис.1.

Строго говоря, эта модель применима только к сферически симметричным неполярным молекулам, но она хорошо подходит для качественного анализа поведения любых молекул и удобна для численных расчетов. В этой модели зависимость потенциала сил притяжения от расстояния ( $r^{-6}$ ) имеет теоретическое обоснование в квантовой теории флуктуаций дипольного момента, но описание

потенциала сил отталкивания в виде степенной зависимости  $r^{-12}$  является эмпирическим.

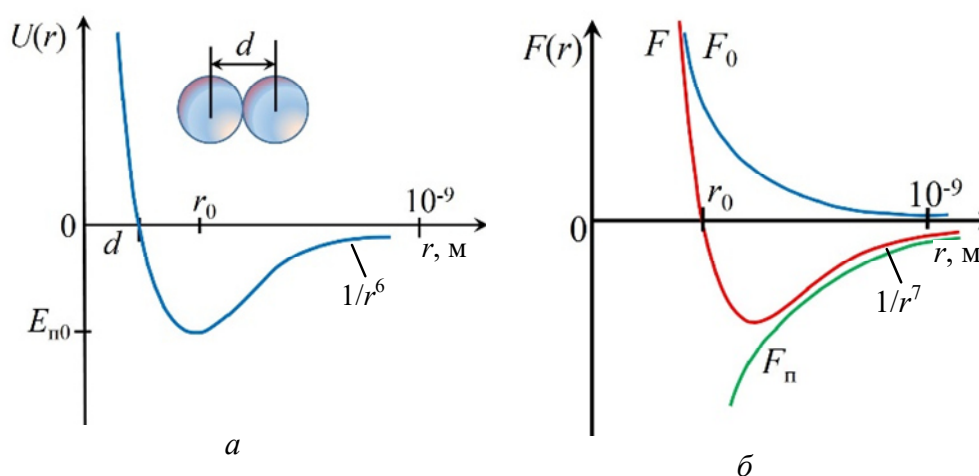


Рис.1. Зависимости потенциала (а) и силы межмолекулярного взаимодействия (б) от расстояния между молекулами.

Уравнение состояния реального (т.е. не идеального) газа было впервые предложено **Ван-дер-Ваальсом** (1873) и для одного моля имеет вид:

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

где  $a$  и  $b$  – постоянные, которые определяются из эксперимента и разные для различных газов,  $p$ ,  $V_M$ ,  $T$  – давление, молярный объем и температура газа соответственно. Чтобы перейти к произвольному количеству молей газа  $\nu$ , нужно подставить  $V_M = V/\nu$ , откуда получается

$$\left( p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT. \quad (1)$$

Газ, подчиняющийся этому уравнению, называется *ван-дер-ваальсовским*.

### **Физический смысл добавок к объему и давлению**

Параметр  $b$  учитывает влияние *сил отталкивания*. Действие сил отталкивания в модели Ван-дер-Ваальса сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею объем. Доступным для движения частиц оказывается не весь объем  $V$ , а только его часть  $V - \nu b$ , где  $b$  име-

ет смысл объема одного моля газа при плотной упаковке молекул. Величина  $\nu b$  называется *исключенным объемом* (исключенным для свободного перемещения). Силы отталкивания проявляются на близких расстояниях между молекулами (см. рис.2).

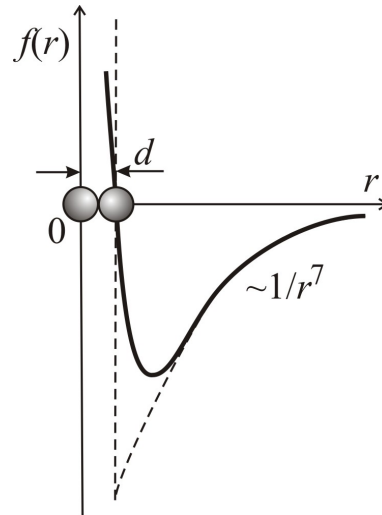


Рис.2. Зависимость силы взаимодействия двух молекул от расстояния  $r$  между ними в модели Ван-дер-Ваальса (пунктир) и Ленард-Джонса (сплошная линия)

Поправка к давлению учитывает *силы притяжения* между молекулами, которые, в отличие от сил отталкивания, являются более дальнедействующими. Если молекула находится внутри газа, результирующая сил притяжения, действующих на нее со стороны других молекул, в среднем равна нулю. Но на молекулы вблизи стенки сосуда другие молекулы действуют только с одной стороны, и возникает результирующая сила, направленная внутрь газа, что эквивалентно дополнительному давлению на пристеночный слой газа. Величина этой силы пропорциональна концентрации окружающих частиц  $n$ , а величина давления на приграничный слой пропорциональна концентрации молекул в этом слое, которая тоже пропорциональна  $n$ . В результате давление должно быть пропорционально  $n^2$ . Ввиду того, что  $n = N / V = \nu N_A / V \sim \nu / V$ , где  $N$  — полное число молекул,  $N_A$  — число Авогадро, то *дополнительное давление* внутри газа можно представить в виде

$$p_{\text{доп}} = \nu^2 \frac{a}{V^2}, \quad (2)$$

где  $a$  – некий параметр газа. Результирующее *внутреннее давление* в газе равно  $(p + v^2 a / V^2) = p_{\text{внутр}} = p + p_{\text{доп}}$ , где внешнее давление  $p$  – это давление на стенке сосуда (измеряемое давление). Наличие дополнительного внутреннего давления приводит к уменьшению внешнего давления, которое необходимо для удержания газа в заданном объеме. С учетом этих поправок приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса (1).

Модель Ван-дер-Ваальса является хорошим приближением уравнения состояния для многих газов малой плотности. Вводимое в ней дополнительное давление (2) соответствует упомянутым выше силам притяжения за счет дипольного взаимодействия с зависимостью от расстояния в виде  $r^{-6}$ , т.е. согласуется с потенциалом Ленард-Джонса.

### *Изотермы Ван-дер-Ваальса. Критические параметры*

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса показаны на рис.3а, а на рис.3б приведены для сравнения типичные экспериментальные изотермы газа.

Три характерных изотермы Ван-дер-Ваальса показаны отдельно на рис.4.

Изотерма с "критической" температурой  $T_k$  делит диаграмму на две области – однофазную и двухфазную. Изотермы с температурой выше критической  $T > T_k$  изменяются монотонно и каждая имеет только одно пересечение с пря-

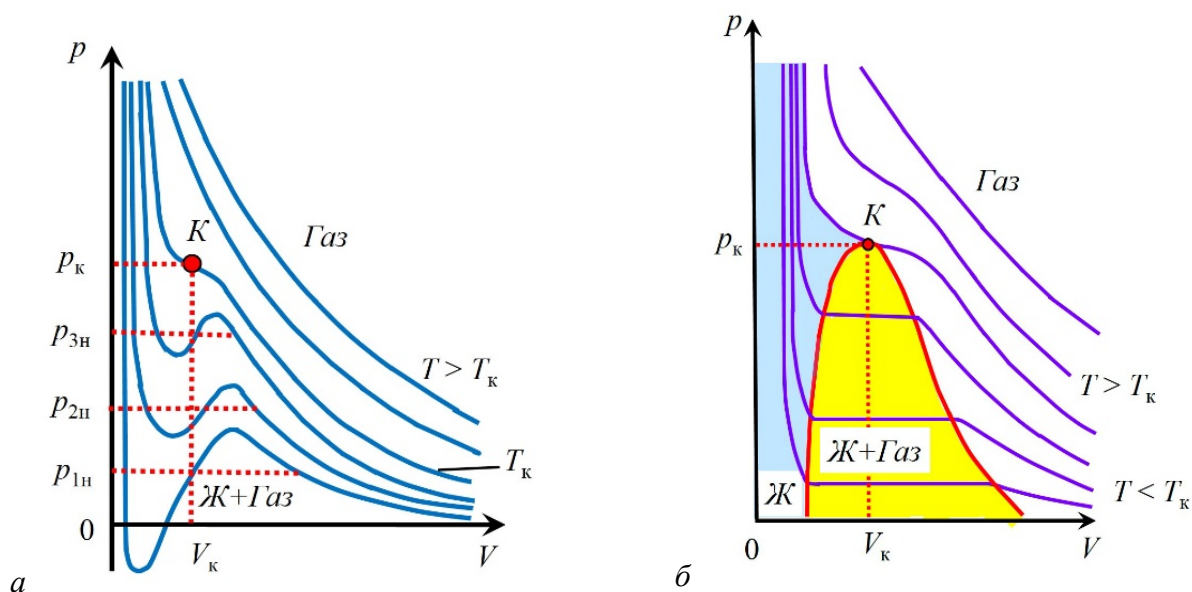


Рис.3. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса (а) и реальных газов (б). Области фазовых состояний: Ж – жидкость, Ж + Газ – двухфазная область.

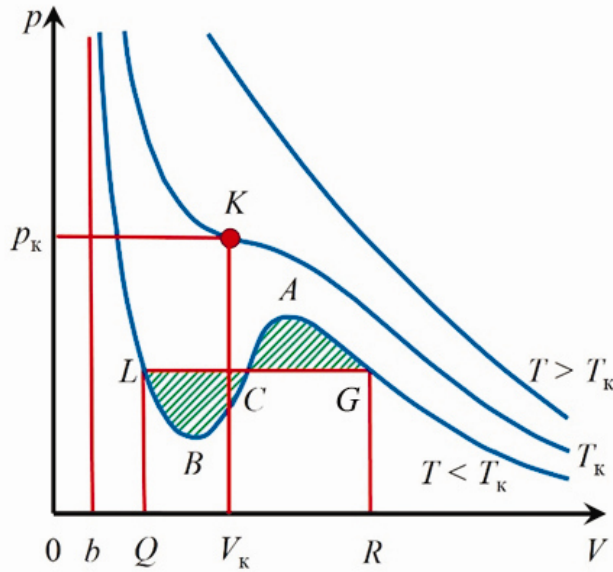


Рис.4. Характерные изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса.

Состояние с большим объемом (точка  $G$ ) соответствует газовой фазе (насыщенный пар), а с меньшим объемом (точка  $L$ ) – относится к жидкости. В точке  $C$  равновесное состояние невозможно.

Как видно из рис.3а-б, при  $T \geq T_k$  изотермы Ван-дер-Ваальса качественно хорошо согласуются с экспериментальными. Однако при температурах  $T < T_k$  наблюдается существенное расхождение с экспериментом. Рассмотрим одну из таких изотерм, показанную на рис.4.

На участке  $AB$  выполняется  $(dp/dV)_T > 0$ , т.е. с увеличением объема давление газа растет. Ни в одной из точек этого участка система не может находиться в устойчивом механическом равновесии – малейшие флуктуации плотности должны самопроизвольно усиливаться.

В областях  $LB$  и  $AG$  выполняется  $(dp/dV)_T < 0$ , но это условие является необходимым, но не достаточным для устойчивого равновесия.

Как показал эксперимент, переход из газообразного состояния в жидкое осуществляется через двухфазное состояние при *постоянном давлении*. При сжатии газа до некоторой точки  $G$  давление в системе перестает повышаться, и она распадается на две физически однородные части (или фазы) — газ (насыщенный пар) и жидкость.

мыми  $p = \text{const}$ , которое определяет однофазное равновесное состояние с данной температурой, давлением и объемом.

При  $T < T_k$  изотермы изменяются немонотонно, и прямые  $p = \text{const}$  пересекает их в трех точках, из которых две крайние ( $L$  и  $G$ ) дают два равновесных состояния с одной температурой и давлением (рис.4). Состояние с большим объемом (точка  $G$ ) соответствует газовой фазе (на-

Процесс изотермического сжатия такой двухфазной системы изображается горизонтальной прямой  $GCL$ . В процессе изотермического сжатия удельные объемы (и плотности) жидкости и пара неизменны и равны их значениям в точках  $L$  и  $G$  соответственно. По мере сжатия количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе — увеличивается, пока в точке  $L$  все вещество не перейдет в жидкую фазу.

Пользуясь термодинамическим равенством Клаузиуса, можно показать, что прямая  $GCL$  проходит так, что площади  $GACG$  и  $CBLC$  (заштрихованы на рис.4) равны друг другу. Это свойство называется правилом Максвелла.

Участки  $GA$  и  $LB$  соответствуют метастабильным состояниям, которые действительно могут существовать при определенных условиях. Участок  $GA$  соответствует переохлажденному пару, а  $LB$  — перегретой жидкости. На практике эти состояния не являются абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии система быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние, находящееся на линии  $LG$ . При рассмотрении этих метастабильных состояний нужно дополнительно учитывать роль поверхностной энергии границ зародышей второй фазы, появляющихся из-за тепловых флуктуаций в исходной фазе, а также наличие посторонних микроскопических включений, которые могут служить центрами роста новой фазы.

Как видно из рис.3, с ростом температуры ширина двухфазной области «жидкость+пар» сужается, обращаясь в нуль в точке  $K$ , которая называется критической точкой вещества. Эта точка является точкой перегиба для критической изотермы  $T_k$ . Ее положение можно найти из условий существования точки перегиба:

$$(dp / dV)_T = (d^2 p / dV^2)_T = 0. \quad (3)$$

Из решения этой системы уравнений следует, что в точке  $K$  критический объем  $V_k$ , давление  $p_k$  и температура  $T_k$  связаны с параметрами Ван-дер-Ваальса следующим образом:

$$V_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (4)$$



Измерив в эксперименте параметры критической точки вещества, можно рассчитать параметры уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$a = 3p_k V_k^2, \quad b = V_k / 3, \quad R_k = 8p_k V_k / (3T_k). \quad (5)$$

Обратите внимание, что параметр  $R$  в уравнении Ван-дер-Ваальса не совпадает с универсальной газовой постоянной идеального газа, а является третьим независимым параметром, наряду с  $a$  и  $b$ . Только для случая разреженного газа, при большом удалении от критической точки, его величина приближается к универсальному значению  $R = 8,314$  Дж/К.

Уравнение Ван-дер-Ваальса достаточно хорошо описывает систему жидкость-газ на качественном уровне, однако количественные результаты расчетов на его основе могут существенно отличаться от экспериментальных данных. Путем подбора трех параметров  $a$ ,  $b$  и  $R$  можно добиться довольно хорошего количественного совпадения, но лишь в ограниченных диапазонах температур, объемов и давлений. Для других областей параметры будут другими, то есть все три параметра  $a$ ,  $b$  и  $R$  зависят от температуры и объема. Предсказание, что  $V_k = 3b$ , тоже не выполняется. В действительности гораздо ближе соотношение  $V_k = 2b$ .

Универсального уравнения состояния для реальных газов не существует, поскольку не универсален характер взаимодействия молекул разного типа. Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса, известно много уравнений (как эмпирических, так и полученных теоретически), которые с разной степенью точности описывают поведение реальных газов в тех или иных условиях. За счет увеличения эмпирических постоянных, входящих в эти уравнения, удастся улучшить согласие с опытом по сравнению с тем, что дает уравнение Ван-дер-Ваальса. Однако, благодаря своей простоте и ясному физическому смыслу входящих в него постоянных, уравнение Ван-дер-Ваальса до сих пор часто используется при качественном анализе поведения реальных газов и жидкостей. Его важной особенностью является возможность одной формулой описать фазовый переход газ↔жидкость через двухфазное состояние пар+жидкость.

### Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

В отличие от идеального газа, внутренняя энергия реального газа включает в себя потенциальную составляющую энергии, связанную с взаимодействием молекул друг с другом.

В энергию идеального газа входит кинетическая энергия движения центра масс молекул и внутренние энергии вращательного и колебательного движений атомов в каждой молекуле. Эта энергия определяется числом степеней свободы молекулы и зависит только от температуры  $U_{\text{ид}} = \nu C_V T$ , где  $C_V$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме.

В модели газа Ван-дер-Ваальса к этой энергии добавляется потенциальная энергия, связанная с зависящими от взаимного расположения молекул силами притяжения, которая и учитывается введением дополнительного давления (2). Ее можно вычислить как работу, которую надо затратить против этого давления, чтобы развести молекулы на бесконечно большие расстояния друг от друга, когда взаимодействие между ними исчезает, и потенциальную энергию взаимодействия можно считать равной нулю.

Элементарная работа  $\delta A$  против сил притяжения при изменении объема газа на  $dV$  составляет:

$$\delta A = -p_{\text{доп}} dV.$$

Следовательно, потенциальная энергия взаимодействия равна:

$$U_{\text{пот}} = \int \delta A_a = - \int_V^{\infty} p_{\text{доп}} dV = - \int_V^{\infty} \frac{\nu^2 a}{V^2} dV = -\nu^2 \frac{a}{V}. \quad (6)$$

Поэтому полная энергия газа Ван-дер-Ваальса (калорическое уравнение состояния) имеет вид:

$$U(T, V) = U_{\text{ид}} + U_{\text{пот}} = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \quad (7)$$

### Фазовые переходы I рода

Все вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком или твердом. Переходы вещества из одного агрегатного состояния

в другое (плавление, испарение, конденсация и пр.) являются *фазовыми переходами I рода*.

Следует отметить, что понятие *фазы* является более широким понятием, чем *агрегатное состояние*. *Фазой* называется однородная по химическому составу и термодинамическим свойствам (давление, температура, теплоемкость и др.) часть системы, находящаяся в равновесном состоянии и отделенная от других частей (фаз с другими физическими свойствами) четко выраженной *поверхностью раздела*. Фазы одного и того же по химическому составу вещества могут различаться кристаллической структурой (например, ромбические и моноклинные кристаллы серы).

*Фазовый переход* – это переход между различными фазами системы, происходящий при определенных значениях внешних параметров (температуры  $T$ , давления  $p$  и т. п.) в *точке перехода*. В узком смысле *фазовым переходом* называют скачкообразное изменение физических свойств вещества при непрерывном изменении внешних параметров.

*Фазовыми переходами I рода* называются переходы, при которых скачком меняются такие характеристики вещества, как плотность, удельная внутренняя энергия и энтропия. При этом выделяется или поглощается определенное количество теплоты, называемое *скрытой теплотой фазового перехода*. Теплота в точке фазового перехода расходуется на перестройку структуры системы, а не на повышение ее температуры, поэтому *фазовые переходы идут при постоянной температуре и неизменном давлении*.

Различают *удельную* и *молярную* теплоту фазового перехода, относящиеся соответственно к единице массы или к одному моллю вещества.

**Кривые фазового равновесия.** Как видно из рис.3б, с ростом температуры давление насыщенных паров  $p_{\text{нас}}$  увеличивается. На  $pT$ -диаграмме линия  $p_{\text{нас}}(T)$  соответствует состояниям, в которых жидкость и пар находятся в динамическом равновесии, т.е. эта линия разделяет области существования жидкости и ее пара (рис.5). В критической точке эта линия обрывается, т.к. исчезает различие между жидкостью и газом. Аналогичные линии отделяют области существования

твердой / жидкой и твердой / газообразной фаз. Общий вид фазовой диаграммы для однокомпонентной системы показан на рис.5. В тройной точке все три фазы находятся в равновесии.

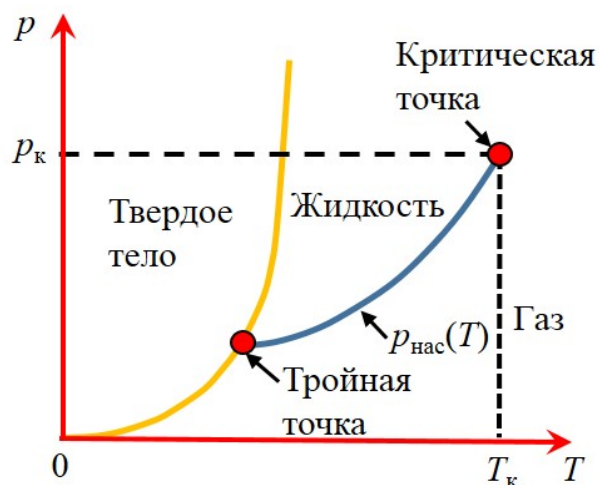


Рис.5. Фазовая диаграмма однокомпонентной системы.

На границе раздела обе фазы находятся в состоянии термодинамического равновесия. Если газовая фаза вещества находится в равновесии с жидкой или твердой фазами того же вещества, то она называется *насыщенным паром*. При низких давлениях и высоких температурах свойства пара приближаются к свойствам идеального газа.

При сжатии насыщенного пара его давление не меняется, но часть его превращается в жидкость (или в твердую фазу).

С увеличением температуры давление насыщенного пара возрастает.

Из общих законов термодинамики можно получить выражение только для производной давления насыщенного пара по температуре при любом фазовом переходе 1 рода. Оно называется *уравнением Клапейрона-Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{ij}}{T(V_j - V_i)}, \quad (8)$$

где  $(V_j - V_i)$  — разность молярных объемов  $j$ - и  $i$ -фаз,  $L_{ij}$  — молярная теплота фазового перехода  $i \rightarrow j$ ,  $T$  — температура фазового перехода.

Вместо молярных величин можно использовать удельные, т.е. нормированные на массу:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{L}_{ij}}{T(v_j - v_i)}, \quad (8a)$$

где  $v_i, v_j$  – удельные объемы вещества в фазах  $i$  и  $j$ ,  $\bar{L}_{ij}$  – удельная теплота фазового перехода.

Для вывода уравнения Клапейрона – Клаузиуса рассмотрим бесконечно малый обратимый цикл Карно, изотермами в котором являются состояния двухфазной системы при температурах  $T$  и  $T - dT$  (рис.5). Пусть цикл выполняется одним молем вещества. Работа в этом цикле равна

$$\delta A = (V_1 - V_2) dp,$$

и коэффициент полезного действия данного цикла составляет:

$$\eta_{\text{тд}} = \frac{\delta A}{Q^+} = \frac{(V_1 - V_2) dp}{L}, \quad (9)$$

где  $L$  – скрытая молярная теплота перехода,  $V_1$  и  $V_2$  – объемы газообразной и жидкой фаз соответственно.

С другой стороны, для цикла Карно коэффициент полезного действия составляет:

$$\eta_{\text{К}} = 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}} = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{dT}{T}. \quad (10)$$

Приравнявая выражения (9) и (10), приходим к уравнению:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_1 - V_2)}.$$

Это уравнение впервые было получено Клапейроном (1834 г.) для цикла, в котором рабочим телом является система из жидкости и насыщенного пара. Позже это уравнение было выведено Клаузиусом на основе второго начала термодинамики.

Скрытая теплота перехода  $L_{ij}$  равна разности энтальпий одного и того же количества вещества в разных агрегатных состояниях при температуре фазового перехода:

$$L_{ij} = H_j - H_i = \Delta H_{ji}.$$

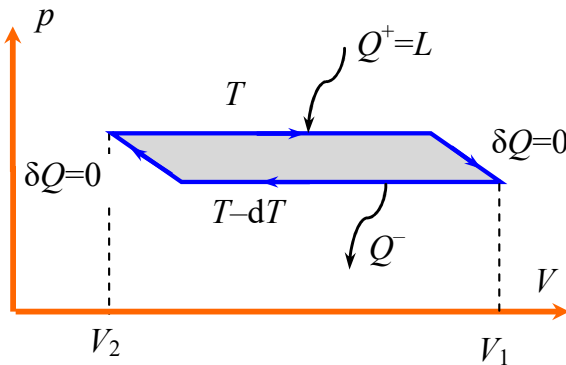


Рис. 5. Цикл Карно между двумя изотермами двухфазной системы

### Составляющие скрытой теплоты фазового перехода при парообразовании

Величина теплоты перехода  $L$  формируется из двух частей. Первая часть – это энергия, которая тратится на работу расширения пара, образующегося из жидкости. Она называется *внешней теплотой парообразования*. Если над поверхностью жидкости присутствуют только её пары, то при испарении 1 моля вещества внешняя теплота парообразования равна:

$$L_1 = p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}), \quad (11)$$

где  $p$  – давление насыщенных паров.

Вторая часть теплоты парообразования  $L_2$  затрачивается на преодоление сил притяжения между молекулами и выход молекул жидкости в газовую фазу. Эта часть называется *внутренней теплотой парообразования*. Она равна разности внутренних энергий моля пара и жидкости.

Изменение внутренней энергии  $dU$  при  $T = \text{const}$  равно:

$$dU(T, V) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

При этом скачкообразное изменение внутренней энергии при фазовом переходе I рода приближенно можно выразить в виде:

$$\Delta U \approx \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V.$$

В модели Ван-дер-Ваальса внутренняя энергия одного моля равна:

$$U = C_V T - \frac{a}{V},$$

и, следовательно,

$$L_2 = \Delta U = \frac{a}{V_{\text{ж}}} - \frac{a}{V_{\text{п}}}, \quad (12)$$

где  $a$  – постоянная Ван-дер-Ваальса.

Полная теплота парообразования 1 моля жидкости, таким образом, составляет:

$$L = L_1 + L_2 = p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}) + a \left( \frac{1}{V_{\text{ж}}} - \frac{1}{V_{\text{п}}} \right). \quad (13)$$

В приближении  $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$  выражение (13) можно записать в виде:

$$L \cong p V_{\text{п}} + \frac{a}{V_{\text{ж}}}. \quad (13)$$

## Эксперимент

### Экспериментальная установка

Основной частью экспериментальной установки (рис.6) является измерительный модуль 1 (более подробно показан на рис.13 в Приложении). В нем имеется рабочий цилиндр с измеряемым газом, окруженный термостатирующей прозрачной оболочкой 2, по которой циркулирует вода, поступающая от термостата. Манометр 4 измеряет давление газа, поршень, осуществляющий сжатие газа, перемещается вращением маховика 5. Эти перемещения измеряются с помощью двух шкал – грубой линейной 6 и микрометрической – на барабане 7.

Температура в рабочем цилиндре определяется температурой воды и может контролироваться по показаниям цифрового индикатора термостата и цифровым измерителем температуры 8 с термопарным щупом 9.

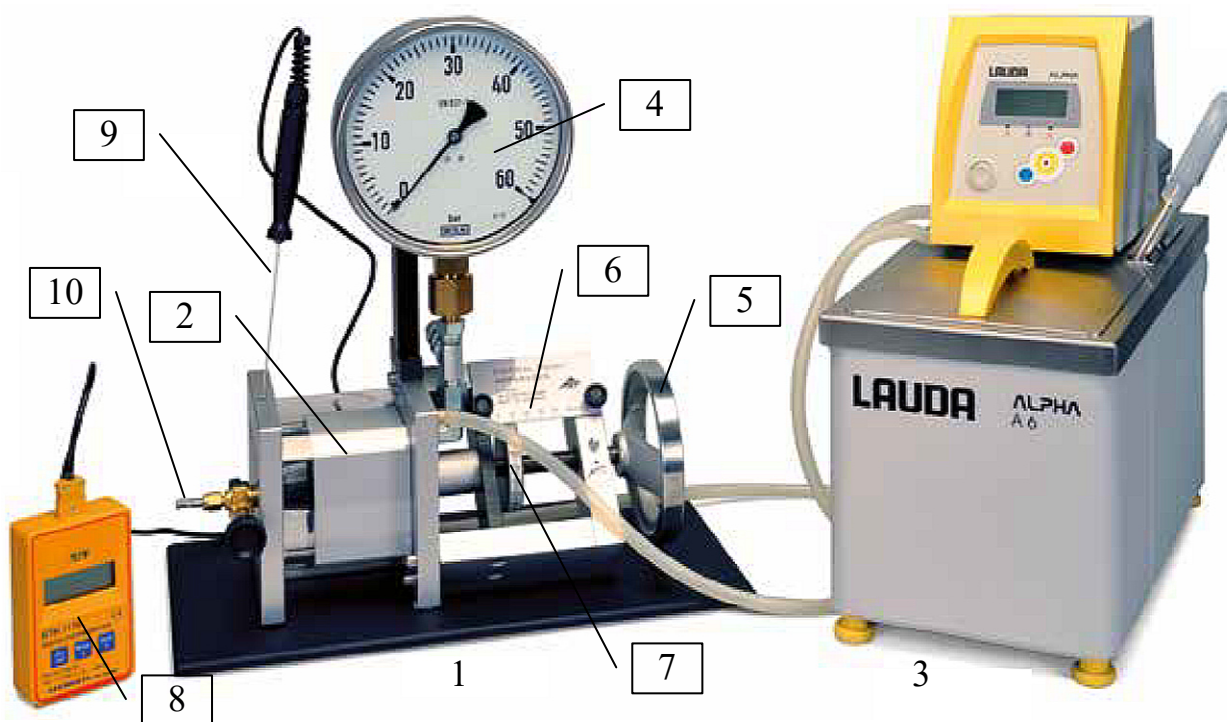


Рис.6. Основные компоненты экспериментальной установки и элементы управления.

Рабочий цилиндр измерительного модуля предварительно заполнен рабочим газом  $SF_6$  через фитинг 10. Установка герметична, и в процессе измерений газ не расходуется. Общий вид установки в лаборатории и некоторые дополнительные ее элементы показаны на рис.7. Установка не требует регулировок и полностью готова к работе.

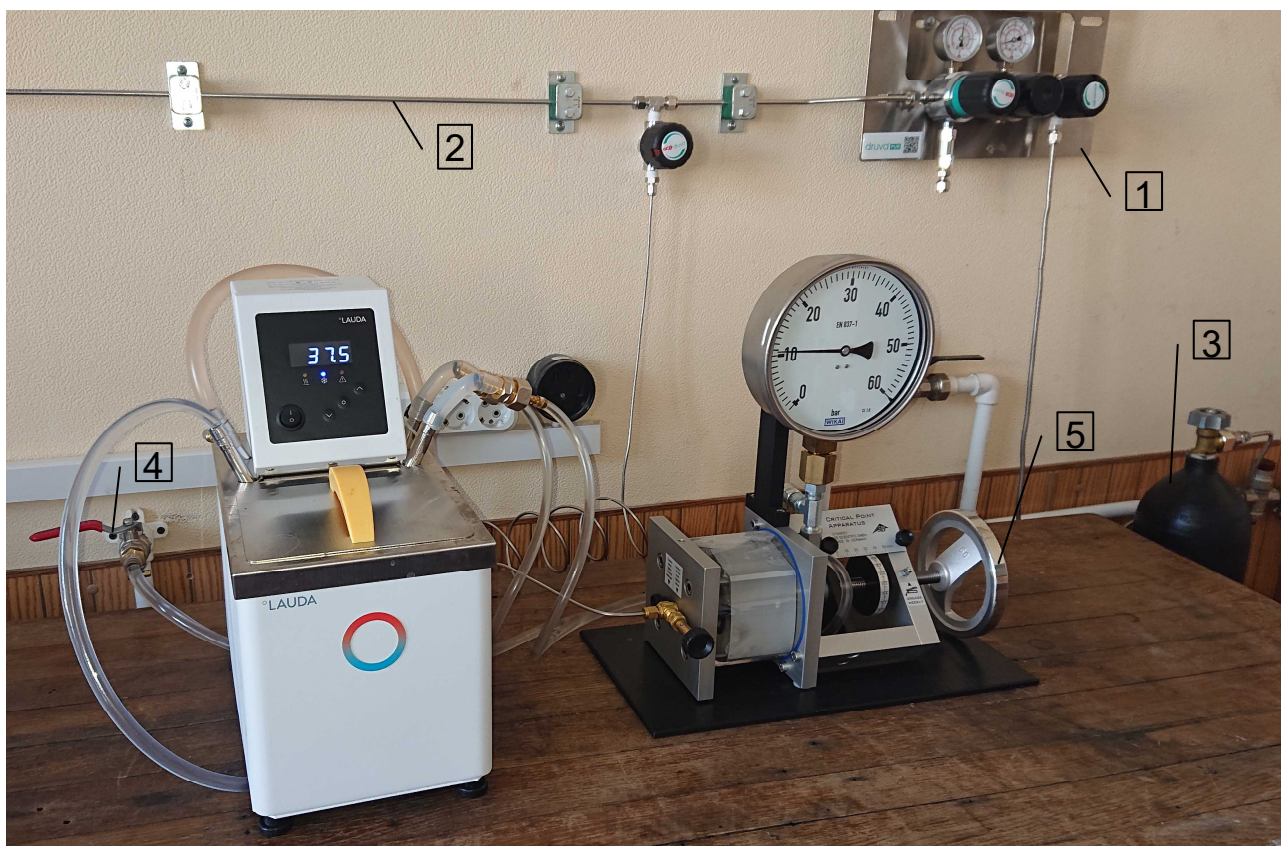


Рис.7. Полный вид установки в лаборатории

1: газовая рампа; 2: магистраль заправки газа в установки; 3: баллон с газом  $SF_6$ ; 4: кран подачи воды для охлаждения термостата, 5: маховик перемещения поршня.

**В процессе выполнения работы можно только вращать маховик 5 перемещения поршня, расположенный в правой части измерительного модуля.**

**Категорически запрещается поворачивать вентили на газовой рампе и сервисные клапаны, расположенные на левой стороне установки.**

**Любые попытки воздействия на элементы установки, кроме маховика 5, приведут к невозможности продолжения работы, поскольку потребуется новая заправка газом и/или новая калибровка установки.**



Установка сертифицирована для применения в учебных лабораториях, обладает высокой надежностью и большим запасом прочности, имеет предохранительные клапаны и другие средства защиты, а применяемый газ абсолютно безвреден и не горюч. Тем не менее, ввиду высокого давления газа, по правилам техники безопасности при работе нужно использовать защитные очки или лицевой экран.

В процессе измерений запрещается поднимать давление свыше 45 бар.

### Подготовка к измерениям

Объем в рабочем цилиндре задается перемещением поршня маховиком 5 (рис.6). Точность измерений зависит от правильности отсчета его положения (рис.8а). Результат получается суммированием показания линейной шкалы 1 (имеющей шаг 2 мм), округленного до меньшего значения (влево), и показаний микрометрической шкалы 2. На ней левый ряд цифр на барабане дает число целых миллиметров (0 или 1), а числа на правом – число десятых долей миллиметра. Риски на этой шкале соответствуют шагу поршня 0.05 мм, но путем визуальной интерполяции можно добиться точности  $\pm 0.01$  мм.

Такая максимальная точность особенно важна при сжатии после выхода из двухфазной области в однофазное жидкое состояние, поскольку давление в образовавшейся жидкости очень сильно зависит от ее объема, что требует высокой точности его измерения.

- 1) Разберитесь с принципом отсчета положения поршня на конкретных цифровых примерах, показанных на рис.8а,б. Как показывает практика, нев-

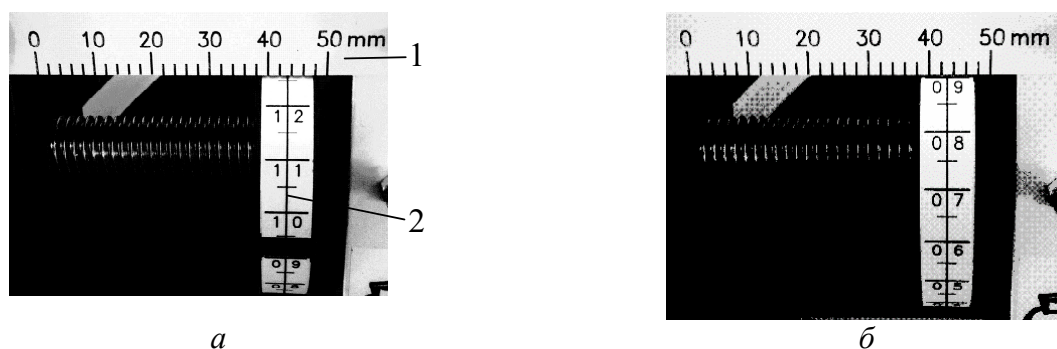


Рис. 8. Шкалы отсчета положения поршня:

1 – линейная шкала, 2 – микрометрическая.

Примеры показаний шкал: (а):  $42 + 1,25 = 43,25$  мм; (б):  $42 + 0,90 = 42,90$  мм

нимательность чаще всего приводит к ошибке на 1 мм, что абсолютно недопустимо.

- 2) Приготовьте 4 таблицы по образцу табл.1.1 для записи результатов четырех серий измерений при разных температурах. Значения объемов в каждой серии измерений будут разные, поэтому результаты нельзя свести в одну таблицу с одним общим столбцом значений объема.

Используемый в задаче манометр является относительным – он показывает в барах давление  $p_1$ , равное разности давления  $p$  внутри цилиндра и  $p_0$  – атмосферного давления:  $p_1 = p - p_0$ . Таким образом, для нахождения истинного давления нужно к показаниям манометра потом прибавить величину атмосферного давления  $p_0 \approx 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ .

Табл. 1.1  
Давление  $p$  для различных положений поршня  $N$ .  
Температура  $t_1 = \dots^\circ\text{C}$

$N$ , мм	$V$ , см <sup>3</sup>	$p - p_0$ , бар	$p$ , бар

Для записи исходных данных, результатов промежуточных расчетов и для графиков удобно выражать давление также в барах. Окончательные результаты следует перевести в единицы СИ.

### Измерения

- 3) Включите термометр 8 (рис.6) и запишите значение исходной комнатной температуры  $t_1$ , при которой и будет измеряться первая изотерма.
- 4) Вращая маховик, установите поршень на исходной отметке 48,00 мм, что соответствует максимальному объему цилиндра. Манометр должен показать давление около 10 бар. Запишите это значение. Если показания меньше 10 бар, значит газа в камере недостаточно для измерений, поэтому обратитесь к преподавателю.

Ожидаемый вид изотерм при температуре ниже критической показан на рис.3б. На них имеются участки двух видов: два возрастающих и участок двухфазного состояния, близкий к горизонтальному. Чтобы сэкономить время, но не пропустить важные участки изотермы, нужно придерживаться следующего порядка измерений.

- 5) На начальном участке до начала горизонтального участка конденсации) изотермы  $p(V)$  монотонно растут при уменьшении объема. Вращая маховик 5 по часовой стрелке (в сторону уменьшения объема), увеличивайте каждый раз давление приблизительно на **2 бара**, записывая соответствующие координаты поршня в табл.1, и так до 18 бар (например, выбирайте значения 10, 12,...18 бар). Поскольку при сжатии газ нагревается, в каждой измеряемой точке нужно ждать стабилизации температуры, когда показания манометра перестанут меняться.

Когда давление приблизится к давлению насыщенного пара, на графике должен появиться горизонтальный участок – "плато", которое при комнатной температуре 25°C получается при давлении (по шкале манометра) около 21 бар. Чтобы не пропустить начало этого плато, начиная с 18 бар поднимайте давление с меньшим шагом на 1 бар до тех пор, пока рост давления резко замедлится. Это и будет началом участка конденсации.

- 6) При дальнейшем сжатии давление почти не меняется, поэтому измеряемые точки нужно задавать шагом по величине объема. Перемещая поршень каждый раз на **1 миллиметр**, записывайте давление, пока оно еще остается почти постоянным.
- 7) Как только давление начнет заметно возрастать, снова задавайте измеряемые точки шагом по давлению, увеличивая его сначала на 1 бар, затем по **2 бара**, так, чтобы в этой области жидкой фазы получить не менее 3 экспериментальных точек (но не выше максимального значения 45 бар).

Процесс установления теплового равновесия в двухфазной области занимает больше времени, чем в однофазной ввиду того, что его скорость определяется не только теплопроводностью сред, но и перемещением молекул через по-

верхности раздела фаз. Установление равновесия здесь потребует времени порядка **1-2 минут**.

Изменение объема нужно производить **только в сторону его уменьшения**, т.е. вращая маховик **только по часовой стрелке**. Это позволяет избежать погрешностей за счет люфта в подающем винте. Кроме этого, в двухфазной области при увеличении объема время установления равновесия будет больше, чем при его уменьшении, ввиду относительной медленности обратного процесса испарения капель сконденсированной жидкости, образовавшихся до этого при росте объема.

- 8) Верните поршень в начальное положение (48,00 мм). Первая изотерма при комнатной температуре измерена. Далее нужно включить термостат для нагрева газа.

Чтобы найти зависимость давления насыщенных паров от температуры, нужно измерить не менее трех (желательно четырех) изотерм в диапазоне от комнатной температуры и до критической температуры  $\text{SF}_6 - 45^\circ\text{C}$ . Например, если комнатная температура была  $25^\circ\text{C}$ , можно далее выбрать 30, 35 и  $40^\circ\text{C}$ .

Термостат, используемый в данной установке, содержит нагреватель, но не имеет холодильного агрегата, поэтому он работает только на повышение температуры. После достижения нужной температуры он снижает среднюю мощность нагрева до уровня естественных потерь тепла в окружающую среду, поддерживая температуру воды с точностью порядка  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . В связи с этим измерения должны проводиться начиная с самой низкой (комнатной) температуры.

**Поднимать температуру можно только при максимальном объеме цилиндра, то есть при положении поршня на координате 48.00 мм.**

Нужно иметь в виду, что перед выключением термостат запоминает последнюю установленную температуру, и после включения сразу начинает быстрый нагрев к этому значению. Если это была высокая температура, то потом быстро охладить ванну термостата не удастся. Чтобы этого не допустить, нужно

после включения термостата сразу выставить нужную температуру, начиная с самой низкой.

- 9) Включите термостат, нажав клавишу 1 (рис.9) на его панели. Зарботает насос, перекачивающий теплоноситель (воду), а на индикаторе появится значение текущей температуры воды ( $^{\circ}\text{C}$ ).



Рис.9 Пульт управления термостатом.

- 1: Клавиша включения; 2: кнопка выбора устанавливаемых параметров; 3: увеличение параметра; 4: уменьшение параметра.

Сразу нажмите центральную кнопку 2, на индикаторе возникнет надпись SET, и после повторного нажатия появится мигающая цифра выставляемой температуры. Установите кнопками 3 (+) и 4 (-) ее требуемую величину (например,  $t_2 = 30^{\circ}\text{C}$  для второго цикла измерений). После этого подтвердите ввод, снова нажав кнопку 2. Индикатор покажет уже текущую температуру воды, которая начнет увеличиваться, приближаясь к установленному значению.

После достижения установленной температуры подождите еще дополнительно 2-3 минуты, чтобы температура во всей установке успела стабилизироваться.

новке успела стабилизироваться.

- 10) Запишите реальную температуру рабочей камеры установки по термометру 9 (рис.6) на измерительном блоке (из-за потерь тепла на пути к установке он покажет температуру, обычно на 1К меньше, чем на термостате). При отсутствии этого термометра просто учтите эту поправку.
- 11) Повторите измерения изотермы согласно п.п.5-7, учитывая, что теперь из-за повышения температуры ожидаемое положение "плато" на графике будет выше (например, при  $t_2 = 30^{\circ}\text{C}$  – около 27 бар, т.е. по манометру 26 бар). Результаты запишите в табл.1.2, которая аналогична табл.1.1. Верните поршень в исходное положение с координатой 48.00 мм.

12) Проведите аналогичные измерения для остальных температур, устанавливая их по индикатору термостата, как описано в п.9.

Учтите, что с приближением температуры к критической, "плато" на графике будет сужаться и располагаться выше по давлению, чем на предыдущей измеренной изотерме. На последней изотерме с температурой чуть ниже критической плато на изотерме должно почти исчезнуть.

13) Верните поршень на начальное положение 48,00 мм. Измерения закончены. Выключите термостат и термометр.

### Справочные данные по SF<sub>6</sub>:

Критические параметры:  $T_k = 318,6$  К,  $p_k = 3,76$  МПа,

$$\rho_k = 740 \text{ кг/м}^3.$$

Теплота испарения:  $L = 9,64$  кДж/моль (20 °С).

## Обработка результатов

### Построение измеренных изотерм

- 1) Пользуясь соотношениями (4), (5), рассчитайте по приведенным справочным данным молярный критический объем  $V_{\text{мк}}$  и значения параметров Ван-дер-Ваальса  $a_k$ ,  $b_k$  и  $R_k$  в критической точке.
- 2) Рассчитайте объемы рабочей камеры по формуле:

$$V = (0.314 \cdot N + V_0) \text{ см}^3,$$

где  $N$  – координаты поршня в миллиметрах, и заполните соответствующие столбцы объема в табл.1.1 - табл.1.4. Значения  $V_0$  в этой формуле зависят от калибровки шкал и приведены на каждой установке.

Рассчитайте давление в рабочей камере, прибавив к показаниям манометра атмосферное давление ( $p_0 \approx 1$  бар). Возможными отклонениями реального атмосферного давления от этой величины можно пренебречь, поскольку они заведомо меньше точности отсчета по шкале манометра (около  $\pm 0,06$  бар  $\approx 45$  мм Hg).

- 3) С помощью компьютера постройте на одном графике в координатах  $(p-V)$  все измеренные экспериментальные изотермы  $p(V)|_{T=\text{const}}$ . Нанесите также критическую точку. Пример изотермы приведен на рис.10.

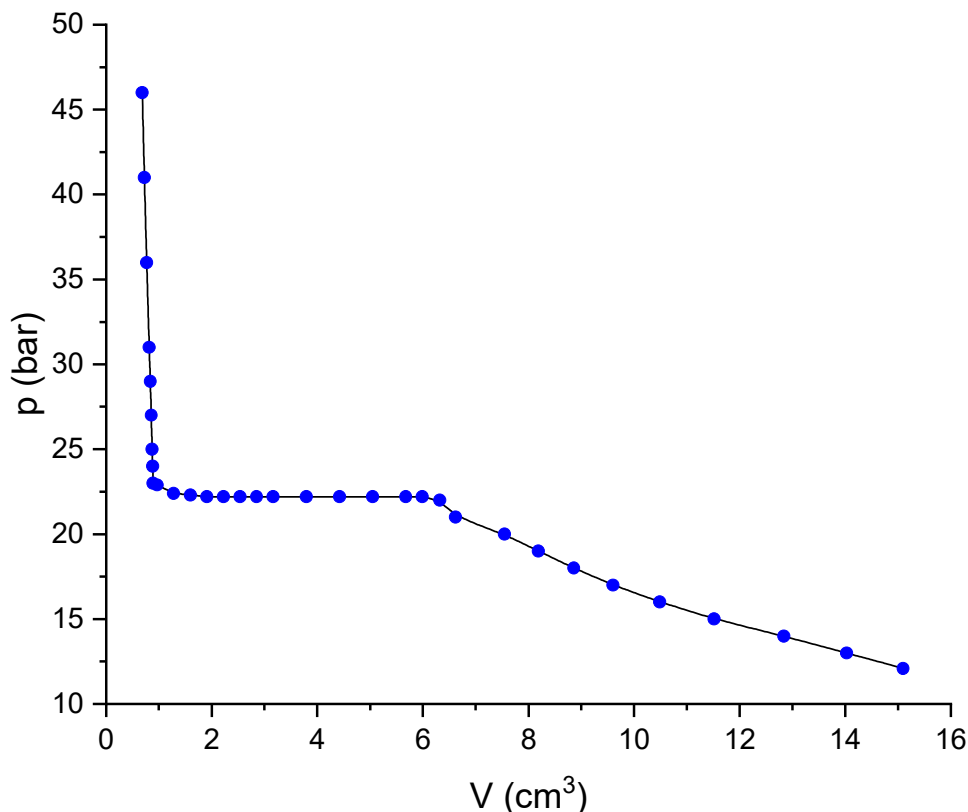


Рис.10. Изотерма SF<sub>6</sub> при температуре 22°C. Пример оформления.

### Определение количества газа в рабочей камере

Представим уравнение Ван-дер-Ваальса (1) в виде

$$p = \frac{RT}{V_{\mu} - b} - \frac{a}{V_{\mu}^2} = \frac{RT}{(V/v) - b} - \frac{a}{(V/v)^2},$$

где молярный объем  $V_{\mu} = V/v$ . Как видно из этой формулы, давление линейно зависит от температуры. Измерив зависимости  $p(T)|_{V=\text{const}}$  при двух разных объемах и аппроксимировав их линейными зависимостями типа  $p = AT + B$ , можно найти два неизвестных параметра –  $v$  и  $b$  – следующим образом.

- 4) Проведите на экране компьютера на построенном графике  $p(V)$  две вертикальные прямые через два выбранных значения объема, например  $V_1 = 10 \text{ cm}^3$  и  $V_2 = 12 \text{ cm}^3$  (рис.11). В точках их пересечения с изотермами

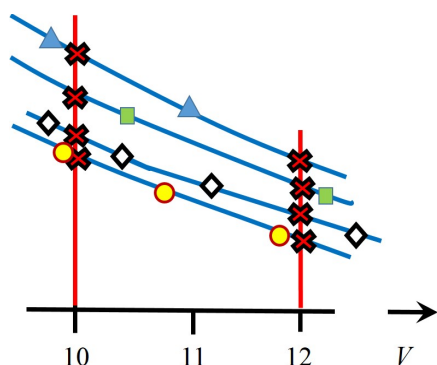


Рис.11. Пересечения прямых  $V = \text{const}$  с изотермами (крестики).

- измерьте по графику давление  $p(T)|_{V=\text{const}}$  и запишите в табл.2. Для увеличения точности максимально увеличьте масштаб графика на экране компьютера.
- 5) Для каждого из этих двух объемов постройте графики  $p(T)$ , и с помощью МНК найдите коэффициенты  $A_i$  линейной аппроксимации  $p_i = A_i T + B_i$  (бар),  $i = 1, 2$ .

Табл. 2  
Зависимость давления  $p$  (бар) от температуры  $T$  для двух объемов  $V$

	$V, \text{см}^3$	
$T, \text{К}$	10	12
$A, \text{бар/К}$		

Учитывая, что коэффициент наклона

$$A_i = \frac{R}{V_i / v - b}$$

(бар/К), получаем систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{V_1}{v} - b = \frac{R}{A_1}, \\ \frac{V_2}{v} - b = \frac{R}{A_2}, \end{cases}$$

из которой находим:

$$v = 0.1 \frac{V_2 - V_1}{R(1/A_2 - 1/A_1)}.$$

Здесь множитель 0.1 возникает из-за перевода давления (бар) и объема ( $\text{см}^3$ ) в единицы СИ. Поскольку измерения проведены вдали от критической точки, при



расчете можно положить  $R = 8,314$  Дж/К. Рассчитайте и запишите в отчет число молей газа в камере.

### Нахождение давления насыщенного пара и теплоты испарения

Чтобы найти теплоту испарения по формуле Клапейрона-Клаузиуса (8), нужно знать молярные объемы жидкой и газовой фаз и производную давления насыщенного пара по температуре  $dp_{\text{нас}}/dT$ .

- б) На исходном графике аппроксимируйте двухфазные участки изотерм горизонтальными прямыми и найдите объемы, соответствующие их границам. Их можно найти по пересечению с касательными, проведенными к однофазным участкам, прилегающим слева и справа к горизонтальному участку (см. рис.12).

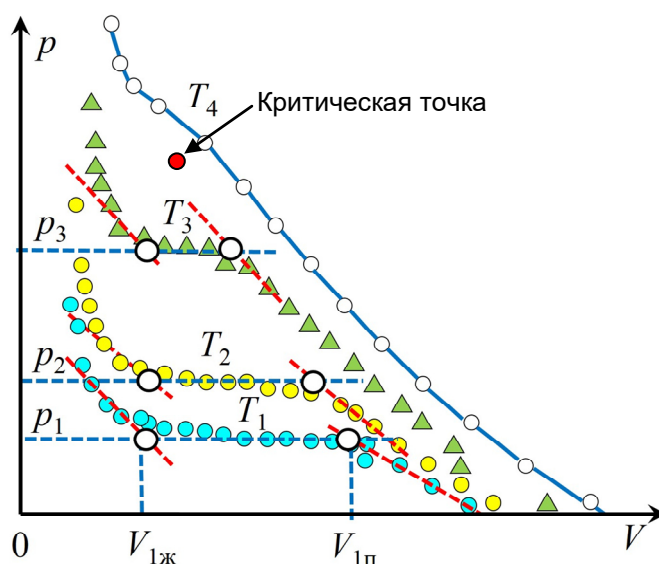


Рис.12 Графическое нахождение границ двухфазных областей (отмечены белыми точками). Красные штриховые прямые – касательные к участкам изотерм.

Запишите в табл.3 значения давления насыщенного пара при всех температурах и значения объемов, соответствующие объемам жидкости и пара. Последнюю строку, соответствующую критической точке, дополните известными параметрами критической точки газа  $T_k$  и  $p_k$ , а критический объем данного количества вещества рассчитайте, используя известный молярный критический объем  $V_{\text{мк}}$  и найденное значение  $v$ :

Табл. 3  
Зависимость от температуры давления насыщенного пара  
и объемов жидкой и газовой фаз

$T$ , К	$p_{\text{нас}}$ , бар	$V_{\text{жид}}$ , см <sup>3</sup>	$V_{\text{газ}}$ , см <sup>3</sup>	$L$ , Дж/моль
318,65	37,6			0

$$V_{\text{жид}} = V_{\text{газ}} = \nu \cdot V_{\text{мк}}.$$

- 7) Постройте график зависимости давления насыщенного пара (в барах) от температуры  $p_{\text{нас}}(T)$ . Поскольку в исследованном интервале он близок к линейной зависимости, с помощью МНК аппроксимируйте его функцией  $p_{\text{нас}} = A' \cdot T + B'$  и запишите нужную нам производную:

$$dp_{\text{нас}}/dT = A' \text{ (бар/К)}.$$

- 8) Для каждой температуры  $T$  рассчитайте молярную теплоту испарения

$$L = T \frac{V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}}{\nu} \cdot \frac{dp}{dT},$$

переведя объемы и давления в единицы СИ, и запишите результаты в табл.3.

- 9) Постройте график зависимости молярной теплоты испарения от температуры  $L(T)$ . Сравните со справочными данными для газа SF<sub>6</sub>.

### Расчет теоретических изотерм

(выполняется по указанию преподавателя)

Используя рассчитанные выше параметры  $a$ ,  $b$  уравнения Ван-дер-Ваальса в критической точке и найденное количество молей газа, рассчитайте и постройте графики теоретических изотерм для всех измеренных температур, а также изотерму идеального газа при критической температуре. На этот же график нанесите все экспериментальные точки. В случае больших расхождений с экспериментом попробуйте поварьировать параметры  $a$ ,  $b$ .

Сформулируйте выводы о применимости модели Ван-дер-Ваальса для количественных расчетов.

### **Основные итоги работы**

Результатом выполнения лабораторной работы являются график семейства изотерм  $SF_6$ , измеренных при разных температурах; количество молей газа в рабочей камере; зависимости от температуры давления насыщенного пара и теплоты испарения  $SF_6$ . Отчет должен содержать распечатки всех расчетных таблиц.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие силы межмолекулярного взаимодействия наблюдаются в газах? Какова их природа?
2. Какова физическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса?
3. Нарисуйте изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса в двухфазной области и изотермы реальных веществ.
4. Что такое критическая точка? Какие параметры характеризуют критическое состояние вещества?
5. Как выглядит фазовая диаграмма однокомпонентной системы?
6. Что такое фазовые переходы 1 рода?
7. Запишите уравнение Клапейрона–Клаузиуса и объясните его вывод.

### **Литература**

1. Алешкевич В.А. Курс общей физики. Молекулярная физика. М.: Физматлит, 2016. Лекции 15, 19.
2. Сивухин Д. В. Общий курс физики. В 5 томах. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Физматлит, 2006. Глава VIII, §97, 98, 100-103.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика, М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2010. §29-32.

### Приложение. Измерительный модуль

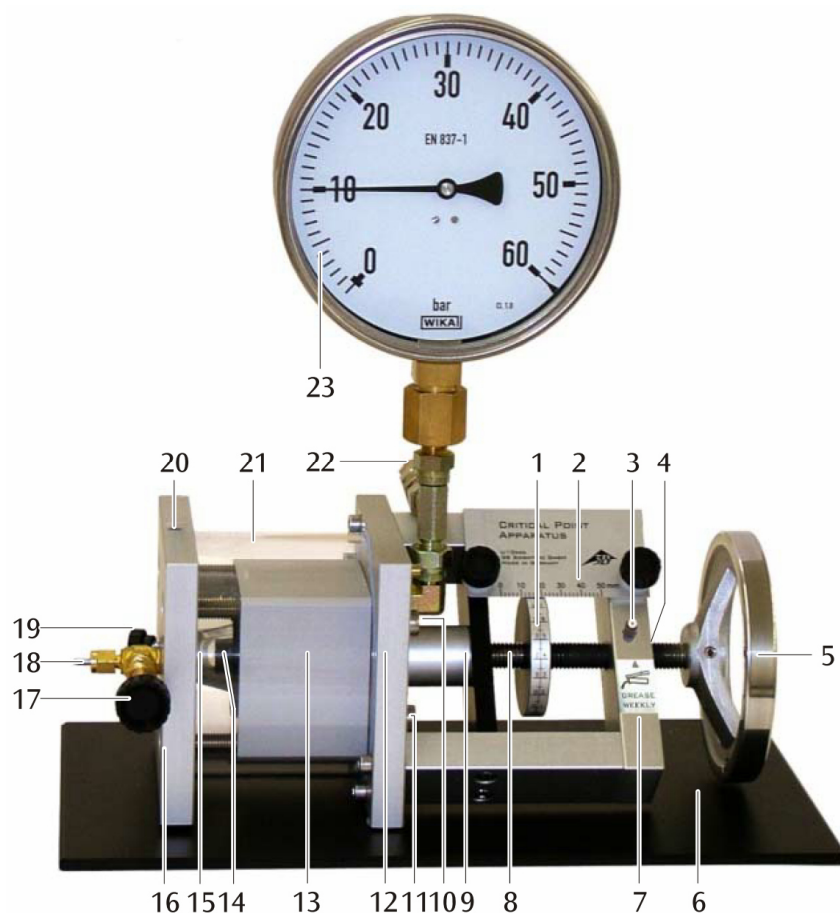


Рис. 13. Измерительный блок и его компоненты:

1 – микрометрическая шкала; 2 – линейная шкала; 3 – ниппель для смазки; 4 – резьбовая втулка; 5 – маховик перемещения поршня; 6 – основание; 7 – каркас; 8 – винтовой вал с поршнем; 9 – кожух поршня; 10 – выпускной патрубок для теплоносителя; 11 – входной патрубок для теплоносителя; 12 – торцевая плита; 13 – цилиндр; 14 – конусное уплотнение; 15 – измерительная ячейка; 16 – плита с клапанами; 17 – входной клапан; 18 – газовый фитинг; 19 – выпускной клапан; 20 – углубление для термопары; 21 – прозрачная оболочка для теплоносителя; 22 – предохранительный клапан; 23 – манометр.