

Реальные газы

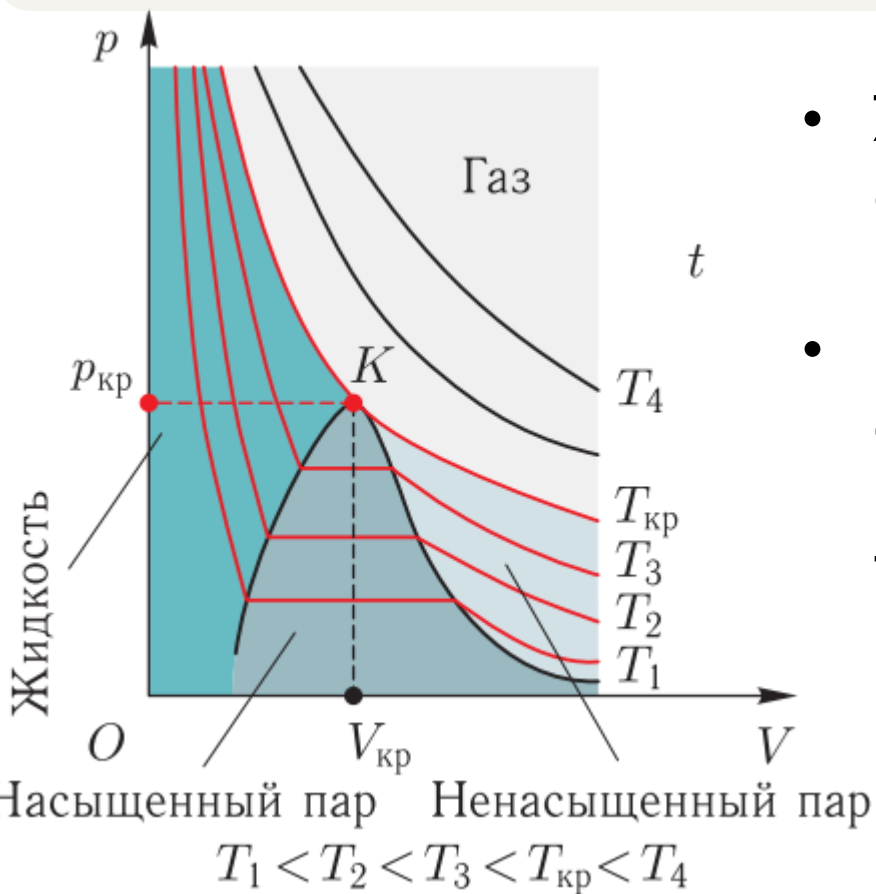
Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Изотерма реального газа
- Уравнение Ван-дер-Ваальса
- Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса
- Метастабильные состояния
 - Перегретая жидкость
 - Переохлажденный пар
- Эффект Джоуля-Томсон
- Методы получения низких температур

Реальные газы

- Модель идеального газа хорошо описывает свойства газа при относительно низкой его плотности, когда расстояние между атомами превышает характерный радиус межмолекулярного взаимодействия. Однако опыт показывает, что, например, при изотермическом сжатии газа его давление увеличивается быстрее, чем это предписано законом Бойля–Мариотта.
- Более того, при достижении определенной плотности газ может начать переходить в жидкое состояние. При дальнейшем сжатии давление смеси «газ–жидкость» будет оставаться постоянным, пока весь сжимаемый объем не будет заполнен жидкостью, которая затем практически не сжимается.

Изотерма реального газа

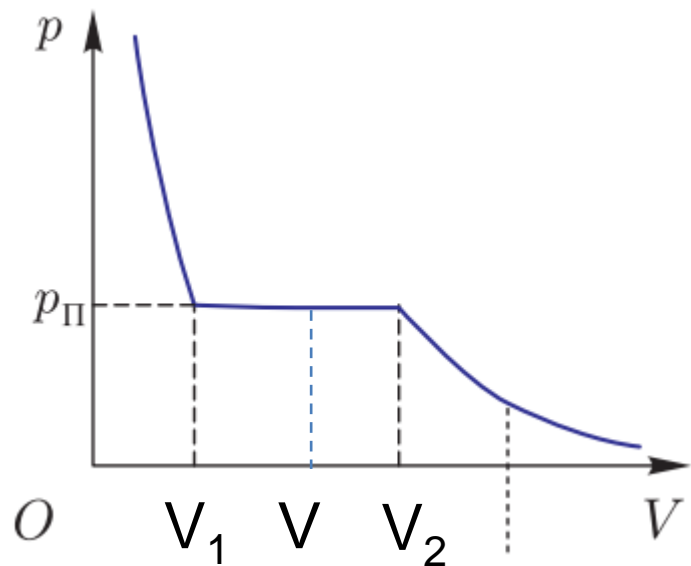


- Жидкость и газ называются **фазами вещества**
- Газ в смеси находится в состоянии динамического равновесия со своей жидкостью. Такой газ называется **насыщенным паром**

- Критическая изотерма (проходящая через точку K) позволяет на диаграмме выделить область жидкого состояния.

Изотерма реального газа

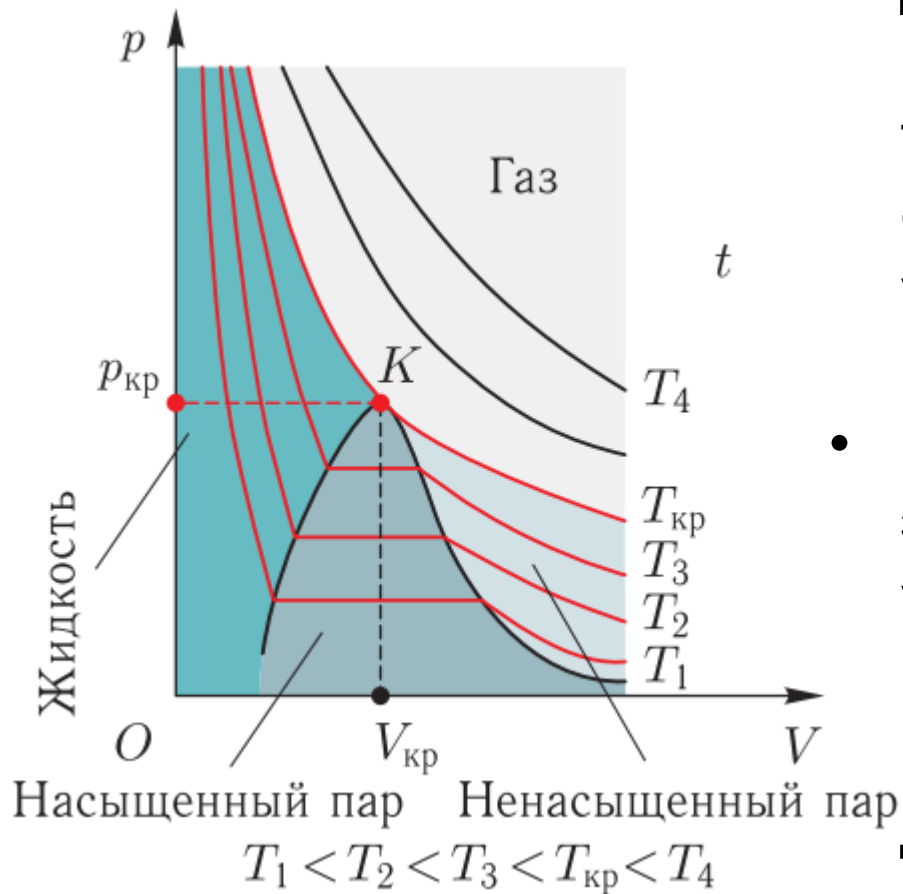
Правило рычага позволяет графически рассчитать соотношение между массой Ж жидкости и массой Г газа в двухфазной системе с объемом V : $V_1 < V < V_2$.



$$\frac{M_{\text{Ж}}}{M_{\text{Г}}} = \frac{V_{\text{Ж}} V_2}{V_1 V_{\text{Г}}} = \frac{(V_2 - V)}{(V - V_1)}$$

Таким образом, отношение масс в двухфазной системе объемом V обратно пропорционально длинам отрезков горизонтального участка изотермы, заключенного между объемами V_1 и V_2 . Это утверждение называется правилом рычага.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

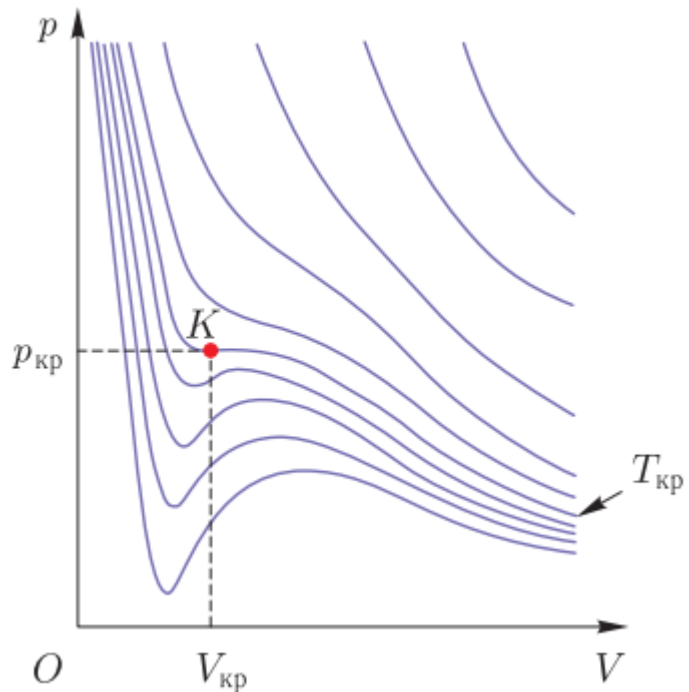


- Для описания свойств реальных газов необходимо другое термическое уравнение состояния, в котором были бы учтены силы межмолекулярного взаимодействия.
- Наиболее простой и эффективный способ учета в уравнении состояния этих сил был предложен в 1873 г. нидерландским физиком И. Ван-дер-Ваальсом (Нобелевская премия по физике 1910 г.)

Влияние конечных размеров молекул на уравнение состояния реального газа

- При конечных размерах молекул, имеющих радиус r , область $4\pi(2r)^3/3$ вокруг каждой из молекул будет недоступна для попадания в нее другой неточечной молекулы.
- В результате в сосуде, содержащем N молекул конечных размеров, область объемом $(N/2)4\pi(2r)^3/3 = 4NV_M$ будет недоступна для столкновений ($V_M = 4\pi r^3/3$ – объем одной молекулы). Поэтому можно считать, что молекулы занимают объем **$b = 4NV_M$**

Уравнение Ван-дер-Ваальса

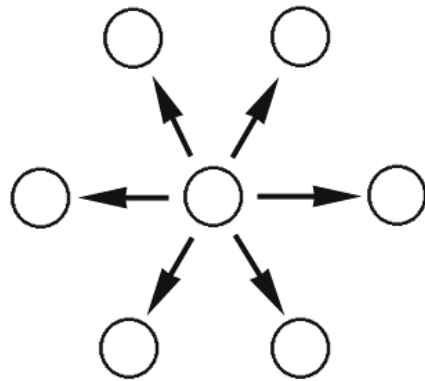


- Первая поправка в уравнении состояния идеального газа рассматривает собственный объем, занимаемый молекулами реального газа.

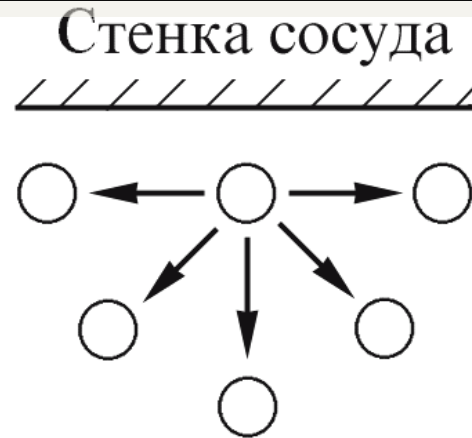
- Для $\nu = m/\mu$ молей газа уравнение состояния газа с учетом конечного размера молекул примет вид:

$$P(V - \nu b) = \nu RT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса



$$F_{\text{сум}} = 0$$

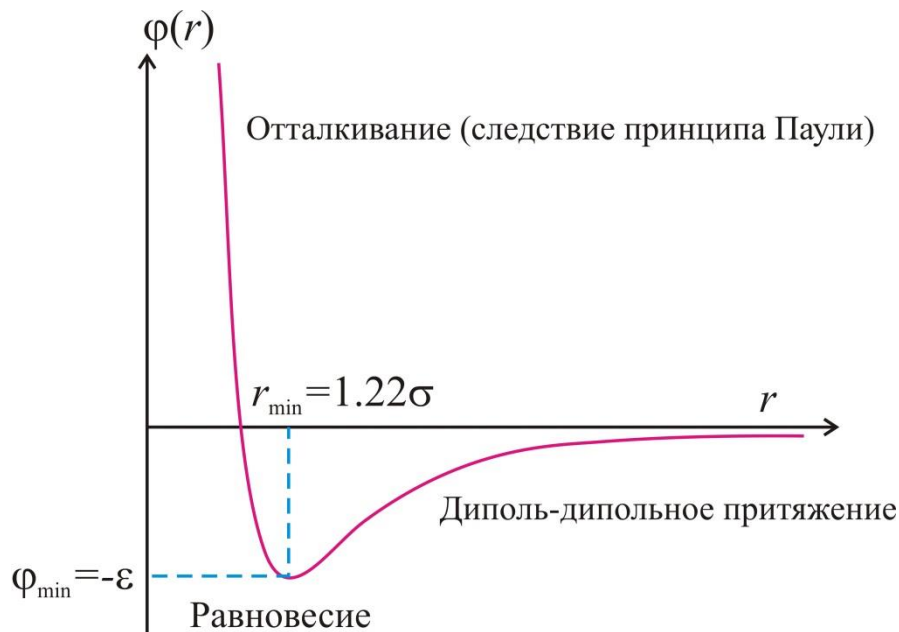


$$F_{\text{сум}} \neq 0$$

$$(P + P^*)(V - vb) = \nu RT$$

- В объеме газа действие сил притяжения между молекулами в среднем уравнивается, на границе газ – стенка сосуда действие сил притяжения со стороны газа остается не скомпенсированным, и появляется избыточная сила, направленная в сторону газа:

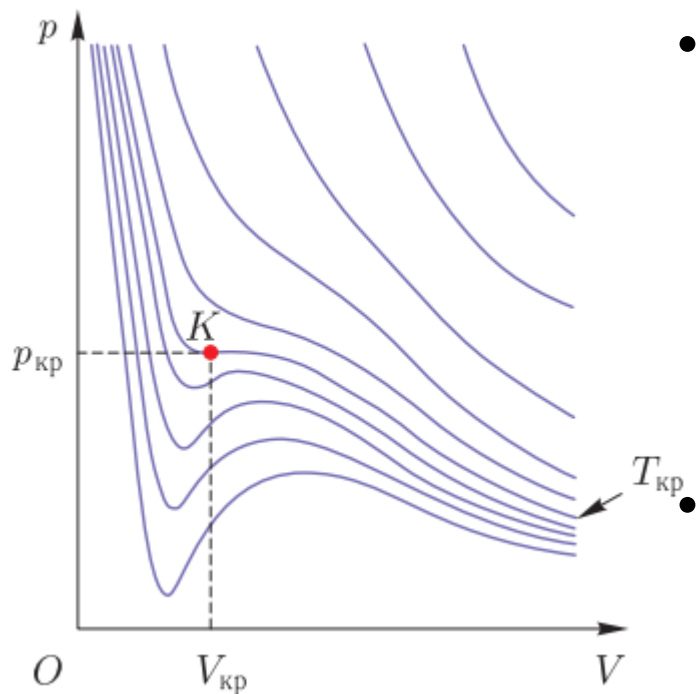
Потенциал Леннард-Джонса



$$\varphi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Потенциал ЛД дает хорошее описание ван-дер-ваальсовских взаимодействий между атомами инертных газов и молекулами (Ar, Kr, CH₄, O₂, H₂, C₂H₄ и т.д.). Для металлов не подходит.

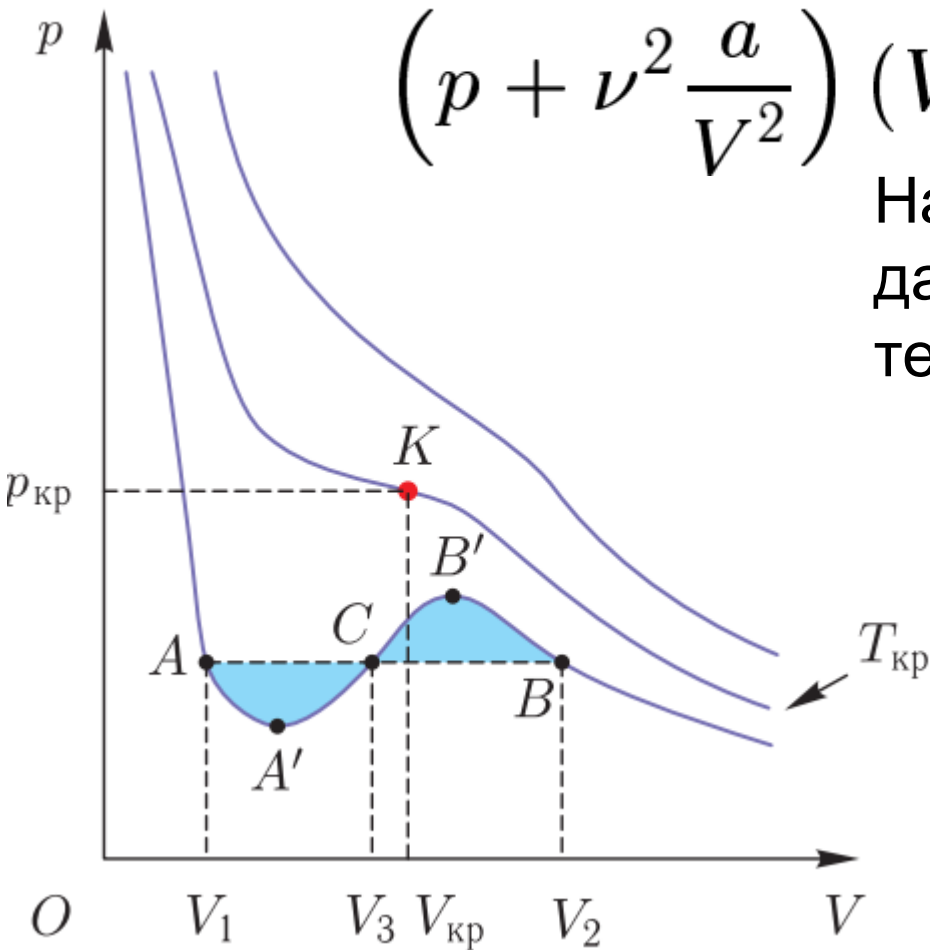
Уравнение Ван-дер-Ваальса



- Согласно модели Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами (силы Ван-дер-Ваальса) обратно пропорциональны шестой степени расстояния между ними, или второй степени объема, занимаемого газом. Считается также, что силы притяжения суммируются с внешним давлением.

$$(V - vb) \left(P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) = vRT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса



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

Найдем критические значения давления, объема и температуры.

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

$$(V - V_{кр})^3 = 0$$

$$V_{кр} = 3b; \quad p_{кр} = \frac{a}{27Rb^2}; \quad T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Потенциальная энергия – это работа сил притяжения молекул:

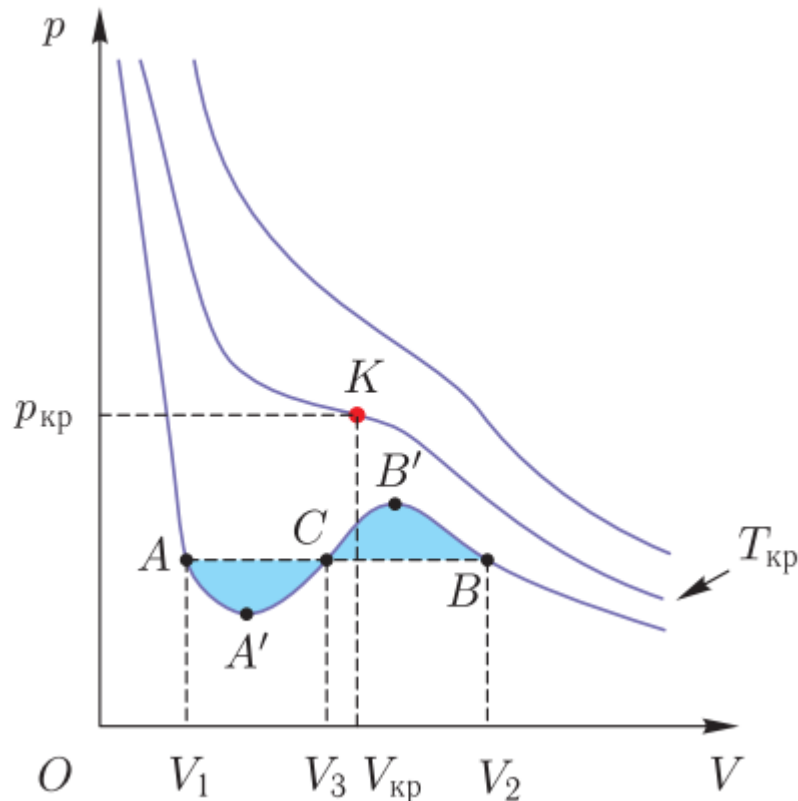
$$U_P = \int_V^{\infty} \left(-\frac{a}{V^2}\right) dV = \frac{a}{V} \Big|_V^{\infty} = -\frac{a}{V} \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}$$

Внутренняя энергия ν молей газа Ван-дер-Ваальса, находящегося в объеме V при температуре T :

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

Метаустойчивые состояния

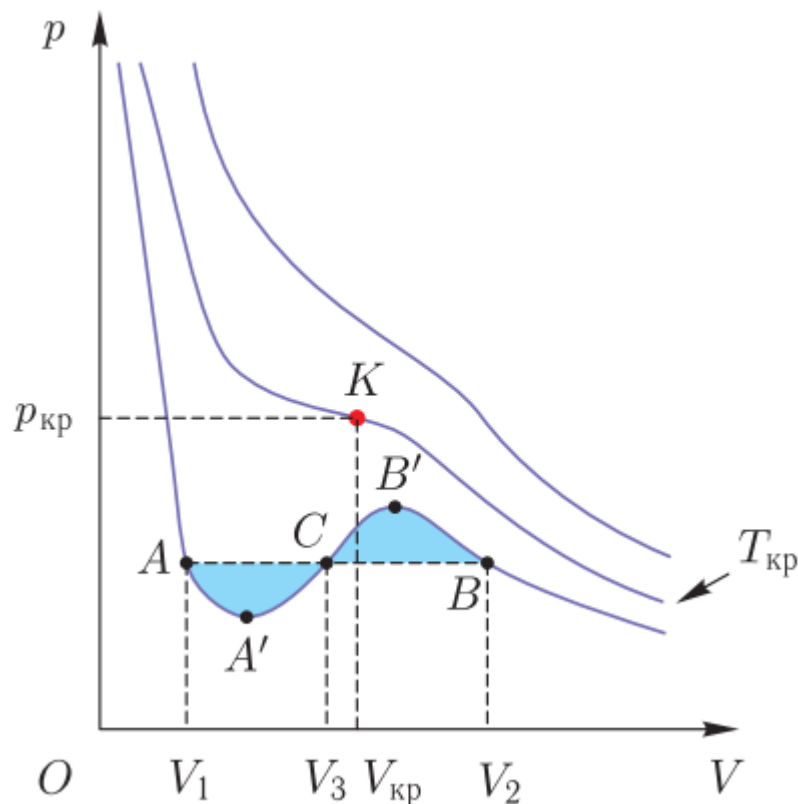
Метаустойчивые состояния – состояния, которые не являются абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние.



- AA' - перегретая жидкость
- BB' - переохлажденный пар
- A'B' - характеризуется тем, что на нем давление растет с увеличением объема. Ни в одной из точек этого участка система не может находиться в устойчивом равновесии. Поэтому область СВ не может устойчиво существовать.

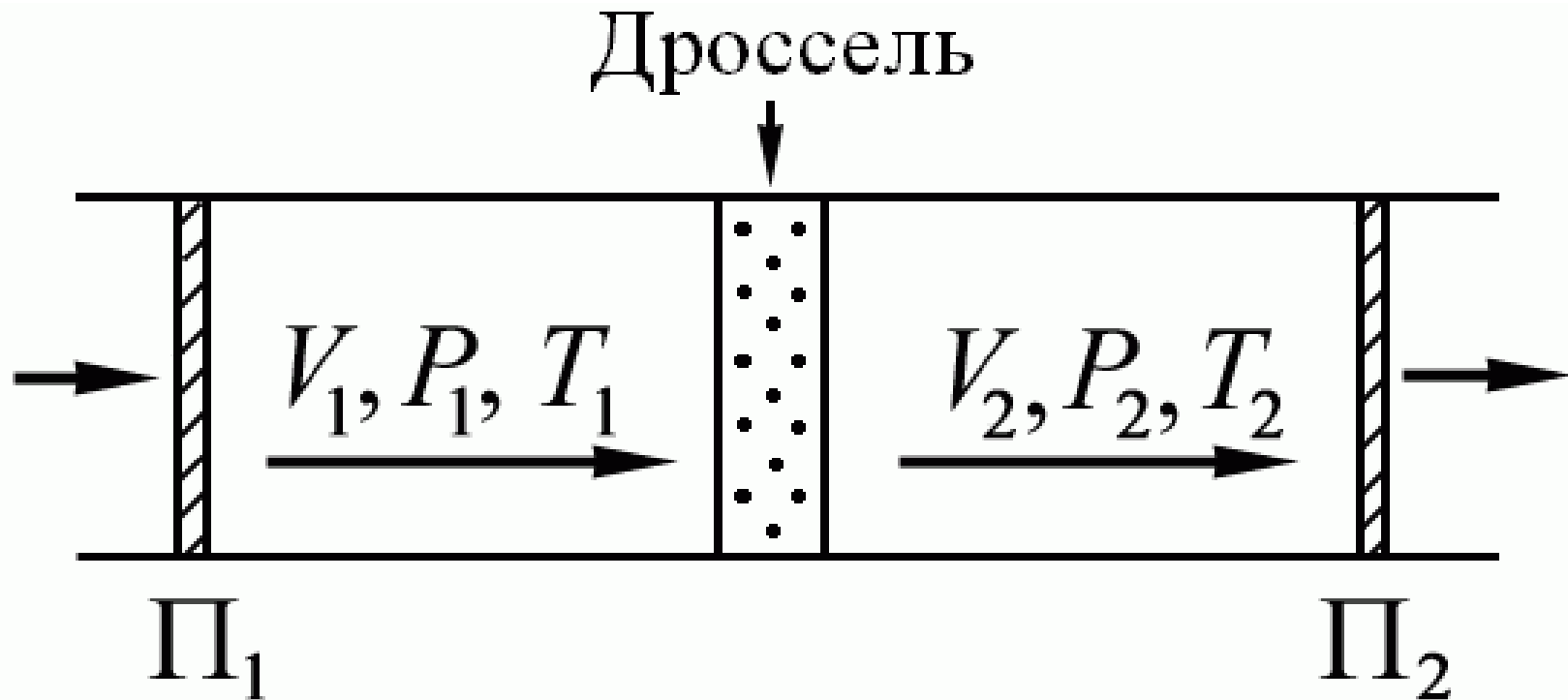
Метастабильные состояния

АА' Перегретая жидкость — это такое состояние вещества, когда оно по своим параметрам должно быть газом, но по своим свойствам продолжает оставаться жидкостью.



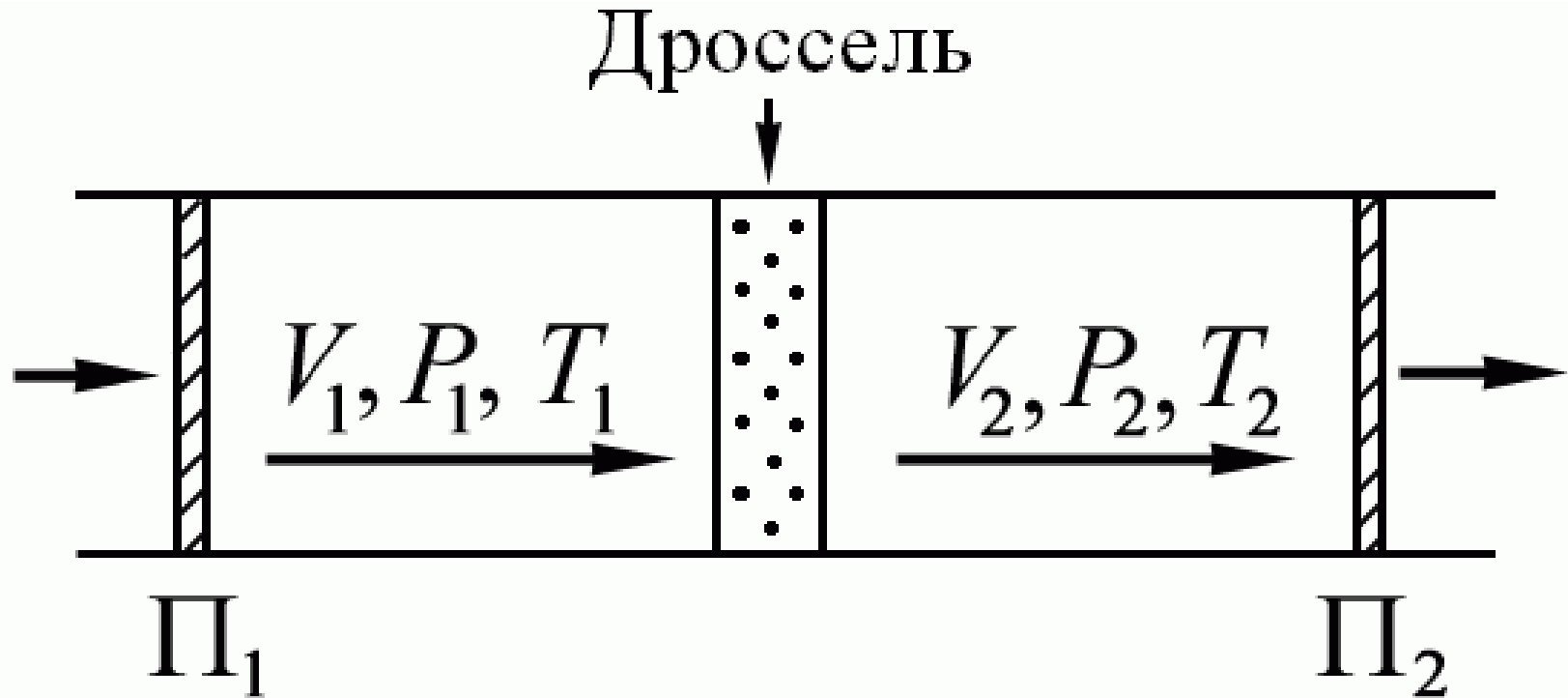
ВВ' Переохлажденный пар — это такое состояние вещества, когда по своим параметрам оно должно находиться в жидком состоянии, но по своим свойствам оно продолжает находиться в газообразном состоянии, т. е. не сохраняет свой объем, стремится, как газ, расширяться.

Эффект Джоуля-Томсона



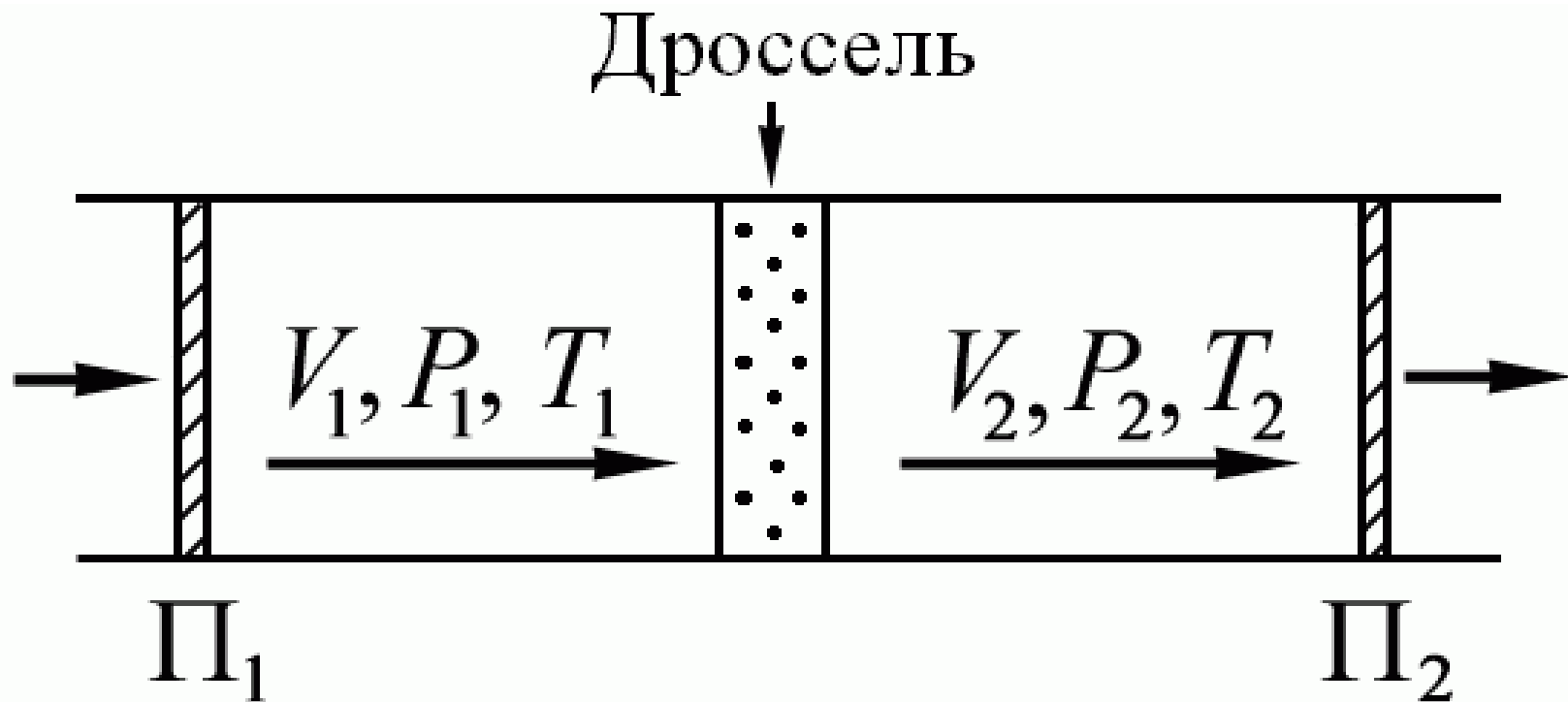
Эффект Джоуля-Томсона состоит в изменении температуры газа в результате медленного протекания газа под действием постоянного перепада давления сквозь дроссель – локальное препятствие газовому потоку, например пористую перегородку, расположенную на пути потока.

Расчет дифференциального эффекта Джоуля — Томсона



1. Между газами в объемах V_1 и V_2 отсутствует прямой теплообмен через пористую перегородку, которая делается из материала с достаточно низкой теплопроводностью.
2. Вся система теплоизолирована.

Расчет дифференциального эффекта Джоуля — Томсона



- Эффект Джоуля — Томсона проходит при постоянной энтальпии ($H=U+pV=\text{const}$).
- Выберем в качестве независимых переменных T и p

Энтальпия

- Термодинамическим потенциалом является энтальпия H

$$H=U+pV$$
$$dH=TdS+Vdp$$

Соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Эффект Джоуля — Томсона

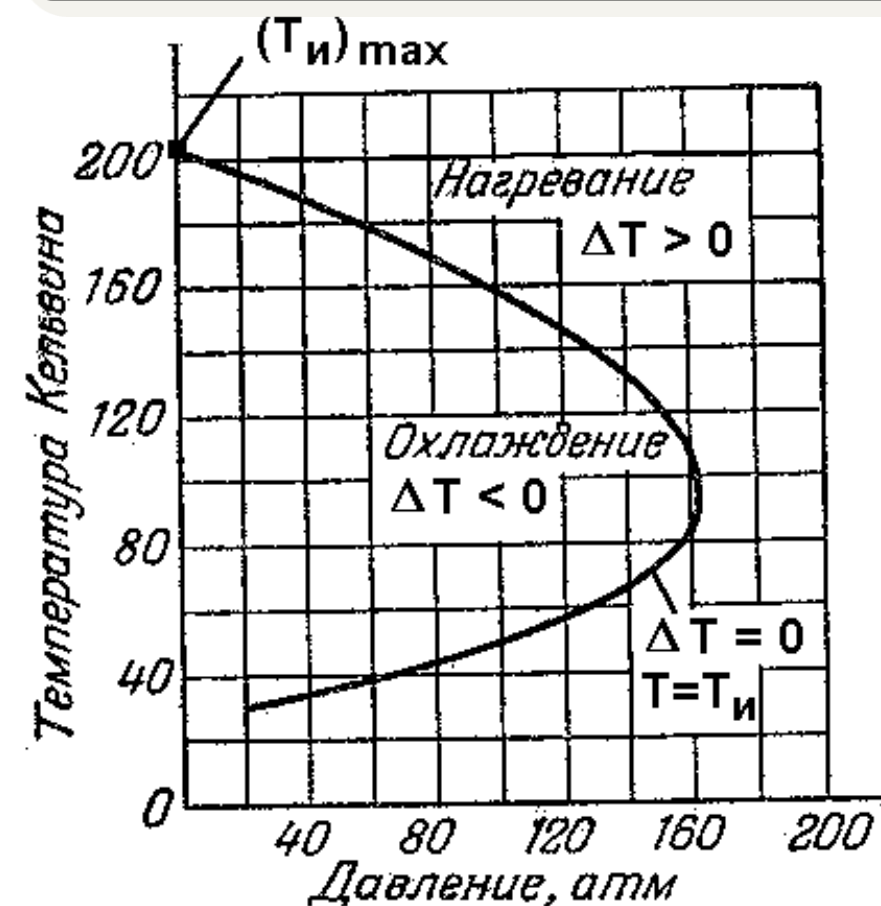
Изменение температуры ∂T при малом изменении давления ∂p называется дифференциальным **эффектом Джоуля–Томсона**.

Для дифференциального эффекта:
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} [\alpha_p T - 1]$$

где $\alpha_p = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{V}$ – изобарический коэффициент теплового расширения.

Температура инверсии 转化温度 T_i – такая исходная температура газа, при которой коэффициент Джоуля – Томсона равен нулю (температура не изменяется в процессе дросселирования).

Эффект Джоуля — Томсона



При температуре опыта $T < T_i$ дифференциальный эффект положителен $(\partial T / \partial p)_H > 0$, то есть при просачивании газа в область с меньшим давлением его температура понижается. И наоборот, при температуре опыта $T > T_i$ эффект Джоуля – Томсона отрицателен $(\partial T / \partial p)_H < 0$, то есть в процессе дросселирования температура газа повышается.

Методы получения низких температур

- Сначала газ изотермически сжимается до давления в несколько сотен атмосфер при доступной температуре (например, комнатной).
- После этого он расширяется либо в процессе Джоуля — Томсона, либо адиабатически. В обоих случаях газ охлаждается.
- Далее он используется для охлаждения следующей порции газа, сжатого до большего давления.
- Таким образом, следующая исходная порция сжатого газа имеет более низкую температуру, чем в предыдущем акте охлаждения. Поэтому после расширения этой порции газа либо в процессе Джоуля — Томсона, либо адиабатически температура полученного газа более низка, чем в предыдущем цикле. И т. д. В конце концов температура понижается до необходимого значения.