

Реальные газы

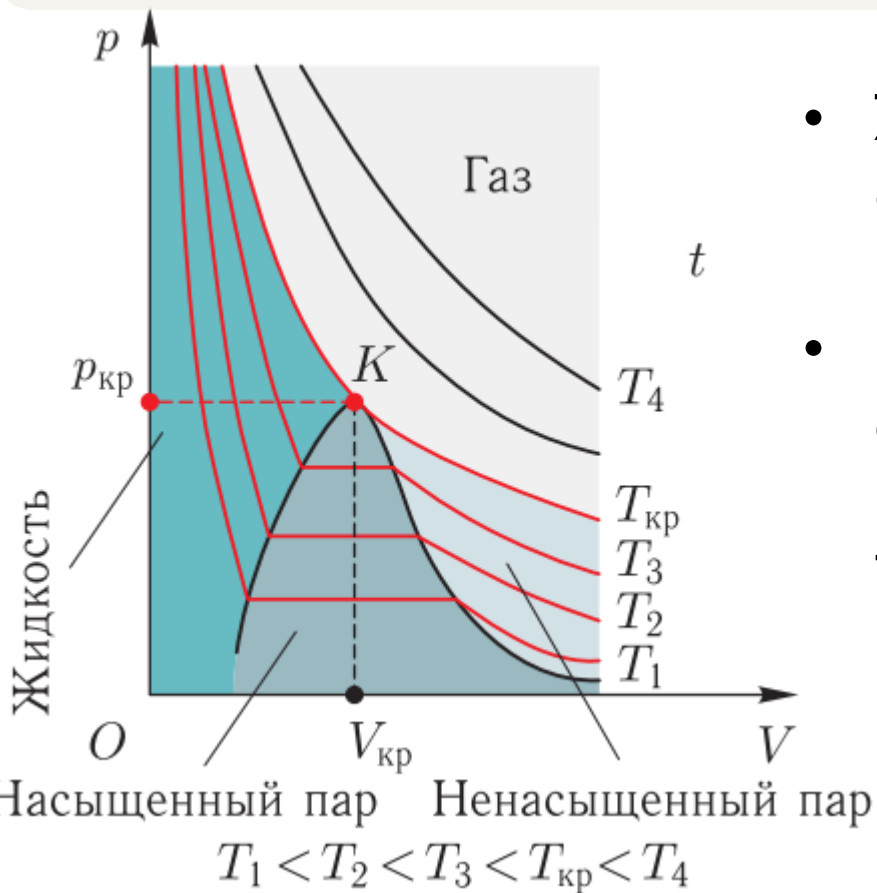
Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Изотерма реального газа
- Уравнение Ван-дер-Ваальса
- Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса
- Метастабильные состояния
 - Перегретая жидкость
 - Переохлажденный пар

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.

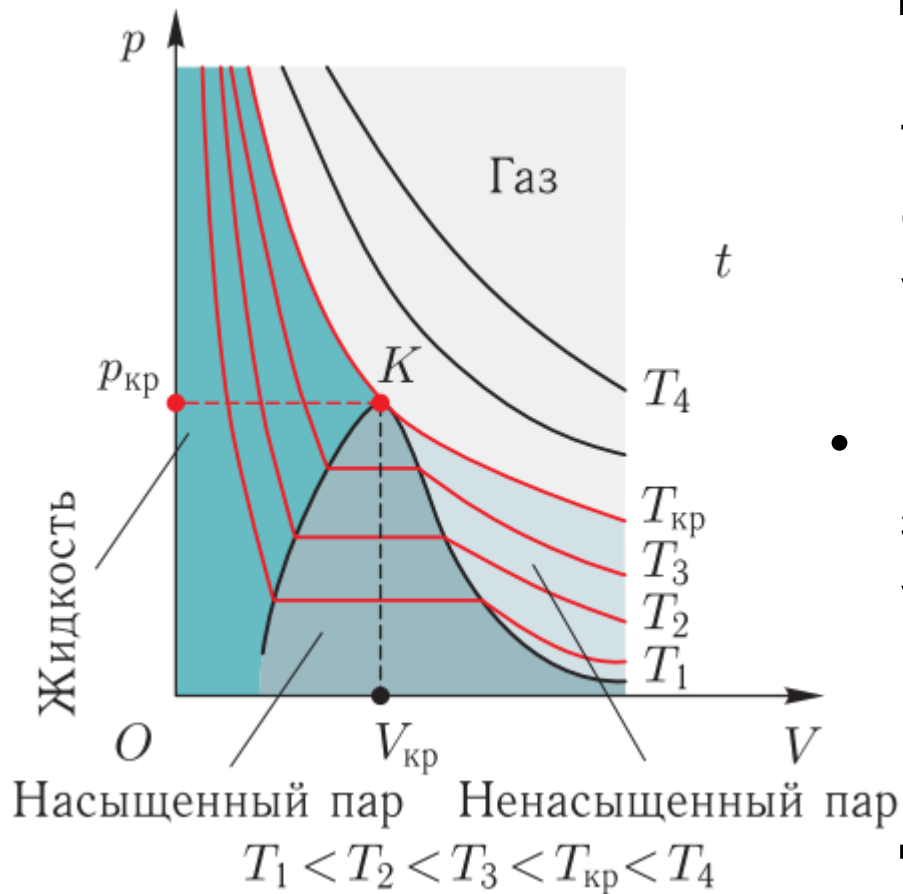
Изотерма реального газа



- 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.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

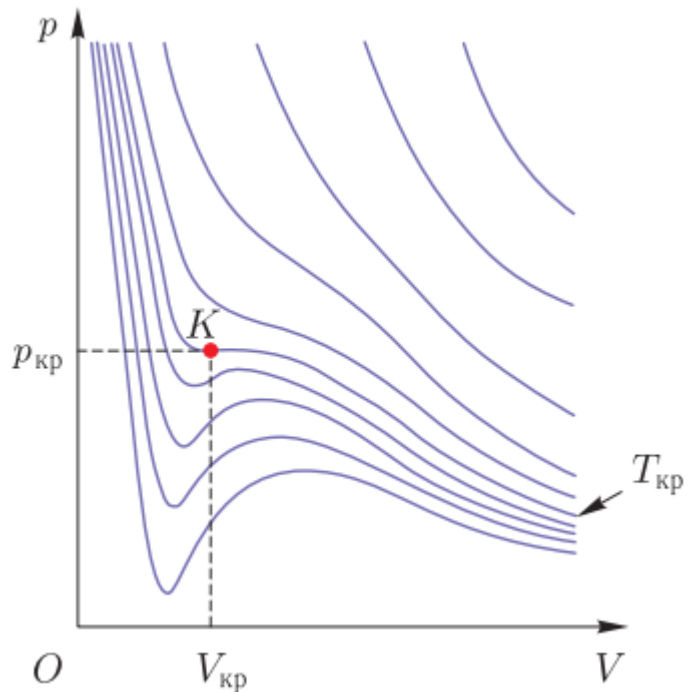


- Для описания свойств реальных газов необходимо другое термическое уравнение состояния, в котором были бы учтены силы межмолекулярного взаимодействия.
- Наиболее простой и эффективный способ учета в уравнении состояния этих сил был предложен в 1873 г. нидерландским физиком И. Ван-дер-Ваальсом (Нобелевская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

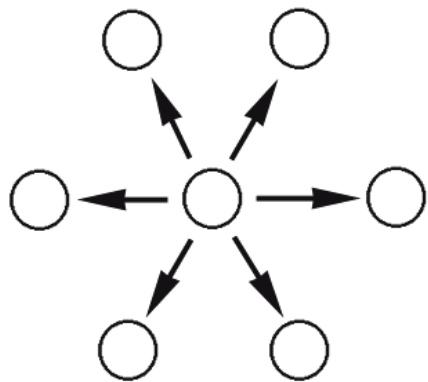


- Первая поправка в уравнении состояния идеального газа рассматривает собственный объем, занимаемый молекулами реального газа.

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

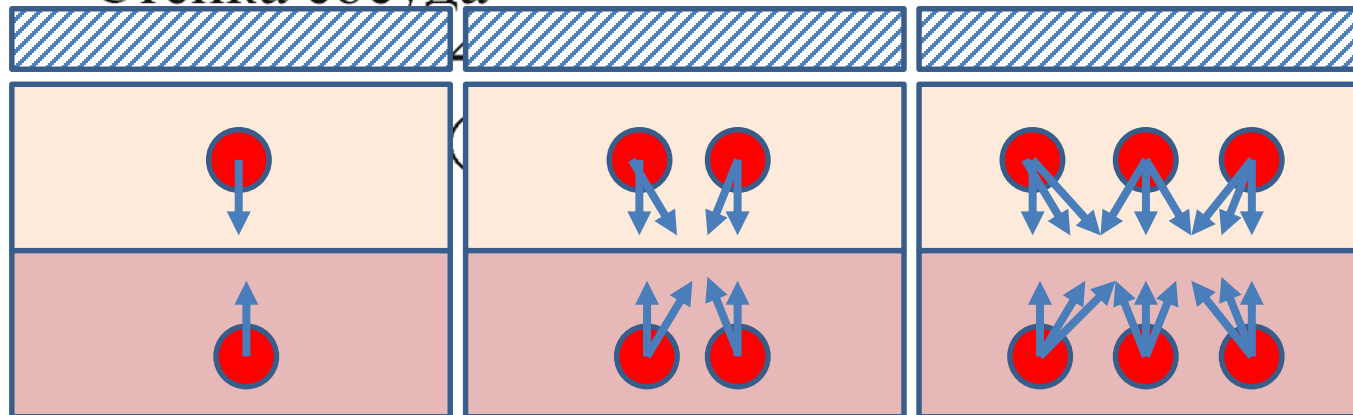
$$P(V - \nu b) = \nu RT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса



$$F_{\text{сум}} = 0$$

Стенка сосуда

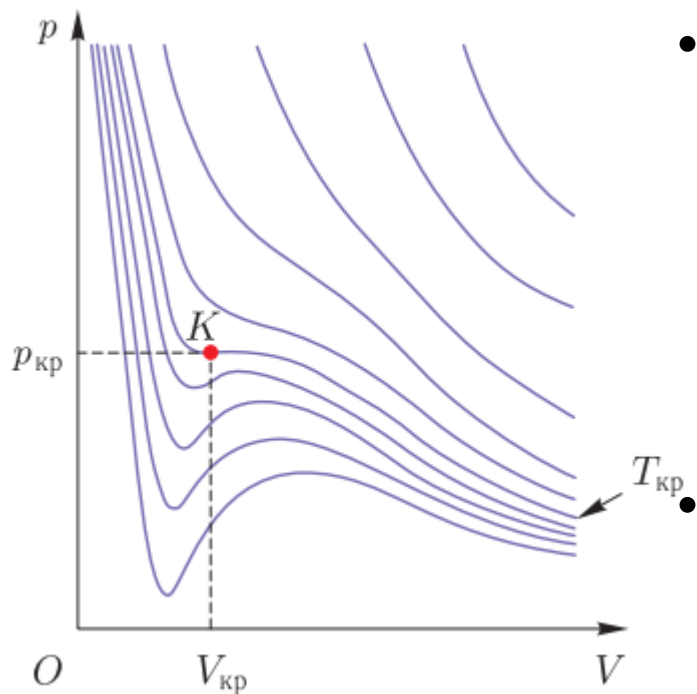


$$F_{\text{сум}} \neq 0$$

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

- 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:

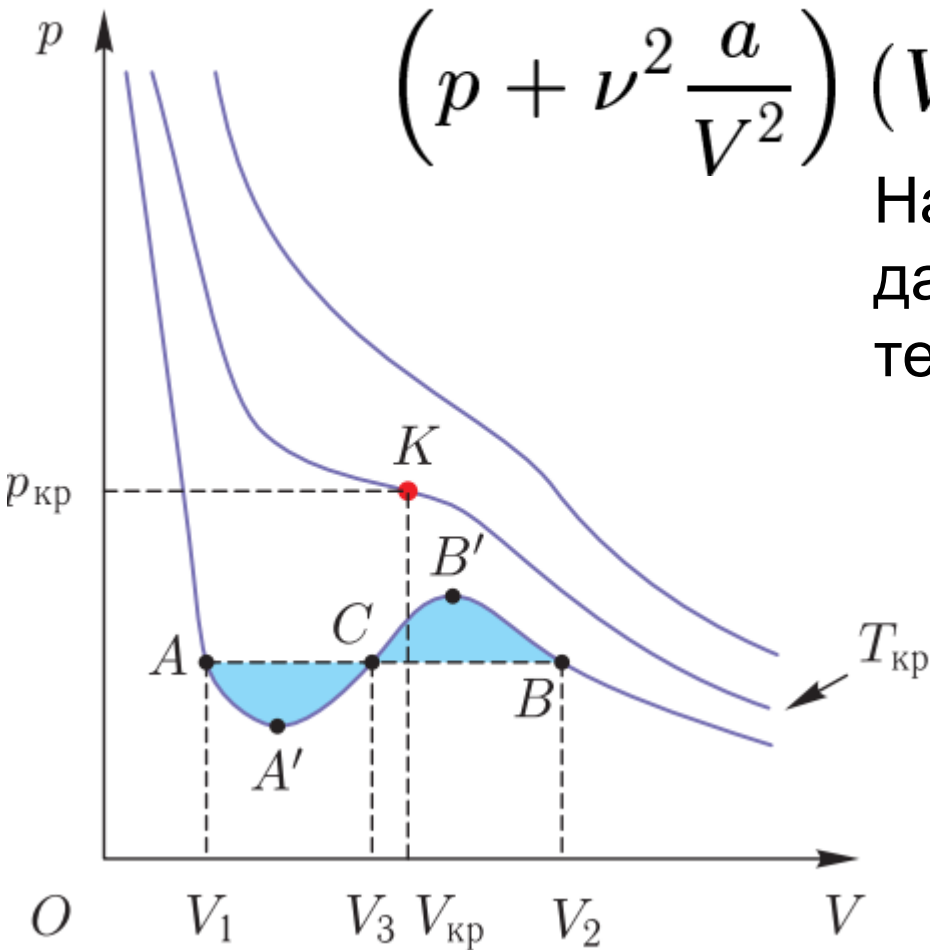
Уравнение Ван-дер-Ваальса



- 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.

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

$$(V - V_{кр})^3 = 0$$

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

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Потенциальная энергия – это работа сил притяжения молекул:

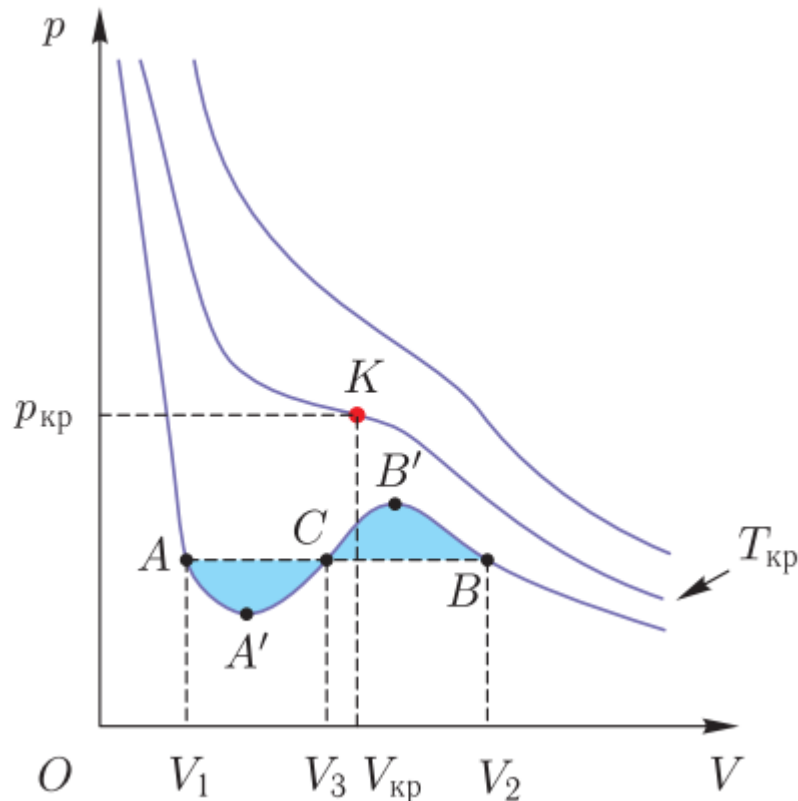
$$U_P = \int_V^{\infty} \left(-\frac{a}{V^2}\right) dV = \frac{a}{V} \Big|_V^{\infty} = -\frac{a}{V} \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}$$

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

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

Метастабильные состояния

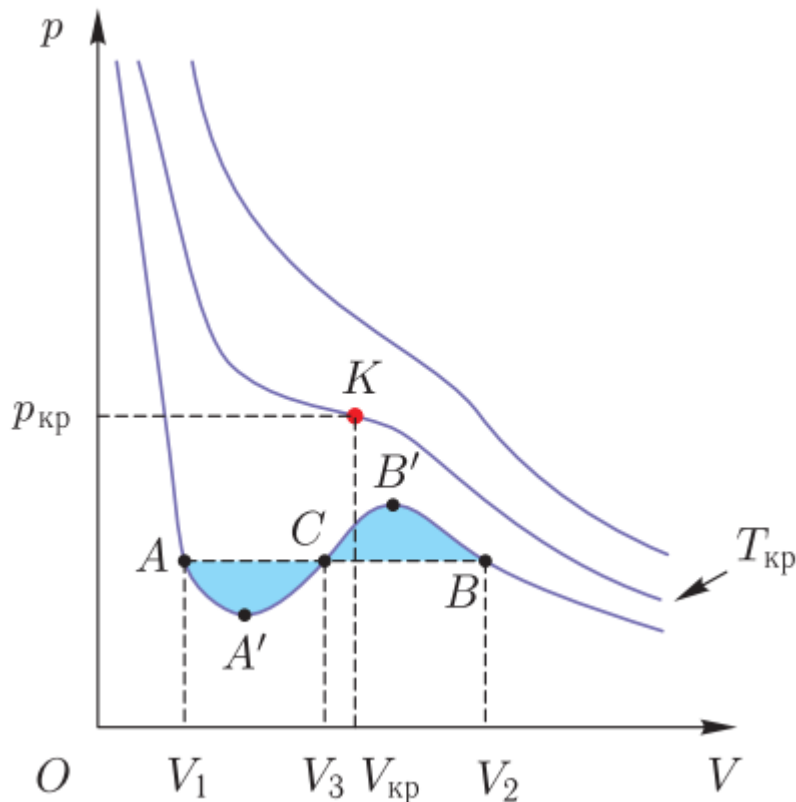
Метастабильные состояния – состояния, которые не являются абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние.



- 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 CB не может устойчиво существовать.

Метастабильные состояния

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



BB' 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.

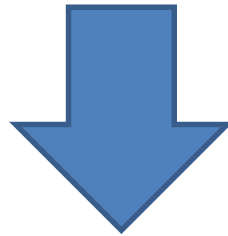
Поправки Ван-дер-Ваальса и критические параметры

Газ	Критическая температура $T_{кр}$, К	Критическое давление $p_{кр}$, МПа	Поправки Ван-дер-Ваальса	
			a , $\text{Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$	b , 10^{-5} $\text{м}^3/\text{моль}$
Азот	126	3,39	0,135	3,86
Аргон	151	4,86	0,134	3,22
Водяной пар	647	22,1	0,545	3,04
Кислород	155	5,08	0,136	3,17
Неон	44,4	2,72	0,209	1,7
Углекислый газ	304	7,38	0,361	4,28
Хлор	417	7,71	0,65	5,62

Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

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

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

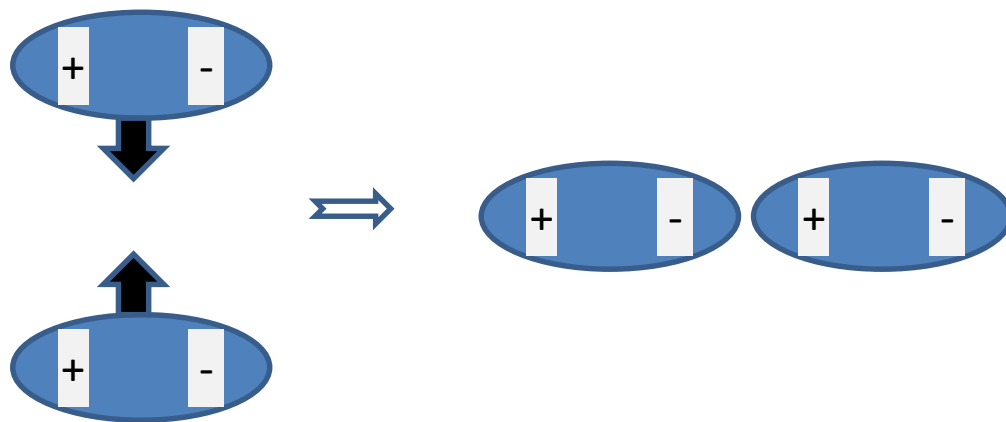


$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right) (3\omega - 1) = 8\tau$$

Закон соответственных состояний: если вещества обладают двумя одинаковыми приведёнными параметрами из трёх, то и третьи приведённые параметры у них совпадают.

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

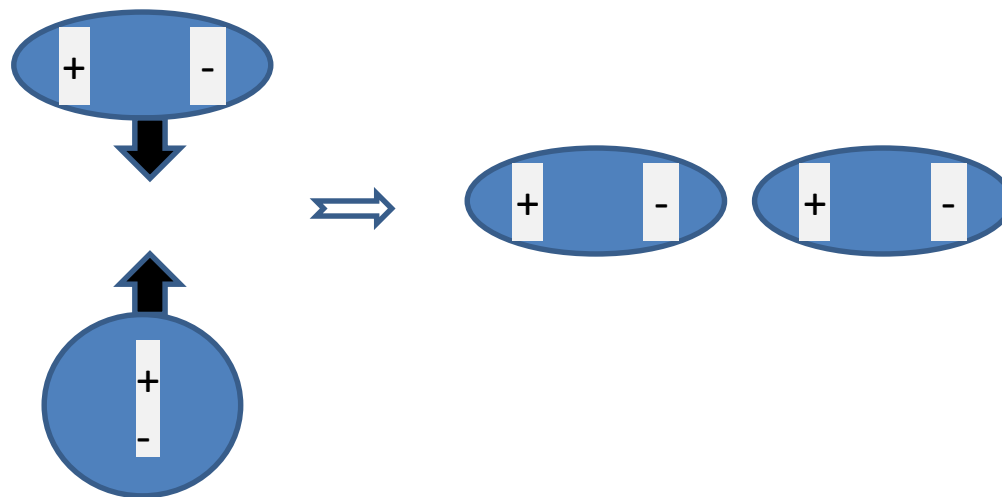
- **ориентационные (электростатические)**
- поляризационные (индукционные)
- дисперсионные.



- При ориентации энергия системы уменьшается
- Пример: $\text{HCl} + \text{HCl}$

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

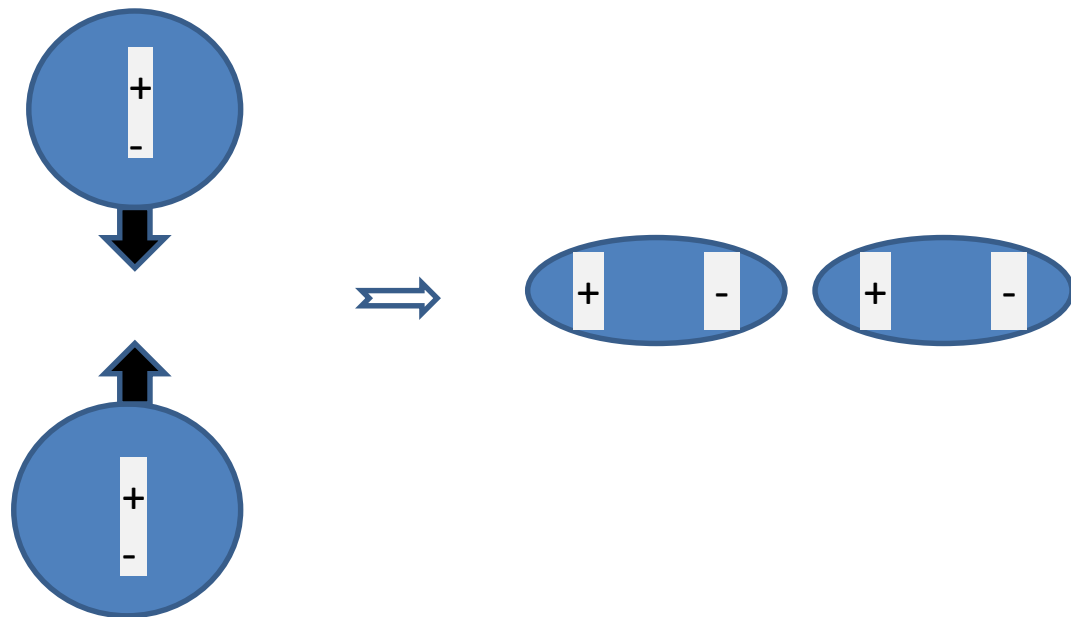
- ориентационные (электростатические)
- **поляризионные (индукционные)**
- дисперсионные.



- При ориентации энергия системы уменьшается
- Пример: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

- ориентационные (электростатические)
- поляризационные (индукционные)
- **дисперсионные**



- При ориентации энергия системы уменьшается
- Пример: $N_2 + N_2$

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

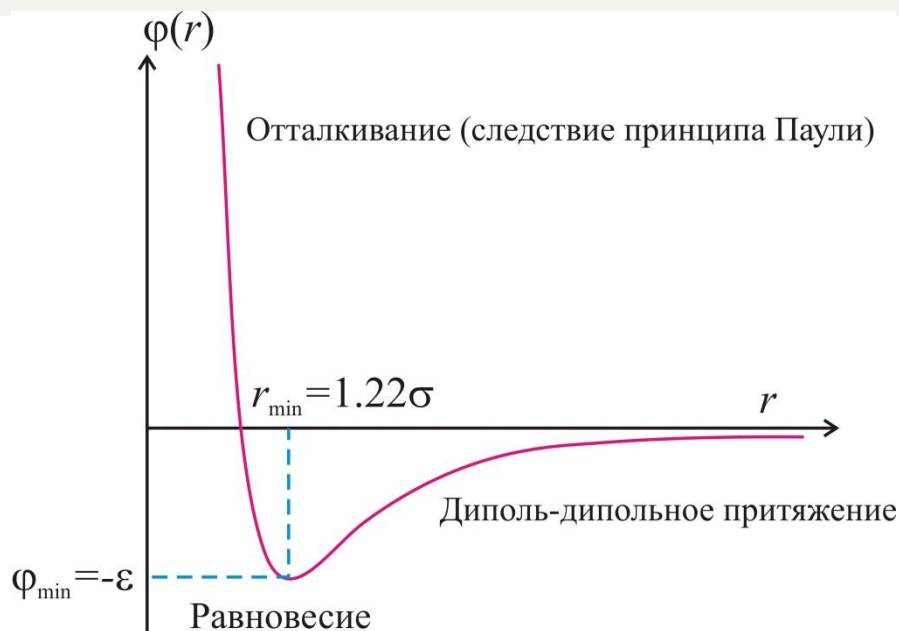
- ориентационные (электростатические)
- поляризационные (индукционные)
- дисперсионные

Вклад различных видов взаимодействия (в отн. ед.):

Молекула	Ориент-е	Индук-е	Дисп-е
CO	0,0034	0,057	67,5
HCl	18,6	5,4	105
NH ₃	84	10	93
H ₂ O	190	10	47

Силы межмолекулярного взаимодействия

Потенциал Леннард-Джонса



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

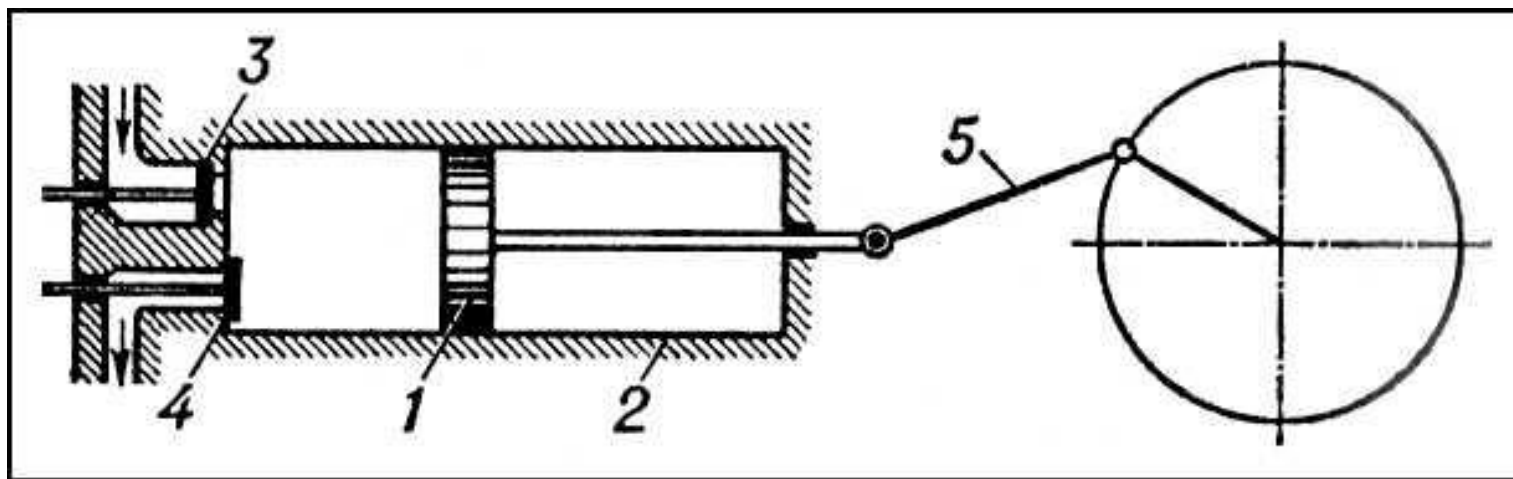
Потенциал ЛД дает хорошее описание ван-дер-ваальсовских взаимодействий между атомами инертных газов и молекулами (Ar , Kr , CH_4 , O_2 , H_2 , C_2H_4 и т.д.). Для металлов не подходит.

Адиабатическое расширение

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

При увеличении объема газа происходит его **ОХЛАЖДЕНИЕ**

Поршневой детандер



1 — поршень; 2 — цилиндр; 3 — впускной клапан; 4 — выпускной клапан;
5 — кривошипно-шатунный механизм

Соотношения Максвелла

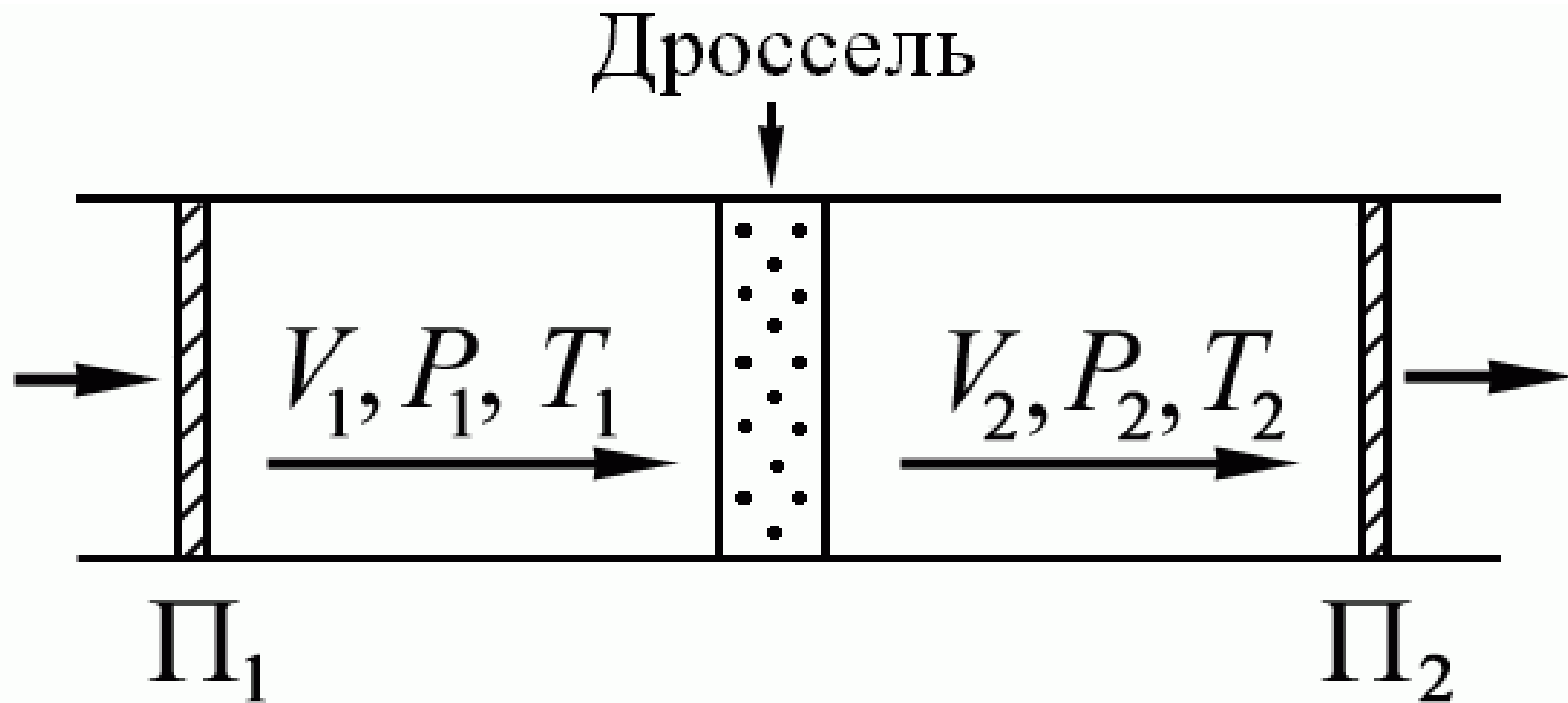
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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

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

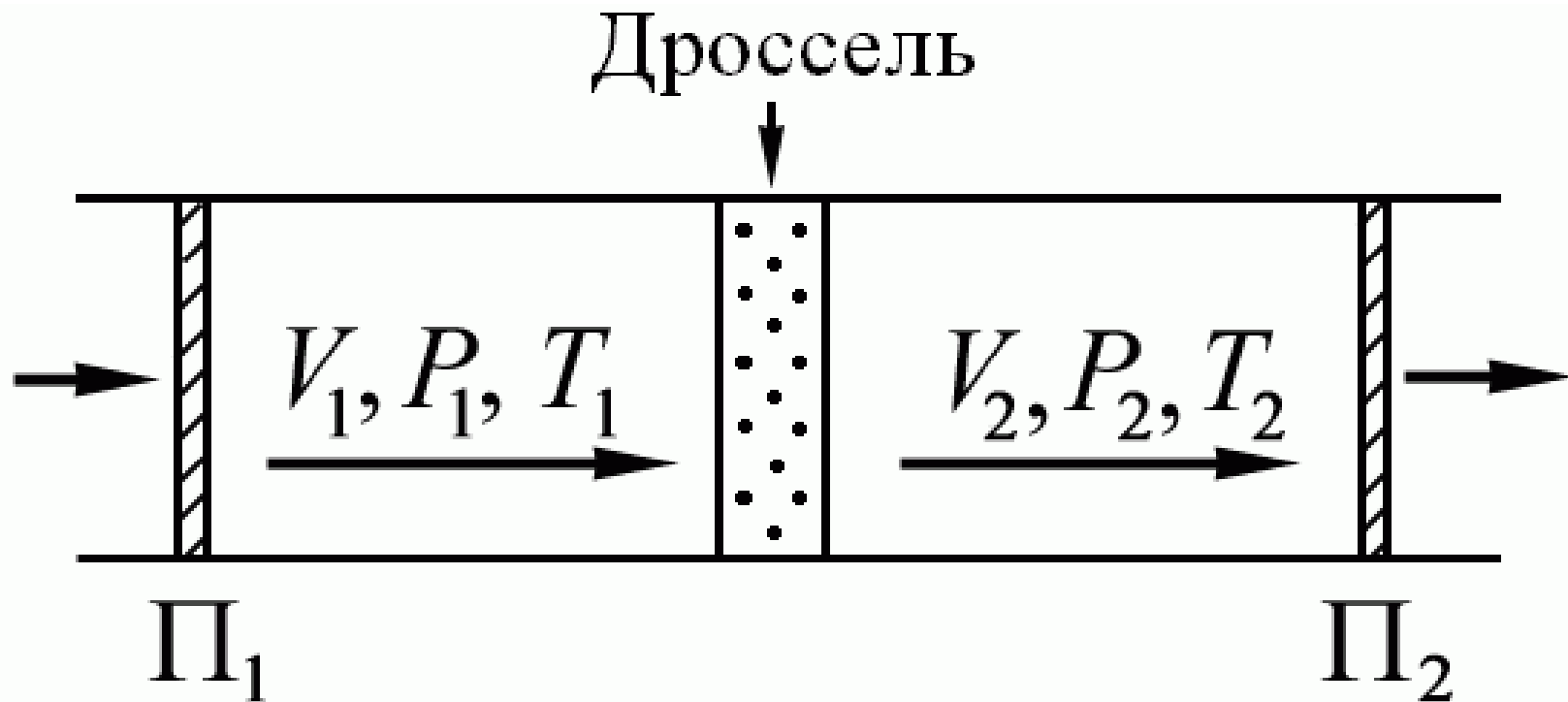
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

Эффект Джоуля — Томсона

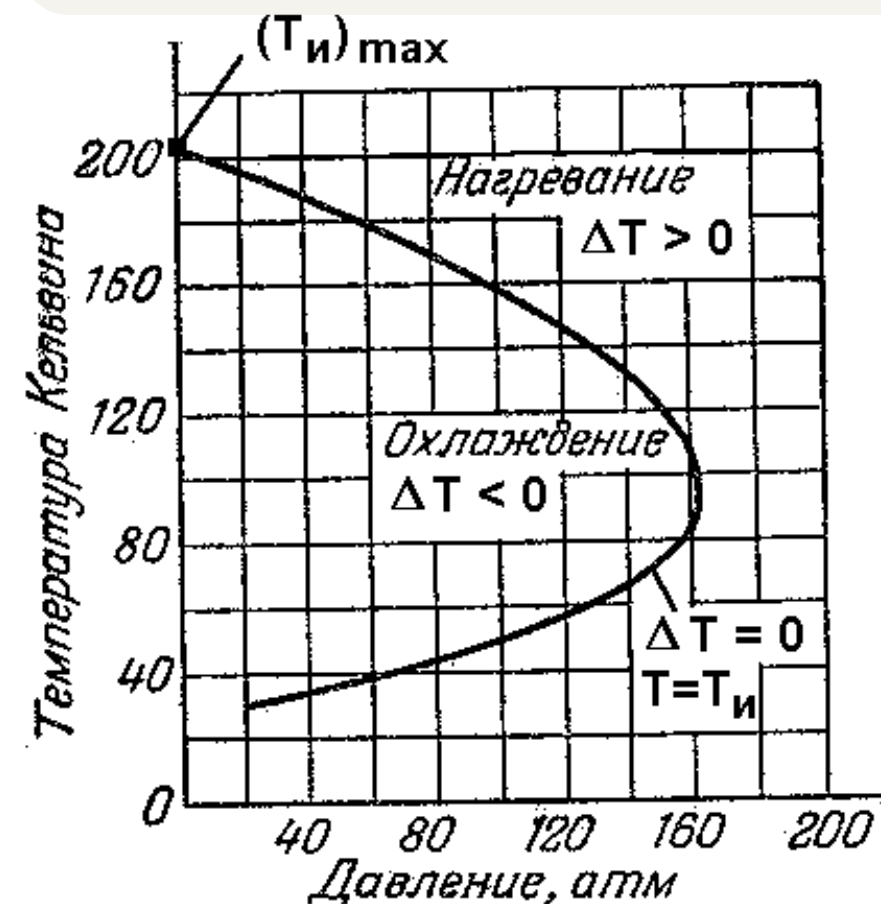
Изменение температуры ∂T при малом изменении давления ∂p называется дифференциальным **эффектом Джоуля–Томсона**.

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

Эффект Джоуля — Томсона

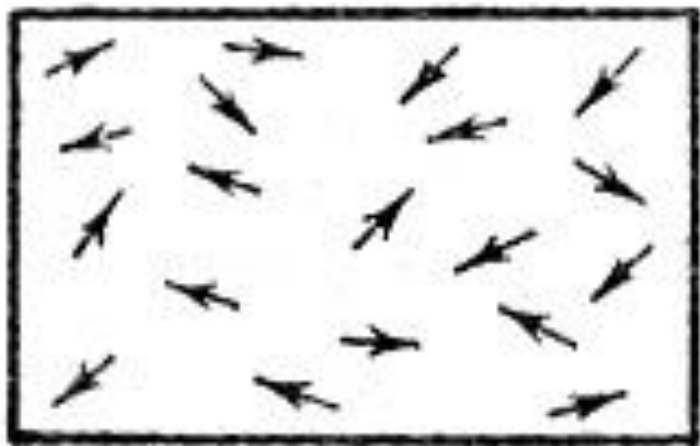


При температуре опыта $T < T_i$ дифференциальный эффект положителен $(\partial T / \partial p)_H > 0$, то есть при просачивании газа в область с меньшим давлением его температура понижается. И наоборот, при температуре опыта $T > T_i$ эффект Джоуля — Томсона отрицателен $(\partial T / \partial p)_H 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

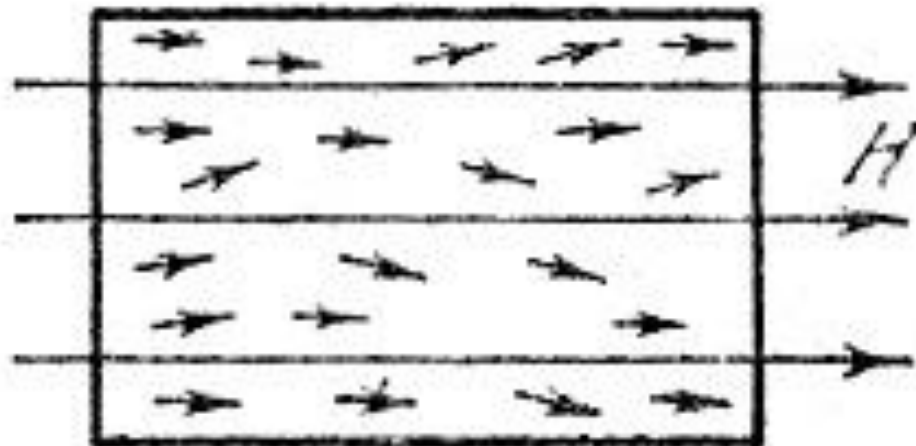
Методы получения низких температур

- 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.

Адиабатическое размагничивание



а)

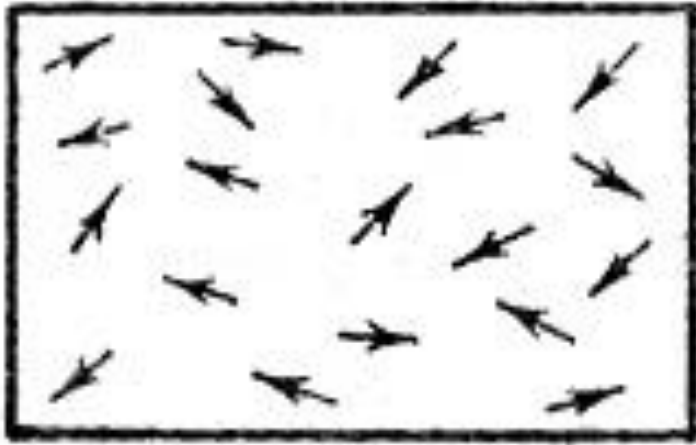


б)

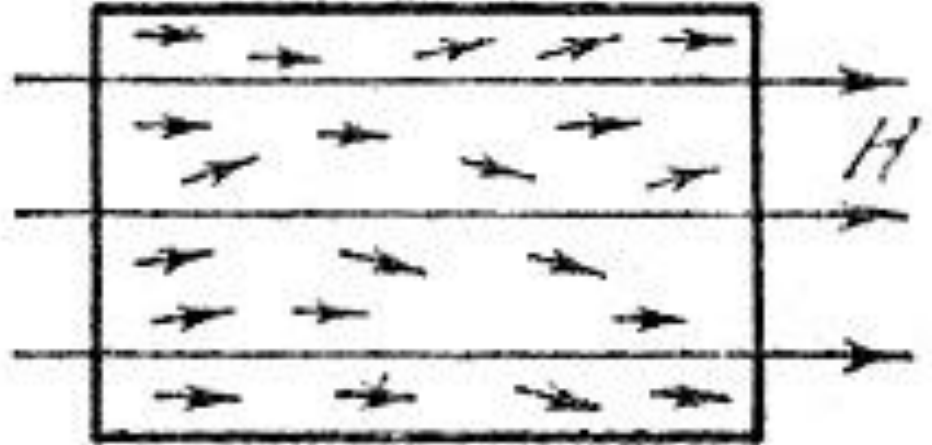
Для получения сверхнизких температур используют метод адиабатного размагничивания парамагнитных солей. Он основан на зависимости энтропии парамагнитной соли от напряженности магнитного поля.

Атомы парамагнитного вещества обладают магнитными моментами. В обычных условиях эти магнитные моменты ориентированы беспорядочно из-за теплового движения, в котором участвуют молекулы соли:

Адиабатическое размагничивание



а)



б)

Если такую соль поместить в сильное магнитное поле, то магнитные моменты будут ориентироваться вдоль поля. Этот процесс называется намагничиванием.

Следовательно, магнитное поле приводит к тому, что степень беспорядка (магнитного) уменьшается. Поэтому уменьшается и связанная с ним энтропия

Адиабатическое размагничивание

Парамагнитную соль охлаждают жидким гелием до $\sim 1\text{К}$ и намагничивают.

После этого намагниченную, охлажденную соль изолируют от жидкого гелия и адиабатно размагничивают, удаляя из магнитного поля.

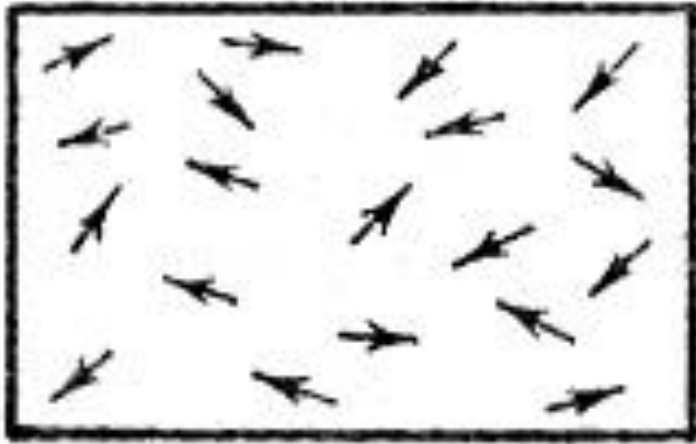
При адиабатическом процессе:

$$\Delta S = \Delta S_T + \Delta S_M = 0$$

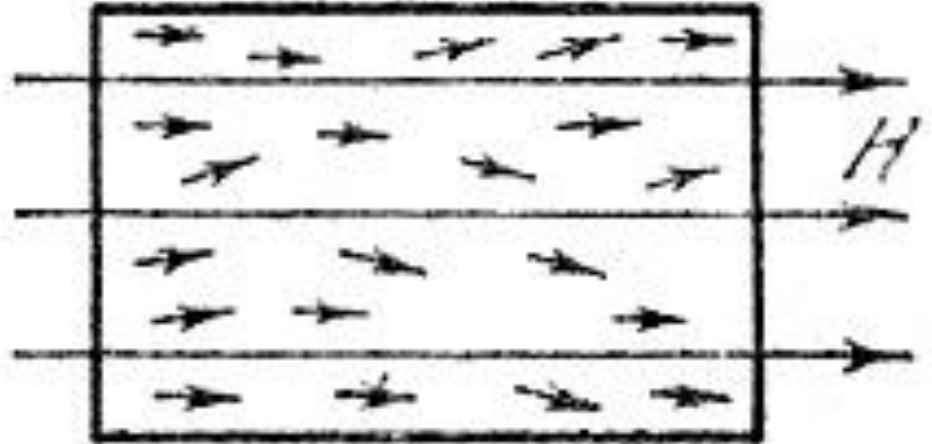
где ΔS_T – изменение энтропии, обусловленное тепловым движением молекул (температурой),

ΔS_M – изменение энтропии, обусловленное магнитными свойствами.

Адиабатическое размагничивание



а)



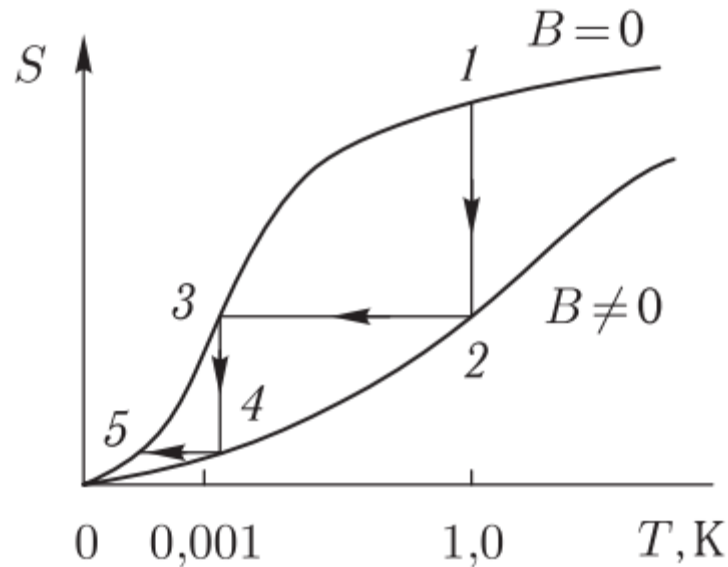
б)

При адиабатном размагничивании $\Delta S_M > 0$ – энтропия, обусловленная магнитными свойствами, возрастает, потому что магнитные моменты молекул в отсутствие магнитного поля ориентируются беспорядочно (рис.б,а).

Следовательно, при этом должна уменьшиться энтропия, связанная с тепловым движением (температурой) $\Delta S_T < 0$.

Поэтому температура парамагнитной соли уменьшится. Используя этот метод можно получить температуры $\sim 10^{-5}\text{K}$.

Адиабатическое размагничивание



$$\Delta S = \Delta S_T + \Delta S_M = 0$$

где ΔS_T – изменение энтропии, обусловленное тепловым движением молекул (температурой),

ΔS_M – изменение энтропии, обусловленное магнитными свойствами.

Методы получения низких температур

- 1) Холодильная машина
- 2) Адиабатическое расширение
с совершением работы
- 3) Дросселирование
- 4) Адиабатическое размагничивание
- 5) Лазерное охлаждение

Третье начало термодинамики

- **Третье начало термодинамики (тепловая теорема Нернста):** при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия стремится к конечному значению S_0 , не зависящему от давления, агрегатного состояния и других характеристик вещества. (Эту величину (S_0) можно положить равной нулю.)