

Реальные газы

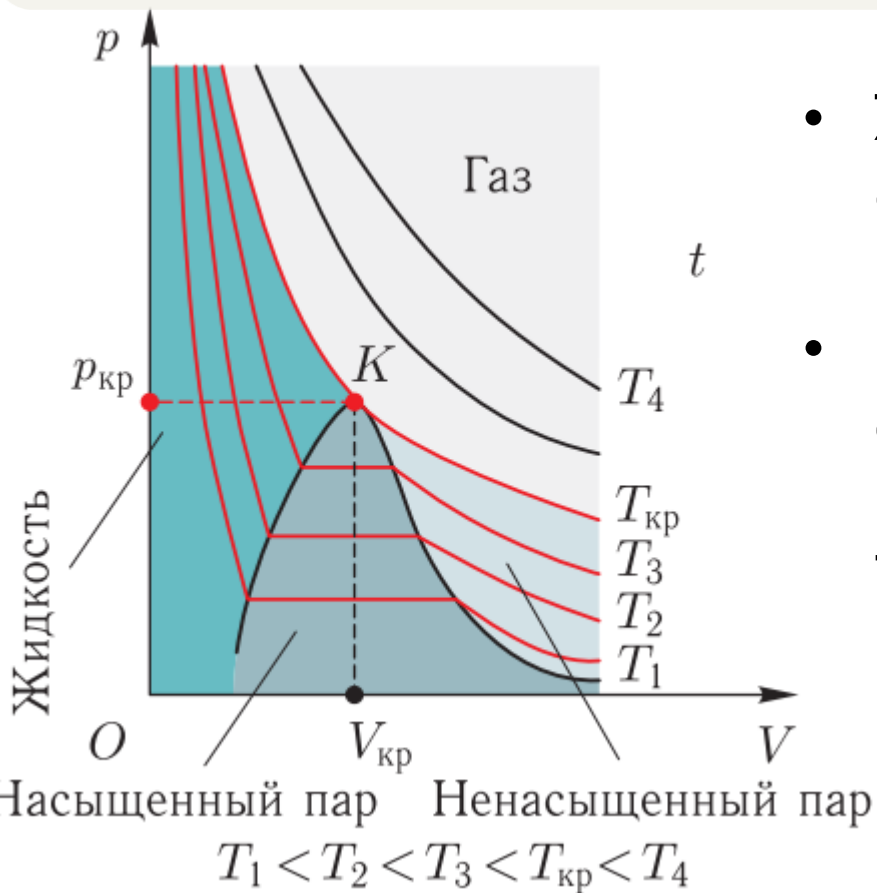
Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Изотерма реального газа
- Уравнение Ван-дер-Ваальса
- Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса
- Метастабильные состояния
- Критические параметры
- Закон соответственных состояний
- Силы межмолекулярного взаимодействия
- Потенциал Леннарда-Джонса

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.

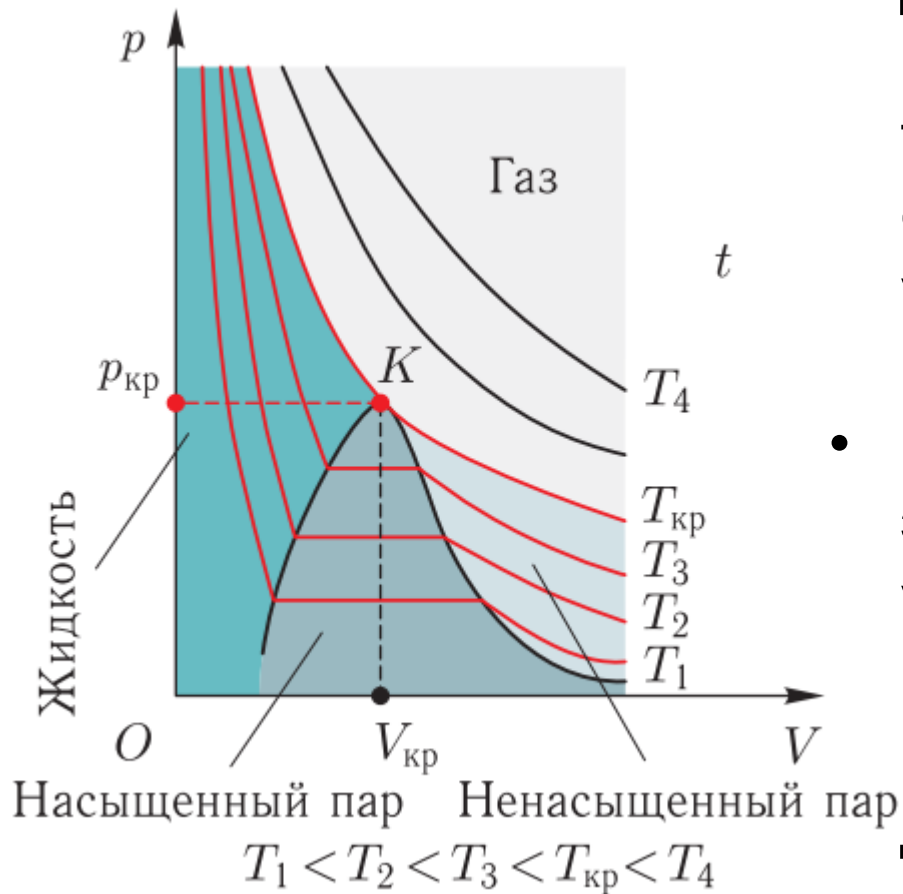
Изотерма реального газа



- 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

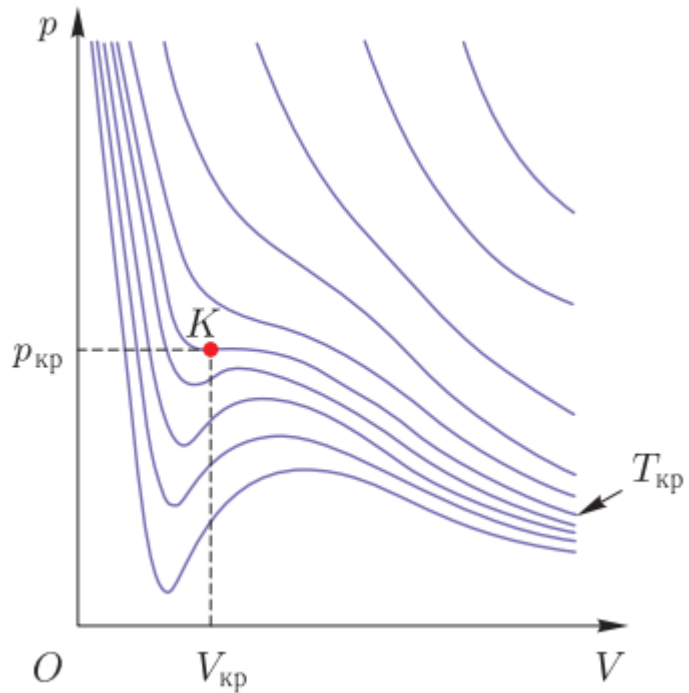


- Для описания свойств реальных газов необходимо другое термическое уравнение состояния, в котором были бы учтены силы межмолекулярного взаимодействия.
- Наиболее простой и эффективный способ учета в уравнении состояния этих сил был предложен в 1873 г. нидерландским физиком И. Ван-дер-Ваальсом (Нобелевская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

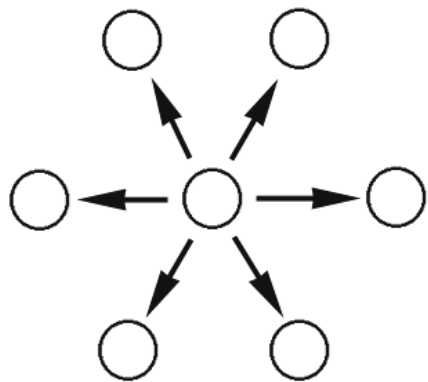


- Первая поправка в уравнении состояния идеального газа рассматривает собственный объем, занимаемый молекулами реального газа.

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

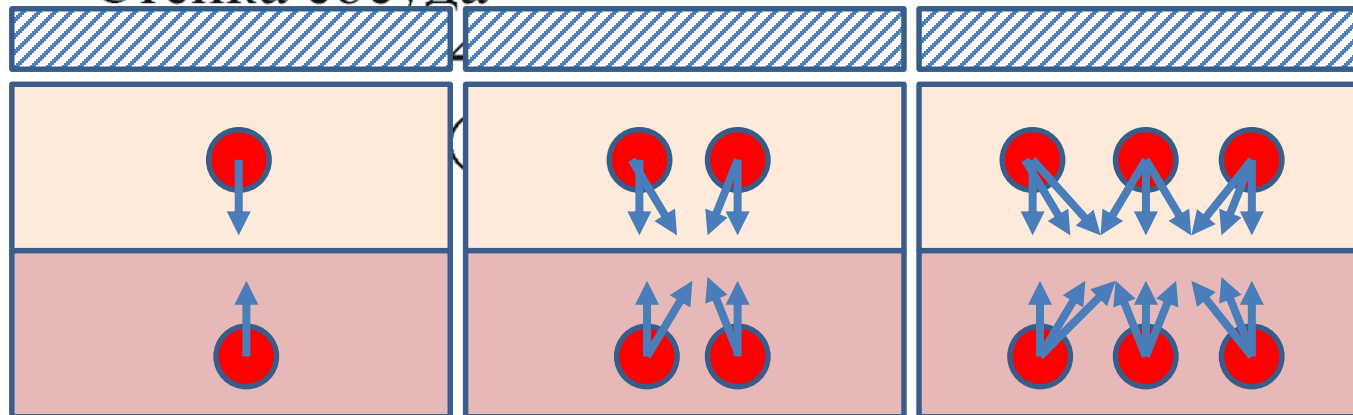
$$P(V - \nu b) = \nu RT$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса



$$F_{\text{сум}} = 0$$

Стенка сосуда

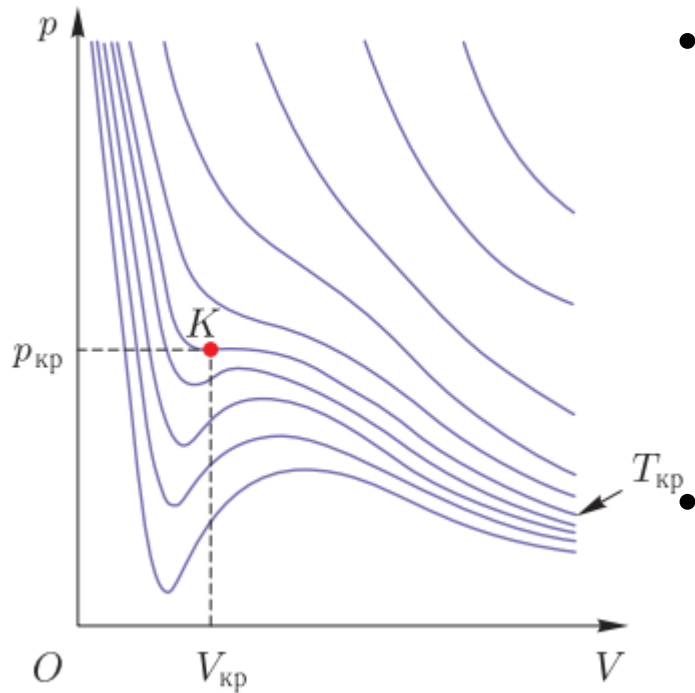


$$F_{\text{сум}} \neq 0$$

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

- 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:

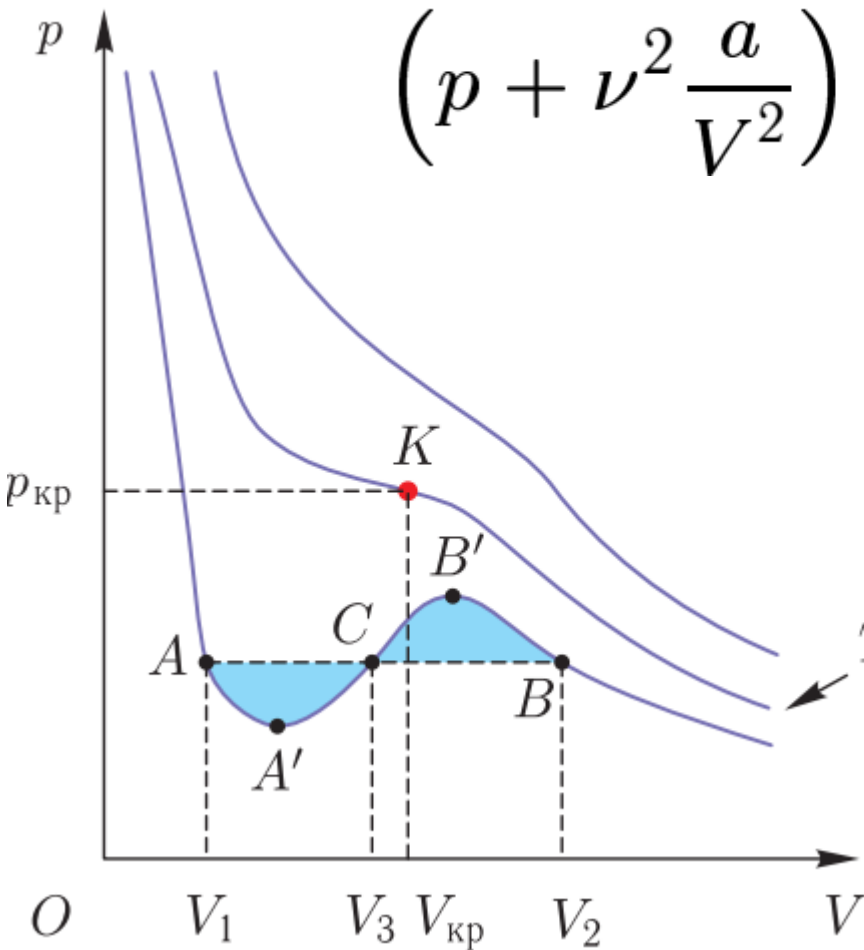
Уравнение Ван-дер-Ваальса



- 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:

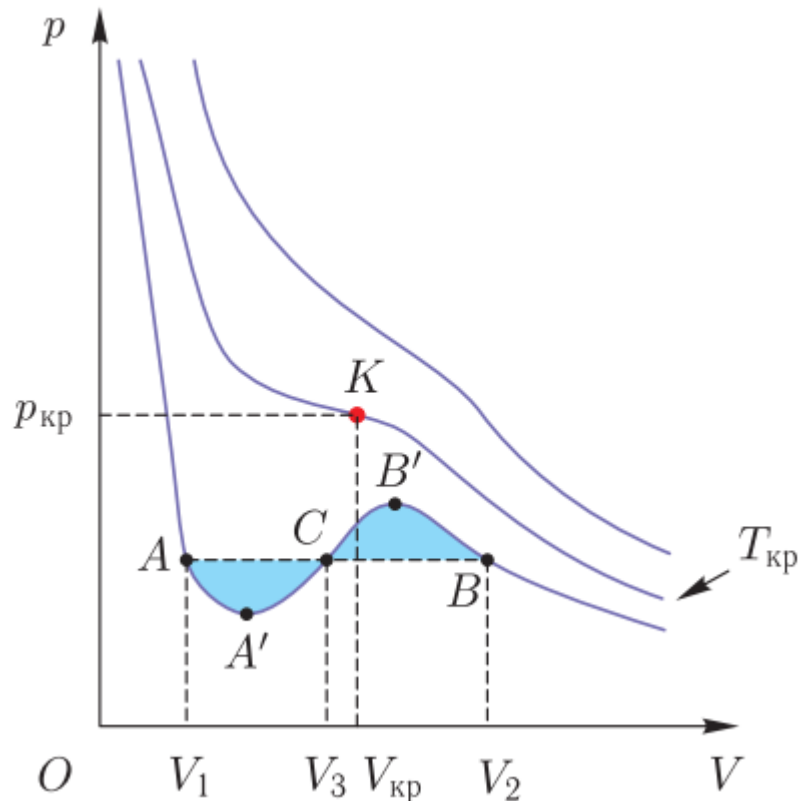
$$U_P = \int_V^{\infty} \left(-\frac{a}{V^2}\right) dV = \frac{a}{V} \Big|_V^{\infty} = -\frac{a}{V} \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}$$

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

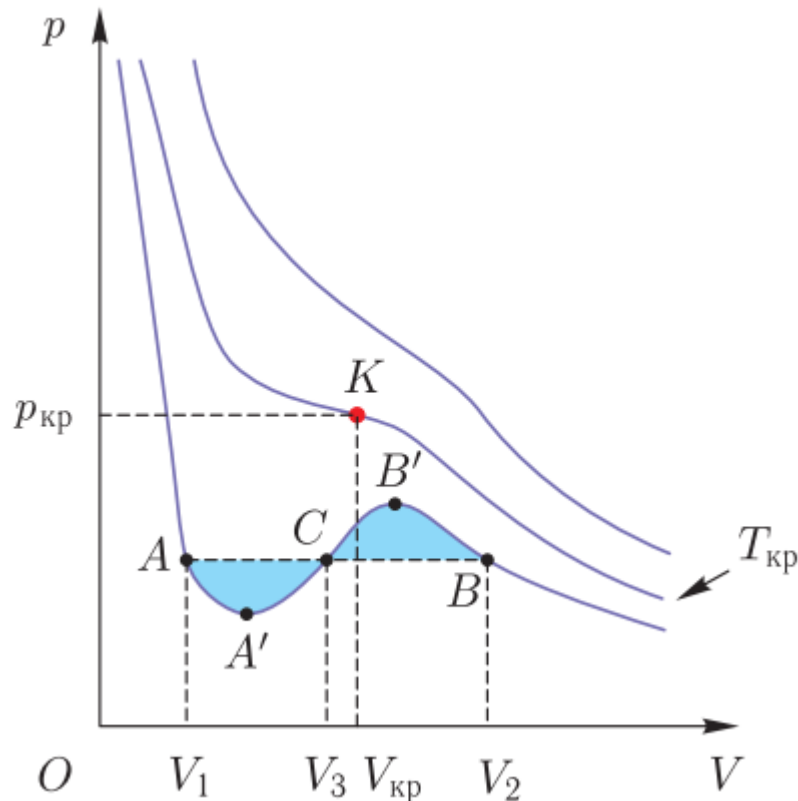
Метастабильные состояния – состояния, которые не являются абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на систему она быстро переходит в ближайшее устойчивое состояние.



- 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.

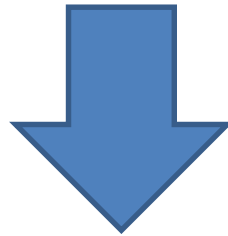
Поправки Ван-дер-Ваальса и критические параметры

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

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

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

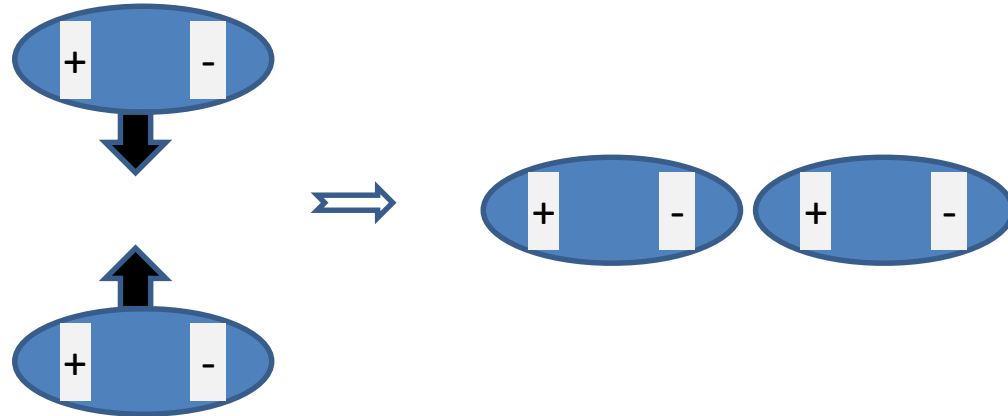


$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right) (3\omega - 1) = 8\tau$$

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)

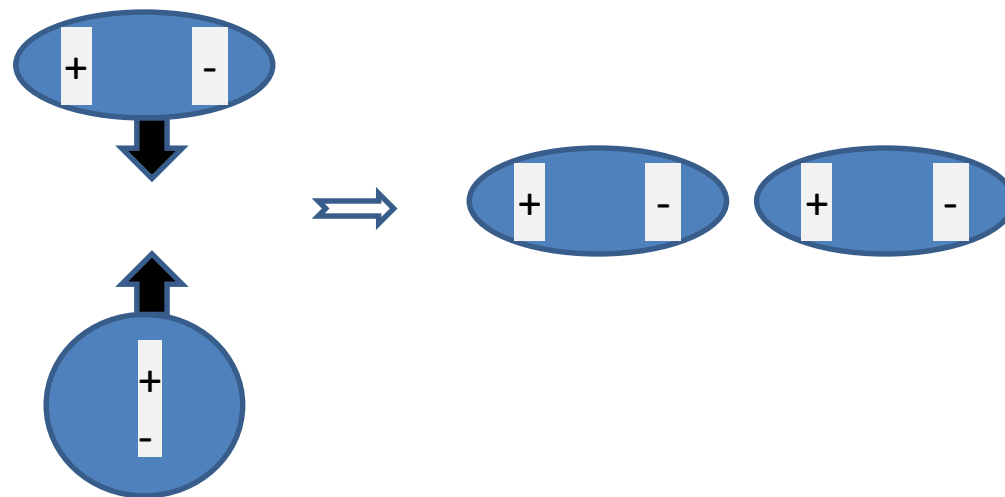
- **ориентационные (электростатические)**
- поляризационные (индукционные)
- дисперсионные.



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

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

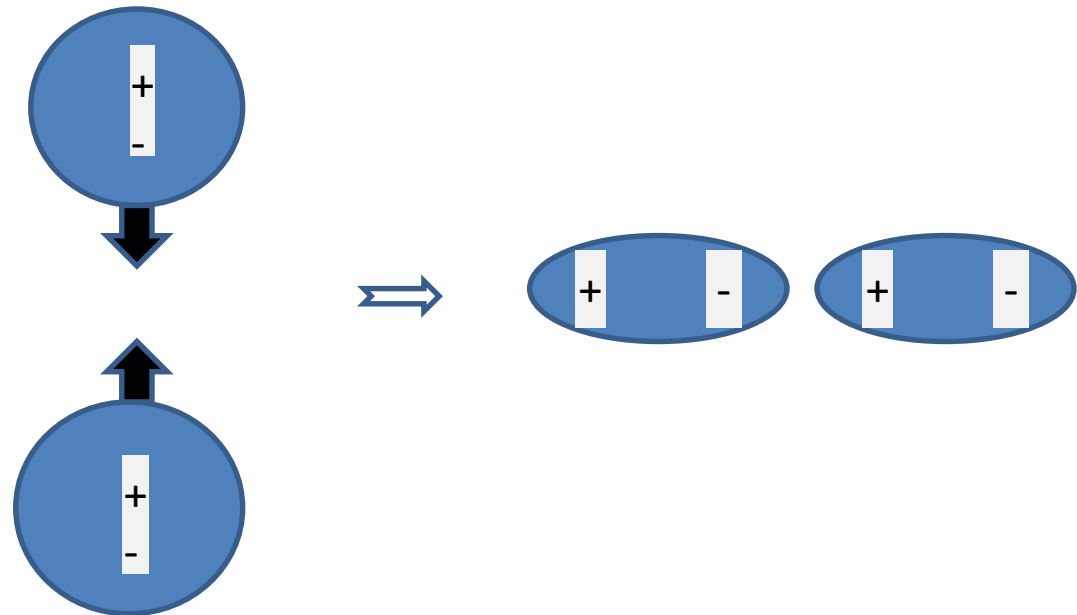
- ориентационные (электростатические)
- **поляризионные (индукционные)**
- дисперсионные.



- 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)

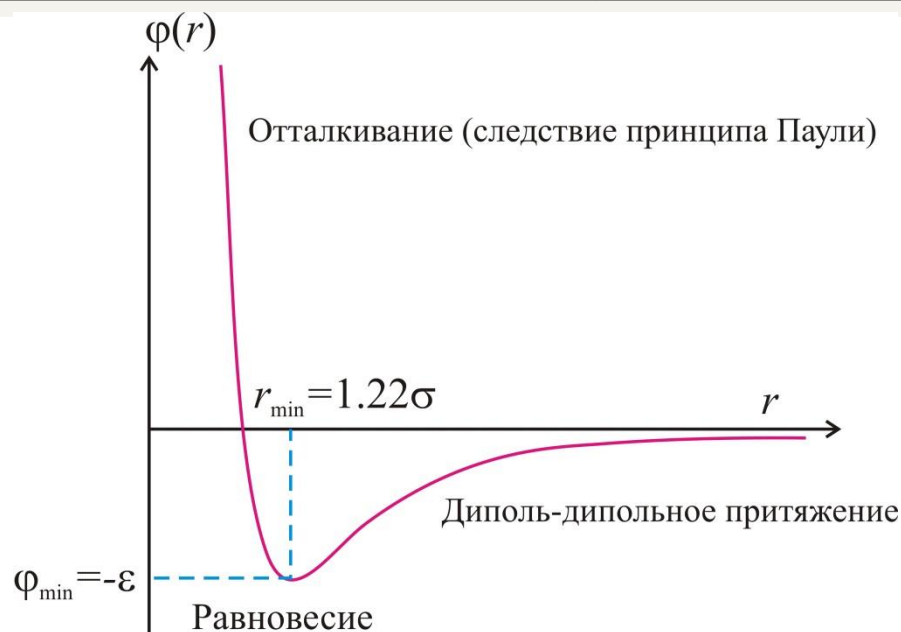
- ориентационные (электростатические)
- поляризационные (индукционные)
- дисперсионные

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.