

3. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для описания реальных газов необходимо учитывать конечные размеры частиц и их энергию взаимодействия. Если ν молей газа находятся в сосуде объемом V , то для свободного движения частиц доступна только область объемом $V - \nu b$. Здесь b – объем одного моля частиц при их плотной упаковке. На малых расстояниях частицы отталкиваются, а на больших – притягиваются. В результате частицы, находящиеся вблизи стенок сосуда испытывают действие сил притяжения со стороны остальных частиц. Соответственно концентрация частиц около стенок сосуда уменьшается, поскольку для подлета к стенке частица затрачивает часть своей кинетической энергии на совершение работы против указанной силы притяжения. Уменьшение концентрации частиц вблизи стенок приводит к уменьшению давления на величину $\nu^2 a / V^2$. Здесь a – постоянная для каждого газа, зависящая от взаимодействия частиц.

Таким образом, давление газа описывается выражением

$$P = \nu \frac{RT}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2},$$

где в правой части первое слагаемое обусловлено тепловым поступательным движением частиц, а второе слагаемое – взаимодействием между частицами, $R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ – универсальная газовая постоянная. Величина

$$P_{\text{мол}} = \nu^2 \frac{a}{V^2}$$

называется молекулярным внутренним давлением. Здесь предполагается, что введенные поправки на конечные размеры частиц и их взаимодействия относительно малы:

$$\frac{\nu b}{V} \ll 1, \quad \frac{\nu a}{RTV} \ll 1.$$

Уравнение состояния реального газа обычно записывается в стандартной форме

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

и называется уравнением Ван-дер-Ваальса.

Задача №7

Оценить молекулярное давление $P_{\text{мол}}$ в воде, если для воды постоянная $a = 0,55 \text{ Нм}^4/\text{моль}^2$, молярная масса $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ и плотность $\rho = 1 \text{ г/см}^3 = 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Решение

Согласно определению, молекулярное давление

$$P_{\text{мол}} = \nu^2 \frac{a}{V^2}, \quad (7.1)$$

где ν – число молей вещества в объеме V .

Если взять единичный объем $V_1 = 1\text{ м}^3$, то число молей вещества в этом объеме

$$\nu_1 = \frac{\rho}{\mu}$$

и молекулярное давление (7.1) запишется в виде

$$P_{\text{мол}} = \nu_1^2 \frac{a}{V_1^2} = \frac{\rho^2}{\mu^2} a = 1,7 \cdot 10^9 \text{ Па} ,$$

что на 4 порядка больше атмосферного давления.

Ответ: $P_{\text{мол}} = \frac{\rho^2}{\mu^2} a = 1,7 \cdot 10^9 \text{ Па} .$

Задача №8

Считая, что в процессе испарения жидкости её пары описываются уравнением Ван-дер-Ваальса, а удельная теплота испарения q равна работе против сил молекулярного давления $P_{\text{мол}}$, выразить q через значения $P_{\text{мол}}$ и плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}$.

Решение

Согласно принятой модели

$$\begin{aligned} q &= \int_{V_{\text{ж}}}^{V_{\text{п}}} P_{\text{мол}} \cdot dV = \int_{V_{\text{ж}}}^{V_{\text{п}}} \nu^2 \frac{a}{V^2} \cdot dV = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_{\text{ж}}} - \frac{1}{V_{\text{п}}} \right) \approx \\ &\approx \nu^2 \frac{a}{V_{\text{ж}}} = \nu^2 \frac{a}{V_{\text{ж}}^2} \cdot V_{\text{ж}} = P_{\text{мол}} \cdot V_{\text{ж}} = \frac{P_{\text{мол}}}{\rho_{\text{ж}}} . \end{aligned} \quad (8.1)$$

Здесь $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{п}}$ - удельный объем соответственно жидкости и пара и предполагается, что $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}} = 1/\rho_{\text{ж}}$.

Если использовать результаты решения задачи №7, то удельная теплота парообразования для воды равна $1,7 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$, что немного меньше табличного значения $2,26 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$ при атмосферном давлении.

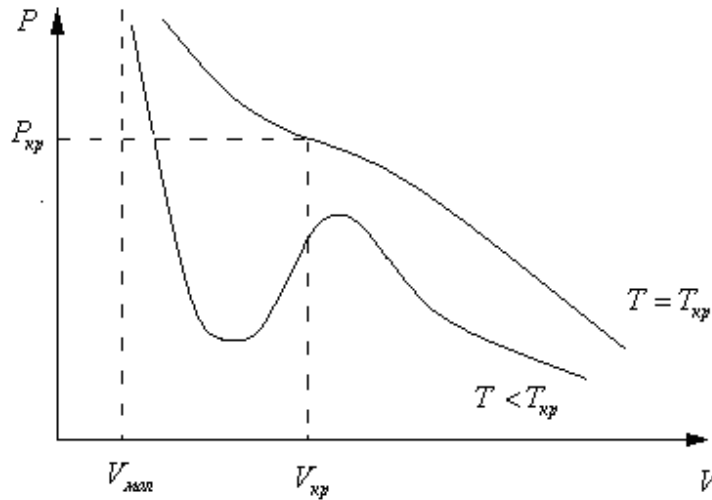
Ответ: $q = \frac{P_{\text{мол}}}{\rho_{\text{ж}}} .$

Задача №9

Выразить давление $P_{\text{кр}}$, температуру $T_{\text{кр}}$ и объем $V_{\text{кр}}$ одного моля вещества в критической точке через постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса.

Решение

Если температура газа T меньше критической температуры $T_{\text{кр}}$, изотерма $P = P(V)$, $T = \text{const}$ газа Ван-дер-Ваальса имеет 1 минимум и один максимум, как показано на рисунке. При критической температуре точка минимума сливается с точкой максимума, образуя точку перегиба



с координатами $(V_{кр}, P_{кр})$. Здесь $V_{мол}$ - объём, занимаемый частицами газа при плотной упаковке.

Для решения задачи используется тот факт, что в точке перегиба

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V=V_{кр}} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{V=V_{кр}} = 0. \quad (9.1)$$

Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для точки перегиба в виде

$$P_{кр} \cdot V_{кр}^3 - (RT_{кр} + bP_{кр})V_{кр}^2 + aV_{кр} - ab = 0. \quad (9.2)$$

Продифференцируем полученное равенство дважды по $V_{кр}$ с учётом (9.1):

$$3P_{кр} \cdot V_{кр}^2 - 2(RT_{кр} + bP_{кр})V_{кр} + a = 0, \quad (9.3)$$

$$6P_{кр} \cdot V_{кр} - 2(RT_{кр} + bP_{кр}) = 0. \quad (9.4)$$

Система уравнений (9.2) - (9.4) позволяет выразить $P_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$ через постоянные a и b . Умножая уравнение (9.4) на $V_{кр}^2$ и вычитая из полученного соотношения уравнение (9.3), получим

$$3P_{кр} \cdot V_{кр}^2 = a. \quad (9.5)$$

Из (9.2) и (9.4) с учётом (9.5) следует, что

$$V_{кр} = 3b. \quad (9.6)$$

Подставляя $V_{кр}$ из (9.6) в (9.5), находим

$$P_{кр} = \frac{a}{27b^2}. \quad (9.7)$$

Из (9.4) с использованием (9.6) и (9.7) следует, что

$$T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}. \quad (9.8)$$

Все три критические величины связаны между собой универсальным для всех веществ соотношением

$$\frac{P_{кр} \cdot V_{кр}}{RT_{кр}} = \frac{3}{8},$$

что не вполне соответствует действительности. Это обусловлено тем, что уравнение Ван-дер-Ваальса лишь приближённо описывает реальные газы.

Ответ: $P_{кр} = \frac{a}{27b^2}$, $V_{кр} = 3b$, $T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}$.