



<https://study.physics.itmo.ru/>

Факультет БИТ

Физика

21 мая 2022



[Скачать презентацию:](#)

Модуль №2. Термодинамика и
молекулярно-кинетическая теория

Лекция № 12

Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.



<https://study.physics.itmo.ru/>

Факультет БИТ
Физика с элементами
компьютерного моделирования

Модуль №2. Термодинамика и
молекулярно-кинетическая теория

Лекция № 12

Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

21 мая 2022



Скачать презентацию:

Модель идеального газа

- Для идеального газа уравнение Менделеева-Клапейрона:
$$pV = \nu RT$$
- Хорошо описывает идеального газа при не слишком высоких давлениях и достаточно высоких температурах.
- Не учитывается размер молекул и взаимодействие между молекулами на расстоянии.

Реальный газ

$p, \text{ ат}$	$pV, \text{ ат} \cdot \text{ л}$
1	1,000
100	0,994
200	1,048
500	1,390
1000	2,069

Газ = азот

Объем = 1 л

Температура = 273 К

Масса неизменна

$$pV = \nu RT \neq \text{const}!!!$$



Реальный газ

- Уравнение, правильно описывающее поведение газов при больших плотностях должно учитывать:
- Взаимное притяжение молекул
- Конечную величину собственного объема молекул

$$(p + p^*)(V + V^*) = \nu RT$$



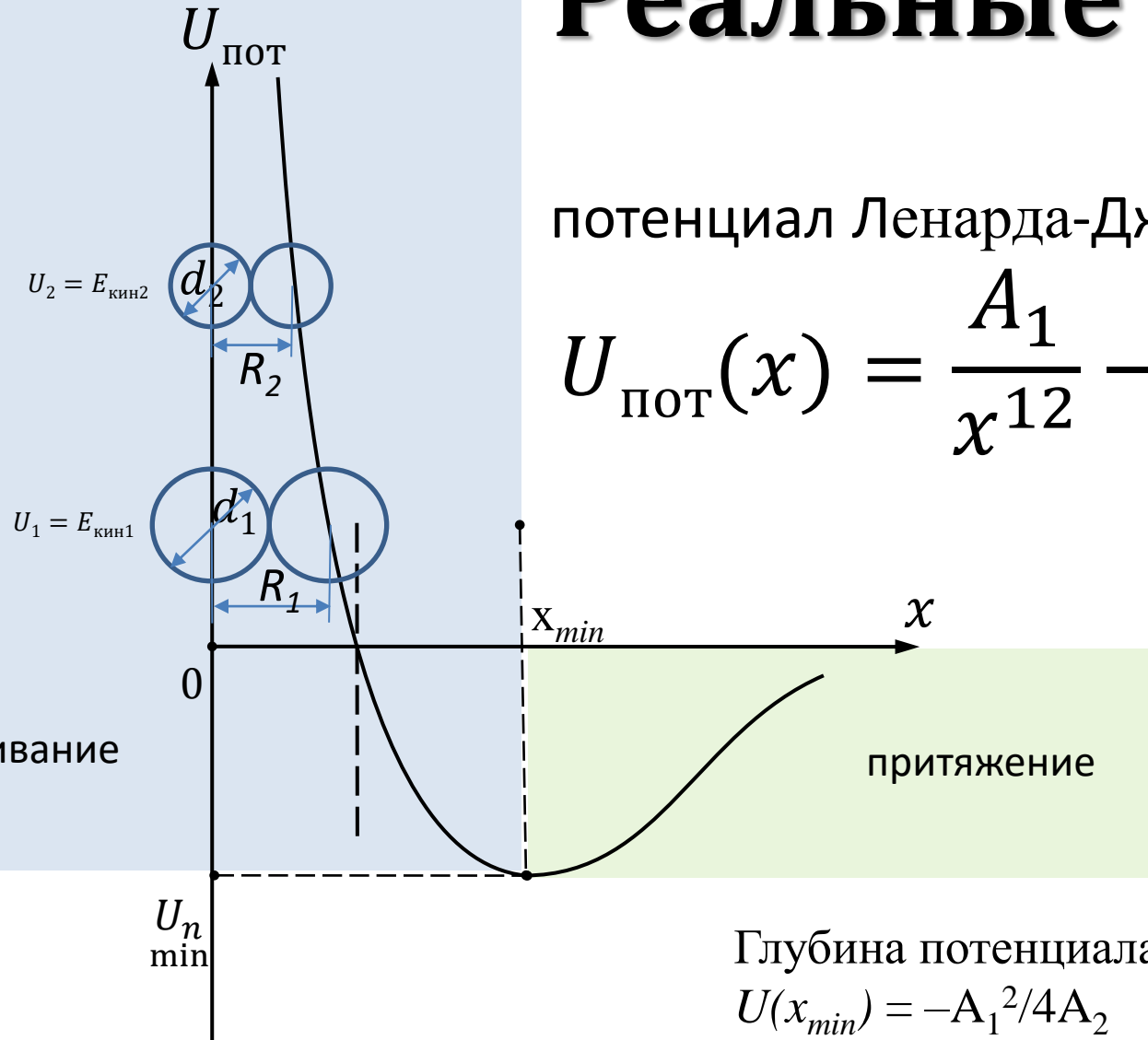
Реальные газы

потенциал Ленарда-Джонса

$$U_{\text{пот}}(x) = \frac{A_1}{x^{12}} - \frac{A_2}{x^6}$$

сила взаимодействия
молекул

$$F(x) = -\frac{dU(x)}{dx} = \frac{12A_1}{x^{13}} - \frac{6A_2}{x^7}$$



Глубина потенциала

$$U(x_{\min}) = -A_1^2/4A_2$$

$$\text{при } x_{\min} = (2A_2/A_1)^{1/6}$$

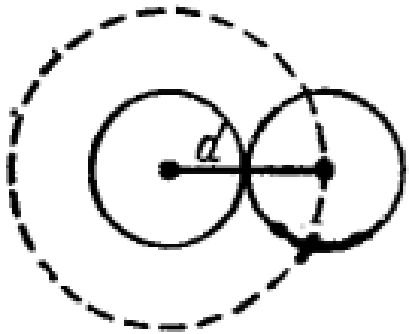
(соответствует наибольшей связи)



Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

$$(p + p^*)(V + V^*) = \nu RT$$

1) Влияние сил отталкивания (конечные размеры молекул)



Центры молекул не могут сблизиться ближе, чем на расстояние d .

Объем, доступный для двух молекул уменьшается на объем сферы радиуса d :

$$V'_2 = \frac{4}{3}\pi d^3 = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8V_0$$

В пересчете на одну молекулу будет: $V'_1 = 8V_0/2 = 4V_0$

Для ν молей газа, содержащих N молекул уменьшение свободного объема: $V^* = \nu b = NV'_1 = 4NV_0 = 4V'$
в 4 раза больше собственного объема молекул газа

Для движения молекул остается свободный объем: $(V - V^*) = (V - \nu b)$

уравнение Дюпре (1864): $p(V - \nu b) = \nu RT$

уравнение Гирна (1865): $(p + p^)(V - \nu b) = \nu RT$*

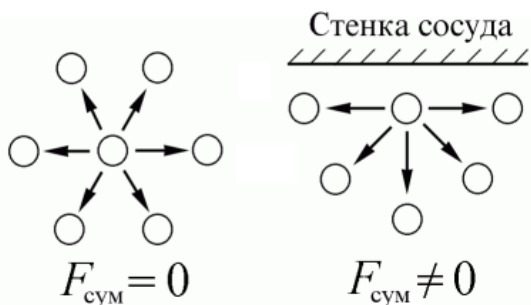


Вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

$$(p + p^*)(V + V^*) = \nu RT$$

внутреннее давление

$$p^* = \frac{av^2}{V^2}$$



2) Влияние сил притяжения

- на границе «газ – стенка сосуда» действие сил притяжения со стороны газа остается не скомпенсированным, и появляется избыточная сила, направленная в сторону газа

- эта сила эквивалентна дополнительному давлению

$$p^* \sim n^2 \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

- сила, действующая на каждую молекулу, пропорциональна концентрации n молекул в системе.

Число подлетающих к стенке молекул также пропорционально n , и потому внутреннее давление пропорционально квадрату концентрации частиц:

Концентрация – это число частиц в единице объема

- Появляется добавка к давлению, обратно пропорциональная квадрату объема



Уравнение Ван-дер-Ваальса (1873 г.)

$pV = \nu RT$ - уравнение Менделеева-Клапейрона для идеального газа

для реального газа: $(p + p^*)(V + V^*) = \nu RT$

$$p^* = \frac{av^2}{V^2}$$

$$V^* = -\nu b$$

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

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

или для 1 моля для реального газа:

кислород: $a = 0,136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$ и $b = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

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

Постоянные b и a называются поправками Ван-дер-Ваальса.

b – поправка, учитывающая объём молекул газа,

a – поправка, учитывающая силы притяжения между молекулами.

Для каждого газа они определяются из опыта, и являются полуэмпирическими.

$$b \ll V,$$

$$\frac{a}{V^2} \ll p$$

Поправки Ван-дер-Ваальса

	$P_k,$ атм	$V_k,$ м ³ /кмоль	$T_k,$ К	$a,$ ат×м ⁶ /кмоль ²	$b,$ м ³ /кмоль	$R/N_A k$
HCl	86	0,060	324,6	0,922	0,020	0,469
H ₂	13,2	0,065	33,2	0,194	0,022	0,813
He	2,34	0,058	5,2	0,035	0,024	0,821
H ₂ O	225	0,055	647,3	5,65	0,031	0,602
O ₂	51,4	0,075	154,3	1,40	0,032	0,768
N ₂	34,8	0,090	126,0	1,39	0,039	0,782
CO ₂	75	0,096	304,1	3,72	0,043	0,745



Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Энергия газа Ван–дер–Ваальса складывается из внутренней энергии молекул, составляющих газ:

- кинетической энергии теплового движения центра масс молекул $\int_0^T C_V^{\text{полн}} dT = C_V^{\text{полн}} T$
- и потенциальной энергии взаимного притяжения молекул

Потенциальная энергия реального газа обусловлена только силами притяжения между молекулами. Наличие сил притяжения приводит к возникновению внутреннего давления на газ

$$p^* = \frac{av^2}{V^2}$$

Работа, которая затрачивается для преодоления сил притяжения, действующих между молекулами газа, идет на увеличение потенциальной энергии системы $\delta A = p^* dV = dU_{\Pi}$

$$U_{\Pi} = \int \frac{av^2}{V^2} dV = -\frac{av^2}{V}$$

Внутренняя энергия газа Ван–дер–Ваальса: $U = \nu C_V^{\text{мол}} T - \frac{av^2}{V}$

зависит от температуры и объема

$$dU = C_V dT + \frac{av^2}{V^2} dV = 0$$

Адиабатное расширение
без совершения работы:

Реальный газ охлаждается

А при адиабатном сжатии в вакуум
реальный газ нагревается

Изотермы Ван-дер-Ваальса

Для 1 моля $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ $\times V^2$

$$pV^3 - pbV^2 = RTV^2 - aV + ab$$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

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

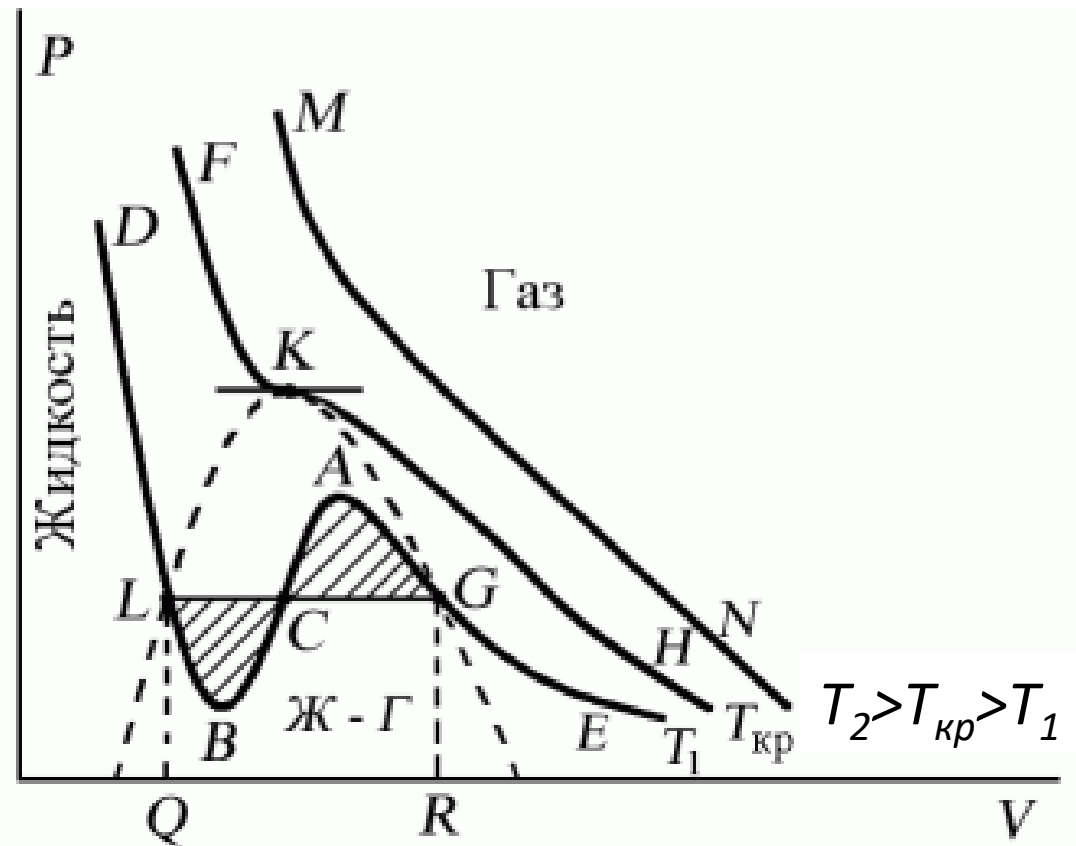
$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

В критическом состоянии все три корня уравнения совпадают
в критическом состоянии:

1 моль идеального газа занимает объём $V_k = 3b$
(для произвольного количества вещества объём: $V_k = 3vb$)

газ создаёт давление $p_k = \frac{a}{27b^2}$

газ имеет температуру $T_k = \frac{8a}{27Rb}$



Критические параметры

Вещество	$T_{кр}, ^\circ C$	$p_{кр}$ атм.
Вода, H_2O	374	217
Углекислый газ, CO_2	31	73
Криптон, Kr	-62,5	54
Кислород, O_2	-118,8	50
Азот, N_2	-147	33,5
Водород, H_2	-240	12,85
Гелий, He	-267,9	2,2

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Недостатки уравнения Ван-дер-Ваальса

1. Для реальных веществ $V_{кр}$ не равна $3bv$ (скорее, $2bv$)
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса расходится с экспериментом в области двухфазных состояний.

Принципиальное значение уравнения Ван–дер–Ваальса определяется следующими обстоятельствами:

- ✓ Уравнение было получено из модельных представлений о свойствах реальных газов и жидкостей, а не явилось результатом эмпирического подбора функции $f(p,V,T)$, описывающей свойства реальных газов;
- ✓ уравнение долго рассматривалось как некоторый общий вид уравнения состояния реальных газов, на основе которого было построено много других уравнений состояния;
- ✓ с помощью уравнения Ван–дер–Ваальса впервые удалось описать явление перехода газа в жидкость и проанализировать критические явления. В этом отношении уравнение Ван–дер–Ваальса имеет преимущество даже перед более точными уравнениями в вириальной форме.

⚙️ Настройки



Мини-тест 14.05.2022

▼ Управление тестом

[Редактировать настройки](#)

The questionnaire has 2 pages that are too short. This increases the load on the server severely. Consider allotting more time for each page (i.e. putting more questions)
This quiz will use a phased entry control, which will cause students to enter randomly with up to 1 minutes of delay.

Разрешено попыток: 1

Тест будет недоступен до Суббота, 14 Май 2022, 11:25

Тестирование будет окончено в Суббота, 14 Май 2022, 11:35

Ограничение по времени: 5 мин.

