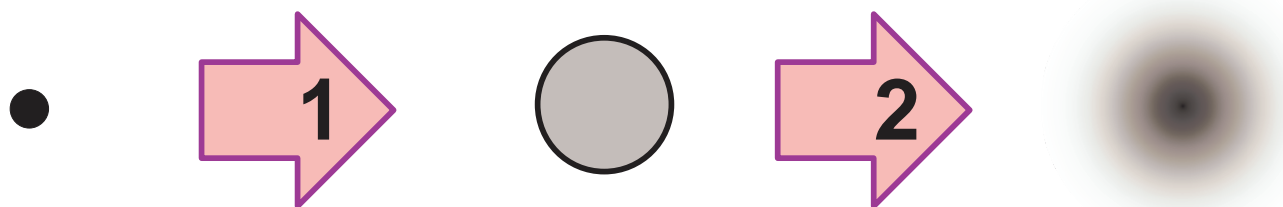


РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

До сих пор мы говорили об **идеальном газе**: молекулы – это твердые шарики, соударяющиеся упруго. Размерами пренебрегаем. Взаимодействие – только в момент удара.

Однако, мы знаем, что при больших давлениях законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака не работают. Причины очевидны:

1. Молекулы – не точечные; в формулах надо учитывать их размеры, которые при большом давлении занимают существенную долю объема.
2. Молекулы – не твердые шарики; силы взаимодействия между ними имеют сложный характер.



Ван-дер-Ваальс (Johannes Diderik van der Waals, 1837 - 1923, Amsterdam) все это учел. Для идеального газа было

$$pV_0 = RT$$

1) Если считать суммарный объем всех молекул равным b , то получится, что эффективный простор, в котором могут метаться молекулы, меньше реального объема газа на эту величину, и уравнение преобразуется:

$$p(V_0 - b) = RT$$

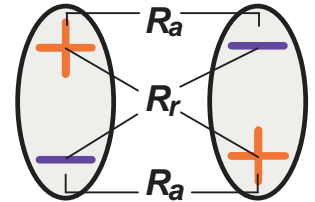
2) На большом расстоянии молекулы слегка притягиваются друг к другу, и газ немного сжимается, как если бы давление было повыше – не p , а $p + p_i$, где p_i – некое “внутреннее” давление. Итого, имеем

$$(p + p_i)(V_0 - b) = RT$$

Осталось как-то определить величину этих поправок. Сначала определимся с величиной b . Пусть в объеме есть только 2 молекулы с радиусом r и

объемом $v = \frac{4}{3}\pi r^3$. Какой объем недоступен для их движения? Ответ: центры молекул не могут сблизиться меньше чем на $2r$. То есть, на двоих недоступен объем $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8v$, а на одну молекулу – $4v$. Итак, поправка b примерно равна учетверенному суммарному объему всех молекул.

Если с поправкой b все ясно, то с “внутренним давлением” все сложнее. В целом, молекулы нейтральны и кулоновски притягиваться не могут. Но зато могут поляризоваться! Причина притяжения – в поляризации. Действительно: при данном расположении диполей, расстояние между разноименными зарядами меньше, чем между одноименными ($R_A < R_r$), и поскольку силы как притяжения, так и отталкивания, $\sim 1/R^2$, то на небольших расстояниях притяжение пересиливает. Если считать, что **каждый** из N диполей, находящихся в некотором рассматриваемом объеме, взаимодействует с **каждым** из остальных $N-1$, то количество притягивающих связей $= N(N-1)$. При большом N это превращается в $\simeq N^2$. Таким образом, вторая поправка, связанная с притяжением молекул, должна быть \sim квадрату числа молекул в единице объема $\sim n_0^2$ или обратно пропорциональна квадрату молярного объема $\sim 1/V_0^2$.



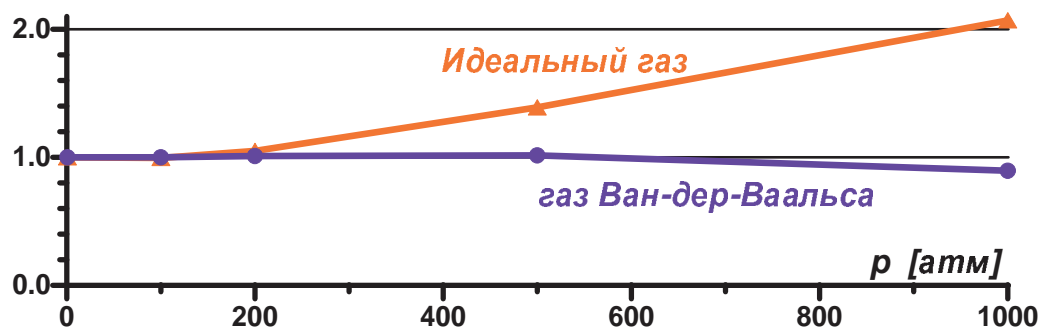
Итак, уравнение Ван-дер-Ваальса:

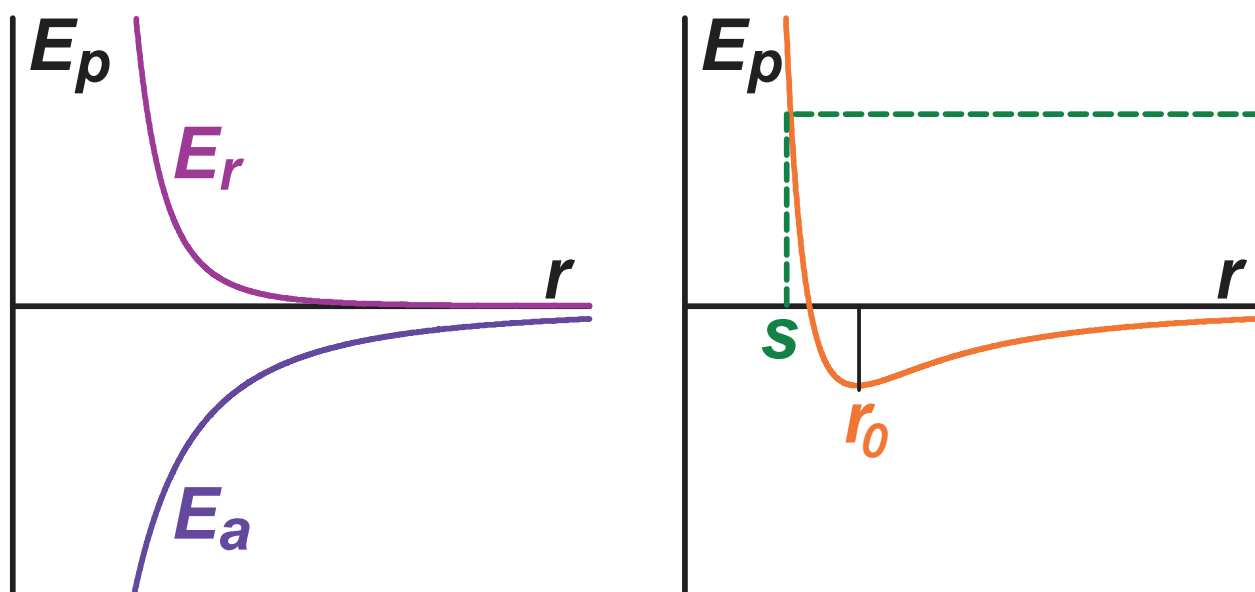
$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right) (V_0 - b) = RT \quad (1)$$

Если у нас не 1 моль газа, а, например, некая масса m , то занимаемый газом объем V будет в m/μ раз больше: $V = V_0 \cdot m/\mu$. Выразив отсюда V_0 через V , подставим его в уравнение:

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

Это выполняется уже гораздо лучше, чем уравнение для идеальных газов, но все же не точно.

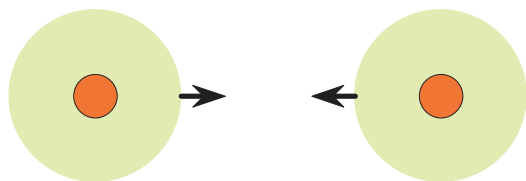




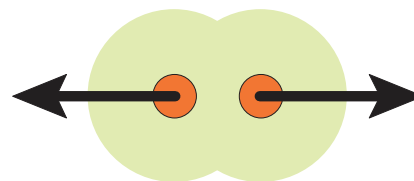
Силы между молекулами: отталкивание ($f_{\text{repulsion}}$) и притяжение ($f_{\text{attraction}}$). Потенциальная энергия $E_r > 0$ и $E_a < 0$. Притяжение с расстоянием убывает медленнее, зато отталкивание при $r \rightarrow 0$ растет круче.

Объяснение: как уже говорилось, молекулы издали слегка притягиваются друг к другу из-за поляризации. Вблизи же, когда их электронные оболочки соприкоснулись, начинается резкое кулоновское отталкивание ядер, т.к. оболочки их (ядра) больше не экранируют.

В итоге имеем характерную кривую с минимумом при $r = r_0$. Если бы у молекул не было кинетической энергии, то они бы расположились на r_0 друг от друга и так в этих потенциальных ямах и сидели бы. На самом же деле, имея какую-то $E_k > 0$, соответствующую данной температуре, они сближаются, немного даже разгоняясь из-за притяжения (пунктир обозначает уровень ПОЛНОЙ энергии $E = E_p + E_k$). При $r < r_0$ молекулы “проскакивают” точку равновесия, начинают тормозиться и совсем останавливаются при $r = s$ (это максимально возможное сближение), а затем снова разлетаются.

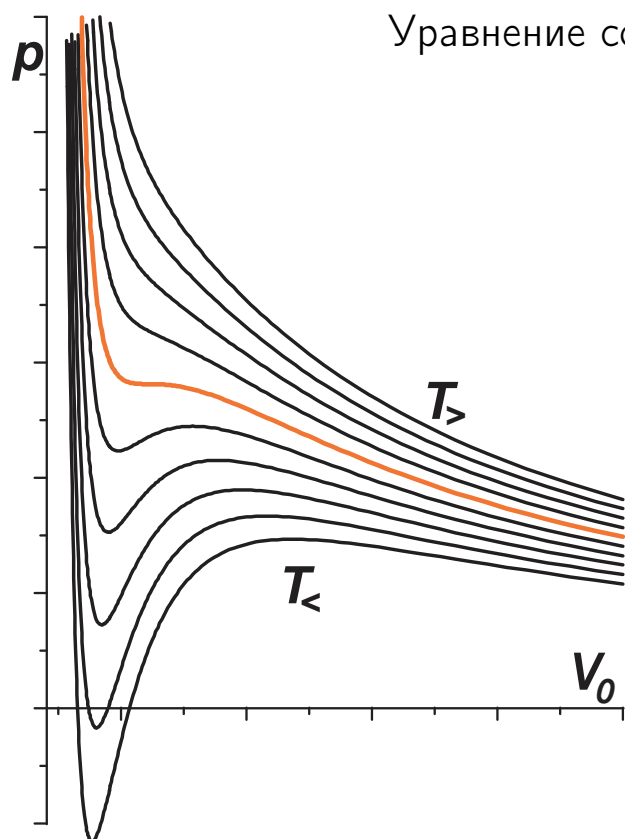


Слабое притяжение
нейтральных молекул



Сильное отталкивание
положительных ядер

Уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса

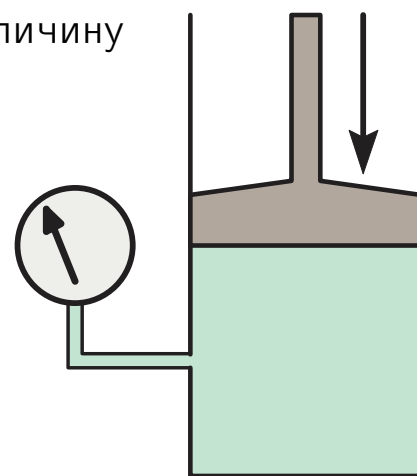
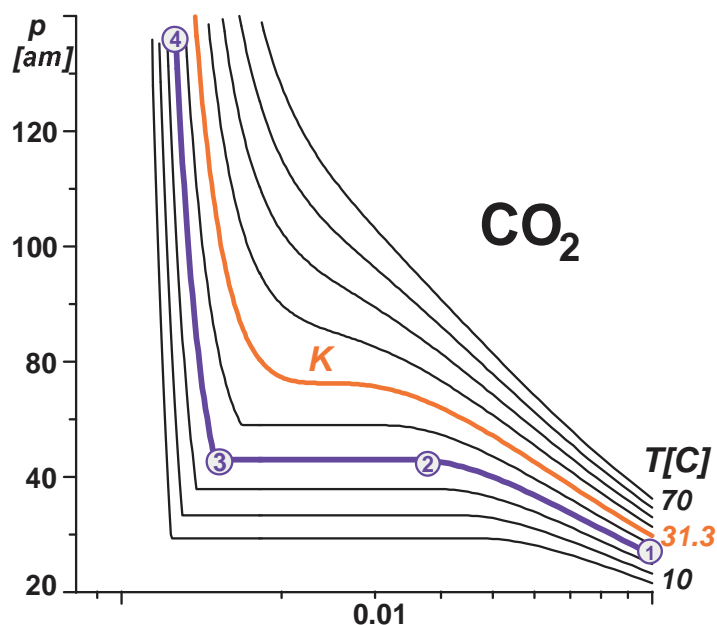


$$\left(p + \frac{a}{V_0^2}\right)(V_0 - b) = RT$$

– это уравнение 3 степени относительно V_0 при постоянных p и T . Оно должно иметь 3 решения: при $T < T_k$ – все вещественные, при $T > T_k$ – одно вещественное и два комплексных.

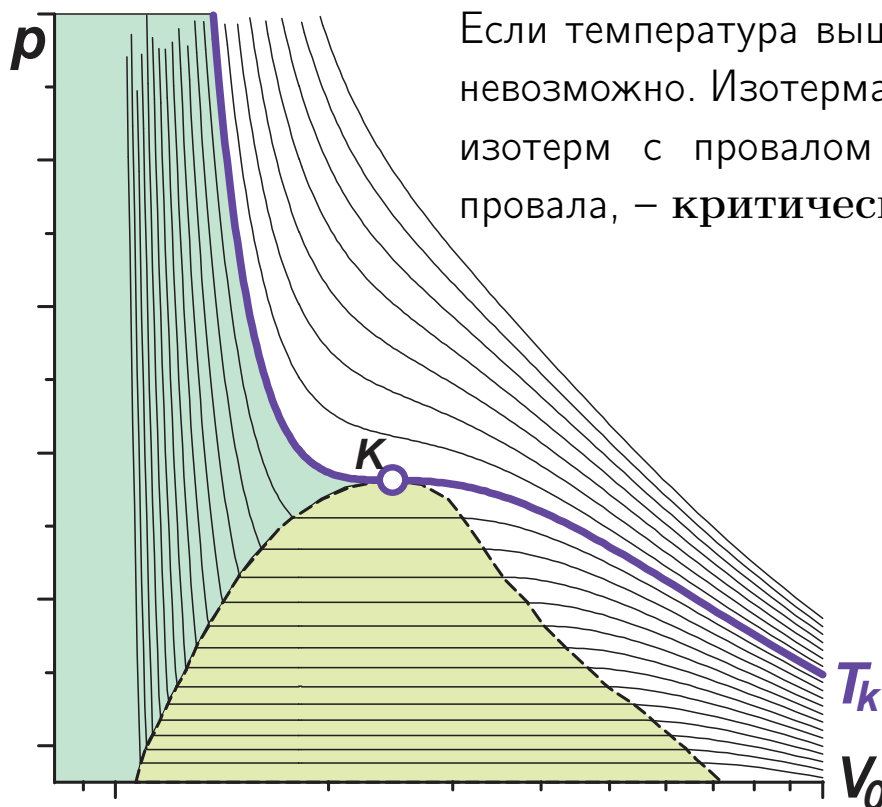
При большой T кривая $p(V_0)$ ведет себя как изотерма для идеального газа, соответствующая закону Бойля-Мариотта ($pV_0 = \text{const.}$), а при малой...

Будем сжимать газ CO_2 , поддерживая его температуру постоянной, и записывать величину давления при разном объеме.



участок (1—2): давление растет.
участок (2—3): газ сжимается, давление остается постоянным.
участок (3—4): сжатие жидкости.

Давление, при котором происходит сжижение, – **упругость насыщенных паров** при данной температуре.



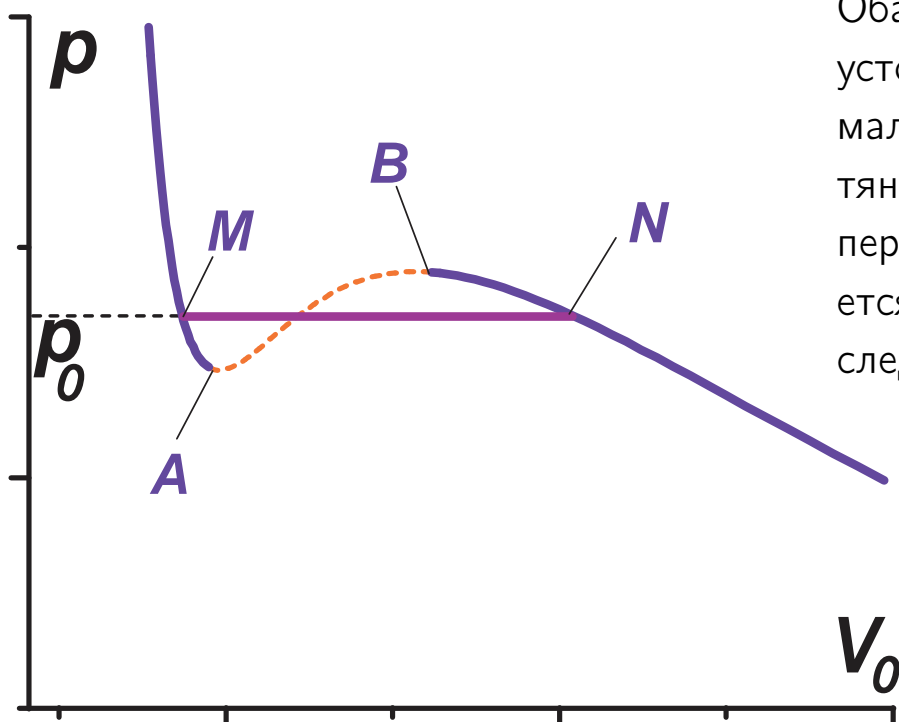
Если температура выше критической, то сжижение невозможно. Изотерма, которая отделяет семейство изотерм с провалом от семейства изотерм без провала, – **критическая изотерма**.

При температуре ниже критической вещество может существовать либо как газ, либо как жидкость, либо как и жидкость и насыщенный пар одновременно (в зависимости от давления).

Для воды, e.g., $T_k = 374^\circ\text{C}$. Упругость насыщенного пара $\leq p_k$ (критическое давление).

Объем жидкости $\leq V_k$ (критический объем). В критической точке пропадает всякое различие между жидкостью и газом.

При $p < p_0$ (давления насыщенного пара) можно получить жидкость в (•)A без ее перехода в газ (растянутая жидкость). Аналогично, при $p > p_0$ можно получить газ в (•)B без его конденсации (пересыщенный пар).



Оба эти состояния очень неустойчивы. При появлении малейшей “провокации” растянутая жидкость закипает, а пересыщенный пар конденсируется (вспомните иммерсионный след за самолетом).

Первое явление используется для регистрации субатомных частиц в пузырьковой камере, а второе – в камере Вильсона.

Внутренняя энергия реального газа.

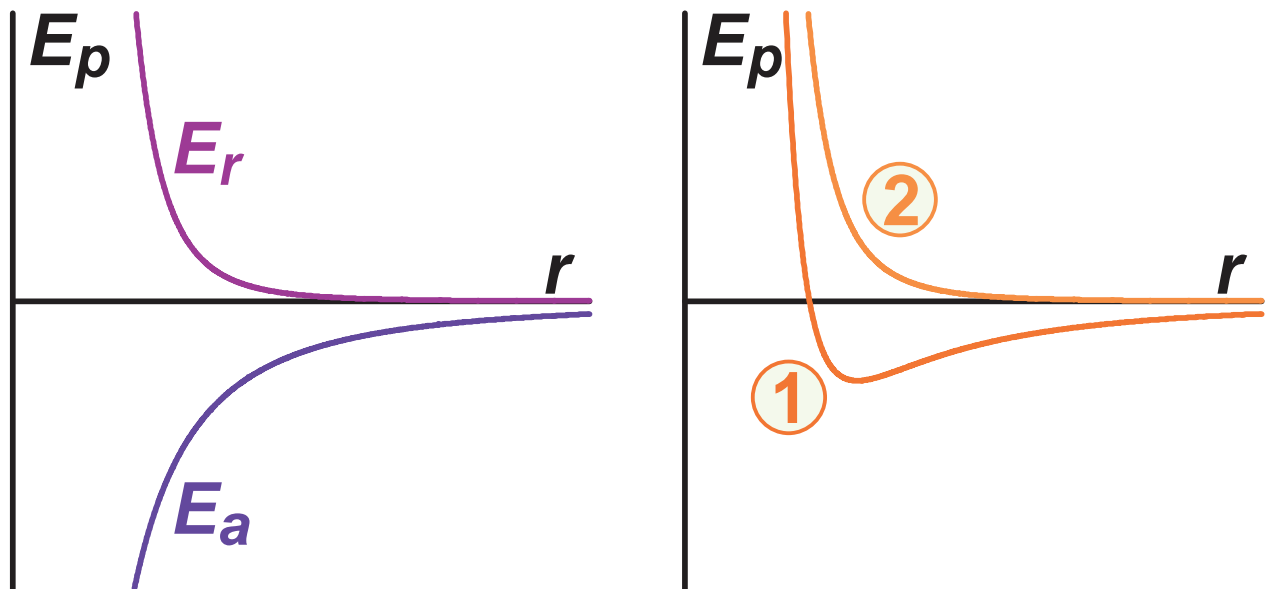
Как ранее говорилось, для идеального газа внутренняя энергия U – это кинетическая энергия движения молекул:

$$U = E_k = \sum \bar{w}_k = C_V T$$

Она не зависит ни от давления, ни от объема, а только от температуры и вида молекул.

В реальном же газе \exists силы между молекулами (и притяжение, и отталкивание) \Rightarrow кроме кинетической \exists еще и потенциальная энергия

$$U = E_k + E_p$$

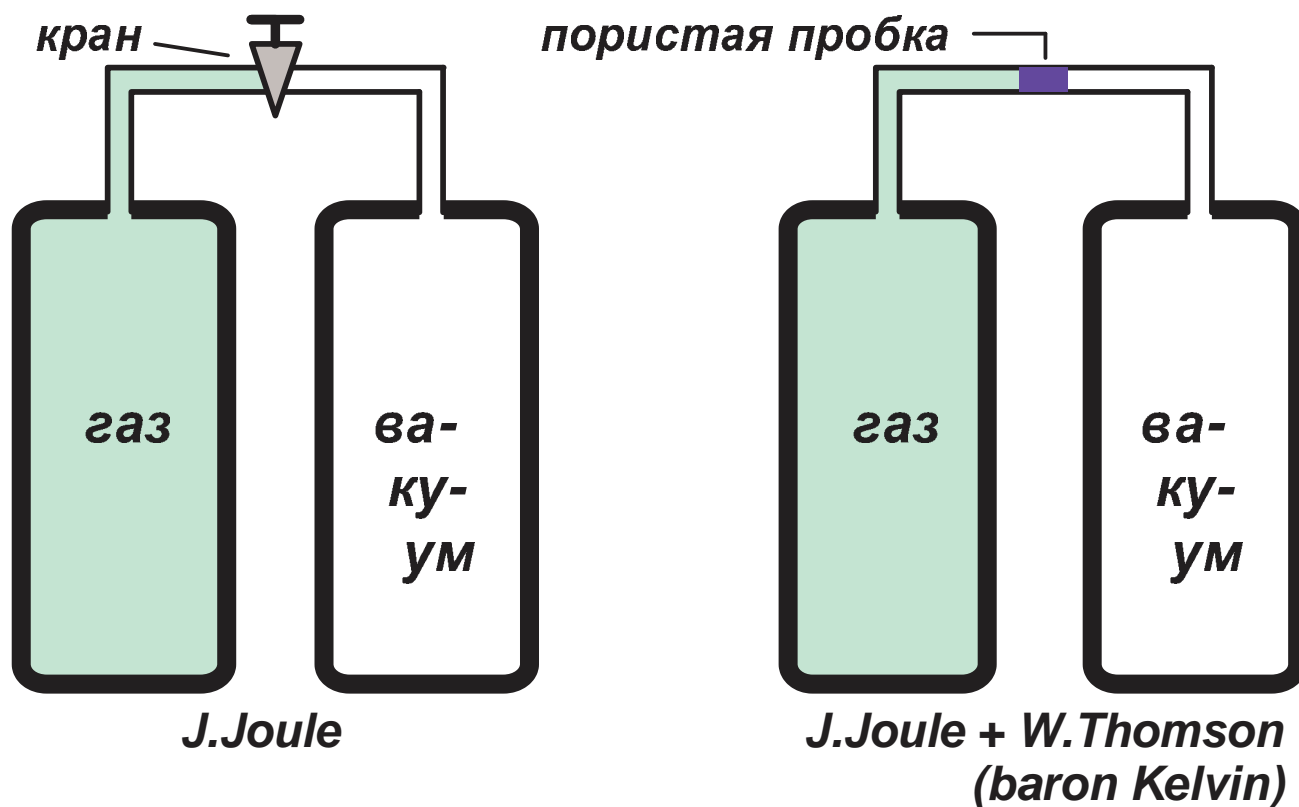


Как мы видели, E_p зависит от расстояния между молекулами \Rightarrow зависит от объема V .

Если объем увеличить (без совершения внешней работы), то притяжение ослабнет, потенциальная энергия слегка возрастет, а кинетической придется уменьшиться (чтобы полная энергия не изменилась). Иначе говоря, при удалении молекул друг от друга притяжение их слегка притормаживает. В итоге, скорость молекул упадет \Rightarrow температура тоже упадет!

Вtw, еще не факт, кто “побеждает” на больших расстояниях – притяжение (результатирующая кривая 1) или отталкивание (кривая 2)... Если отталкивание – то при расширении газа скорость (и температура) только увеличится.

Джеймс Джоуль пытался в конце XIX века это обнаружить. Удалось позднее, когда они вместе с Вильямом Томсоном заменили кран на пористую пробку (дросселирование)



Большинство газов остывало (положительный эффект Джоуля-Томсона). Но некоторые (водород) – нагревались (отрицательный эффект Джоуля-Томсона).

Это зависит от того, которая из поправок Ван-дер-Ваальса больше – ответственная за притяжение (a) или за отталкивание (b). Один и тот же газ может иметь разный знак эффекта Дж-Т при разных условиях. При больших давлениях размеры молекул важнее \Rightarrow отталкивание перевешивает \Rightarrow эффект Дж-Т = $-$ (нагревание).

Ожижение газов.

Вещество	H ₂ O	CO ₂	Kr	O ₂	Ar	N ₂	Ne	H ₂	He
T_k [°C]	374	31	-62.5	-118.8	-122.4	-147	-228	-240	-267.9
p_k [am]	217	73	54	50	48	33.5	26	12.85	2.2

Видим, что для ожижения одного только сжатия мало. Надо и охлаждать.

Пиктэ (Raoul Pictet, 1877, Geneva): предварительное охлаждение за счет интенсивного испарения.

1. Жидкий сернистый ангидрид испаряется \Rightarrow охлаждается.
2. В нем по змеевику охлаждается CO_2 , а затем сжимается и ожижается.
3. Жидкая CO_2 интенсивно испаряется \Rightarrow охлаждается до -130°C .
4. В нем по змеевику охлаждается сжатый O_2 , а затем сжимается еще сильнее и ожижается.

В 1884 г. З.Вроблевский и К.Ольшевский (1884, Krakow) этим кипящим O_2 охладили H_2 и при $p=190$ ат сжижили его.

Использование (+)-эффекта Джоуля-Томсона: **цикл Хэмпсона–Линде**. (Carl Paul Gottfried von Linde, München, 1895)

Газ многократно сжимается \Rightarrow нагревается, затем это выделившееся тепло у него отбирается в теплообменнике. Потом газ расширяется \Rightarrow охлаждается. Этот холод используется для предварительного охлаждения следующей порции газа перед его расширением. Будучи сначала охлажденным, он потом еще и расширяется \Rightarrow охлаждается еще сильнее. Этот “удвоенный” холод идет на предварительное охлаждение третьей порции газа перед его расширением. И так далее.

Heike Kamerlingh Onnes (Leiden, NL) получил в 1908 г. жидкий гелий (предварительно охладив его кипящим жидким водородом) при 4.22 К и Нобелевскую Премию (1913).

Можно отбирать у сжатого газа внутреннюю энергию за счет совершения им работы против внешних сил (чтобы газ, расширяясь, двигал поршень или крутил турбину).

Зачем нужен жидкий газ? Кроме чисто исследовательского интереса, есть и прикладное значение. Жидкий газ сохраняет свою температуру $T_{\text{кипения}}$ до тех пор, пока весь не выкипит \Rightarrow можно с его помощью “транспортировать холод”.

Сверхнизкие температуры (4 мК) удастся получить при растворении одного жидкого газа в другом (^3He в ^4He). Сначала их оба охлаждают от 4.4 до 0.7 К, заставляя быстро испаряться, а потом сливают вместе.