

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

Вопрос по выбору Модели реального газа

Володин Максим

Б02 – 206

Физтех-школа физики и исследований имени Ландау

Содержание

Реальный газ и его состояния	1
Модель Ван-дер-Ваальса	1
Модель Дитеричи	1
Модель Бертло	2
Модель Камерлинг-Оннеса	3
Область применимости моделей	3
Модель Ван-дер-Ваальса	3
Модель Дитеричи и Бертло	3

Долгопрудный
14 июня 2023 года

Реальный газ и его состояния

Реальный газ — в общем случае — газообразное состояние реально существующего вещества. В термодинамике под реальным газом, понимается газ, частицы которого имеют кинетическую и потенциальную энергии взаимодействия между собой. Этот газ не описывается в точности уравнением Менделеева — Клапейрона, в отличие от его упрощенной модели — идеального газа, в котором взаимодействие частиц друг с другом мало. Данная модель хорошо работает с высоко перегретыми газами, однако на температурах $10^3 K$ и ниже состояние газов заметно отличается от идеального. Стоит отметить, что, например, насыщенный пар (двухфазовая равновесная система жидкость — пар), вообще не подчиняется законам идеального газа, несмотря на то, что ещё в школе были попытки описать его таким образом

Далее предлагается рассмотреть различные уравнения реальных газов

Модель Ван-дер-Ваальса

Модель газа Ван-дер-Ваальса является одной из самых простых и самых распространенных моделей реального газа при изучении. Итак, в модели идеального газа взаимодействие между молекулами газа отсутствует. Однако в реальности, даже если газ состоит из электрически нейтральных молекул, они все-таки взаимодействуют друг с другом. На больших расстояниях между молекулами возникают силы притяжения. Эти силы называются силами Ван-дер-Ваальса. Связано это с тем, что внутри атома или молекулы центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают в одной точке, что приводит к наличию вокруг атома электрического поля. Возникает поляризация молекул, а полярные молекулы уже взаимодействуют друг с другом

Если расстояние между молекулами велико по сравнению с их размерами, то такие силы взаимодействия — это силы притяжения. Они убывают обратно пропорционально седьмой степени расстояния. На близких расстояниях электронные оболочки взаимодействующих молекул начинают перекрываться, и силы молекулярного притяжения переходят в силы отталкивания, которые растут с уменьшением расстояния как

Потенциальная энергия взаимодействия двух нейтральных молекул описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\Pi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

Константы A, B являются характеристиками атомов вещества. Соответствующая ему потенциальная сила взаимодействия имеет вид

$$F(r) = -\frac{12A}{r^{13}} + \frac{6B}{r^7}$$

Изобразим этот потенциал на Рис 1. На этом же рисунке штриховой линией показана аппроксимация взаимодействия молекул, примененная в модели Ван-дер-Ваальса. Кривая в области отталкивания заменена на вертикальную прямую, отстоящую от $r = 0$ на величину диаметра d молекулы. Ближе расстояния d молекулы сойтись не могут, потому что в модели Ван-дер-Ваальса используется модель молекул как твердых упругих шариков

Здесь не приводится вывод уравнения Ван-дер-Ваальса, потому как для этого есть отдельный билет. Стоит отметить, что данная модель имеет точность порядка 25% (сравнение с экспериментальными данными). За создание и исследование данной модели Йоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс был прижизненно удостоен Нобелевской премии по физике

Модель Дитеричи

Влияние пристеночного молекулярного слоя на уравнение состояния можно учесть и по-другому. Пусть молекулярная стенка действует на молекулы газа только при столкновении с ними. Молекулы пристеночного слоя подвергаются действию результирующей силы, направленной внутрь газа. Вследствие этого концентрация молекул в пристеночном слое должна убывать при приближении к стенке в соответствии с формулой Больцмана: $n = n_w e^{-\frac{U}{kT}}$, где U — потенциальная энергия молекулы.

Этим и объясняется уменьшение давления газа на стенку. Энергия U — функция расстояния x молекулы от стенки: $U = U(x)$. Она максимальна у самой стенки и быстро убывает с возрастанием x . Ее значение на бесконечности будем считать равным нулю.

Давление на стенку определяется пристеночной концентрацией n_w . Вновь считая молекулы точечными, можем написать

$$P = n_w kT = n_w kT e^{-\frac{U_w}{kT}}, \quad (1)$$

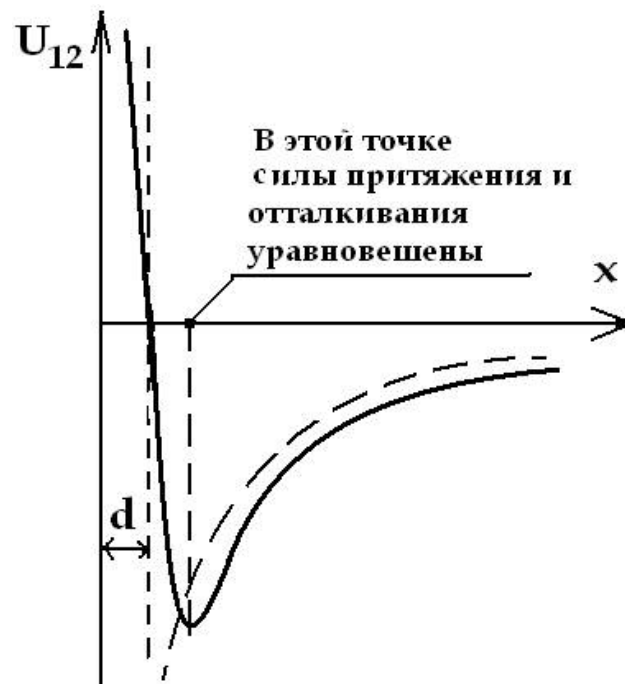


Рис. 1: Зависимость потенциальной энергии от расстояния между молекулами

где U_w - значение потенциальной энергии молекулы у стенки сосуда.

Если выполнено условие $U_w \ll kT$ (у стенки молекулы не двигаются), то $e^{-\frac{U_w}{kT}} \approx 1 - \frac{U_w}{kT}$ (разложение по формуле Тейлора). Тогда получим следующее:

$$P + n_w U_w = n_0 kT$$

Из этой формулы видно, что сила притяжения, действующая на пристеночную молекулу, а с ней и потенциальная энергия U_w , пропорциональны концентрации молекул газа $n_0 = \frac{N}{V}$. Поэтому можно написать $U_w = \alpha n_0$, где α - некоторая постоянная величина. Тогда предыдущая формула преобразуется к виду

$$(P + \alpha n_0^2) = n_0 kT \Leftrightarrow (a = \alpha N^2, PV = RT) \Leftrightarrow \left(P + \frac{a}{V^2}\right) V = RT$$

С помощью введённой постоянной a выразим потенциальную энергию:

$$U_w = \frac{a}{NV} \quad (2)$$

Вернемся к формуле (1), но уже не будем аппроксимировать показательную функцию линейной. Тогда с учетом (2) получим:

$$P = n_0 kT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) = \frac{RT}{V} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

Учтём конечный объем молекул:

$$P(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

Данное уравнение и есть уравнение Дитеричи. Стоит отметить, что в предельном случае, когда $b \ll V$ и $a \ll RTV$, уравнение Дитеричи переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса. Это достигается за счёт аппроксимации показательной функции в формуле Дитеричи линейной

Модель Бергло

Уравнение Бергло – это еще одна модификация газа Ван-дер-Ваальса, опубликованная в 1899 году.

Бергло предположил, что коэффициент a уравнения Ван-дер-Ваальса имеет вид $a = \frac{a'}{T}$. Тогда новое уравнение будет иметь вид:

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

Модель Камерлинг-Оннеса

Нидерландский физик и химик Хейке Камерлинг-Оннес предложил уравнение состояния полуэмпирического типа, которое имеет следующий вид:

$$PV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \frac{F}{V^8}$$

Стоит отметить, что данное уравнение учитывает все особенности реальных газов в наиболее полном виде

Коэффициент A определяется как $A = RT$. Коэффициенты B, C и последующие называются вторым, третьим и так далее вириальными коэффициентами. Они так же как и в модели Бертло являются функциями температуры:

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^4} + \frac{b_5}{T^6}$$

Стоит отметить, что уравнение всякого газа может быть приведено к виду формулы Камерлинг-Оннеса.

Область применимости моделей

Мы убедились, что существует множество уравнений, с помощью которых люди пытались описать модель реального газа максимально точно. За счет увеличения эмпирических постоянных, входящих в эти уравнения, удается достигнуть лучшего согласия с опытом по сравнению с тем, что дает уравнение Ван-дер-Ваальса. Уточним эти слова ниже

Модель Ван-дер-Ваальса

Модель Ван-дер-Ваальса остаётся самым распространенным благодаря своей простоте и ясному физическому смыслу входящих в него постоянных. Оно правильно описывает явления, связанные с изменением плотности газов при изменении температуры и давления, взаимные переходы жидкости и газа. Из уравнения Ван-дер-Ваальса вытекает наличие у веществ критической точки. В то же время модель Ван-дер-Ваальса имеет существенные недостатки

Во-первых, параметры a и b , входящие в уравнение Ван-дер-Ваальса не являются до конца постоянными. Они хоть немного, но зависят от температуры, хотя по смыслу уравнения Ван-дер-Ваальса a и b должны быть постоянными, характерными для данного вещества величинами

Во-вторых, существует количественное расхождение между теоретическим уравнением и опытом по нахождению критических параметров T_{cr}, V_{cr}, P_{cr} . Было установлено, что между этими величинами должно существовать соотношение $\frac{T_{cr}}{P_{cr}V_{cr}} = \frac{8}{3}R$. Опыт же показывает, что хотя величина постоянна для многих веществ, но равна аж $3,7R$. Вместо вытекающего из уравнения Ван-дер-Ваальса соотношения $V_{cr} = 3b$, опыт показывает, что значительно лучше выполняется равенство $V_{cr} = 2b$.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса правильно описывает явления только качественно, по порядку величины. Для количественных оценок оно является грубым

Модель Дитеричи, Бертло и Камерлинг-Оннеса

Уравнение Дитеричи для умеренных давлений значительно лучше уравнения Ван-дер-Ваальса, но совершенно непригодно для больших давлений, как и уравнение Ван-дер-Ваальса

Результаты опытов показали, что уравнение Бертло хорошо работает и согласуется с опытами при давлениях около 5 – 6 атмосфер и температурах выше критической, очень низких температурах и в области низких давлений. Данное уравнение достаточно точно описывает свойства газов небольшой плотности, имеющих температуру кипения от 700°C до 2000°C, то есть это такие газы, как водород, аргон, кислород и другие. В критической области и больших давлениях уравнение Бертло неприменимо

Уравнение Камерлинг-Оннеса наиболее точно описывает реальные газы, учитывая их свойства и особенности. Однако и у него есть некоторые недостатки, например, из-за достаточно большого количества так называемых вириальных коэффициентов осложняется процесс нахождения этих величин. Так как каждый из данных коэффициентов от температуры процесс нахождения каждого из них становится достаточно времязатратным