

Семинар 9. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Параметры модели

Нужно понимать, что уравнение Ван-дер-Ваальса – это модель, но существенно более близкая к свойствам реальных газов. Вспомним, в чём заключаются основные допущения модели идеального газа. Считалось, что молекулы представляют собой материальные точки, то есть не имеют размера, и между ними отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия. Между молекулами реального газа действуют силы притяжения и отталкивания, причем на дальних расстояниях преобладают силы притяжения, а на близких – силы отталкивания. Запишем уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT$$

Вспомним, что это уравнение, описывающее свойства идеального газа, где нет сил межмолекулярного взаимодействия. В уравнение Менделеева-Клапейрона нужно ввести поправку к давлению, которая будет учитывать дополнительное давление за счет сил притяжения. Кроме этого молекулы не могут сблизиться ближе, чем определенный предел, получается, что у молекул есть свой объем, внутрь которого одна молекула никогда не пустит другую. Значит объем газа, который доступен для движения молекул, уже не тот V , который был раньше, а меньше на суммарный объем всех молекул.

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT \quad (9.1)$$

где a – константа, свойственная данному газу, ν – число молей газа, b – параметр, с помощью которого вводится поправка на суммарный объем всех молекул. a, b – называются постоянными Ван-дер-Ваальса, они свои для каждого газа и узнаются экспериментально.

Задача 1. Один моль $\nu = 1$ моль некоторого газа находится в закрытом сосуде, объем которого V известен ($V = \text{const}$). При $T_1 = 300$ К давление газа $p_1 = 1,14 \cdot 10^7$ Па. А при температуре $T_2 = 400$ К давление оказалось равным $p_2 = 1,63 \cdot 10^7$ Па. Определить постоянные Ван-дер-Ваальса a, b для этого газа.

Проверим, что для описания свойств этого газа нужно использовать уравнение Ван-дер-Ваальса. Если бы он описывался уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT; \nu = 1$$

то при постоянном объеме и при $v = 1$ должно было бы быть:

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{V} = \text{const}$$

Посчитаем $\frac{p_1}{T_1}$ и $\frac{p_2}{T_2}$:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{1,14 \cdot 10^7}{300} = 3,8 \cdot 10^4$$
$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{1,63 \cdot 10^7}{400} \approx 4,0 \cdot 10^4$$

Видно, что хоть и значения недалеко друг от друга, но они разные, что говорит о том, что нужно пользоваться уравнением Ван-дер-Ваальса вместо уравнения Менделеева-Клапейрона. Тогда запишем:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = RT; v = 1$$

Выразим p из уравнения В-д-В:

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

Теперь подставим то, что знаем, есть p_1, V_1 и p_2, V_2 :

$$\left\{ p_1 = \frac{RT_1}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right. \quad p_2 = \frac{RT_2}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (9.2)$$

получилась система уравнений, из которой будем искать a, b . Вычтем одно из другого:

$$p_2 - p_1 = \frac{R(T_2 - T_1)}{V - b}$$

И отсюда сразу получаем b :

$$b = V - \frac{R(T_2 - T_1)}{p_2 - p_1}$$

Возьмем первое уравнение системы и из него выразим a :

$$\frac{a}{V^2} = \frac{RT_1}{V - b} - p_1 = \frac{RT_1(p_2 - p_1)}{R(T_2 - T_1)} - p_1$$

Откуда для конечного выражения a получаем:

$$a = \frac{V^2(T_1 p_2 - T_2 p_1)}{T_2 - T_1}$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Вспомним, что внутренней энергией термодинамической системы называется сумма кинетических энергий хаотического движения всех частиц плюс сумма потенциальных энергий их взаимодействия друг с другом. Посчитаем внутреннюю энергию газа с межмолекулярным взаимодействием.

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$$

Для кинетической энергии все остается так же, как было в идеальном газе, потому что молекулы по прежнему двигаются и кинетическая энергия хаотического движения каждой молекулы определяется числом степеней свободы этих молекул, поэтому она по прежнему является функцией температуры:

$$E_{\text{кин}} = E_{\text{кин}}(T) = \nu \frac{i}{2} RT$$

Можно написать, что кинетическая энергия может быть представлена в виде:

$$E_{\text{кин}} = \nu C_V T$$

Т.е. на кинетическую энергию никак не влияет есть молекулярное взаимодействие или нет. Для потенциальной энергии все меняется, поскольку между молекулами действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Наша система – газ, т.е. нам нужно посчитать работу, которую необходимо затратить внешним силам для того, чтобы развести молекулы так далеко (на ∞), что они перестанут взаимодействовать, а значит потенциальная энергия их взаимодействия станет равна 0. Допустим, что газ был в сосуде объемом V . Работа должна быть $p dV$, где в качестве p взять то p -дополнительное, которое за счет сил межмолекулярного притяжения. Поскольку p -дополнительное стремится удержать молекулы, а мы их растаскиваем, значит работа будет со знаком минус:

$$E_{\text{пот}} = - \int_V^\infty p_{\text{доп}} dV$$

Теперь вспомним, что дополнительное давление – это та самая добавка в уравнении В-д-В:

$$E_{\text{пот}} = - \int_V^\infty \frac{\nu^2 a}{V^2} dV$$

Остаётся только взять интеграл:

$$E_{\text{пот}} = - \frac{\nu^2 a}{V}$$

Формула для внутренней энергии газа В-д-В:

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V} \quad (9.3)$$

В новой модели внутренняя энергия зависит и от температуры, и от объёма. От объёма она зависит от того, что между молекулами газа теперь действуют силы межмолекулярного взаимодействия. Если объём бесконечно большой, тогда вклад второго слагаемого становится равным 0, и получается, что внутренняя энергия газа В-д-В становится как у идеального.

Теплоёмкость газа с межмолекулярным взаимодействием

Посчитаем теплоёмкость газа с межмолекулярным взаимодействием. Пусть $\nu = 1$ моль. По определению теплоемкости:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT}$$

Запишем dU как функцию двух переменных (T, V) :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_T dV$$

Теперь подставляем dU в выражение для C :

$$C = \frac{1}{dT} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_T dV + pdV \right)$$

Отсюда получим:

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \Big|_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

Фактически мы получили формулу, для расчета теплоемкости. Более того $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Big|_V = C_V$. Обратим внимание, что мы проводили эти рассуждения, полностью отвлекаясь от того, про какую систему идет речь. И теперь можно вводить в рассмотрение модель газа и считать теплоемкость для данной системы. Учитывая то, что речь идет про газ В-д-В запишем следующее:

$$U = U(T, V) = \nu C_V T - \frac{a}{V}$$

И второе, что мы понимаем:

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

Работа и теплота газа Ван-дер-Ваальса

Задача 2. Пусть при постоянной температуре $T = \text{const}$ газ Ван-дер-Ваальса расширяется от объема V_1 до V_2 . И пусть будет ν молей. Найти работу ΔA и количество теплоты подведенного к газу ΔQ в этом процессе.

Напишем уравнение В-д-В:

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

Работу будем считать как всегда:

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Нам потребовалось p , берем его из уравнения В-д-В:

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

Теперь это p подставляем в формулу для ΔA :

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) dV$$

А дальше интегрируем это выражение, для начала разбиваем на два интеграла:

$$\Delta A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V - \nu b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu^2 a}{V^2} dV$$

Далее процесс интегрирования:

$$\Delta A = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} - \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Итак получилось выражение для работы. Теперь нужно найти выражение для количества теплоты. Используем для этого первое начало термодинамики:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

Изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$. Вспомним выражение для внутренней энергии газа В-д-В:

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V}$$

Тогда получается, с учетом $T = \text{const}$:

$$\Delta U = \nu^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Посчитаем ΔQ :

$$\Delta Q = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}$$

Обратим внимание, что когда $T = \text{const}$ получается, что теплота распределяется следующим образом: часть теплоты идет на совершение работы, а часть на изменение внутренней энергии. А в идеальном газе при $T = \text{const}$ вся теплота идет на совершение работы.

Энтропия газа Ван-дер-Ваальса

Посчитаем изменение энтропии газа В-д-В при изменении его параметров. Пусть сначала было (T_0, V_0) состояние, а потом стало состояние (T, V) $\nu = 1$ моля газа В-д-В.

Действуем как с идеальным газом. Определение энтропии:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

Выражения для внутренней энергии газа В-д-В и уравнение В-д-В:

$$\begin{cases} U = C_V T - \frac{a}{V} \\ (p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \end{cases} \quad (9.5)$$

Запишем dU :

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

Теперь нужно написать pdV , получим его из уравнения В-д-В, выразим p :

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

Тогда для dS :

$$dS = \frac{1}{T} \left(C_V dT + \frac{adV}{V^2} + \frac{RTdV}{V - b} - \frac{adV}{V^2} \right)$$

получился полный дифференциал энтропии, выраженный через переменные (T, V) .

После взятия интеграла:

$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V - b}{V_0 - b}$$

Выразим отсюда ΔT :

$$\Delta T = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Обратим внимание, что $V_2 > V_1$, а значит $\Delta T < 0$, т.е. температура газа понизится при таком расширении газа в пустоту. Это связано с тем, что теперь газ рассматривается с межмолекулярным взаимодействием и получается, что когда газ расширяется он совершает работу против сил межмолекулярного притяжения и поэтому при отсутствии теплового контакта с окружающей средой происходит понижение температуры.

Изотермы газа Ван-дер-Ваальса. Критические параметры

Согласно опыту изотермы реального газа существенным образом отличаются от изотерм идеального газа. Поэтому для того, чтобы их описать, нужно использовать модель газа Ван-дер-Ваальса. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса для $\nu = 1$ моля:

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

Если построить изотермы при $T = \text{const}$ в координатах (p, V) , то они будут выглядеть (см. рис. 10.2).

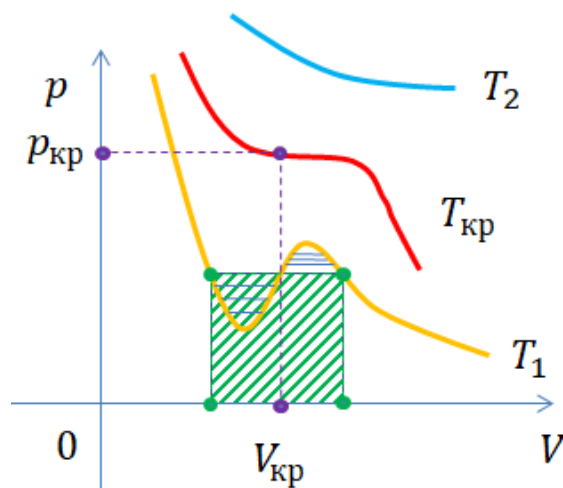


Рис. 10.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

Если записать уравнение Ван-дер-Ваальса в виде многочлена по степеням V , можно заметить, что он будет представлять собой многочлен третьей степени и поэтому при заданном p у него должно быть 3 корня (см. рис. 10.2). Если температуру повысить, то на определенном этапе изотерма примет вид (красная линия см. рис. 10.2).

При дальнейшем повышении температуры будет нечто похожее на изотерму идеального газа (голубая линия см. рис. 10.2). Граница между T_1 и T_2 является изотермой с точкой перегиба (красная линия см. рис. 10.2). Она соответствует температуре, которая называется **критической температурой** $T_{\text{крит}}$, и определяется как **критическая изотерма**. Точка перегиба, соответствующая ситуации (фиолетовая точка см. рис. 10.2) называется **критической точкой** и это состояние описывают три параметра ($T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}}$).

Рассмотрим ситуацию, когда $T_1 < T_{\text{крит}}$. Сжимаем газ до объема (обозначен зеленой точкой см. рис. 10.2) после чего давление перестаёт изменяться, потому что начинается конденсация и она продолжается до тех пор, пока мы не сожмем газ до такого объема (обозначен второй зеленой точкой см. рис. 10.2), при котором вся система перейдет в жидкое состояние. Изотерма газа Ван-дер-Ваальса похожа на изотерму реального газа, но только в области газа и жидкости. Заштрихованная зеленая область описывает двухфазное состояние (жидкое и газообразное), в которой нужно провести горизонтальную прямую так, чтобы заштрихованные синим площади были одинаковы (см. рис. 10.2).

Критическая точка ($T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}}$) – это точка, когда вещество переходит в такое состояние, при котором исчезают различия между жидкой фазой и газообразной. Найдем связь между критическими параметрами для газа Ван-дер-Ваальса. Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса и представим его в виде многочлена по степеням V , раскрывая скобки:

$$pV + \frac{a}{V} - pb - \frac{ab}{V^2} - RT = 0$$

Домножим это выражение на V^2 :

$$pV^3 + aV - pbV^2 - ab - RTV^2 = 0$$

Поделим все на p :

$$V^3 + \frac{aV}{p} - bV^2 - \frac{ab}{p} - \frac{RTV^2}{p} = 0$$

И перегруппируем по старшинству степени:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (10.1)$$

Обратим внимание, что было получено кубическое уравнение. В случае критической изотермы все три корня совпадают и равны $V_{\text{крит}}$, тогда:

$$(V - V_{\text{крит}})^3 = 0$$

Раскроем скобки в этом выражении:

$$V^3 - 3V^2V_{\text{крит}} + 3VV_{\text{крит}}^2 - V_{\text{крит}}^3 = 0$$

Вернемся к выражению (10.1) и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях V :

$$\begin{cases} \frac{RT}{p} + b = 3V_{\text{крит}} \\ \frac{a}{p} = 3V_{\text{крит}}^2 \\ \frac{ab}{p} = V_{\text{крит}}^3 \end{cases}$$

Поскольку ситуация реализуется в точке перегиба, когда $(T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}})$:

$$\begin{cases} \frac{RT_{\text{крит}}}{p_{\text{крит}}} + b = 3V_{\text{крит}} \\ \frac{a}{p_{\text{крит}}} = 3V_{\text{крит}}^2 \\ \frac{ab}{p_{\text{крит}}} = V_{\text{крит}}^3 \end{cases}$$

Эта система уравнений дает связь между критическими параметрами. Решим её для нахождения коэффициентов a, b :

$$b = \frac{V_{\text{крит}}}{3}$$

$$a = \frac{9}{8}RV_{\text{крит}}T_{\text{крит}}$$

Еще из этой системы можно получить связь $(T_{\text{крит}}, V_{\text{крит}}, p_{\text{крит}})$:

$$p_{\text{крит}}V_{\text{крит}} = \frac{3}{8}RT_{\text{крит}}$$

Правило рычага

Рассмотрим изотермы реального газа (см. рис. 10.3) и получим **правило рычага**. Оно нужно для того, чтобы анализировать область двухфазных состояний.

Обратим внимание, что если первоначально система находилась в газообразном состоянии и мы начинаем сжимать газ, изотерма имеет такой вид (см. рис. 10.3) до определенного объема V_1 , по достижению которого начинается процесс конденсации, т.е. система становится двухфазной. Когда достигается объем V_1' процесс конденсации завершается, система переходит в жидкое состояние и происходит сжатие жидкости (см. рис. 10.3). Отметим на этой диаграмме точку A в области двухфазных состояний, которой соответствует объем V . Задача заключается в том, чтобы найти соотношение массы жидкой и газообразной фазы $\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{г}}}$ в любой точке области двухфазных состояний.