

СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

Уравнение Ван-дер-Ваальса и его анализ

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

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

где постоянные поправки a и b зависят от природы газа.

Поправка ***b*** учитывает объем, недоступный для движения молекул в силу конечности объема самих молекул и наличия взаимодействия между ними. Величина ***b*** составляет примерно учетверенный объем самих молекул.

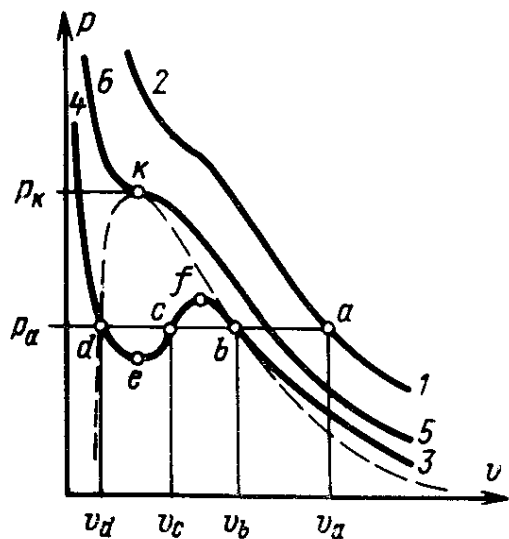
Поправка ***a*** учитывает силы взаимного притяжения. Полагая, что внутреннее давление газа изменяется пропорционально квадрату плотности или обратно пропорционально квадрату удельного объема газа, Ван-дер-Ваальс принял его равным a/v^2 , где ***a*** – коэффициент пропорциональности.

Раскрывая скобки в левой части:

$$pJ - pb + \frac{a}{J} - \frac{ab}{J^2} = RT$$

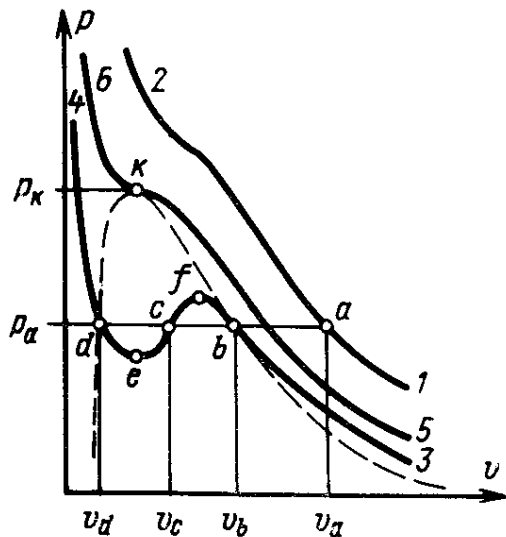
Умножая равенство на J^2 и разделив на p :

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



Полученное уравнение имеет три корня, т.е. при заданных параметрах p и T имеется три значения переменной v , которые превращают уравнение в тождество.

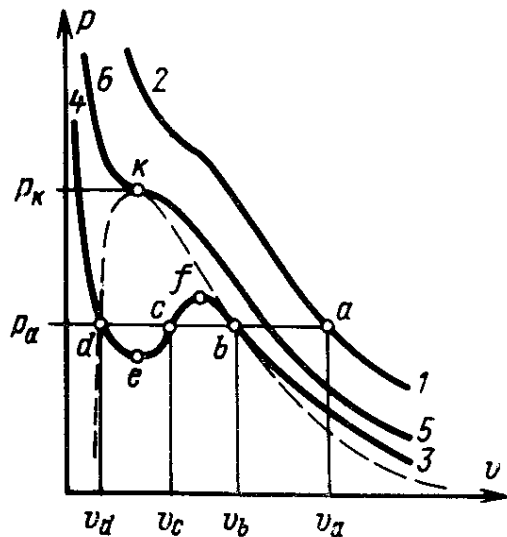
Рассмотрим в системе координат $p-v$ изотермы, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса.



Первый случай имеет место при высоких температурах, когда изотермы имеют вид кривых гиперболического характера (линия 2). Каждому давлению соответствует определенный удельный объем (давлению p соответствует удельный объем v_a). Тело в этом случае при любых давлениях находится в газообразном состоянии.

Второй случай имеет место при сравнительно низких температурах, когда изотермы имеют два перегиба (линия 3-4).

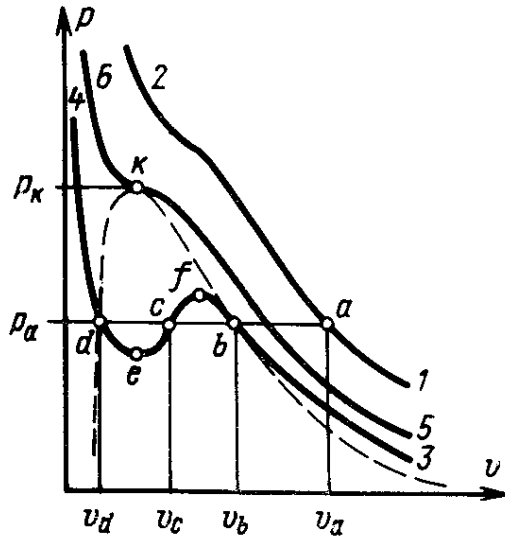
В этом случае между точками *e* и *f* находится область, в которой каждому давлению соответствует три значения удельного объема (давлению p_a соответствуют удельные объемы v_b , v_c и v_d), которые и являются тремя действительными и различными корнями уравнения Ван-дер-



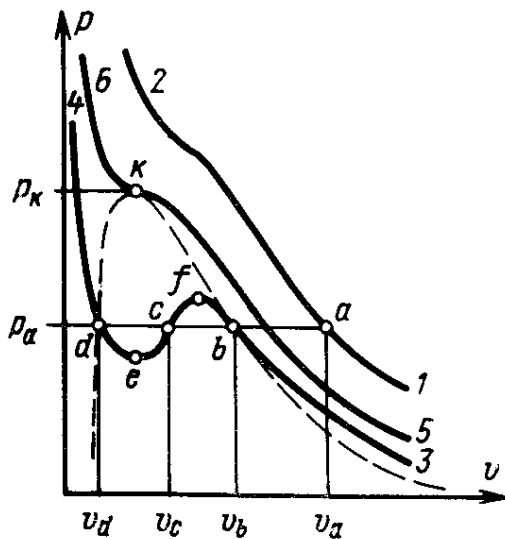
Ваальса.

Точка c соответствует промежуточному двухфазному состоянию тела.

Участок кривой $b-f$ соответствует неустойчивому состоянию пара, а участок $d-e$ – неустойчивому состоянию жидкости.



Что касается участка $e-f$, то он вообще физического смысла не имеет, поскольку в действительности при изотермическом сжатии тело переходит из газообразного в жидкое состояния при постоянном давлении т.е. по горизонтальной линии $b-d$.



Третий случай имеет место при определенной для каждого тела температуре когда точки b и d , сближаясь с повышением температуры, сливаются в одну точку k , в которой имеет место перегиб соответствующей изотермы, причем касательная к ней в этой точке имеет горизонтальное направление.

Точка k называется критической точкой, выше которой невозможно путем изотермического сжатия добиться перехода газа в жидкое состояние, а соответствующие ей параметры $p_{кр}$, $v_{кр}$ и $T_{кр}$ называются критическими параметрами.

Аналитически условия критического состояния тела выражаются уравнениями

$$\left(\frac{\partial p}{\partial J} \right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial J^2} \right)_T < 0$$

Первое из них показывает, что критическая изотерма в точке k имеет горизонтальную касательную, второе – что изотерма имеет в точке k перегиб.

Используя эти уравнения совместно с уравнением состояния, можно определить значения критических параметров состояния газа.

Критические параметры определяются следующим образом.
Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса:

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

Дифференцируем:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial J} \right)_T = -\frac{RT}{(J-b)^2} + \frac{2a}{J^3} = 0$$

Определяем вторую производную:

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

Разделив первое уравнение на второе

$$\frac{2aJ^4}{J^3 3a} = \frac{RT(J-b)^3}{RT(J-b)^2} \quad \text{или} \quad 2J = 3J - 3b$$

и, следовательно $J_{кр} = 3b$, $T_{кр} = \frac{8a}{27bR}$

Далее, подставляя в уравнение Ван-дер-Ваальса, получаем:

$$\left(p + \frac{a}{9b^2}\right)(3b - b) = \frac{8a}{27b}$$

откуда $p_{кр} = \frac{a}{27b^2}$

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно представить в безразмерном виде с подстановкой:

$$j = \frac{J}{J_{кр}}, \quad p = \frac{p}{p_{кр}}, \quad t = \frac{T}{T_{кр}}$$

Подставляя в уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(pp_{кр} + \frac{a}{j^2 J_{кр}^2} \right) (j J_{кр} - b) = tRT_{кр}$$

$$\text{или } \left(p \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{j^2 9b^2} \right) (j^3 b - b) = t \frac{8a}{27b}$$

$$\text{Окончательно } \left(p + \frac{3}{j^2} \right) (3j - 1) = 8t$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в безразмерном виде показывает, что если у разных газов два приведенных параметра имеют одинаковое значение, то одинаковым будет и третий параметр.

Состояния разных газов, при которых их приведенные параметры p, j, t равны, называются соответственными состояниями.

Реальные газы, находящиеся в соответственных состояниях, являются термодинамически подобными.

Если из данных эксперимента известны свойства какого-либо реального газа, то по ним без всякого эксперимента можно определит аналогичные свойства любого другого газа, находящегося с ним в соответственном состоянии.

Теория ассоциации и уравнения состояния реальных газов

Уравнение Ван-дер-Ваальса является приближенным, не учитывающим явление ассоциации молекул газа.

При достаточно сильном сжатии газа молекулы его сближаются настолько, что силы взаимного притяжения заставляют наименее подвижные молекулы объединяться в комплексы, называемые *ассоциациями*.

Ассоциация представляет собой устойчивое образование, распад которого возможен только при условии подвода энергии извне.

Уравнение состояния реальных газов при образовании двойных ассоциаций

$$\left(p + \frac{a}{J^2} \right) (J - b) = RT \left(1 - \frac{C}{JT \frac{3+2m}{2}} \right)$$

где a, b, m, C – константы, определяемые природой реального газа.

В общем виде, учитывающем взаимодействие между молекулами реального газа во всей его сложности, уравнение состояния может быть представлено в форме вириального ряда

$$pJ = A_0 + \frac{A_1}{J} + \frac{A_2}{J^2} + \frac{A_3}{J^3} + \dots,$$

где $A_0, A_1, A_2 \dots$ являются функциями температуры и называются вириальными коэффициентами.

Примером вириального уравнения состояния реального газа является уравнение, разработанное в 1937–1946 гг. американским физиком Дж. Манером и независимо от него советским математиком Н. Н. Боголюбовым:

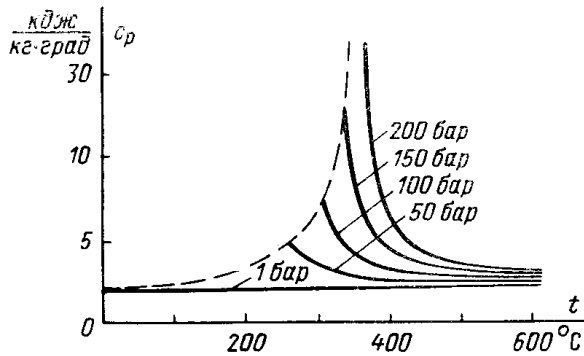
$$pJ = RT \left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \frac{B_k}{J_k} \right)$$

Чем меньше плотность газа, тем меньшее число членов вириального ряда обеспечивают приемлемую точность этого уравнения.

Для реального газа достаточно малой плотности в уравнении Майера–Боголюбова могут быть отброшены все члены вириального ряда, кроме первых двух:

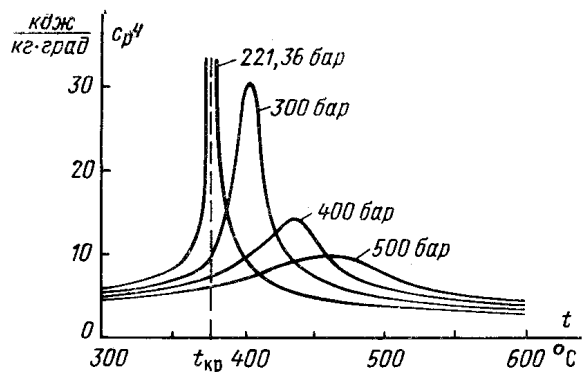
$$pJ = RT \left(1 - \frac{1}{2} \frac{B_1}{J} \right)$$

График зависимости теплоемкости водяного пара от температуры при давлениях, меньших критического.



Пунктирной линией соединены точки, соответствующие значениям C_p на различных изобарах при температуре насыщения. Повышение величины C_p вблизи этой температуры свидетельствует о наличии в водяном паре крупных ассоциаций молекул.

Зависимость теплоемкости водяного пара от температуры и при давлениях, больших критического.



В определенной для каждого давления области температур имеет место резкое возрастание теплоемкости причем пики получаются тем острее и выше, чем ближе изобара к критической