

Реальные газы. Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия
Реальный газ - газ, свойства которого зависят от взаимодействия молекул.

Силы межмолекулярного взаимодействия - силы взаимодействия между молекулами и атомами газа, не приводящие к образованию химических соединений. Эти силы - короткодействующие (проявляются на расстояния $\approx 10^{-9}$ м).

Зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами

Между молекулами вещества одновременно действуют силы притяжения и силы отталкивания. На расстоянии $r = r_0$ сила $F = 0$, т. е. силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга (см. рис.1). Таким образом, расстояние r_0 соответствует равновесному состоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения. При $r < r_0$ преобладают силы отталкивания ($F_o > 0$), при $r > r_0$ - силы притяжения ($F_n < 0$). На расстояниях $r > 10^{-9}$ м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют ($F > 0$).

Зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами

Элементарная работа dA силы F при увеличении расстояния между молекулами на dr совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул, т. е. $dA = F dr = -d\Pi$. Согласно рисунку б, если молекулы находятся друг от друга на расстоянии, на котором межмолекулярные силы взаимодействия не действуют ($r > r_0$), то $\Pi = 0$. При постепенном сближении молекул между ними появляются силы притяжения ($F < 0$), которые совершают положительную работу ($dA = F dr > 0$). Тогда потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при $r = r_0$. При $r < r_0$ с уменьшением r силы отталкивания ($F > 0$) резко возрастают и совершаемая против них работа отрицательна ($dA = F dr < 0$). Потенциальная энергия начинает тоже резко возрастать и становится положительной. Из данной потенциальной кривой следует, что система из двух взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия ($r = r_0$) обладает минимальной потенциальной энергией.

Рисунок 1 - Зависимость сил и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами F_o - сила отталкивания; F_n - сила притяжения; F - их равнодействующая.

Критерий различных агрегатных состояний вещества

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение между величинами Π_{min} и kT ; Π_{min} - наименьшая потенциальная энергия взаимодействия молекул - определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r = r_0$); kT определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы

хаотического (теплового) движения молекул.

Газообразное состояние вещества

Вещество находится в газообразном состоянии, так как интенсивное тепловое движение молекул препятствует соединению молекул, сблизившихся до расстояния r_0 , т. е. вероятность образования агрегатов из молекул достаточно мала.

Твердое состояние вещества

Вещество находится в твердом состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на значительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемых расстоянием r_0 .

Жидкое состояние вещества

Вещество находится в жидком состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее r_0 .

Вывод. Любое вещество, в зависимости от температуры, может находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии, причем температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от значения P_{min} для данного вещества. Например, у инертных газов P_{min} мало, а у металлов велико, поэтому при обычных (комнатных) температурах они находятся соответственно в газообразном и твердом состояниях.

Уравнение состояния реальных газов

Поправки, вносимые при рассмотрении реальных газов

Учет собственного объема молекул

Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул, сводится к тому, что фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не V_m , а $(V_m - b)$, где b - объем, занимаемый самими молекулами. Объем b равен учетверенному собственному объему молекул. Если, например, в сосуде находятся две молекулы, то центр любой из них не может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние, меньшее диаметра d молекулы. Это означает, что для центров обеих молекул оказывается недоступным сферический объем радиуса d , т. е. объем, равный восьми объемам молекулы или учетверенному объему молекулы в расчете на одну молекулу.

Учет притяжения молекул

Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого внутренним давлением p' .

a - постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения; V_m - молярный объем

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Для 1 моль газа

Уравнение получается при введении поправок в уравнение $pV_m = RT$
Для произвольной массы газа

Уравнение получаем, учитывая, что a и b - постоянные для каждого газа величины; p - давление газа; V - молярный объем; R - молярная газовая постоянная; T - термодинамическая температура; n - количество вещества; m - масса газа; M - его молярная масса; V - объем газа

О решениях уравнения Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса можно преобразовать к виду

Это уравнение при заданных p и T является уравнением третьей степени относительно V_m , следовательно, оно может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный и два мнимых, причем физический смысл имеют лишь вещественные положительные корни. При выводе уравнения Ван-дер-Ваальса (это не единственное уравнение, описывающее реальные газы) сделан целый ряд упрощений, поэтому оно также весьма приближенное, хотя и лучше (особенно для несильно сжатых газов) согласуется с опытом, чем уравнение состояния идеального газа.

Изотермы Ван-дер-Ваальса

Кривые зависимости p от V_m при заданных T , определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса для 1 моль газа.

Критическая изотерма

Изотерма, на которой наблюдается лишь одна точка перегиба.

Критическая температура

Температура T_k , соответствующая критической изотерме.

Критическая точка

Точка перегиба K на критической изотерме.

Критические объем и давление

Объем V_k и давление p_k , соответствующие критической точке K .

Критическое состояние

Состояние с критическими параметрами (p_k , V_k , T_k).

Определение критических параметров

Поскольку записанные последнее и первое уравнения тождественны, то у них должны быть равны и коэффициенты при неизвестных соответствующих степеней:

Анализ изотерм Ван-дер-Ваальса

Изотермы Ван-дер-Ваальса при $T > T_k$

При $T > T_k$ (см. рисунок) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно

спадающей кривой. молекула газ агрегатный

Изотермы Ван-дер-Ваальса при $T < T_k$

Рассматривая различные участки одной из изотерм при $T < T_k$ видим, что на участках 1--3 и 5--7 при уменьшении объема V_m давление p возрастает. На участке 3--5 сжатие вещества приводит к уменьшению давления; практика же показывает, что такие состояния в природе не осуществляются. Наличие участка 3--5 означает, что при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы. Таким образом, истинная изотерма имеет вид ломаной линии 7--6--2--1. Часть 7--6 отвечает газообразному состоянию, а часть 2--1 - жидкому. В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы 6--2, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества.

Пар - вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической.

Насыщенный пар - пар, находящийся в равновесии со своей жидкостью.

Анализ состояний, ограниченных критической изотермой и колоколообразной кривой

Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму p, V_m под изотермой на три области: под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость и насыщенный пар), слева от нее находится область жидкого состояния, а справа - область пара. Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии его можно подвергнуть сжижению.

Газ же при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.

Внутренняя энергия реального газа

Определение внутренней энергии реального газа

Внутренняя энергия реального газа Равна сумме кинетической энергии e хаотического теплового движения молекул и их взаимной потенциальной энергии Π .

Кинетическая энергия хаотического движения молекул

Свойства большинства реальных газов близки к свойствам идеального, если они находятся при температурах, когда можно пренебречь взаимодействием молекул, и потому эта составляющая внутренней энергии определяется внутренней энергией для идеального газа.

Взаимная потенциальная энергия молекул реального газа

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

$p' = .$

Работа, которая затрачивается для преодоления сил притяжения, действующих молекулами газа, как известно из механики, идет на увеличение потенциальной энергии системы, т. е. или, откуда

Внутренняя энергия 1 моль реального газа

Внутренняя энергия растет с повышением температуры и увеличением давления.

[C_V - молярная теплоемкость при постоянном объеме; T - термодинамическая температура; a - постоянная Ван-дер-Ваальса; V_m - молярный объем]

Адиабатное расширение газа в вакуум

Внутренняя энергия при адиабатном расширении газа в вакуум

$U = \text{const}$ Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (адиабатный процесс, т. е. $dQ = 0$) и не совершает внешней работы (расширение газа в вакуум, т. е. $dA = 0$), то на основании первого начала термодинамики ($dQ = (U_2 - U_1) + dA$) получим

$$U_1 = U_2$$

Равенство $U_1 = U_2$ формально справедливо как для идеального, так и реального газов, но результат, получаемый при его применении, для обоих случаев совершенно различен.

$U_1 = U_2$ (идеальный газ)

$T_1 = T_2$ При адиабатном расширении идеального газа в вакуум его температура не изменяется ($U_m = CVT$; рассматриваем 1 моль газа)

$U_1 = U_2$ (реальный газ)

Для 1 моль

, .

При подстановке этих формул в равенство $U_1 = U_2$ получаем, что

.

Так как $V_2 > V_1$, то , т. е. реальный газ при адиабатном расширении в вакуум охлаждается....