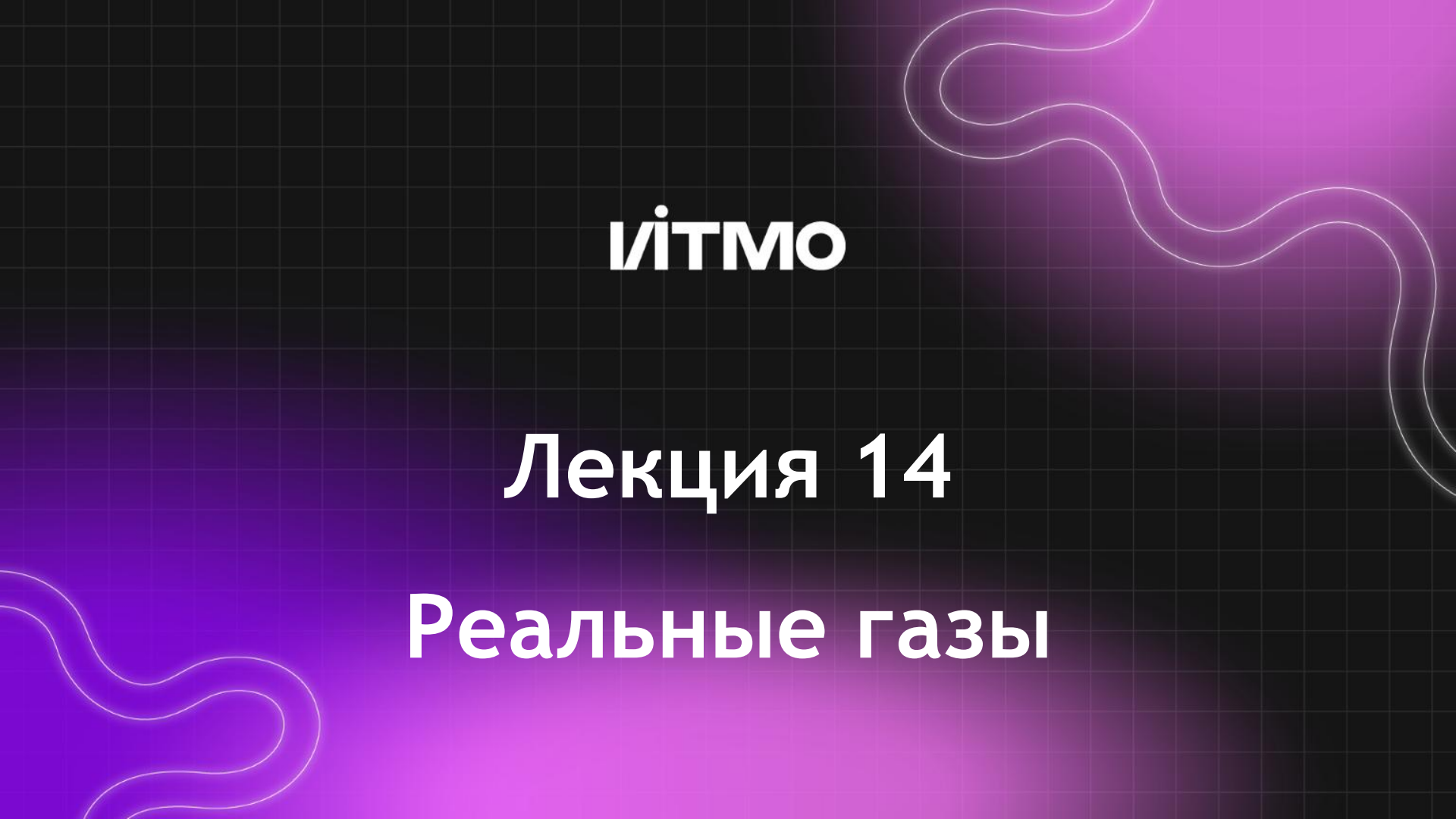




ІІТМО

Лекция 14

Реальные газы

Реальным газом называется газ, между молекулами которого действуют силы межмолекулярного взаимодействия.

Межмолекулярные взаимодействия – взаимодействия молекул между собой, не приводящие к разрыву или образованию новых химических связей.

Межмолекулярное взаимодействие происходит при полном отсутствии обмена зарядами между молекулами.

Природа сил межмолекулярного взаимодействия – электрическая.



силы притяжения ($r \gg \ell$)

- электростатические (ориентационные)
- поляризационные (индукционные)
- дисперсионные

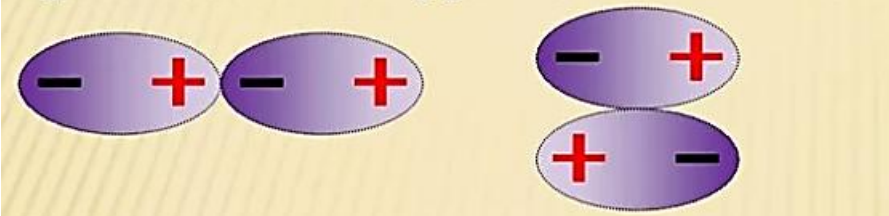
силы отталкивания ($r \sim \ell$)

- обменное взаимодействие

Потенциал Леннарда-Джонса

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами

Ориентационный эффект (диполь – диполь).



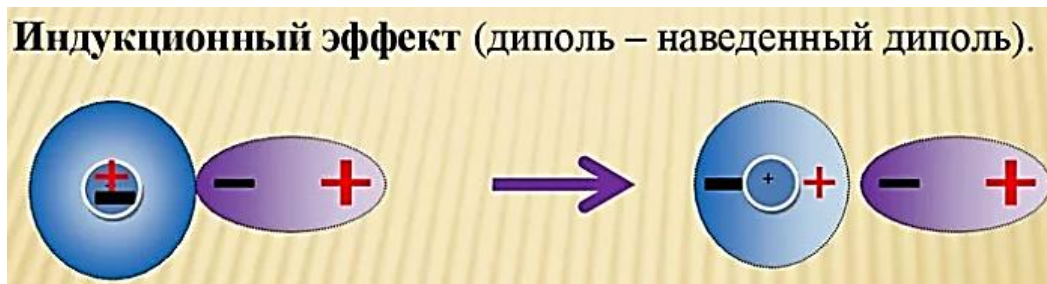
Потенциальная энергия ориентационного межмолекулярного взаимодействия

$$U_{or}(r) \sim \frac{p_1 p_2}{r^6}, \quad F_{or} \sim r^{-7}$$

Сила F_{or} убывает с расстоянием значительно быстрее, чем кулоновская сила взаимодействия заряженных тел ($F_C \sim r^{-2}$).

Потенциал Леннарда-Джонса

Индукционные (или поляризационные) силы между полярной и неполярной молекулами



Энергия индукционного межмолекулярного взаимодействия

$$U_{ind}(r) \sim \frac{p_1 \alpha_2}{r^6}, \quad F_{ind} \sim r^{-7}$$

Потенциал Леннарда-Джонса

Между неполярными молекулами - дисперсионное межмолекулярное взаимодействие

Дисперсионный эффект (мгновенные наведенные диполи).



Потенциальная
взаимодействия

энергия

дисперсионного

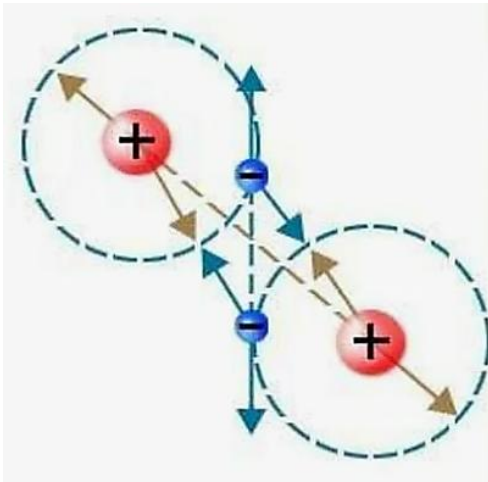
межмолекулярного

$$U_{dis}(r) \sim \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad F_{dis} \sim r^{-7}$$

$$U_{attraction} = U_{or} + U_{ind} + U_{dis} \sim r^{-6}$$

Потенциал Леннарда-Джонса

Силы отталкивания - соприкосновение заполненных электронных оболочек атомов



Потенциальная энергия сил отталкивания

$$U_{repulsion}(r) \sim r^{-12}, \quad F_{repulsion} \sim r^{-13}$$

Потенциал Леннарда-Джонса



потенциал межмолекулярного взаимодействия

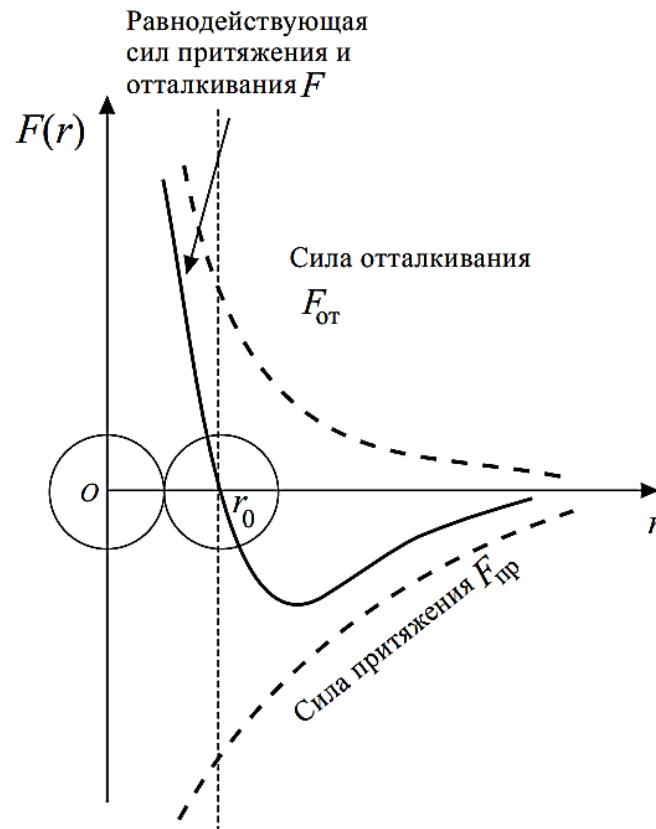
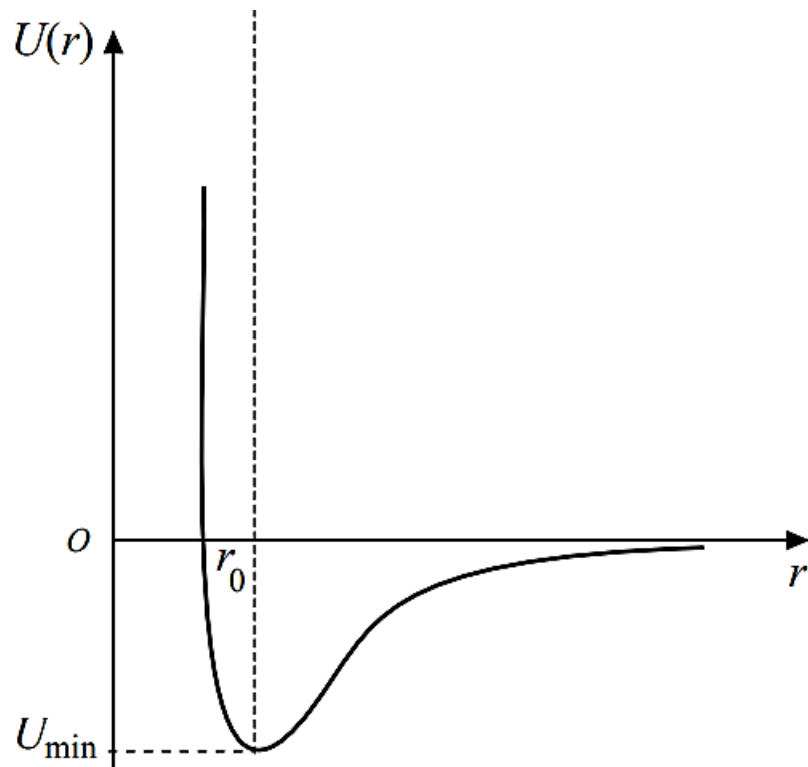
$$U = \frac{a_1}{r^n} - \frac{a_2}{r^m}$$

потенциал Леннарда-Джонса / потенциал «6-12» (для неполярных молекул)

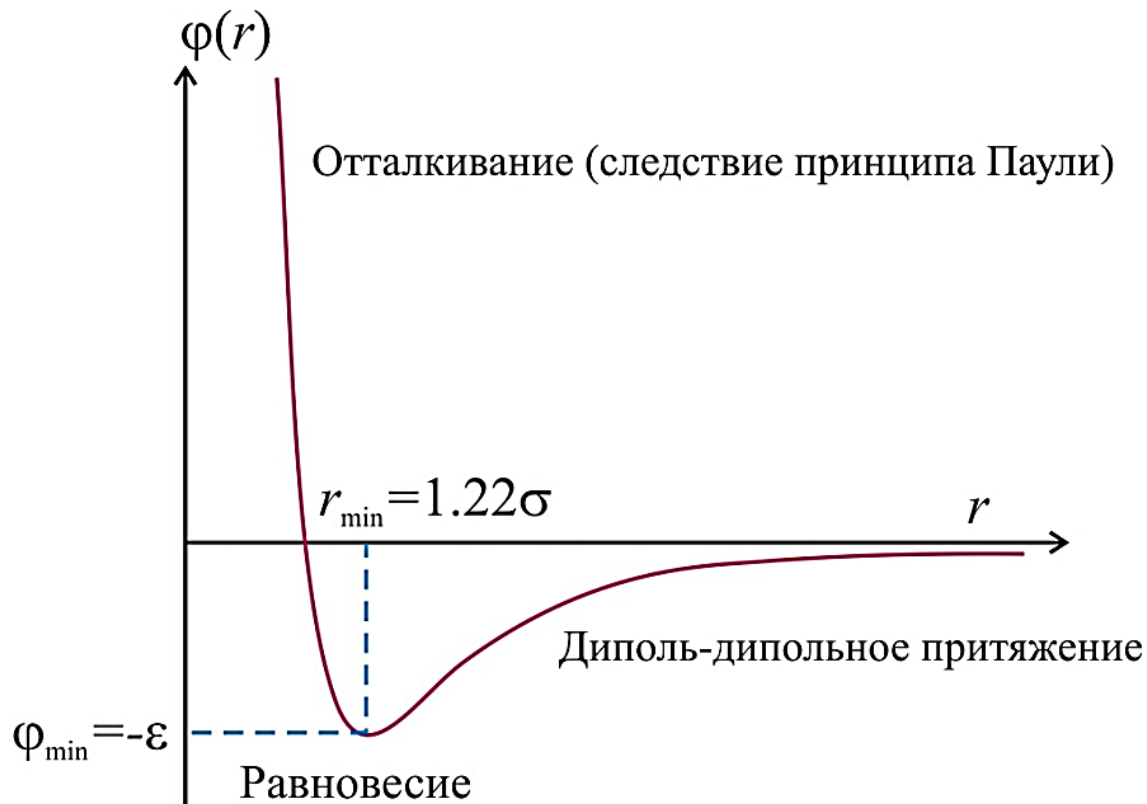
$$U = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6}$$

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{a'_1}{r^{13}} - \frac{a'_2}{r^7}$$

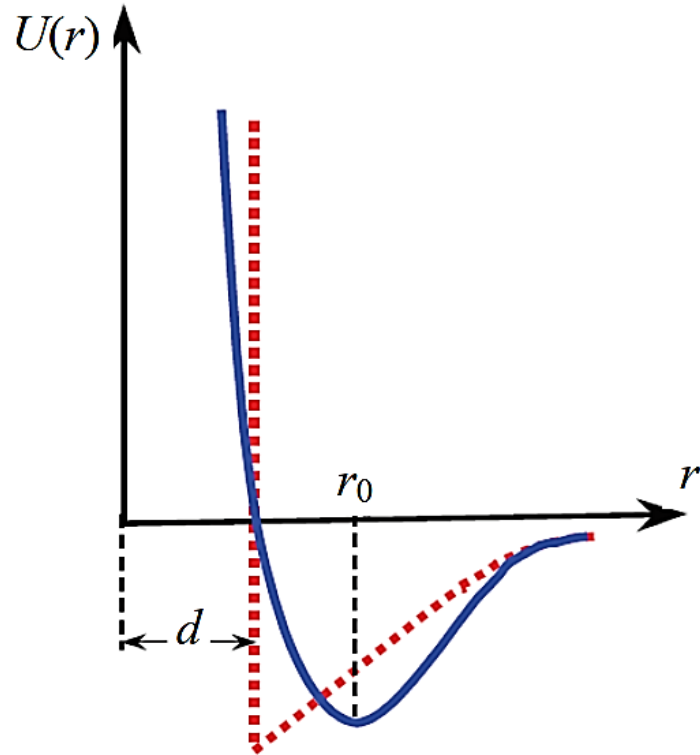
Потенциал Леннарда-Джонса



Потенциал Леннарда-Джонса



Уравнение ван-дер-Ваальса



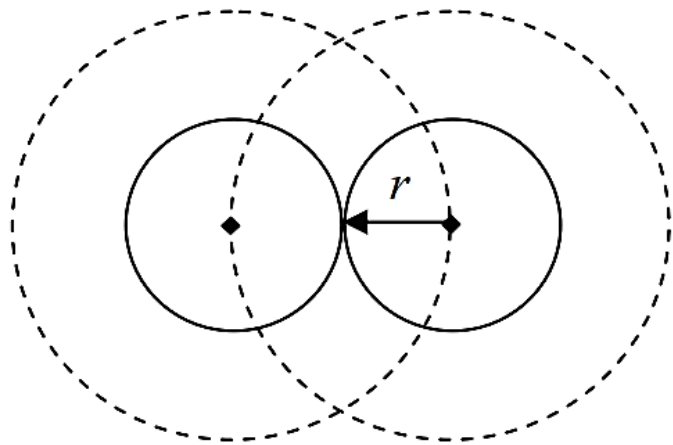
В модели Ван-дер-Ваальса молекулы считаются твердыми шарами, между которыми действуют силы притяжения

$$pV = \nu RT$$

поправки, учитывающие собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия

Уравнение ван-дер-Ваальса

объем реального газа



$$V \rightarrow V - vb$$

b — объем, занимаемый самими молекулами (поправочный коэффициент — постоянная Ван-дер-Ваальса для одного моля газа)

$$b_1 = 4V_0 = \left(\frac{4}{6}\right) \pi d^3$$

Уравнение ван-дер-Ваальса

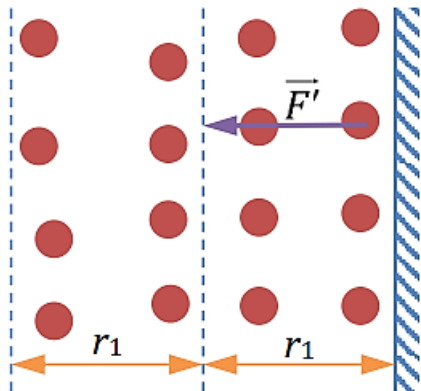
Слой, прилегающий к стенке сосуда, оттягивается от неё с силой

$$F' \sim N^2 \sim n^2 \sim \frac{1}{V_M^2} \quad p \rightarrow p + v^2 \frac{a}{V^2}$$

a – второй поправочный коэффициент – постоянная Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса

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



Идеальный газ

$$U_{id} = \frac{i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}}}{2} \nu RT$$

Реальный газ

$$i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{кол}}$$

$$E_k = \frac{i}{2} \nu RT$$

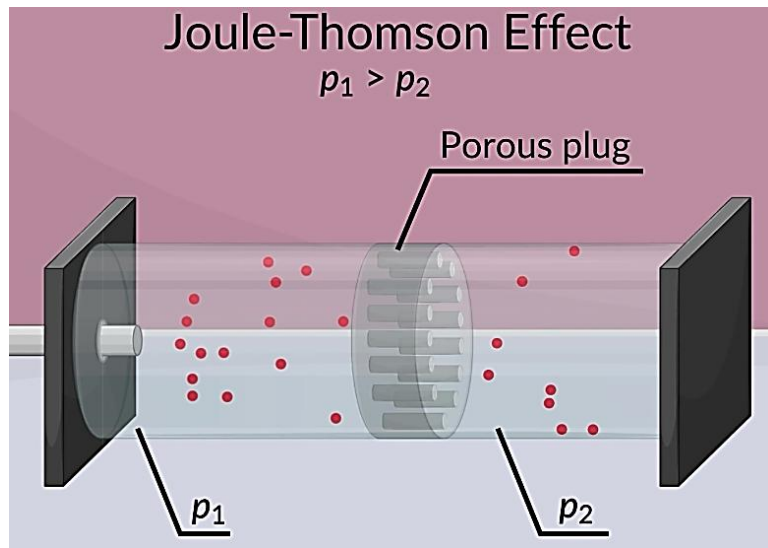
Внутреннее давление в уравнении Ван-дер-Ваальса учитывает действие сил притяжения

$$E_p = -A = - \int_V^\infty p dV = \int_V^\infty v^2 \frac{a}{V^2} dV = -v^2 \frac{a}{V}$$

Полная внутренняя энергия реального газа

$$U = E_k + E_p = v \left(\frac{i}{2} v R T - v \frac{a}{V} \right)$$

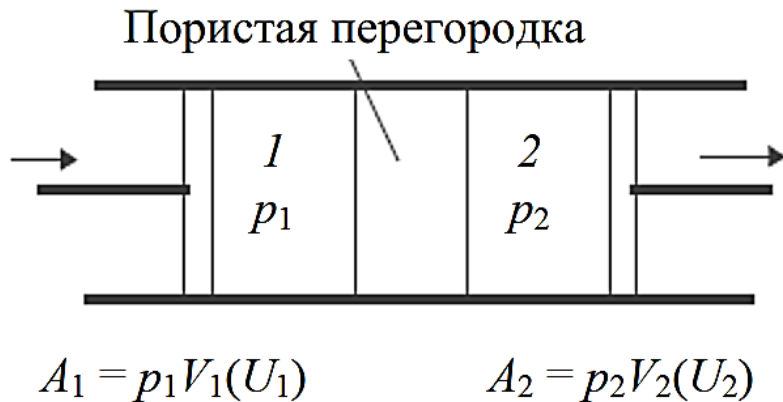
Эффект Джоуля-Томсона



Эффект Джоуля - Томсона – изменение температуры газа в результате медленного протекания его под действием постоянного перепада давления сквозь дроссель – местное препятствие потоку газа (капилляр, вентиль или пористую перегородку, расположенную в трубе на пути потока)

Течение газа сквозь дроссель (дросселирование) должно происходить без теплообмена газа с окружающей средой (адиабатически)

Эффект Джоуля-Томсона



$$Q = \Delta U + A = 0 \Rightarrow U_2 - U_1 = -A$$

$$A = A_1 + A_2 = -p_1 V_1 + p_2 V_2$$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Эффект Джоуля-Томсона

газ находится в таком состоянии, когда вкладом от сил притяжения можно пренебречь по сравнению со вкладом от сил отталкивания (параметр $a = 0$, а параметр $b \neq 0$)

$$p(V - \nu b) = \nu RT, \quad U = \nu C_V T \quad U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\nu C_V (T_2 - T_1) = \nu RT_1 + p_1 \nu b - \nu RT_2 - p_2 \nu b = \nu [R(T_1 - T_2) + b(p_1 - p_2)]$$

$$(T_2 - T_1)(C_V + R) = C_p (T_2 - T_1) = b(p_1 - p_2)$$

$$\Delta T = \frac{b(p_1 - p_2)}{C_p} > 0$$

отрицательный эффект Джоуля – Томсона

Эффект Джоуля-Томсона

$a \neq 0$, а поправка $b = 0$

$$\left(p + v^2 \frac{a}{V^2}\right)V = vRT \Rightarrow pV = v\left(RT - v\frac{a}{V}\right) = U$$

$$vC_V(T_2 - T_1) - v^2\left(\frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1}\right) = vR(T_1 - T_2) - v^2\left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2}\right)$$

$$\Delta T = \frac{2av(V_1 - V_2)}{V_1V_2(C_V + R)} = \frac{2av(V_1 - V_2)}{V_1V_2C_p} < 0$$

положительный эффект Джоуля – Томсона

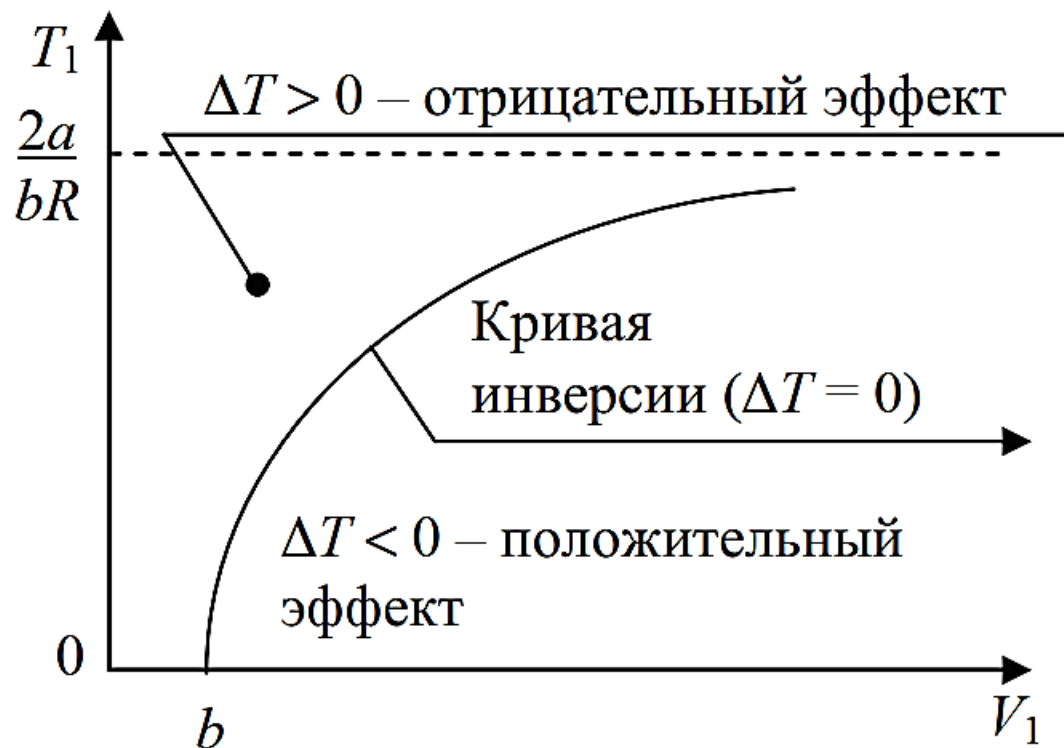
$$a \neq 0, b \neq 0$$

$$\Delta T \approx \frac{\nu}{C_p} \left(RT_1 \frac{b}{V_1 - \nu b} - \frac{2a}{V_1} \right)$$

$$\frac{\nu}{C_p} \left(RT_1 \frac{b}{V_1 - \nu b} - \frac{2a}{V_1} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = \frac{2a}{bR} \frac{V_1 - \nu b}{V_1}$$

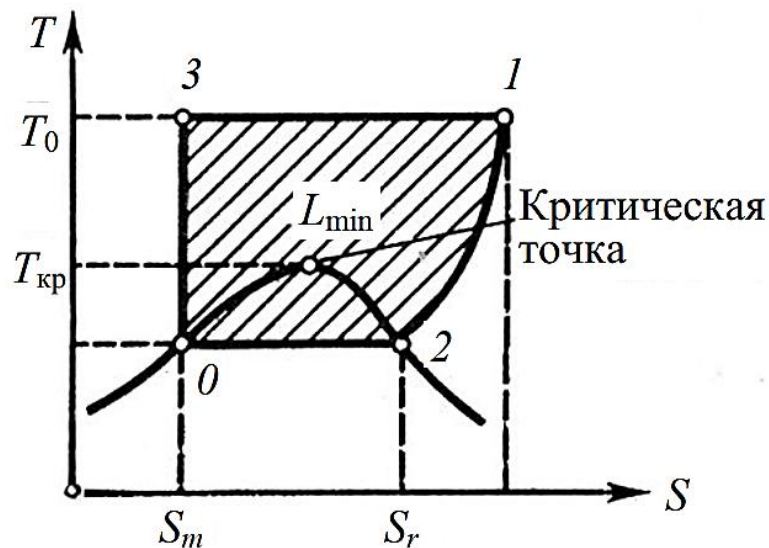
Совокупность параметров T_1 и V_1 , при которых имеет место изменение знака эффекта Джоуля – Томсона, образует *кривую инверсии*

Эффект Джоуля-Томсона



Сжижение газов – переход вещества из газообразного состояния в жидкое.

Сжижение газов достигается охлаждением их ниже *критической температуры*



Изобара 1-2 – охлаждение газа

Изотерма 2-0 – конденсация газа

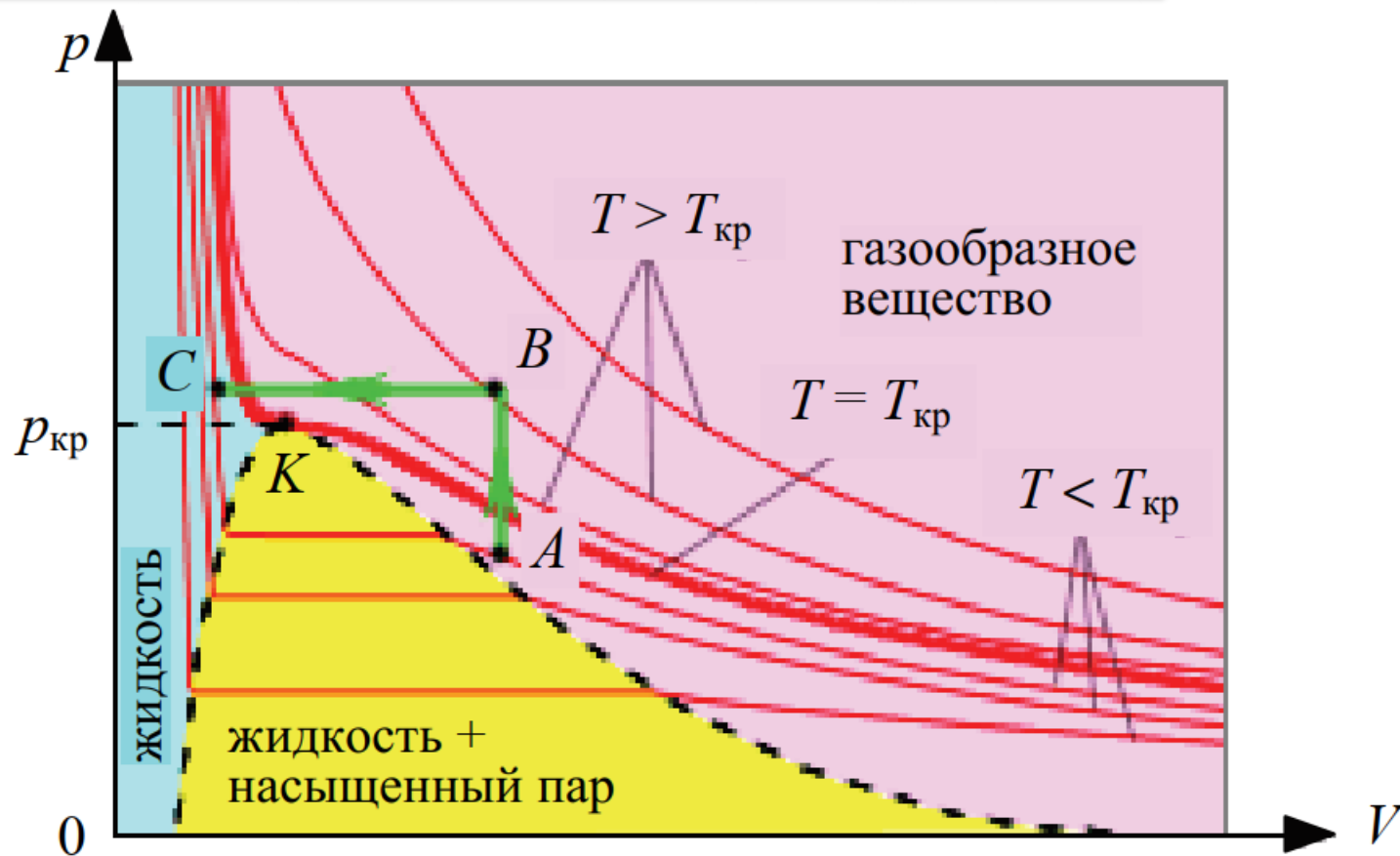
1-3 – изотермическое сжатие

3-0 – адиабатическое расширение

Площадь под 1-2-0 – количество теплоты, которое нужно отвести

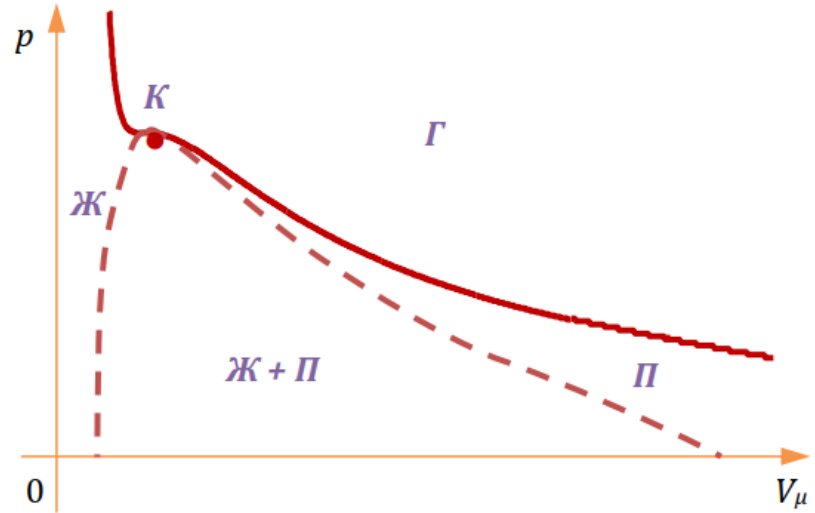
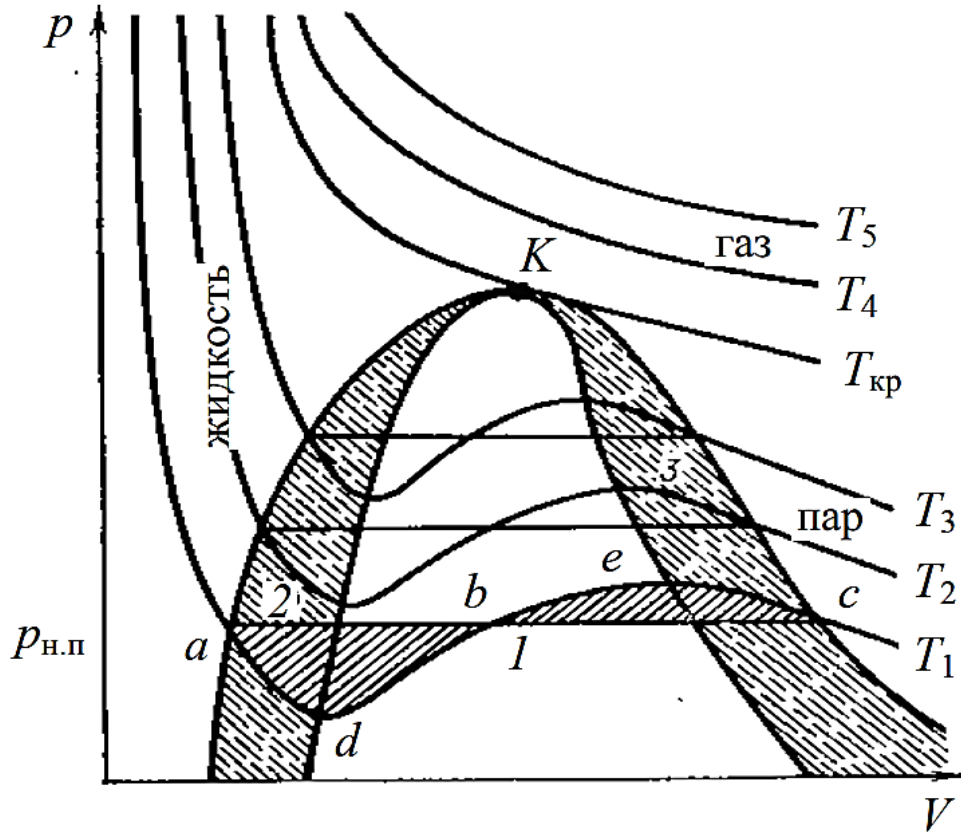
Площадь 1-2-0-3 – минимальная работа для сжижения газа

Изотермы реальных газов

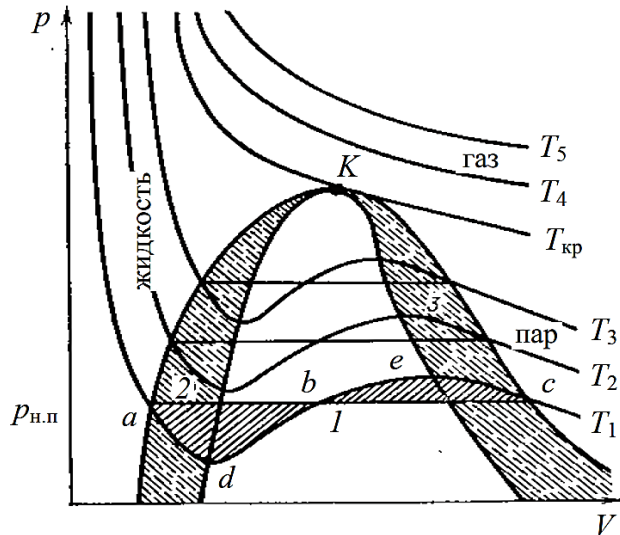


Изотермы ван-дер-Ваальса

VITMO



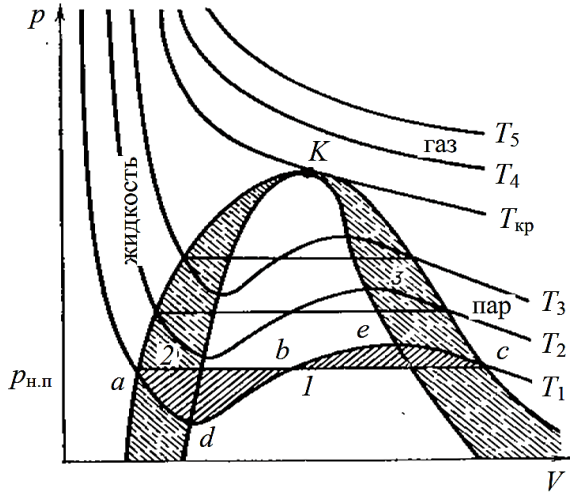
Изотермы ван-дер-Ваальса



Изотермы при $T \geq T_{кр}$ качественно описывают поведение реальных газов

При докритических температурах $T < T_{кр}$ поведение газа описывается изотермой-изобарой насыщенного пара – прямой на диаграмме $p - V$
(не $adec$ – уравнение ван-дер-Ваальса)

Изотермы ван-дер-Ваальса



Изотерма реального газа, соответствующая критической температуре, точка перегиба K и соответствующее ей состояние вещества, объем и давление, соответствующие критическому состоянию (координаты точки K), называются критическими.

$$\left(p_{кр} + v^2 \frac{a}{V^2}\right) (V - vb) = vRT_{кр}$$

Изотермы ван-дер-Ваальса

$$\nu b + \frac{\nu R T_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}} = 3V_{\text{кр}},$$

$$\frac{\nu^2 a}{p_{\text{кр}}} = 3V_{\text{кр}}^2,$$

$$\frac{\nu^3 ab}{p_{\text{кр}}} = V_{\text{кр}}^3$$

$$\frac{V_{\text{кр}}^3}{3V_{\text{кр}}^2} = \frac{\nu^3 ab}{p_{\text{кр}}} \frac{p_{\text{кр}}}{\nu^2 a} \Rightarrow V_{\text{кр}} = 3\nu b$$

$$\frac{\nu^2 a}{p_{\text{кр}}} = 3V_{\text{кр}}^2 = 27\nu^2 b^2 \Rightarrow p_{\text{кр}} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

$$\nu b + \frac{\nu R T_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}} = \nu b + \frac{27\nu b^2 R T_{\text{кр}}}{a} = 9\nu b \Rightarrow T_{\text{кр}} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

приведенные параметры

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}}, \quad \varphi = \frac{V}{V_{\text{кр}}}, \quad \pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса, в которое введены приведенные параметры, называется *приведенным уравнением состояния*

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau$$

Реальные газы

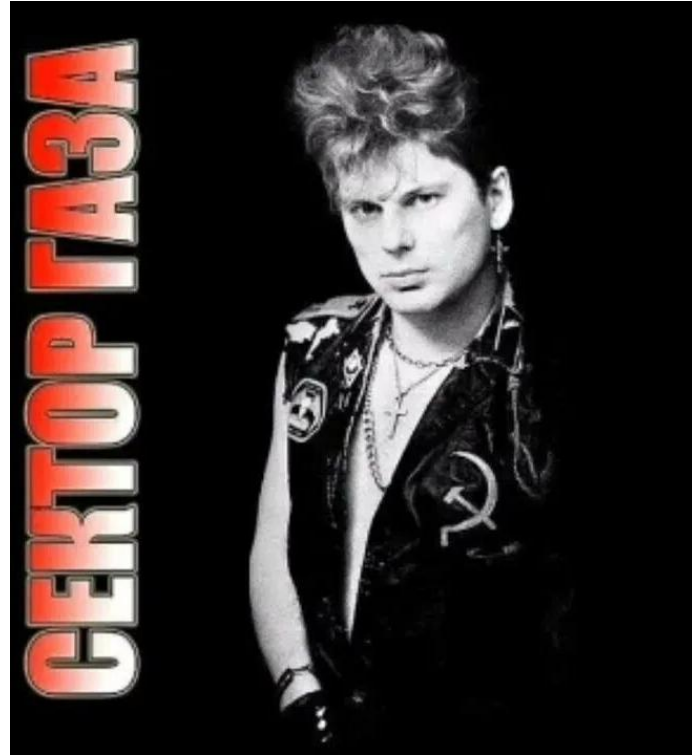
ИТМО

ГАЗ М-1



Auction.ru

торговая площадка
Tatras66
auction.ru



Спасибо
за внимание!

it's **MO** *re than a*
UNIVERSITY

nnkhvastunov@itmo.ru