

ТЕМА 11: Реален газ. Уравнение на Ван дер Ваалс. Изотерми на Ван дер Ваалс. Вътрешна енергия на реален газ. Ефект на Джаул-Томсън. Критични параметри.

1. Уравнение на Ван дер Ваалс

При определени условия поведението на реалните газове съществено се отличава от това, което предвижда моделът на идеалния газ. Например при свиване реалните газове могат да се втечнат, което не се обяснява от уравнението на Клапейрон-Менделеев. Основният недостатък на модела на идеалния газ е в това, че той заменя сложните по своя характер сили на привличане и отблъскване между молекулите с еластичен удар.

Емпирично са установени повече от 150 уравнения, които се използват за точно описване на състоянието на реалните газове. В тях молекулните сили се отчитат чрез въвеждане на различни константи, които се определят експериментално. Най-простото от тези уравнения е получено през 1873 г. от холандския физик Ван дер Ваалс и носи неговото име. Ван дер Ваалс въвежда в уравнението за състоянието $PV_{\mu} = RT$ на 1 mol идеален газ две поправки, чрез които отчита молекулните сили на привличане и на отблъскване.

Уравнението на Ван дер Ваалс за 1 mol реален газ има вида:

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{V_{\mu}^2} \right) (V_{\mu} - b) = RT,$$

където V_{μ} е моларния обем на газа (измерва се в единици m^3/mol), а a и b са константи, които не зависят от температурата. Константата a отчита силите на взаимно привличане между молекулите. Поради взаимното привличане между молекулите, освен налягането p , определено в модела на идеалния газ, при реалните газове възниква допълнително молекулно налягане $p' = \frac{a}{V_{\mu}^2}$. Силите на отблъскване се отчитат чрез

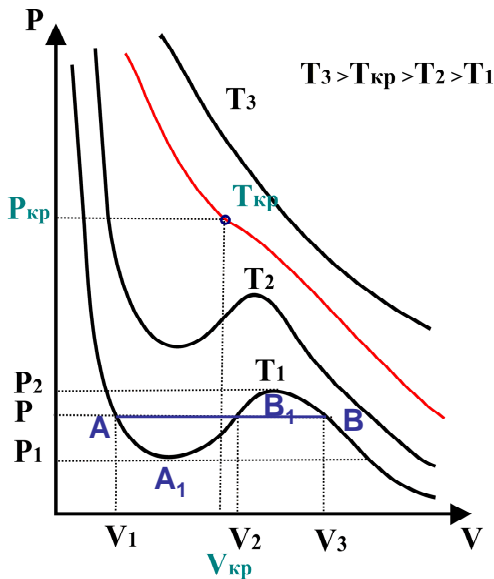
втората константа b . Тъй като силите на отблъскване рязко нарастват на малки разстояния, молекулите не могат да се доближат една до друга на разстояния, по-малки от ефективния диаметър на молекулите. Това ограничение се отчита в уравнението на Ван дер Ваалс, като моларния обем се заменя с някакъв по-малък ефективен обем $V_{\mu} - b$, достъпен за движение на молекулите.

Газ, който точно се подчинява на уравнение (1) се нарича *вандерваалсов газ*. В действителност за реалните газове константите a и b в уравнение (1) зависят от температурата. Установено е също така, че при голямо налягане поведението на реалните газове съществено се отклонява от уравнението на Ван дер Ваалс. Независимо от това, уравнението на Ван дер Ваалс може да се използва при всяка температура и налягане за качествено описване на поведението на реалните газове и на тяхното втечняване.

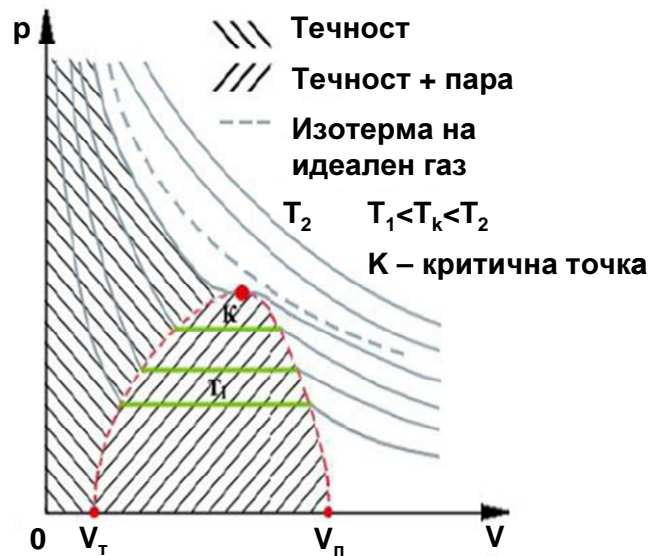
2. Изотерми на вандерваалсов и реален газ

Уравнението на Ван дер Ваалс е нехомогенно кубично уравнение относно обема, в което налягането p и температурата T участват като параметри. То може да има или един или три реални и различни корена. При зададени стойности на двата параметъра $p = p_i$ и $T = T_i$, на pV -диаграмата на всеки корен съответства точка, в която изобарата

$p = p_1$ пресича изотермата $T = T_1$. При високи температури (изотерма T_3 на фиг. 1) пресечната точка е само една, т.е. уравнението има само един реален корен. В този случай различията между изотермата на идеалния газ и на вандерваалсовия газ са само количествени. При по-ниски температури и подходящи стойности на налягането реалните корени са три (V_1, V_2, V_3). Този случай се илюстрира с изотермата T_1 от фиг. 1, която се пресича в три точки от всички изобари, разположени между изобарите $p = p_1$ и $p = p_2$. За разлика от изотермите при високи температури, при които налягането монотонно намалява при увеличаване на обема, изотермите с по-ниски температури съдържат вълнообразен участък (участъкът AB на крива 1), в който налягането отначало намалява (AA_1), после нараства (A_1B_1) и отново намалява (B_1B).



Фиг. 1



Фиг. 2

При определена междинна температура T_k уравнението на Ван дер Ваалс има три еднакви корена $V_1 = V_2 = V_3 = V_k$. Температурата T_k се нарича **критична температура**, а съответстващата и изотерма – **критична изотерма**. Критичната изотерма монотонно се спуска надолу. Тя няма екстремуми, а само една инфлексна точка K , допирателната в която е хоризонтална. Точката K се нарича **критична точка**. Състоянието на веществото, което съответства на критичната точка, се нарича **критично състояние**. То се характеризира с критични параметри – критично налягане p_k , критичен обем V_k и критична температура T_k .

Доказва се, че състоянията, съответстващи на вълнообразния участък AB от изотермите на вандерваалсовия газ са неустойчиви, поради което в действителност или изобщо не се реализират, или само част от тях могат да се достигнат при специални условия (метастабилни състояния). Експерименталните изследвания показват, че когато реален газ се свива изотермично при температура T , по-ниска от критичната температура, отначало (при обем $V > V_B$) изотермата на реалния газ практически съвпада с изотермата на вандерваалсовия газ. В точка B обаче състоянието на газа става неустойчиво и той започва да се втечнява. Започва разпадането на еднородната до този момент газова термодинамична система на две физически еднородни части или фази – газова фаза и течна фаза. При по-нататъшно свиване налягането не се изменя, докато не се достигне състояние A , в което газът изцяло се е превърнал в течност и системата отново е станала еднородна. След това се извършва изотермично свиване на получената течност, което отново добре се описва от изотермата на Ван дер Ваалс.

На фиг. 2 са показани няколко изотерми на реален газ. Прекъснатата линия, която съединява краищата на хоризонталните участъци на изотермата, отделя двуфазната област, в която двете фази – течна и газова, се намират в равновесие по между си. Лявата област на диаграмата съответства на течната фаза, а дясната – на газовата фаза на веществото.

При нарастване на температурата хоризонталният участък на съответните изотерми става все по-тесен и за критичната изотерма той се свива в една точка – критичната точка **K**. Изотерми, които съответстват на температури, по-високи от критичната, изобщо нямат хоризонтален участък. Следователно газовете могат да бъдат втечнени чрез свиване само ако температурата им е по-ниска от критичната температура за всеки газ.

В зависимост от температурата често се използват два различни термина за газовата фаза на едно вещество. Когато температурата е по-ниска от критичната, се предпочита терминът „пари“ – парите могат да се втечняват чрез изотермично свиване. При над-критични температури се използва терминът „газ“.

3. Вътрешна енергия на реален газ

За идеален газ вътрешната енергия се определя от сумарната кинетична енергия на молекулите му. За 1 mol идеален газ при температура T получихме

$$U = U_k = C_V T$$

При определяне на вътрешната енергия на реален газ трябва да отчетем и потенциалната енергия на взаимодействие между неговите молекули, която зависи от средното разстояние между тях, т.е. от обема на газа:

$$(2) \quad U = U(T, V) = C_V T + U_p(V)$$

Вътрешната енергия на идеален газ зависи само от абсолютната му температура (закон на Джаул).

Вътрешната енергия на реален газ зависи от абсолютната температура и от обема на газа.

3.1. Адиабатно разширение във вакуум

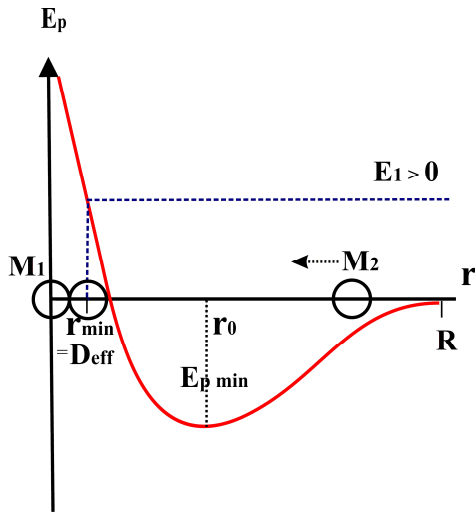
Да разгледаме разширението на реален газ във вакуум при адиабатни условия. Тъй като при този процес газът не извършва външна работа и няма топлообмен, от първия принцип на термодинамиката следва, че вътрешната енергия на газа не се променя. Разширението на газ във вакуум е неравновесен процес, затова разглеждаме някакъв равновесен процес, който не е адиабатен, но протича при постоянна вътрешна енергия и привежда газа от същото начално до същото крайно състояние. За този процес получаваме от уравнение (2) получаваме

$$dU = C_V dT + dU_p(V) = 0,$$

откъдето

$$(3) \quad dT = -\frac{dU_p(V)}{C_V}$$

Следователно знакът на изменение на температурата се определя от знака на изменението на потенциалната енергия U_p на взаимодействие между молекулите при разширението на газа. От качествения ход на функцията $U_p(r)$ (фиг. 3), следва, че са възможни два случая:



Фиг. 3

а) $dV > 0$ (т.е. $dr > 0$), $dU_p > 0 \Rightarrow dT < 0$.

Този случай отговаря на частта от графиката на $U_p(r)$ при $r > r_0$, когато преобладават силите на привличане.

б) $dV < 0$ (т.е. $dr < 0$), $dU_p < 0 \Rightarrow dT > 0$.

Този случай отговаря на $r < r_0$, когато преобладават силите на отблъскване.

Оказва се, че в зависимост от параметрите (т.е. от това кой тип взаимодействие преобладава) температурата на един и същи газ може да се понижи или повиши. Изменението на температурата се обяснява с това, че при разширението се извършва работа срещу силите на взаимодействие между молекулите. За сметка

на тази работа се променя кинетичната енергия на молекулите, което води до изменение на температурата на газа.

3.2. Вътрешна енергия на вандерваалсов газ

За вандерваалсов газ

$$(4) \quad dU_p = dA' = p_i dV = \frac{a}{V^2} dV,$$

където dA' е работата, извършена срещу силите на взаимодействие между молекулите при разширението. Вижда се, че $dU_p > 0$ при $dV > 0$, откъдето следва, че температурата на вандерваалсовия газ се понижава при адиабатно разширение във вакуум.

Интегрираме (4) при условие $U_p \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ (т.е. $V \rightarrow \infty$):

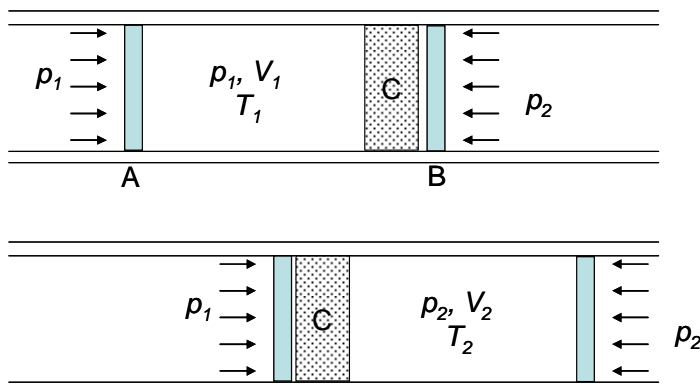
$$U_p = a \int \frac{dV}{V^2} = -\frac{a}{V} + C, \quad (C=0)$$

и получаваме $U_p = -\frac{a}{V}$.

Вътрешната енергия на 1 mol вандерваалсов газ има вида:

$$(5) \quad U = U_k + U_p = C_V T - \frac{a}{V}$$

4. Ефект на Джаул-Томсън.



Фиг. 4

В средата на XIX век Джаул и Томсън предлагат едно видоизменение на разглеждания опит за разширение на реален газ, при което може да се достигне до значително изменение на температурата на газа, дължащо се на неговата неидеалност.

Принципната постановка на експериментите на Джаул и Томсън е следната (фиг. 4). Осъществява се адиабатно

разширение на реален газ в топлоизолирана тръба ($Q = 0$) през порьозна преграда С, което се нарича адиабатно дроселиране. С помощта на подвижните бутала А и В налягането на газа в ляво и дясно от С се поддържа постоянно и равно на p_1 и p_2 съответно, като $p_1 \gg p_2$. Под действие на разликата $\Delta p = p_1 - p_2$ газът минава през преградата С и се разширява. Извършената работа при разширението отива почти изцяло за преодоляване на триенето при дроселирането. Прецизните измервания показват, че температурата от едната страна на преградата е T_1 , а от другата – T_2 . **Изменението на температурата на газа при този процес се нарича ефект на Джаул-Томсън.**

Резултатите от многобройните проведени експерименти показват, че за всеки реален газ в зависимост от състоянието му пред дросела (p_1, T_1), изменението на температурата $\Delta T = T_2 - T_1$ може да има различен знак:

Ако $\Delta T < 0$ - положителен ефект на Джаул-Томсън;

Ако $\Delta T > 0$ - отрицателен ефект на Джаул-Томсън.

При процеса на Джаул-Томсън се запазва енталпията $H = U + pV$. Това следва от първия принцип на термодинамиката, като вземем предвид, че няма топлообмен и че работата, извършена върху газа, е $A' = p_1V_1 - p_2V_2$. Тогава

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = A' = p_1V_1 - p_2V_2 \\ (6) \quad U_2 + p_2V_2 &= U_1 + p_1V_1, \text{ т.е. } H_1 = H_2. \end{aligned}$$

Следователно при процеса на Джаул-Томсън вместо адиабатно разширение на газ във вакуум (при $U = const$) се извършва адиабатно дроселиране на газов поток с поддържане на постоянна енталпия ($H = const$).

За вандерваалсов газ поради 95)

$$H_1 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1$$

След дроселирането газът може да се разглежда като идеален, защото е достатъчно разреден, т.е.

$$H_2 = C_v T_2 + p_2 V_2 = C_v T_2 + RT_2 = C_p T_2$$

Условието $H_1 = H_2$ води до

$$(7) \quad C_p T_2 = C_v T_1 - \frac{a}{V_1} + p_1 V_1$$

От уравнението на Ван дер Ваалс определяме

$$p_1 V_1 = \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = RT_1 + \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1}$$

и заместваме в (7):

$$C_p T = (C_v + R)T_1 + \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}.$$

Отгук получаваме изменението на температурата

$$(8) \quad \Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_p} \left(RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right)$$

5. Инверсна крива и инверсна температура.

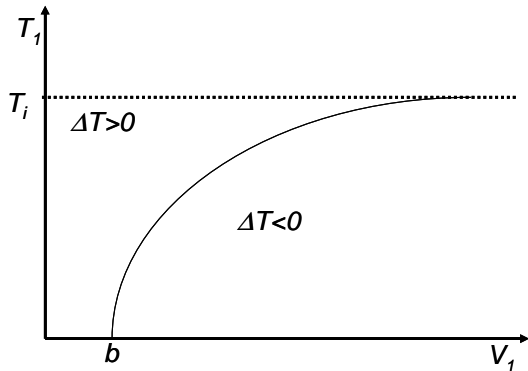
Изменението на знака на ефекта става в точките, за които $\Delta T = 0$, т.е.

$$RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0, \text{ или}$$

$$(9) \quad T_1 = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_1} \right).$$

Геометричното място от тези точки се нарича *инверсна крива*. От (9) следва, че

- При $V_1 = b$, $T_1 = 0$;
- При $V_1 \rightarrow \infty$, $T_1 \rightarrow \frac{2a}{Rb}$.



Фиг. 5

На фиг. 5 е начертана графиката на зависимостта (9), т.е. инверсната крива. Най-високата стойност на температурата, при която е възможно изменение на знака на ефекта, се нарича инверсна температура T_i . Нейната стойност зависи от поправките a и b в уравнението на Ван дер Ваалс:

$$(10) \quad T_i = \frac{2a}{Rb}.$$

За повечето газове T_i е значително по-висока от стайната температура, затова те

показват положителен ефект на Джаул-Томсън. Такива са въздух, кислород, азот. За водород и хелий обаче T_i е значително по-ниска от стайната температура. За да се достигне при тях положителен ефект, необходимо е да се понижи температурата им предварително до 204 К и до 40 К съответно.

Ефектът на Джаул-Томсън намира широко техническо приложение при втечняването на газовете. В техническите устройства за поддържане на постоянна налягане се използва компресор, а вместо порьозна преграда понякога се правят достатъчно тесни сопла.

Например за въздух при стайна температура, начално налягане 200 атмосфери и крайно налягане 1 атмосфера процесът на Джаул-Томсън води до понижаване на температурата с около 40 градуса.