

РЕАЛЬНІ ГАЗИ

Природа молекулярних сил

(Сивухин, §97, с.371-374; Матвеев, §29, с.200-208)

Все, що ми розглядали досі, стосувалось ідеального газу. Приказка, що все, що ми з вами вчимо, не існує в природі (ідеальні гази, оборотні процеси тощо) мабуть вам набридла. Отже, знімаємо чергове обмеження, і переходимо до розгляду реальних газів.

Відхилення від законів ідеального газу мають як кількісний, так і якісний характер. Кількісне відхилення як раз не таке страшне. Просто рівняння Клапейрона-Менделєєва виконується лише наближено, але все ж таки хід залежності у деяких інтервалах зміни параметрів зберігається. Гірше із якісними відхиленнями. Де у рівнянні Клапейрона-Менделєєва є хоч який натяк на перехід газів у рідкий та твердий стан ?

Відхилення від теорії ідеального газу найбільшою мірою пов'язані із припущеннями, які ми ввели при створенні моделі ідеального газу : нехтуванням розмірами молекул та їхньою взаємодією. Ці припущення можливі у дуже розріджених газах, але у загальному випадку вони некоректні.

Які сили взаємодії між молекулами треба враховувати при створенні теорії реальних газів ?

Ми одразу виключимо із розгляду хімічні (валентні) сили, які призводять до утворення нових хімічних речовин.

Сили, не пов'язані із хімічною взаємодією, мають назву молекулярні сили, і вони мають досить різноманітну природу.

Якщо газ іонізований (наприклад плазма – квазінейтральний газ позитивних і негативних іонів), то виникають сили кулонівського притягання і відштовхування між іонами. Плазму розглядають у спецкурсах, ми не будемо на ній зупинятись.

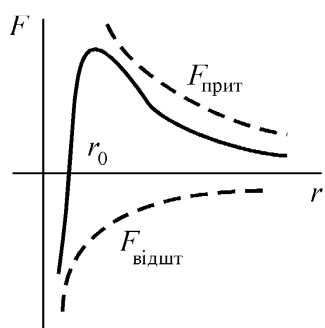
Ми будемо розглядати реальні гази, що складаються з електрично нейтральних молекул і атомів. Молекулярні сили у такому випадку будуть зводитись до сил електричної взаємодії (не кулонівської !!!) між елементарними зарядами, з яких збудовині атоми Клапейрона-Менделєєва і молекули. Строго пояснити виникнення таких сил неможливо без квантової механіки, ми ж розглянемо тільки якісно.

На відносно великих відстанях (електронні оболонки не перекриваються) між молекулами діють сили притягання, що мають назву сил Ван-дер-Ваальса (голландського вченого, що заклав основу молекулярної теорії реальних газів).

Яким чином виникають сили взаємодії між електрично нейтральними об'єктами? По-перше, заряди всередині атома не суміщені у одній точці, а просторово розділені. Тому навколо атома є локальне електричне поле, що дуже швидко спадає із відстанню. По-друге, під дією зовнішнього поля або просто флуктуації заряди у атомі можуть додатково зміщуватись це називається електричною поляризацією (на відміну від оптичної).

Якщо молекула має сталий дипольний момент (перший випадок), вона називається полярною. При зближенні такі молекули намагаються розвернутись таким чином, щоб зблизились різнойменні заряди. При цьому виникають дипольно-орієнтаційні сили взаємодії.

Якщо молекули не мають власного дипольного моменту, вони можуть його набути (другий випадок). Одна молекула поляризується, і її електричне поле може викликати поляризацію наближеної до неї молекули і т.д. Поляризовані молекули теж притягаються різноіменними зарядами (оскільки позитивний заряд наводить негативний), а сили притягання називаються дисперсійними.



Сили притягання Ван-дер-Ваальса залежать від відстані за законом

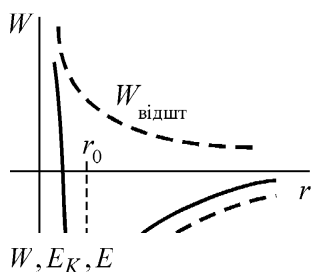
$$F = \frac{A_1}{r^7},$$

тому потенціальна енергія їх взаємодії буде визначатись як

$$W_{\text{пр}} = \frac{a_1}{r^6}.$$

При відштовхуванні сила та потенціальна енергія дуже приблизно (показник степені може змінюватись від 9 до 15) становитимуть

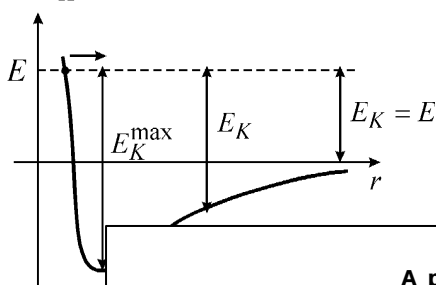
$$F = \frac{A_2}{r^{13}} \quad \text{та} \quad W_{\text{відшт}} = \frac{a_2}{r^{12}}.$$



Оскільки сили відштовхування і притягання діють одночасно, то повна потенціальна енергія взаємодії молекул

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

Ця потенціальна енергія має назву потенціал Леннарда-Джонса. Він зображений на рисунку. Він



отриманий у припущенні, що взаємодіють лише дві молекули, а втручання третьої не впливає на їх взаємодію. Хоч це і не завжди так, але потенціал Леннарда-Джонса широко вживається у теорії газів і рідин.

Як уявити собі взаємодію двох молекул за допомогою графіка потенціала Леннарда-Джонса? Нехай взаємодіють дві молекули. Одна з них стоїть на місці (ми завжди можемо пов'язати систему відліку із нею), а друга рухається, тобто має певну кінетичну енергію. Підлетівши на певну відстань до нерухомої молекули, рухома молекула зупиняється, а потім починає рухатись у зворотному напрямку за рахунок сили відштовхування. Повна енергія рухомої молекули

$$E = W + E_K = \text{const}.$$

Кінетична енергія молекули буде збільшуватись від нуля до максимального значення, а потім зменшиться до сталої величини E , оскільки на нескінченній віддалі молекули не взаємодіють ($W = 0$).

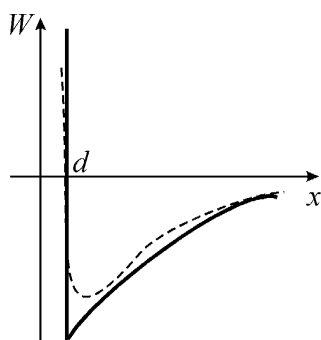
Рівняння Ван-дер-Ваальса

Тепер перейдемо до отримання рівняння стану реального газу, і почнемо позбавлятися обмежень.

Сили відштовхування. Почнемо із впливу сил відштовхування або, що те ж саме, із впливу розміру молекул.

Якщо ми врахуємо об'єм молекул, то об'єм посудини, у якій вони рухаються зменшиться. Такий об'єм називають вільним об'ємом – тобто об'єм посудини без об'єму молекул. Чи завжди треба враховувати об'єм молекул? Давайте оцінимо. Розмір молекули $d \approx 2 \cdot 10^{-8}$ см. Тоді її об'єм $V_0 \sim 10^{-23}$ см³. За нормальних умов при тискові 1 атм у 1 см³ знаходиться $2,7 \cdot 10^{19}$ молекул (число Лошмідта). Об'єм, що займають ці молекули, $V \sim 3 \cdot 10^{-4}$ см³ $\ll 1$ см³, тобто ним можна знехтувати. Але якщо тиск збільшиться на 3 порядки (10^3 атм), то й об'єм молекул становитиме $V \sim 0,3$ см³ ~ 1 см³, тобто третину повного об'єму, і нехтувати їм вже не можна.

Повернемось до відштовхування. Дія відштовхування зводиться до того, що молекула не допускає проникнення у свій об'єм інших молекул. Отже, сили відштовхування враховуються через деякий ефективний об'єм молекул.



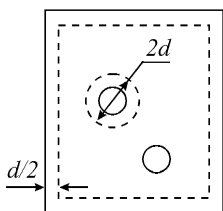
У моделі Ван-дер-Ваальса використана досить груба апроксимація потенціала Леннарда-Джонса. Оскільки сила відштовхування дуже різко зростає при зближенні молекул, її замінили вертикальною лінією

$$W(x = d) = \infty.$$

Це означає, що центри молекул не можуть зблизитись на відстань $x < d$, меншу діаметра молекули.

Якщо газ у нас не дуже стиснутий, то взаємодії між молекулами будуть лише парні (участь третьої, четвертої та інших молекул мало ймовірна). Таким чином неможливо отримати узагальнене рівняння стану ідеального газу, а лише внести деякі поправки до рівняння Клапейрона-Менделєєва.

Припустимо, що у посудині із об'ємом V знаходяться лише дві однакові молекули. Вони можуть зіткнутись між собою та зі стінкою. Згідно із молекулярно-кінетичною теорією величина тиску на стінку визначається сумарною кінетичною енергією молекул і не залежить від розподілу енергії між



молекулами. Тому ми можемо вважати, що одна з молекул нерухома, а друга має подвоєну кінетичну енергію – на величину тиску це не вплине.

Оскільки молекули не можуть підійти одна до одної на відстань, меншу d , оточимо нерухому молекулу сферою радіуса d , як це ми робили при визначенні довжини вільного пробігу. Тоді рухому молекулу можна вважати точковою. Вона не може проникнути всередину обмежувальної сфери об'ємом $\frac{4}{3}\pi d^3$. Це означає, що завдяки наявності нерухомої молекули доступний об'єм для рухомої молекули становитиме $V - \frac{4}{3}\pi d^3$. Об'єм кожної молекули становить $\frac{1}{6}\pi d^3$, обох молекул – $\frac{1}{3}\pi d^3$. Тому для двох молекул із розгляду випадає об'єм, у чотири рази більший за сумарний об'єм двох молекул. Звідси природно припустити, що для N молекул виключиться із розгляду об'єм

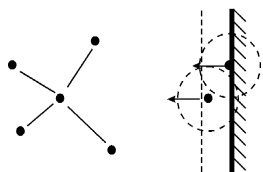
$$b = 4 \cdot \frac{1}{6}\pi d^3 N = \frac{2}{3}\pi d^3 N.$$

З таких міркувань рівняння стану Клапейрона-Менделєєва набуває вигляду

$$p(V - b) = RT,$$

де b – поправка на врахування об'єму молекул. Отже, відштовхування ми врахували, хоча й з дуже великими обмеженнями. Ми не розглядали залежність ефективного перерізу зіткнень (розміри сфери) від температури, потрібні й більше зіткнення та інші фактори. Недоступним є також пристінний об'єм $S \cdot \frac{d}{2}$, але він зазвичай малий порівняно з рештою об'ємів.

Сили притягання. Тепер перейдемо до врахування молекулярних сил притягання. Сили притягання далекодіючі, тому можна молекули вважати точками, між якими діють сили притягання.



Наявність сил притягання призводить до того, що тиск реального газу на стінки посудини виявляється меншим, ніж у випадку ідеального газу.

Оточимо кожну молекулу сферою молекулярної дії (у межах якої вона відчуває присутність інших молекул, або у межах якої інші молекули відчцвають її присутність). На молекулу, сфера молекулярної дії якої знаходиться далеко від стінки посудини, тобто всередині посудини, дія сумарної сили притягання дорівнює нулю. Поблизу стінки молекула має більше сусідів з боку об'єму, тому виникає результуюча сила, що повертає молекулу у об'єм. Тиск, який створює на стінку посудини реальний газ,

$$p = p_0 - \Delta p$$

менший від тиску ідеального газу p_0 на величину Δp , зумовлену силами молекулярного притягання. Тиск одного моля ідеального газу становить

$$p_0 = \frac{RT}{V}.$$

Легко встановити, від чого залежить тиск Δp . Тиск – це сила, що діє на одиницю площі поверхні. Ця сила буде пропорційною концентрації молекул у об'ємі. З іншого боку, кількість молекул поблизу стінки посудини, на які діє ця сила, теж буде пропорційна концентрації молекул, тобто зміна тиску $\Delta p \sim n^2$.

Оскільки $n \sim \frac{1}{V}$, то

$$\Delta p = \frac{a}{V^2}.$$

З урахуванням сил притягання рівняння стану набуває вигляду

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

Сили притягання і відштовхування діють одночасно. Для не дуже стиснутих газів, для яких ми вводимо поправки, дії відштовхування і притягання можна розглядати незалежно, тому у результаті комбінації формул для одного моля газу маємо

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

Це **рівняння Ван-дер-Ваальса**, або **рівняння стану реального газу**. Сталі a і b називаються сталими Ван-дер-Ваальса, вони є різними для різних газів.

Ми отримали рівняння із міркувань, що газ стиснутий не дуже сильно, тобто $\left(p \gg \frac{a}{V^2}\right), (V \gg b)$, а молекули є пружними кульками. Для газів із великою густиною рівняння Ван-дер-Ваальса дає лише якісне співпадіння, але кількісно їх не описує.

Гази, поведінка яких точно описується рівнянням Ван-дер-Ваальса, називаються газами Ван-дер-Ваальса.

Для довільної маси газу рівняння Ван-дер-Ваальса набуває вигляду

$$\left[p + \left(\frac{m}{\mu}\right)^2 \frac{a}{V^2}\right] \left(V - \frac{m}{\mu} b\right) = \frac{m}{\mu} RT.$$

Ізотерми Ван-дер-Ваальса. Взаємні перетворення пари та рідини

Найбільш цікаві результати щодо реального газу можна отримати шляхом аналізу ізотерм газу Ван-дер-Ваальса. Рівняння Ван-дер-Ваальса після нескладних перетворень можна переписати у вигляді

$$pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV - ab = 0,$$

або, розділивши обидва боки рівняння на тиск,

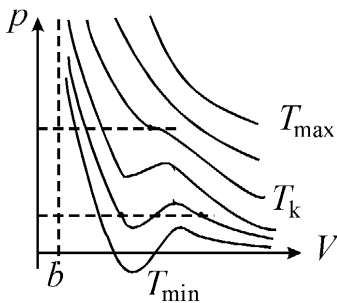
$$V^3 - \left(p + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0.$$

Якщо зафіксувати p і T , це рівняння третьої степені відносно V , і воно має три розв'язки. Ці три розв'язки можуть бути або всі дійсні, або один дійсний і два уявних. Уявний об'єм з точки зору фізики сенсу не має, отже нас не цікавлять уявні розв'язки.

Якщо записати рівняння Ван-дер-Ваальса у вигляді

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

то очевидно, що при високих температурах другим доданком можна буде знехтувати. Ізотерма матиме вигляд гіперболи із асимптотами $p=0$ та $V=b$. Цим ізотермам відповідає один дійсний розв'язок. Ізобара $p = \text{const}$ перетинає ці ізотерми лише у одній точці.

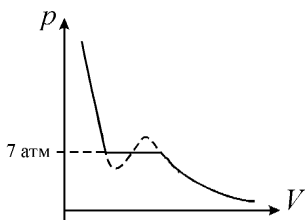


При зниженні температури другим доданком нехтувати не будемо, в на ізотермі спочатку з'явиться перегиб, а потім і хвилеподібна ділянка з двома екстремумами. Цим ізотермам відповідають три дійсних розв'язки. Ізобара $p = \text{const}$ перетинає ці ізотерми у трьох точках. У ізотермі з перегином ці три точки зливаються у одну. Ця точка має назву критичної точки, а параметри, якими характеризується газ у цій точці, – критичними параметрами (p_k, V_k, T_k) , до розгляду яких ми повернемося трохи пізніше.

Дивним результатом є зменшення тиску із зменшенням об'єму на хвилеподібних ділянках. Крім того, теорія викидає нам подарунок у вигляді від'ємного тиску при низьких температурах.

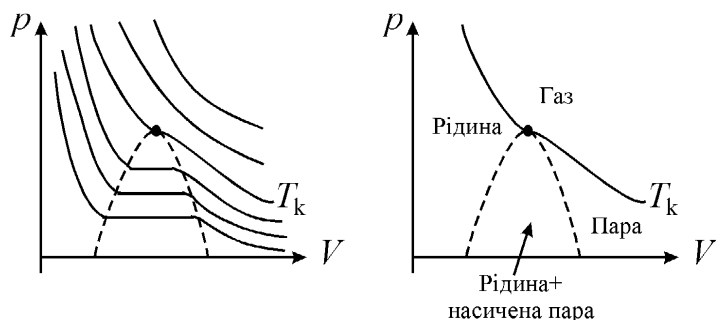
Щось тут було не так, отже у фізиків одразу засвербіли руки перевірити

теорію Ван-дер-Ваальса на експерименті. Першим реальну ізотерму отримав голландський фізик ван Марум. Ізотермічно стискаючи амміак, він помітив, що при тискові 7 атм об'єм газу продовжував зменшуватись, а тиск перестав зростати. Відбулося зрідження разу, і на сталій ділянці тиску лише збільшувався об'єм рідини і зменшувався об'єм газу.



Подальші дослідження виявили наступну проблему. При деяких температурах можна було спостерігати ізотерми ван Марума, а при деяких спостерігались лише класичні ізотерми Бойля-Маріотта.

Найбільш детальне дослідження ізотерм реального газу провів англійський фізик Томас Ендрюс. Він досліджував вуглекислий газ CO_2 при різних температурах. Саме він і ввів поняття критичного стану і критичної температури речовини.



При всіх температурах вище критичної та праворуч від пунктирної ділянки речовина знаходиться у газоподібному стані. Прийнято вважати, що при температурі вище критичної речовина є газом, а при температурі нижче критичної – паром. З фізичної точки зору пара від

газу нічим не відрізняється.

Всередині ділянки, обмеженої пунктиром, речовина являє собою суміш рідини (зрідженого газу) та насиченої (іноді кажуть пересиченої) пари. Ліворуч – рідина. Її тиск дуже різко зростає із зменшенням об'єму. Із збільшенням температури фаза суміші рідини з насиченою паром зменшується, а потім зовсім зникає. При подальшому збільшенні температури газ наближається за властивостями до ідеального.

Критичний стан. Критичні параметри

Давайте уважніше розглянемо введений Ендрюсом критичний стан речовини. Нехай є рівняння Ван-дер-Ваальса

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

Будемо вважати, що воно достатньою мірою підтверджено експериментально. Пов'яжемо сталі Ван-дер-Ваальса a і b із критичними параметрами.

У точці перегину перша і друга похідна повинні дорівнювати нулю. Знайдемо їх. Для цього перепишемо рівняння Ван-дер-Ваальса у такому вигляді

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

Тоді

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}; \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}.$$

У критичному стані

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0$$

запишемо ці рівняння і поділимо їх почленно одне на друге

$$\left[\frac{RT_k}{(V_k-b)^2} = \frac{2a}{V_k^3} \right] : \left[\frac{RT_k}{(V_k-b)^3} = \frac{3a}{V_k^4} \right]$$

Отримаємо

$$V_k - b = \frac{2}{3}V_k,$$

звідки знаходимо критичний об'єм – найбільший об'єм рідини для даного стану

$$\boxed{V_k = 3b}.$$

Підставивши це значення у будь-яке з рівнянь, можемо знайти критичну температуру – температуру, при якій газ не можна зрідити

$$\frac{RT_k}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}, \quad \text{звідки} \quad \boxed{T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}}.$$

Підставивши отримані критичні параметри у рівняння Ван-дер-Ваальса, маємо критичний тиск – найбільший тиск насиченої пари

$$p_k = \frac{8a}{27b} \cdot \frac{1}{2b} - \frac{a}{9b^2}, \quad \boxed{p_k = \frac{a}{27b^2}}.$$

R можна вважати не універсальною газовою сталою, а деякою константою, яку знаходять з експерименту для кращого узгодження теорії і експерименту.

Методи визначення критичних параметрів

(Сивухин, §102, с.393-398)

1. Метод Ендрюса. Незручно, бо потрібна велика кількість вимірів.
2. Метод зникаючого меніска Каньяра де ла Тур.
3. Метод Надєждіна.
4. Метод Менделєєва і Каньяра де ла Тура. З кулькою у трубці.

Зведене рівняння Ван-дер-Ваальса

Нехай є рівняння Ван-дер-Ваальса

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

та критичні параметри

$$p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad V_k = 3b; \quad T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}.$$

Тепер введемо відносні параметри наступним чином :

відносний тиск

$$\pi = \frac{p}{p_k};$$

відносний об'єм

$$\omega = \frac{V}{V_k};$$

відносна температура

$$\tau = \frac{T}{T_k}.$$

Зверніть увагу, що тут $\pi \neq 3,14$, це просто грецький аналог латинського позначення !

Виразимо всі параметри стану через відносні параметри :

$$p = \pi p_k = \pi \frac{a}{27b^2};$$

$$V = \omega V_k = 3b\omega;$$

$$T = \tau T_k = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb} \tau.$$

Підставивши їх у рівняння Ван-дер-Ваальса

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

$$\left(\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{9b^2\omega^2}\right)(3b\omega - b) = R \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb} \tau,$$

отримаємо зведене рівняння Ван-дер-Ваальса

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

У такому вигляді рівняння стану не містить ніяких індивідуальних параметрів речовини, воно є узагальненим. (Пам'ятаєте, розподіл Максвелла через відносні швидкості ?) Отже, зведені рівняння стану однакові для всіх речовин. Цей висновок має більш загальний характер, ніж рівняння Ван-дер-Ваальса, з якого він був отриманий.

Це зведене рівняння Ван-дер-Ваальса ґрунтується на основі **закону відповідних станів**, який сформулював бельгійський фізик Хеєн. Згідно із цим законом, **якщо дві різні за хімічною природою речовини мають два (з трьох) зведених параметрів рівними між собою, то й третій параметр буде однаковим для обох речовин** :

$$\tau_1 = \tau_2 ; \pi_1 = \pi_2 ; \Rightarrow \omega_1 = \omega_2.$$

За допомогою закону відповідних станів можна обчислити невідомі ізотерми реальних газів, якщо відомі їхні критичні параметри і побудовані ізотерми інших газів.

За законом відповідних станів оцінюють температуру і тиск, при яких газ шляхом стискання можна перевести у рідкий стан. Для цього використовують критичні параметри та значення зведених параметрів, при яких інший газ переходить у рідину.

Внутрішня енергія газу Ван-дер-Ваальса

Давайте пригадаємо, з якою проблемою ми завжди стикались у термодинаміці. У нас завжди більше параметрів, ніж рівнянь. Крім того, термодинаміка не дає у загальному вигляді рівняння стану

$$f(p, V, T) = 0$$

та калоричне рівняння

$$U = U(V, T).$$

Їх можна отримати лише із статистичної фізики або експериментально. Але ми знаходили ці рівняння для ідеального газу : рівняння Клапейрона-Менделєєва

$$pV = RT$$

та закон Джоуля

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0.$$

Для реального газу рівняння стану ми вже знайшли – це рівняння Ван-дер-Ваальса

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

Тепер будемо шукати калоричне рівняння для реального газу, а для цього нам треба знайти вираз для внутрішньої енергії реального газу.

Запишемо повний диференціал внутрішньої енергії

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

Оскільки при $V = \text{const}$ закон збереження енергії набуває вигляду

$\delta Q = dU + p dV = dU$, а за означенням теплоємності $\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V$, то

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Перший доданок $C_V dT$ має місце для будь-якої речовини, у тому числі і для реальних газів. Другий доданок дорівнює нулю для ідеального газу, а для реальних газів ми поки що нічого не можемо сказати, можливо і відмінний від нуля.

Сподіваюсь, ви ще пам'ятаєте, що користуючись методом циклів Карно, ми у загальному вигляді розв'язали задачу про знаходження калоричного рівняння

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

(Для ідеального газу діє закон Джоуля – внутрішня енергія ідеального газу не залежить від об'єму, а є лише функцією температури).

Використаємо рівняння Ван-дер-Ваальса у вигляді

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

Тоді

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

звідки

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b}.$$

Підставивши отримані співвідношення у загальний вигляд калоричного рівняння, маємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}.$$

Тоді, підставивши все у вираз для повного диференціалу внутрішньої енергії, отримали

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

Продиференціювавши цей вираз, маємо внутрішню енергію реального газу у найзагальнішому випадку (для довільної залежності теплоємності від температури)

$$U = \int C_V dT - \frac{a}{V}.$$

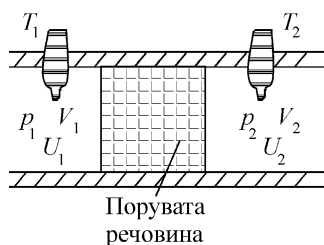
Якщо вважати, що ми працюємо у вузькому інтервалі температур, коли можна вважати, що $C_V = \text{const}$, то калоричне рівняння набуває вигляду

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + \text{const}.$$

Давайте розглянемо фізичний зміст отриманого рівняння. Внутрішня енергія реального газу складається із кінетичної енергії теплового руху його молекул та потенціальної енергії їх взаємодії. Мірою середньої кінетичної енергії є температура, отже перший доданок пов'язаний саме із кінетичною енергією. Другий доданок виник у рівняння стану, коли ми врахували силу притягання між молекулами, отже він пов'язаний із потенціальною енергією. Можна оцінити роботу, яку необхідно виконати проти цієї сили притягання, яка дає приріст потенціальної енергії реального газу при ізотермічному розширенні

$$\int \Delta p dV = \int \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} + \text{const}.$$

Ефект Джоуля-Томсона. Температура інверсії



Давайте згадаємо, у чому полягає ефект Джоуля-Томсона. Посеред добре теплоізованої труби розміщувалась порувата речовина. За рахунок різниці тисків по обидва боки поруватої перегородки ($p_1 > p_2$) газ продавлювався через перегородку. Цей процес називається дроселюванням. Ефект Джоуля-Томсона полягає у тому, що при дроселюванні реального газу через перегородку його температура змінюється. Чим ближче властивості газу до реального, тим менша зміна температури.

Важливою особливістю ефекту Джоуля-Томсона є те, що він йде без зміни ентальпії ($I = \text{const}$).

Природньо ввести величину, яка кількісно буде характеризувати ефект Джоуля-Томсона

$$\mu_I = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_I,$$

швидкість зміни температури із тиском (звичайно за сталої ентальпії).

	U	
I	T	p
	V	S
	G	

Запишемо диференціал ентальпії. Величини, які є у нас змінними, це температура і тиск $I = I(T, p)$ (при цьому ентальпія не є

термодинамічним потенціалом, дивись магічний мнемонічний квадрат) :

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T dp.$$

Оскільки за означенням ентальпії $I = U + pV$, то

$$dI = \underbrace{dU + pdV}_{\delta Q = TdS} + Vdp = TdS + Vdp.$$

Звідси

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V.$$

Застосовуючи мнемонічний квадрат, запишемо одне з рівнянь Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

тоді

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

При ізобарному процесі $\delta Q = dI$, отже $\left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_p = C_p$. Підставивши у повний диференціал ентальпії отримані вирази для частинних похідних, отримуємо

$$dI = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp.$$

Скориставшись сталістю ентальпії

$$I = \text{const} \Rightarrow dI = 0,$$

отримаємо швидкість зміни температури із тиском

$$\mu_I = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_I = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right].$$

Отже, ми отримали кількісне формулювання ефекту Джоуля-Томсона.
Перевіримо його для ідеального газу :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V}{T} \Rightarrow \mu_I = \frac{1}{C_p} \left[T \frac{V}{T} - V \right] = 0.$$

Отже, у ідеальному газі температура не змінюється із тиском, що і отримали експериментально Джоуль і Томсон.

Нам залишилось знайти величину $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Скористаємось рівнянням Ван-дер-Ваальса у вигляді

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

Розкриємо дужки

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

і продиференціюємо по температурі T за сталого тиску:

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{a}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{2ab}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R.$$

Звідси знайдемо шукану похідну

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}.$$

Скористуємось тим, що

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

Тоді

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{V - b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{V - b} - \frac{2a}{V^3}(V - b)} = \frac{\frac{R}{V - b}}{\frac{RT}{(V - b)^2} - \frac{2a}{V^3}}.$$

Підставимо похідну у вираз для швидкості зміни температури із тиском

$$\mu_I = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{RT}{V - b}}{\frac{RT}{(V - b)^2} - \frac{2a}{V^3}} - V \right] = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{RT}{V - b} - \frac{RTV}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^2}}{\frac{RT}{(V - b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \right].$$

Після очевидних перетворень маємо остаточно

$$\mu_I = \frac{1}{C_p} \left[\frac{\frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{(V-b)^2}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} \right].$$

Для подальшого аналізу отриманого виразу давайте скористаємось штучним прийомом – з рівняння Ван-дер-Ваальса знайдемо похідну

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

Підставивши цей вираз у рівняння для μ_I , маємо

$$\mu_I = \frac{1}{C_p} \cdot \frac{\frac{RTb}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}.$$

Що можна сказати про знак похідної $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ ізотерм Ван-дер-Ваальса ? Хоч

теорія і викидає знакозмінність, на експерименті $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$ завжди.

Проаналізуємо частинні випадки :

1. $\frac{RTb}{(V-b)^2} > \frac{2a}{V^2} \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_I < 0$. Приріст $dp < 0$ завжди, оскільки газ

продавлюється із області з більшим тиском у область із нижчим тиском, то у цьому випадку $dT > 0$, отже газ нагрівається.

2. $\frac{RTb}{(V-b)^2} < \frac{2a}{V^2} \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_I > 0$. У цьому випадку $dT < 0$, отже газ охолоджується.

3. $\frac{RTb}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^2} \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_I = 0$. Приріст $dp < 0$, отже у цьому випадку $dT = 0$,

температура газу не змінюється.

Природньо із третього випадка ввести температуру інверсії, при якій змінюється знак ефекту Джоуля-Томсона

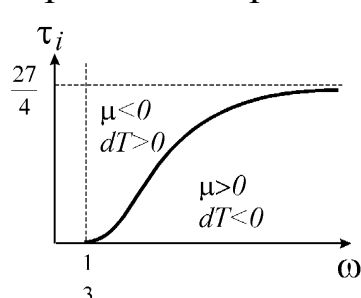
$$T_i = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2.$$

Температура інверсії залежить від об'єму, який займає газ. Користуючись поняттям температури інверсії, можемо стверджувати, що при температурах, вищих за температуру інверсії, газ буде нагріватись, а при нижчих – охолоджуватись.

Подальший аналіз зручніше буде проводити для зведених параметрів

$$T = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb} \tau; \quad V = 3b\omega; \quad p = \frac{a}{27b^2} \pi.$$

Підставивши значення температури і об'єму у вираз для температури інверсії, отримаємо вираз температури інверсії для зведених параметрів



$$\tau_i = \frac{27}{4} \left(\frac{\omega - \frac{1}{3}}{\omega} \right)^2 = \frac{27}{4} \left(1 - \frac{1}{3\omega} \right)^2.$$

Графічно побудована залежність $\tau_i(\omega)$ називається кривою інверсії і має вигляд, наведений на рисунку. Нижче кривої інверсії газ буде охолоджуватись, а вище – нагріватись.

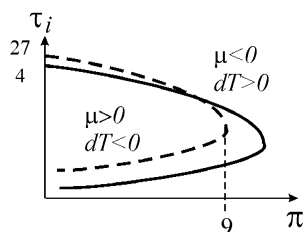
Область значень $\omega < \frac{1}{3}$ не має фізичного змісту, оскільки $V \geq b$ (b – об'єм молекул газу), отже з рівняння $V = 3b\omega$ випливає, що завжди має бути $\omega \geq \frac{1}{3}$.

Оскільки рівняння Ван-дер-Ваальса у зведених координатах не залежить від типу речовини, тому для будь-якої речовини температура інверсії $\tau_i \rightarrow \frac{27}{4}$ при $\omega \rightarrow \infty$.

Для практичного застосування рівняння кривої інверсії зручніше записати у координатах $\tau_i(\pi)$. Для цього розв'яжемо систему рівнянь

$$\begin{cases} \tau_i = \frac{27}{4} \left(1 - \frac{1}{3\omega} \right)^2 \\ \left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) \left(\omega - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau_i \end{cases}$$

із виразу для температури інверсії та рівняння Ван-дер-Ваальса. Позбавившись зведеного об'єму, отримаємо співвідношення



$$\tau_i = 3 \left(1 \pm \frac{1}{6} \sqrt{9 - \pi} \right)^2.$$

Графічно ця теоретична залежність наведена на рисунку пунктиром. Кожному значенню зведеного тиску, що не перевищує певного значення ($\pi < 9$), відповідають два значення температури інверсії. Всередині кривої температура газу зменшується, зовні – збільшується.

Експеримент якісно підтверджує цей результат. Експериментальна крива для водню наведена суцільною лінією. Але кількісні відмінності існують і дуже значні. Це наслідок того, що рівняння Ван-дер-Ваальса все ж таки є певною апроксимацією.

Останні зауваження стосуються не дуже стиснутих газів. Коли газ не дуже стиснутий, можна покласти

$$V \gg b \quad \text{та} \quad \Delta p \ll p,$$

тобто можна знехтувати об'ємом молекул порівняно з об'ємом посудини та тиском, пов'язаним із силами притягання між молекулами. Тоді швидкість зміни температури із тиском становитиме

$$\mu_I \approx \frac{1}{C_p} \cdot \frac{\frac{2a}{V^2} - \frac{RTb}{V^2}}{\frac{RT}{V^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{1}{C_p} \cdot \frac{\frac{2a}{RT} - b}{1 - \frac{2a}{V} \cdot \frac{1}{RT}}.$$

Скористаємось тим, що $\frac{a}{V} \cdot \frac{1}{RT} = \frac{a}{V^2} \cdot \frac{V}{RT} = \frac{\Delta p}{p_0} \ll 1$. Тоді для не дуже стиснутих газів швидкість зміни температури із тиском становить

$$\mu_I \approx \frac{1}{C_p} \cdot \left(\frac{2a}{RT} - b \right).$$

Тоді температура інверсії

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

а це відповідає зведеній температурі

$$\tau_i = \frac{27}{4}.$$

Зрідження газів і методи одержання низьких температур

(Сивухин, §105, с.408-412; Кикоин, §110-116, с.369-386)

Довести, що метод адіабатного розширення газу ефективніший за метод Джоуля-Томсона.

Метод адіабатного розширення. Машина Клода.

Метод Джоуля-Томсона. Машина Лінде.

Метод адіабатного розмагнічування.