

§ 40. Уравнение состояния реального газа

Установление более точного вида уравнения состояния реального газа

$$p = f(V, T) \quad (40.1)$$

представляет большой теоретический интерес. Взаимодействие молекул обуславливает отклонение уравнения (40.1) от уравнения Менделеева—Клапейрона, справедливого для идеальных газов. По величине и характеру этих отклонений можно судить о количественных закономерностях, характеризующих молекулярные силы.

С другой стороны, знание уравнения состояния реального газа позволяет предсказывать и рассчитывать технические процессы, происходящие при высоких давлениях или низких температурах газа. Особый интерес и широкое практическое применение имеют процессы, связанные с такими изменениями агрегатного состояния, как сжижение газов, испарение и кипение жидкостей. Для изучения последних процессов целесообразно получить такую математическую запись уравнения состояния, при которой оно охватывало бы область всех возможных состояний системы от идеального газа до жидкости включительно, хотя бы даже ценой меньшей точности в каждой из областей.

Удачное приближенное решение указанной задачи было получено в 1873 г. голландским физиком ван-дер-Ваальсом, спустя всего 4 года после опытов Эндрюса. Выведенное ван-дер-Ваальсом теоретическое уравнение состояния реального газа соответствует некоторому упрощению истинной картины взаимодействия молекул, приведенной выше, на рис. 3.2. Ввиду очень резкого возрастания сил отталкивания между молекулами при их соприкосновении электронные оболочки молекул можно приближенно считать практически недеформируемыми, а сами молекулы заменить абсолютно непроницаемыми сферами диаметра $d \approx r_0$. При этом на расстояниях между центрами молекул r , меньших d , следует считать силы отталкивания F и их энергию U бесконечно большими, как это изображено на рис. 3.6.

Для сравнения на том же рисунке пунктиром нанесены истинные кривые зависимости F и U от r . Как видно из этого сопоставления, приближенные кривые в основном правильно передают

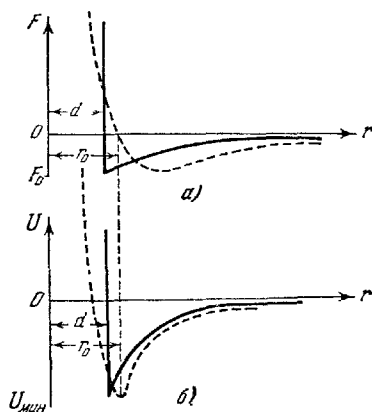


Рис. 3.6.

картину взаимодействия молекул, за исключением небольшого участка вблизи $r = r_0$.

В использованном ван-дер-Ваальсом приближении действие сил отталкивания заменено «непроницаемостью» молекул. Благодаря этому получается, что при соприкосновении молекул друг с другом силы взаимодействия не обращаются в нуль, как это следует из правильной картины ($F = 0$ при $r = r_0$), а в этот момент между молекулами словно еще действуют весьма значительные силы притяжения F_0 и молекулы сильно давят друг на друга. В действительности же силы притяжения действуют между молекулами лишь на расстояниях, больших r_0 .

Различие это весьма существенно. В приближении ван-дер-Ваальса при $r = r_0$ силы притяжения между молекулами достигают наибольшего значения. На самом же деле при $r = r_0$ силы взаимодействия между молекулами обращаются в нуль.

Забвение чисто фиктивного характера силы F_0 , появление которой обусловлено принятой приближенной моделью, непригодной на малых расстояниях, привело впоследствии к физически неверным утверждениям о наличии в жидкости (где молекулы расположены в непосредственной близости друг к другу) огромных сил так называемого «внутреннего» или «молекулярного» давления молекул друг на друга, оценивавшегося в десятки тысяч атмосфер.

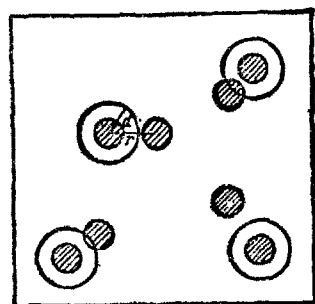


Рис. 3.7.

Отделив несколько искусственным путем действие сил притяжения от сил отталкивания, ван-дер-Ваальс предложил ввести для реальных газов две поправки к уравнению Менделеева — Клапейрона.

а) Поправка на недоступный объем (непроницаемость молекул, приближенно заменяющая точную картину сил отталкивания).

Молекула идеального газа, заключенного в некотором сосуде, может находиться в любой его точке, и для нее доступен весь объем сосуда V . Молекула реального газа не может находиться в тех местах сосуда, где расположены остальные $N - 1$ молекул, и ей доступна лишь часть всего объема, равная $V - b$. Для подсчета недоступного объема b будем считать газ не слишком плотным, так что вероятностью тройных соударений молекул можно практически пренебречь. Для каждой пары взаимодействующих молекул недоступной является та часть объема, в которой расстояние между их центрами равно d , т. е. сфера с объемом $\frac{4}{3} \pi d^3$ (рис. 3.7). Из N молекул может быть образовано $C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2}$ пар. Следова-

но, полный недоступный объем для всех молекул $\frac{N(N-1)}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi d^3 \approx = N^2 \cdot \frac{4}{6} \pi d^3$, и на каждую из них приходится: r

$$b = \frac{4/6 \pi d^3 N^2}{N} = 4N \cdot \frac{1}{6} \pi d^3. \quad (40.2)$$

С учетом введенной поправки уравнение состояния реального газа примет вид

$$p = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V-b}, \quad (40.3)$$

где согласно (40.2) недоступный объем b равен учетверенному объему всех молекул газа в сосуде.

Уравнение (40.3) является математическим оформлением изложенных в предыдущем параграфе идей М. В. Ломоносова. Изотермы ($T = \text{const}$) этого уравнения состояния

$$p(V-b) = \text{const} \quad (40.4)$$

имеют вид гипербол, у которых давление безгранично возрастает при $V \rightarrow b$ (рис. 3.8). Уравнение (40.3) должно хорошо оправдываться на опыте при температурах много выше критической, когда взаимодействием между молекулами (притяжением) можно пренебрегать вплоть до момента столкновения их друг с другом.

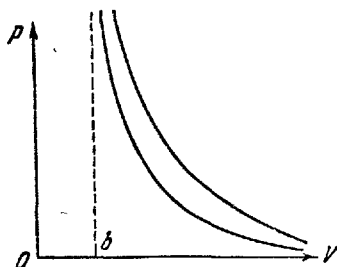


Рис. 3.8.

б) Поправка на «внутреннее давление» (правильнее говоря, на влияние сил межмолекулярного притяжения).

Как мы видели выше, в гл. VI, сила давления газа на стенку сосуда есть результат многочисленных столкновений молекул с твердой поверхностью. Поэтому давление идеального газа прямо пропорционально концентрации молекул $n = N/V$ в слое I, непосредственно прилегающем к стенке (рис. 3.9). Вследствие притяжения ударяющих о стенку молекул всеми остальными молекулами газа это давление уменьшается на некоторую величину p' . Поскольку силы взаимодействия молекул очень быстро убывают с расстоянием, то практически следует учитывать притяжение первого слоя лишь одним соседним слоем II. Сила этого притяжения (расчитанная на единицу площади) пропорциональна концентрации молекул в обоих слоях, т. е.

$$p' \sim \frac{N}{V} \frac{N}{V}. \quad (40.5)$$

Вводя коэффициенты пропорциональности, можно перейти от (40.5) к равенству

$$p' = \alpha \frac{N^2}{V^2} = \frac{a}{V^2}, \quad (40.6)$$

где множители α и $a = \alpha N^2$ зависят от конкретного строения взаимодействующих молекул, т. е. от природы газа.

Объединяя вторую поправку с первой, мы можем написать:

$$p = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V-b} - p'. \quad (40.7)$$

Подставляя сюда величину p' из (40.6), получаем, что

$$p = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (40.8)$$

или

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = \frac{M}{\mu} RT. \quad (40.9)$$

Уравнение (40.9) носит название уравнения ван-дер-Ваальса.

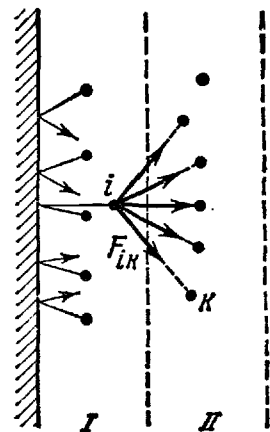


Рис. 3.9.

Из приведенного вывода уравнения ван-дер-Ваальса следует, что постоянная b пропорциональна числу молей газа в данном объеме, а постоянная a пропорциональна квадрату числа молей.

Поскольку при выводе уравнения (40.8) был сделан целый ряд упрощений и пренебрежений, на него следует смотреть как на приближенное уравнение состояния реального газа. Это уравнение должно хорошо описывать качественную картину изменения состояния реального газа, но от него нельзя требовать слишком высокой точности количественных результатов. Для получения более точных значений давления p следует величины a и b считать не постоянными, а довольно сложными функциями температуры и плотности, или (что то же самое) в правую часть уравнения (40.8) добавить ряд слагаемых, содержащих дополнительные константы. Предложено большое число таких уравнений, в частности уравнение Битти и Бриджмена:

$$p = \frac{RT}{V^2} \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left[1 - \frac{c}{VT^n} \right] - \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V} \right), \quad (40.10)$$

пригодное для очень высоких давлений, но содержащее шесть эмпирических констант a , b , c , A_0 , B_0 , n , и еще более сложное уравнение Вукаловича для водяного пара.

Приводя все члены уравнения ван-дер-Ваальса (40.9) к общему знаменателю, мы можем преобразовать его к виду

$$pV^3 - \left(pb + \frac{M}{\mu} RT \right) V^2 + aV - ab = 0. \quad (40.11)$$

Это — уравнение третьей степени относительно объема V , и, следовательно, при данных p и T оно может иметь или три вещественных корня или один вещественный и два комплексно-сопряженных корня, не имеющих физического смысла. При высоких температурах второе слагаемое в правой части уравнения (40.8) a/V^2 пренебрежимо мало по сравнению с первым $\frac{RT}{V-b}$, и изотермы ($T = \text{const}$) имеют лишь одно вещественное значение объема V , как это было изображено на рис. 3.8.

При низких температурах уже нельзя пренебрегать поправкой на силы притяжения a/V^2 , и уравнение (40.11) имеет три вещественных корня, как это показано на рис. 3.10. Меньший из этих корней (V_1) соответствует состоянию с большой плотностью и малой сжимаемостью — состоянию жидкости. Изотерма ABC здесь круто растет, и для небольшого уменьшения объема необходимо сильное повышение давления.

Большой из трех корней (V_3) соответствует состоянию с низкой плотностью и легкой сжимаемостью — состоянию газа. Изотерма DEF идет здесь сравнительно полого, объем и давление газа почти обратно пропорциональны.

Промежуточный корень (V_2) лежит на возрастающей ветви CD изотермы, изображенной на рис. 3.10 пунктиром, и соответствует абсолютно неустойчивым состояниям.

Такие состояния возможно осуществить лишь на очень короткий промежуток времени. Малейшее сжатие такой системы на участке CD приводит не к возрастанию давления, как на участке жидкости ABC или газа, а к падению давления. Система не противодействует уменьшению своего объема, а как бы помогает этому, самопроизвольно сжимаясь (результат действия молекулярных сил притяжения). При постоянном объеме одна часть системы сожмется до состояния жидкости, а остальная перейдет в пар, занимающий остальной объем.

Как видно, даже если отбросить пунктирный участок CD , теоретическая изотерма ван-дер-Ваальса не полностью совпадает

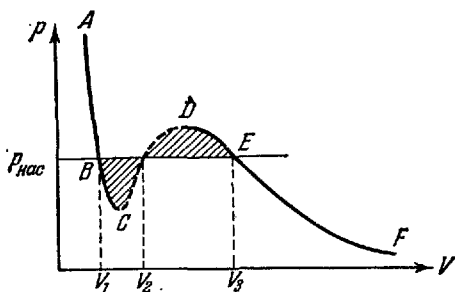


Рис. 3.10.

с опытной $ABEF$, имеющей горизонтальный участок BE , соответствующий смеси пара и жидкости. Детальный термодинамический анализ показывает, что состояние жидкости на участке BC и состояние пара на участке DE являются сравнительно неустойчивыми и могут быть осуществлены лишь при осторожном и постепенном изменении объема, при принятии ряда дополнительных предосторожностей, в частности при тщательной очистке испытуемого вещества от посторонних примесей. Положение точек B и E может быть найдено теоретически из условия равенства заштрихованных на рис. 3.10 площадок под и над изотермой в полном соответствии с данными опыта.

При больших давлениях на участке AB устойчивым является состояние жидкости. При малых давлениях на участке EF устойчивым является состояние ненасыщенного пара. При $p = p_{\text{нас}}$ жидкость и пар могут находиться одновременно в равновесии друг с другом, имея объемы, соответственно равные V_1 и V_3 . Давление $p_{\text{нас}}$ соответствует упругости насыщенного пара.

На рис. 3.11 изображен ряд изотерм уравнения ван-дер-Ваальса, соответствующих различным температурам. С ростом T молярный объем жидкости, находящейся в равновесии с ее насыщенным

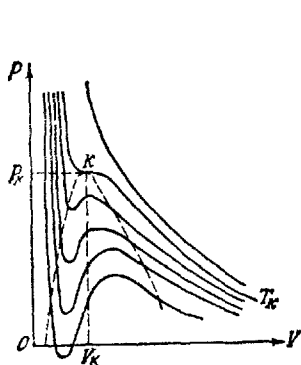


Рис. 3.11.

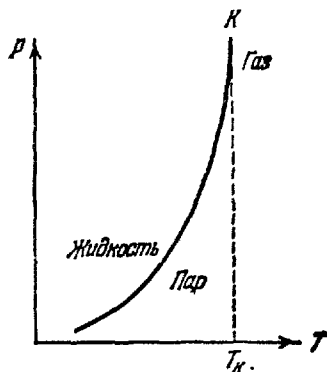


Рис. 3.12.

паром, $V_1 = V_{\text{жидк}}$ возрастает, а молярный объем насыщенного пара $V_3 = V_{\text{пар}}$ уменьшается вследствие одновременного возрастания его упругости насыщения $p_{\text{нас}}(T)$.

При этом обе ветви пограничной кривой, изображенной на этом рисунке пунктиром, сближаются и при критической температуре T_k сливаются друг с другом.

На изотерме, соответствующей критической температуре T_k , точки B и E (см. рис. 3.10) сливаются в точке K . Исчезает прямой участок $B-E$, отвечающий расслоению фаз. С ростом давления газ целиком переходит в жидкость при $p = p_k$.

На изотермах, соответствующих температурам $T > T_k$, нет участков, отвечающих жидкой фазе. При любых давлениях вещество представляет собой газ. Кинетическая энергия его молекул больше $|U_{\text{мин}}|$ и переход вещества в жидкую фазу невозможен.

Значения $p_{\text{нас}}$ в функции температуры T показаны на графике рис. 3.12. С ростом температуры упругость насыщенного пара возрастает очень быстро, примерно по показательному закону. В точке K эта кривая обрывается.

Точка K на рис. 3.11 и 3.12, в которой состояния жидкости и пара совпадают, называется критической точкой. Соответствующие значения p_k и V_k носят названия критического давления и критического объема для данного вещества.

В критической точке все три корня уравнения (40.11) должны совпадать. Из этого условия можно получить:

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}; \quad p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad V_k = 3b \quad \text{и} \quad \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (40.12)$$

Как и само уравнение ван-дер-Ваальса, выведенные из него соотношения (40.12) являются сугубо приближенными. В следующей таблице сопоставлены значения постоянных a и b и критических значений p_k , V_k и T_k для некоторых веществ.

Вещество	a , Н·м ⁴ /кмоль ²	b , м ³ /кмоль	T_k , К	p_k , Н/м ²	V_k , м ³ /кмоль	$\frac{V_k}{b}$	$\frac{p_k V_k}{RT_k}$
Гелий	$0,032 \cdot 10^5$	$23,4 \cdot 10^{-3}$	5,3	$2,26 \cdot 10^5$	$57,8 \cdot 10^{-3}$	2,47	0,301
Водород	$0,245 \cdot 10^5$	$26,6 \cdot 10^{-3}$	33,2	$12,8 \cdot 10^5$	$64,5 \cdot 10^{-3}$	2,42	0,303
Азот	$1,347 \cdot 10^5$	$38,6 \cdot 10^{-3}$	126,0	$33,5 \cdot 10^5$	$90,0 \cdot 10^{-3}$	2,33	0,298
Кислород	$1,36 \cdot 10^5$	$31,9 \cdot 10^{-3}$	144,3	$49,7 \cdot 10^5$	$74,0 \cdot 10^{-3}$	2,32	0,310
Водяной пар	$5,48 \cdot 10^5$	$30,6 \cdot 10^{-3}$	645,1	$217,7 \cdot 10^5$	$45,0 \cdot 10^{-3}$	1,47	0,184

Из таблицы видно, что особенно плохо выполняются соотношения $\frac{V_k}{b} = 3$ и $\frac{p_k V_k}{RT_k} = 0,375$. Качественная же картина изменения состояний вещества передается уравнением ван-дер-Ваальса вполне правильно. Наряду с устойчивыми состояниями оно предсказывает и правильно описывает также неустойчивые состояния перегретой жидкости и пересыщенного пара.

Из рис. 3.11 видно, что при низких температурах часть неустойчивых состояний может находиться при отрицательных давлениях. Подобные случаи растянутой жидкости при соответствующих условиях действительно могут быть осуществлены на опыте.

При выводе уравнения ван-дер-Ваальса мы рассматривали влияние сил взаимодействия на поведение реального газа как

малые поправки и пренебрегали более точным их учетом. Так, например, при учете влияния сил притяжения мы пренебрегали тройными столкновениями молекул и поправка записывалась в виде $\frac{a}{V^2}$, а не $\frac{a}{(V-b)^2}$. Поэтому уравнение (40.8) дает особенно большие отклонения на левых участках изотерм, соответствующих состоянию жидкости, и правильно передает лишь общую тенденцию этих участков — их большую крутизну.

Точный учет многократных взаимодействий молекул представляет огромные математические трудности. Эта статистическая задача была решена сравнительно недавно (в 1937 г.) различными методами Н. Н. Боголюбовым и И. Мейером. Полученные решения, к сожалению, имеют вид бесконечных рядов и практически мало пригодны для технических расчетов.

§ 41. Сжижение газов

На рис. 3.13 изображен примерный ход изотерм для любого реального газа. Изотерма, соответствующая критической температуре T_k , и пограничная кривая, нанесенная на этом рисунке штрихпунктиром, разделяют pV -плоскость на четыре области: газ, жидкость, пар и смесь пара и жидкости.

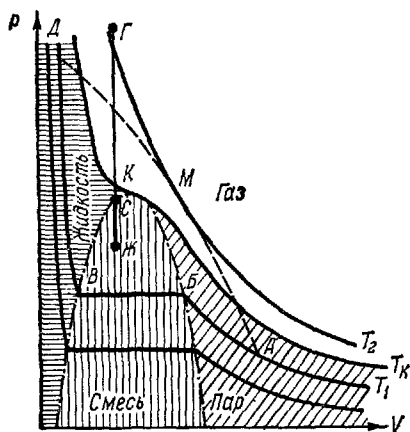


Рис. 3.13.

Газ с температурой T_1 ниже критической (ненасыщенный пар) при постепенном сжатии увеличивает свою упругость, как это изображено на рис. 3.13 на участке AB . По достижении точки пересечения изотермы с пограничной кривой (точка B) давление пара становится равным упругости насыщенного пара $p_{нас}(T_1)$. При дальнейшем уменьшении объема давление на участке BB остается постоянным и происходит переход все большей части вещества из парообразного состояния в жидкое. В точке B весь пар превращается в жидкость, и далее на участке BD идет сжатие жидкости.

При температуре T_2 выше критической изотерма газа вся лежит выше пограничной кривой. При изотермическом сжатии газа его состояние изменяется непрерывно, и газ не превращается в жидкость. Даже при очень большой плотности, когда молекулы газа подходят почти вплотную друг к другу, кинетическая энергия их