

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

Кафедра «Физика»

ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ГАЗОВ

Пособие для студентов специальностей
1-56 02 01 «Геодезия», 1-36 11 01 «Инновационная техника
для строительного комплекса», 1-70 03 02 «Мосты,
транспортные тоннели и метрополитены»,
1-70 03 01 «Автомобильные дороги»

*Рекомендовано учебно-методическими объединениями
высших учебных заведений Республики Беларусь по образованию
в области горнодобывающей промышленности,
в области транспорта и транспортной деятельности,
в области строительства и архитектуры*

Минск
БНТУ
2022

УДК 536.23(075.8)
ББК 22.317я7
Т35

Составители:

*А. К. Есман, Н. П. Юркевич, Г. К. Савчук, Г. Л. Зыков,
А. П. Ахмедов, Р. М. Мирсаатов, С. Б. Худойбергенов*

Рецензенты:

кафедра общей физики БГУ, зав. кафедрой *А. И. Слободянок*;
доцент кафедры медицинской и биологической физики БГМУ
И. Ф. Медведева

Т35

Термодинамика идеального и реального газов : пособие для студентов специальностей 1-56 02 01 «Геодезия», 1-36 11 01 «Инновационная техника для строительного комплекса», 1-70 03 02 «Мосты, транспортные тоннели и метрополитены», 1-70 03 01 «Автомобильные дороги» / сост. : А. К. Есман [и др.]. – Минск : БНТУ, 2022. – 48 с.

ISBN 978-985-583-742-9.

В пособии представлены материалы для проведения лабораторного практикума по изучению основных термодинамических свойств идеального и реального газов. Рассмотрен фазовый переход жидкость – газ в критической точке. Представлена методика наблюдения вещества в критическом состоянии, а также дано описание лабораторного оборудования для проведения эксперимента.

Данное пособие предназначено для студентов инженерно-технического профиля совместного факультета ПГТУ-БНТУ для изучения раздела «Термодинамика» в курсе общей физики, а также для самостоятельной работы студентов.

**УДК 536.23(075.8)
ББК 22.317я7**

ISBN 978-985-583-742-9

© Белорусский национальный
технический университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа.....	5
Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия. Эффективный диаметр молекулы	14
Уравнение Ван-дер-Ваальса.....	20
Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса	24
Критическое состояние и параметры критического состояния	26
Метод наблюдения фазового перехода жидкость – газ в критической точке	30
План исследований фазового перехода вещества в критическое состояние	34
Контрольные вопросы	40
Приложения	42
Приложение 1	42
Приложение 2	44
Литература	47

ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ГАЗОВ

Цель работы: изучить основные законы идеального газа и термодинамические свойства реальных газов, провести наблюдение фазового перехода жидкость – газ в критическом состоянии, экспериментально определить критическую температуру вещества в барокамере и рассчитать параметры его критического состояния.

Приборы и принадлежности: барокамера, парогенератор, лампа с конденсором, трансформатор, фокусирующая линза, термостат замкнутого цикла, силиконовые трубки, экран, термopара NiCr-Ni, термометр, рельса для крепления штативов, сжиженный фторид серы SF₆.

Введение

Самым простым объектом для изучения в молекулярно-кинетической теории является газ [1–4, 8, 10]. В первую очередь это связано с тем, что средние расстояния между частицами газов намного превышают размеры самих частиц. Поэтому в промежутках между соударениями частицы газа проходят расстояния, на несколько порядков превышающие собственные размеры.

Например, в воздухе при нормальных условиях длина свободного пробега молекулы составляет примерно 10^{-7} м. Это на три порядка превышает средний размер молекулы (10^{-10} м). При таких больших расстояниях между частицами силы межмолекулярного взаимодействия оказываются незначительными. Следовательно, во многих ситуациях взаимодействием частиц газа на расстоянии можно пренебречь и учитывать лишь их соударения друг с другом. Не испытывая сильного притяжения со стороны других частиц, любая частица газа обладает полной свободой передвижения и может оказаться в любом месте сосуда.

Газы не имеют ни фиксированной формы, ни фиксированного объема. Если поместить порцию газа в сосуд любой

формы, то газ займет весь предоставленный ему объем [1–4]. В зависимости от объема сосуда изменяться будут лишь средние расстояния между частицами газа.

Способность газов изменять свой объем находит широкое применение в технике. Функционирование тепловых двигателей и многих других устройств в конечном счете основано на том, что газ при расширении перемещает поршень и совершает работу.

Однако во многих ситуациях, например при высоких давлениях и низких температурах или когда газ близок к состоянию конденсации, нужно учитывать сложные процессы взаимодействия молекул газа, а также их размеры.

Данная работа посвящена изучению термодинамики идеального и реального газов.

Самостоятельно более детально ознакомиться с темой фазовых переходов и межатомных взаимодействий атомов в реальных газах можно в [1–4, 6–11], приобрести навыки решения задач – в [5].

Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа

Идеальный газ – это физическая модель газа, молекулы которого считаются материальными точками, потенциальной энергией взаимодействия между которыми можно пренебречь; молекулы газа сталкиваются между собой по типу упругого удара, а между столкновениями их движение считается равномерным и прямолинейным.

Существующие в природе газы при определенных условиях близки к идеальным. При больших объемах газа и малых давлениях в нем, а также при высоких температурах, когда интенсивность непрерывного движения молекул очень велика, складываются условия, при которых:

– средняя длина **свободного пробега частиц** (расстояние, проходимое между двумя последовательными столкновениями) много больше их размеров;

- время столкновения пренебрежимо мало;
- все столкновения происходят без потерь энергии.

В этом случае газ с хорошей точностью можно моделировать как идеальный.

В модели идеального газа не учитывается взаимодействие молекул между собой, поэтому такая модель хорошо описывает газы, если они сильно разрежены. В этом случае **потенциальная энергия взаимодействия молекул газа много меньше их кинетической энергии**. Это значит, что в идеальном газе отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия, зависящие от расстояния между молекулами.

Так как в модели идеального газа все молекулы представлены материальными точками, то есть собственный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда, то каждой молекуле доступна любая точка в объеме газа. Следовательно, объем, занимаемый газом, равен объему сосуда.

При описании газов используются функции состояния.

Функция состояния – количественная характеристика системы, которая зависит только от равновесного состояния системы и не зависит от способа ее перехода в равновесное состояние.

Под **состоянием** понимают набор параметров (свойств) системы, количественно характеризующих эту систему (газ). В качестве набора параметров в основном используют три величины: давление p , температуру T и объем V . Функциями состояния являются также внутренняя энергия газа, энтропия и др.

Давление p , температура T и объем V являются **макроскопическими параметрами** термодинамической системы, так как характеризуют систему в целом.

Термодинамической системой называется физическая система, состоящая из большого количества частиц (макроскопических тел), способных обмениваться энергией как между собой, так и с окружающей средой.

Термодинамические системы подразделяются на **однородные по составу** (например, газ в сосуде) и **неоднородные** (например, смесь газов в сосуде).

Уравнением состояния называется уравнение, связывающее физические параметры, которые однозначно определяют состояние системы.

Для **идеального газа уравнением состояния** называется уравнение, которое связывает между собой давление p , объем V и температуру T .

Температура T – это физическая величина, которая характеризует состояние термодинамического равновесия системы. Температура есть мера средней кинетической энергии движения молекул газа. В термодинамике измеряется в кельвинах (К) и называется абсолютной температурой.

Уравнением состояния для идеальных газов является **уравнение Менделеева – Клапейрона**, которое для произвольной массы газа имеет вид:

$$pV = \frac{m}{M}RT,$$

где $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – универсальная газовая постоянная;

M – молярная масса газа;

T – абсолютная температура газа;

V – объем газа;

p – давление газа;

m – масса газа.

Количество вещества ν :

$$\nu = \frac{m}{M}.$$

Объем одного моля газа V_m :

$$V_m = \frac{V}{\nu}.$$

Числовое значение универсальной газовой постоянной R определяется подстановкой в уравнение Менделеева – Клапейрона значений p , T и V_m при нормальных условиях ($p_0 = 101\,325$ Па, $T_0 = 273,15$ К, $V_m = 0,0224$ м³/моль).

Если изменение состояния газа происходит при его неизменной массе ($m = \text{const}$) и в отсутствие химических реакций ($M = \text{const}$), то количество вещества не изменяется ($\nu = \text{const}$). Тогда

$$\frac{pV}{T} = \nu R = \text{const}.$$

Полученное выражение представляет собой **универсальный объединенный газовый закон или закон Клапейрона**, согласно которому для постоянной массы газа отношение произведения давления на объем к его абсолютной температуре постоянно:

$$m = \text{const} \Rightarrow \frac{pV}{T} = \text{const}.$$

Особый интерес представляют **изопроецессы** – термодинамические процессы, при протекании которых значение одного из макроскопических параметров (температуры, давления, объема, энтропии) остается неизменным. Неизменному давлению соответствует **изобарный процесс**, неизменному объему – **изохорный**, неизменной температуре – **изотермический**, неизменной энтропии – **изоэнтروпийный**.

Рассмотрим все виды изопроецессов: изотермический, изобарный, изохорный и изоэнтропийный.

Изотермическим называется процесс, происходящий при постоянной температуре. В термодинамических координатах (p ; V) изотермические процессы изображаются при различных значениях температуры T семейством гипербол, которые называются **изотермами** (рис. 1).

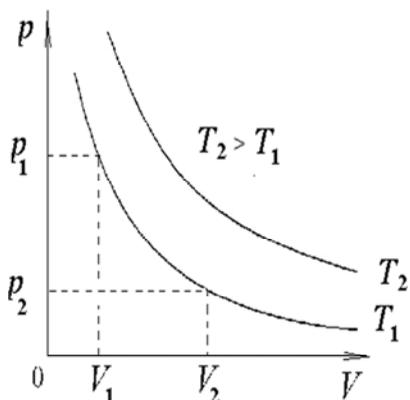


Рис. 1. Изотермы при различных значениях температур $T_2 > T_1$

Для изотермического процесса выполняется закон **Бойля – Мариотта**.

Закон Бойля – Мариотта: если масса и температура газа остаются постоянными, то произведение давления на объем не изменяется:

$$m = \text{const}, T = \text{const} \Rightarrow pV = \text{const}.$$

Осуществить на практике изотермический процесс трудно, так как необходимо, чтобы газ в процессе сжатия или расширения успевал произвести обмен с окружающей средой, поддерживая свою собственную температуру постоянной.

Изотермическим можно приближенно считать процесс медленного сжатия воздуха или его расширения под поршнем насоса при откачке его из сосуда. Температура газа при этом незначительно изменяется, но в первом приближении этим изменением можно пренебречь. Газовые законы работают не только в технике, но и в живой природе. Закон Бойля – Мариотта начинает «работать на человека» с момента его рождения, с первого самостоятельного вдоха. При дыхании межреберные мышцы и диафрагма периодически изменяют объем

грудной клетки. Когда грудная клетка расширяется, давление воздуха в легких становится ниже атмосферного, так как выполняется изотермический закон Бойля – Мариотта, и вследствие образовавшегося перепада давлений происходит вдох. Воздух идет из окружающей среды в легкие самотеком до тех пор, пока значения давлений в легких и в окружающей среде не выровняются. Выдох происходит аналогично: вследствие уменьшения объема легких давление воздуха в них становится больше, чем внешнее атмосферное, и за счет обратного перепада давлений воздух выходит наружу.

Изобарным называется процесс, происходящий при постоянном давлении. Для данного процесса справедлив закон **Гей-Люссака**.

Закон Гей-Люссака гласит: для данной массы газа при постоянном давлении отношение температуры к объему есть величина постоянная:

$$m = \text{const}, \quad p = \text{const} \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{const}.$$

При нагревании газов при постоянном давлении, если температура газа выражена в градусах Цельсия, то, согласно **закону Гей-Люссака, объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется в зависимости от температуры по линейному закону:**

$$V = V_0(1 + \alpha t),$$

где V – объем газа при температуре t ;

V_0 – объем газа при температуре $0\text{ }^\circ\text{C}$;

α – температурный коэффициент объемного расширения.

Из закона Гей-Люссака следует, что **коэффициент объемного теплового расширения α одинаков для всех газов и равен $\frac{1}{273}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$** (рис. 2).

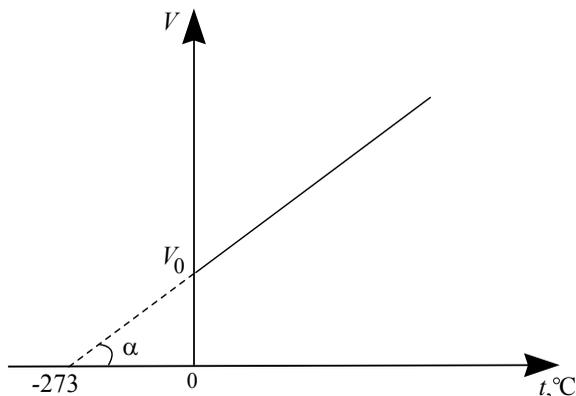


Рис. 2. Иллюстрация закона Гей-Люссака

В термодинамических координатах $(V; T)$ изобарные процессы изображаются при различных значениях давления p семейством прямых, которые называются **изобарами** (рис. 3).

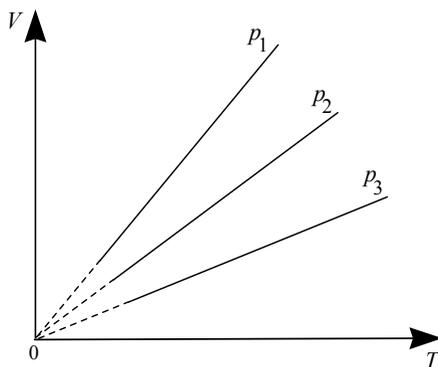


Рис. 3. Изобары при различных значениях давления $p_1 < p_2 < p_3$

Примером **изобарного процесса** является расширение газа в цилиндре со свободно ходящим нагруженным поршнем (принцип работы автомобильного двигателя).

Изохорным называется процесс, происходящий при постоянном объеме.

Закон Шарля гласит: если масса и объем газа остаются постоянными, то отношение давления газа к его температуре не изменяется:

$$m = \text{const}, V = \text{const} \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{const}.$$

Из закона Шарля, если температура газа выражена в градусах Цельсия, следует, что при нагревании любых газов в сосуде постоянного объема их давление возрастает по линейному закону

$$p = p_0(1 + \beta t),$$

где p – давление газа при температуре t ;

p_0 – давление газа при температуре $0\text{ }^\circ\text{C}$;

β – температурный коэффициент давления.

Согласно закону Шарля, **температурный коэффициент давления β одинаков для всех газов и равен $\frac{1}{273}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.**

В термодинамических координатах (p ; T) изохорные процессы изображаются при различных значениях объема V семейством прямых, которые называются **изохорами** (рис. 4).

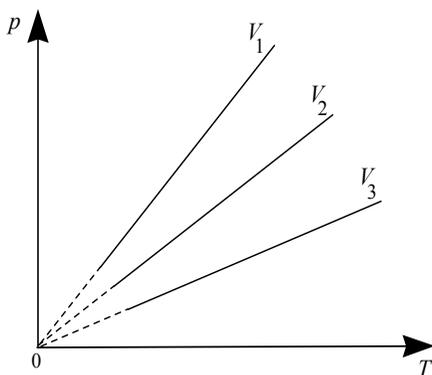


Рис. 4. Изохоры при различных значениях объема $V_3 > V_2 > V_1$

Примером изохорного процесса является нагрев воды в герметически закрытом сосуде. Если пренебречь некоторым расширением сосуда вследствие нагрева, то его объем в процессе нагрева можно считать постоянным, тогда при росте температуры воды в сосуде давление воды также увеличивается.

На рис. 5 представлена схема, показывающая связь законов идеального газа с уравнениями Клапейрона и Менделеева – Клапейрона.

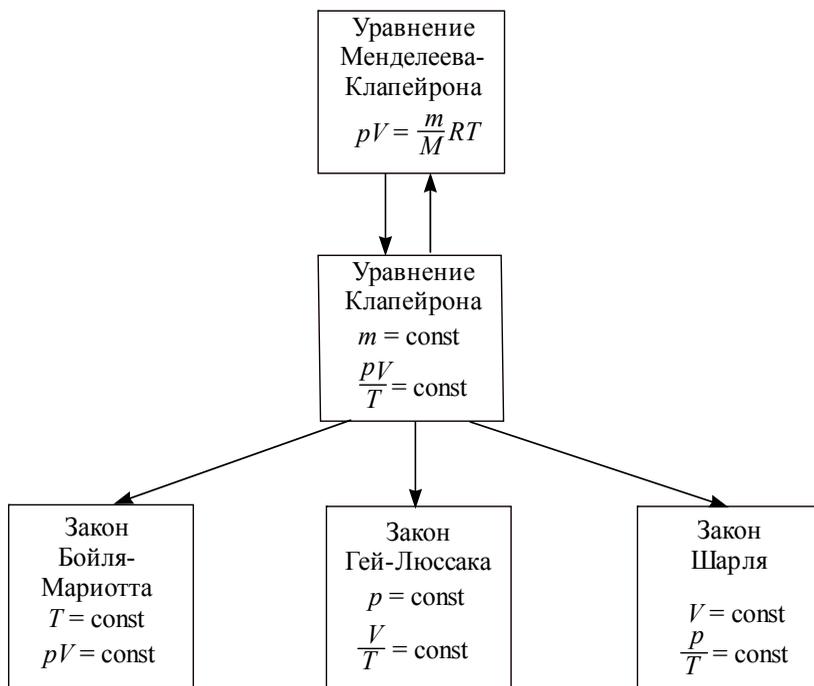


Рис. 5. Схема связи газовых законов с уравнением Клапейрона и Менделеева – Клапейрона

Изоэнтروпийный процесс – это процесс, протекающий при постоянной энтропии. К изоэнтропийным процессам относится **обратимый адиабатный процесс** – процесс, который протекает без теплообмена с окружающей средой.

Идеальный газ в адиабатном процессе описывается уравнением вида

$$pV^\gamma = \text{const},$$

где γ – показатель адиабаты.

При быстром сжатии и расширении газа теплообмен происходит достаточно медленно, и с высокой точностью такие процессы можно считать адиабатными. Например, в двигателе внутреннего сгорания горючая смесь после впуска в цилиндр быстро сжимается, а потом после воспламенения в течение короткого времени расширяется. Поэтому такты сжатия и рабочего хода в двигателе являются адиабатными процессами.

Адиабатные процессы играют важную роль в формировании погоды. Нагретые массы воздуха быстро поднимаются вверх и расширяются. Температура воздушных масс при этом падает ниже точки росы. **Точка росы** – это температура, при которой ненасыщенный пар переходит в насыщенное состояние. Влага, содержащаяся в воздухе, конденсируется. В результате образуются облака.

Из-за наличия сил взаимодействия между молекулами газа и конечности их объема ни при каких условиях законы идеальных газов не могут быть **строго применимы** к реальным газам.

Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия. Эффективный диаметр молекулы

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

Межмолекулярное взаимодействие происходит при **полном отсутствии обмена зарядами между молекулами**. Природа сил межмолекулярного взаимодействия – **электрическая**.

Силы межмолекулярного взаимодействия проявляются на расстояниях $\leq 10^{-9}$ м и делятся на силы **притяжения** и **отталкивания** (рис. 6).

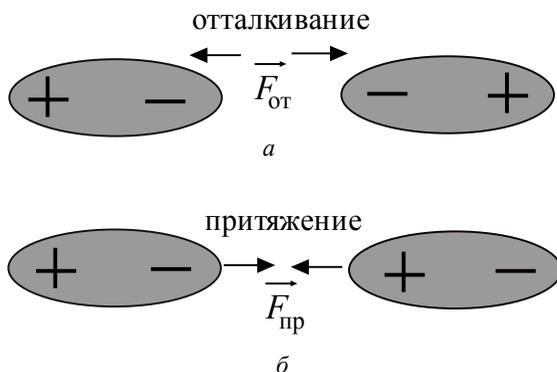


Рис. 6. Взаимодействие молекул:
а – отталкивание; б – притяжение

Отталкивание молекул связано с тем, что молекулы занимают определенный объем в пространстве, при этом электронные оболочки молекул не могут перекрываются друг с другом за счет электростатических сил.

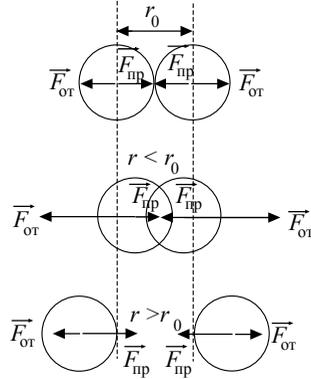
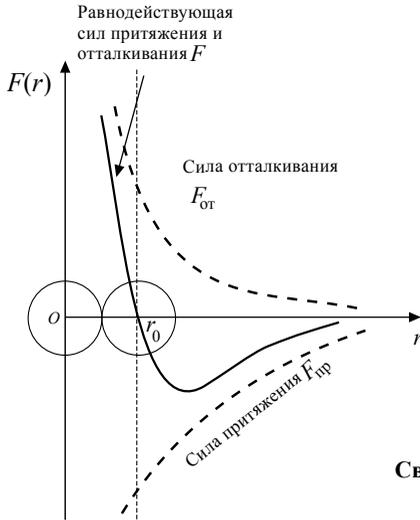
Межмолекулярное **притяжение** обусловлено взаимодействием положительных и отрицательных зарядов молекул. Силы межмолекулярного притяжения называют **силами Ван-дер-Ваальса**.

Силы Ван-дер-Ваальса вызывают дополнительное внутреннее давление в реальных газах.

И силы отталкивания, и силы межмолекулярного притяжения Ван-дер-Ваальса зависят от расстояния r между центрами двух молекул (рис. 7).

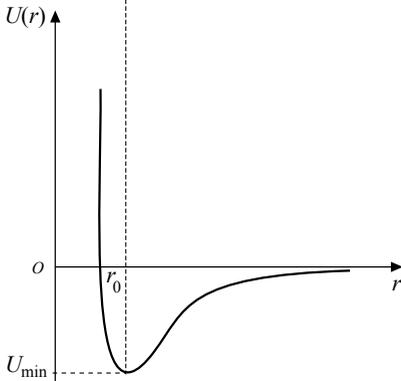
При этом силы отталкивания считаются положительными, а силы притяжения – отрицательными.

Из рис. 7 видно, что при некотором значении расстояния $r = r_0$ между центрами молекул силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания. Следовательно, расстояние r_0 соответствует равновесному состоянию между молекулами, на котором бы они находились при отсутствии теплового движения.



Связь силы с потенциалом взаимодействия

$$F = - \frac{\partial U}{\partial r}$$



Потенциал Леннарда-Джонса

$$U = - \frac{C_1}{r^6} + \frac{C_2}{r^{12}}$$

Рис. 7. Вид зависимостей силы $F(r)$ и потенциала $U(r)$ межмолекулярного взаимодействия молекул от расстояния r между центрами молекул

При $r > r_0$ преобладают силы притяжения, при $r < r_0$ – силы отталкивания. Силы взаимодействия между молекулами являются **короткодействующими**: действие межмолекулярных сил проявляется лишь на расстояниях, не превышающих нескольких собственных размеров молекулы. На расстояниях, сравнимых с линейными размерами атомов ($\sim 10^{-10}$ м), преоб-

ладают силы отталкивания, а на расстояниях $\sim 10^{-9}$ м – силы взаимного притяжения.

Для характеристики взаимодействия молекул вводятся понятия эффективного диаметра молекулы d и эффективного сечения молекулы σ .

Эффективным диаметром молекулы называется минимальное расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении.

При столкновении молекулы сближаются до некоторого наименьшего расстояния, которое условно считается суммой радиусов r_1 и r_2 взаимодействующих молекул: $d = r_1 + r_2$. Столкновение между одинаковыми молекулами может произойти только в том случае, если их центры сближаются на расстояние, меньшее или равное эффективному диаметру молекулы.

Эффективное сечение молекулы – это площадь, в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы (рис. 8).

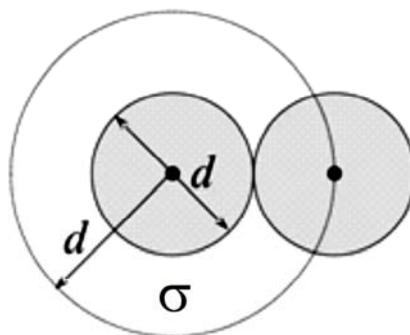


Рис. 8. Эффективный диаметр d и эффективное сечение σ молекулы

Можно показать, что потенциалы сил Ван-дер-Ваальса (сил притяжения) $U_{\text{пр}}$ и сил отталкивания $U_{\text{от}}$ соответственно равны:

$$U_{\text{пр}} = \frac{C_1}{r^6};$$

$$U_{\text{от}} = \frac{C_2}{r^{12}},$$

где C_1, C_2 – константы, подлежащие определению для каждого рода молекул вещества.

Тогда для сил притяжения и отталкивания можно записать общий потенциал, который называется **потенциалом Леннарда-Джонса**:

$$U = -\frac{C_1}{r^6} + \frac{C_2}{r^{12}}. \quad (1)$$

Потенциал Леннарда-Джонса широко используется в теории жидкостей и газов.

Схематически зависимость потенциала Леннарда-Джонса (1) от расстояния между центрами молекул r показана на рис. 7. Минимум потенциальной энергии приходится на расстояние r_0 , соответствующее равновесию сил притяжения и отталкивания.

Исходя из связи между силой взаимодействия и потенциалом

$$F = -\frac{\partial U}{\partial r},$$

можно получить зависимость изменения сил отталкивания и притяжения от величины расстояния между центрами молекул r (рис. 7). Силы отталкивания изменяются с расстоянием между молекулами как $F_{\text{от}} \sim \frac{1}{r^{13}}$, а силы притяжения – как

$F_{\text{пр}} \sim -\frac{1}{r^7}$. Из приведенных выражений для сил видно, что

силы Ван-дер-Ваальса очень быстро убывают с увеличением расстояния между центрами молекул.

Анализ представленной на рис. 7 потенциальной кривой (потенциала Леннарда-Джонса) показывает, что система из двух

взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия обладает минимальной потенциальной энергией U_{\min} .

Соотношение наименьшей потенциальной энергии взаимодействия молекул U_{\min} и удвоенной кинетической энергии kT хаотического теплового движения молекул используется в качестве критерия для определения агрегатных состояний вещества (рис. 9).

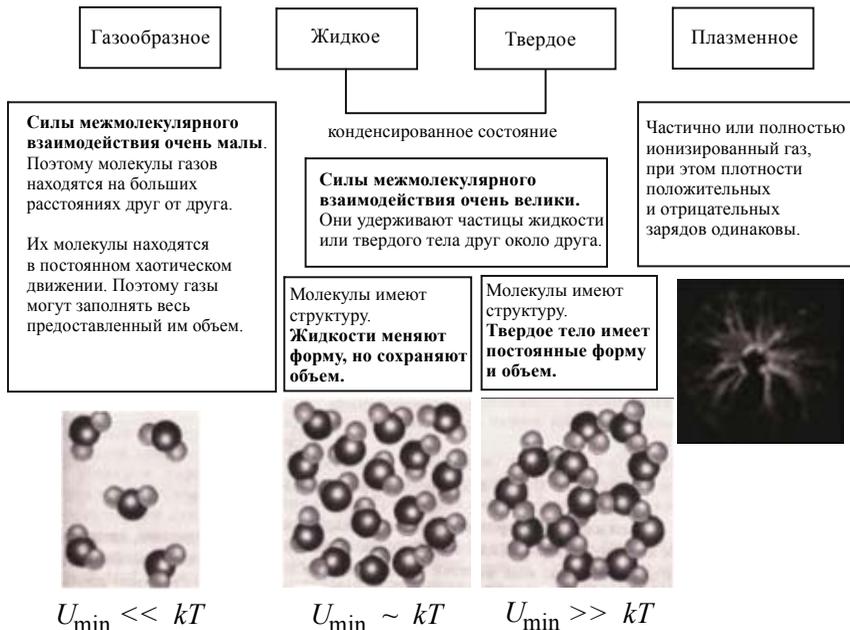


Рис. 9. Агрегатные состояния вещества

Если энергия теплового движения значительно превышает энергию взаимодействия молекул $U_{\min} \ll kT$, то интенсивное тепловое движение молекул препятствует их соединению, и вещество будет находиться в газообразном состоянии.

При $U_{\min} \gg kT$ вещество находится в твердом состоянии, так как молекулы притягиваются друг к другу и не могут удаляться на большое расстояние, молекулы совершают колебания вблизи положения равновесия.

Если $U_{\min} \sim kT$, то молекулы могут перемещаться в пространстве, но они не могут удалиться на расстояние, превышающее r_0 . Молекулы перескакивают только на места соседних молекул, следовательно вещество будет находиться в жидком состоянии.

Следует отметить, что универсальной формулы потенциала межмолекулярного взаимодействия для любых молекул не существует, в этом и заключается трудность описания взаимодействий молекул в веществе, так как любое моделирование содержит в себе константы, подлежащие эмпирическому определению. Не существует и экспериментальных методов измерения сил межмолекулярного взаимодействия. Обычно потенциал межмолекулярного взаимодействия подбирается для конкретного вещества в зависимости от конкретных условий (давления, температуры и т. д.).

Детальное рассмотрение вопроса о характере взаимодействия между атомами, молекулами выходит за рамки данного курса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса было одной из первых попыток аналитически описать свойства реальных газов. Это уравнение наглядно показывает качественные особенности реальных газов и их отличие от идеальных газов.

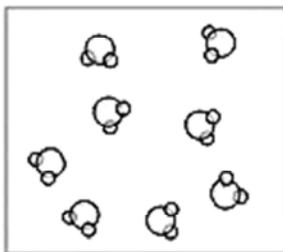
Силы взаимодействия между молекулами велики у твердых и жидких тел и достаточно велики у газов, близких к переходу от газообразного в жидкое состояние. Следовательно, чем дальше состояние газа находится от области перехода в жидкость и чем больше расстояние между молекулами, тем меньше силы взаимодействия между ними и тем ближе состояние реального газа к идеальному газу. И наоборот, чем ближе состояние газа к области перехода в жидкость, тем силы взаимодействия между молекулами больше и тем значительнее его отклонение от свойств идеального газа.

В модели идеального газа не учитывается потенциальная энергия взаимодействия молекул газа, а в уравнении состояния идеального газа – уравнении Менделеева-Клапейрона – не учтены силы притяжения между молекулами, когда они удалены друг от друга, и силы отталкивания, когда молекулы сближены, а также собственный объем молекул.

Пусть реальный газ находится в сосуде объемом V . Молекулы газа представляют собой недеформируемые сферы и обладают только парным взаимодействием с другими молекулами. Каждая молекула имеет хоть и маленький, но свой объем. Поэтому объем реального газа не равен объему сосуда, в котором он находится (рис. 10).

Поправка на исключенный объем:

$$V - b$$



Поправка на внутреннее давление:

$$\frac{a}{V^2}$$

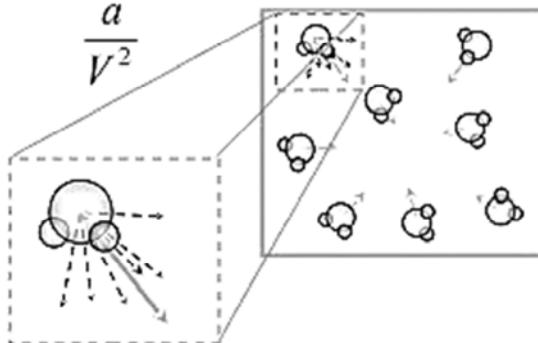


Рис. 10. Поправки в уравнение состояния идеального газа

Если объем одного моля идеального газа

$$V_m = \frac{V}{\nu},$$

то объем одного моля реального газа $V_{m \text{ изм}}$ (рис. 10), доступный для изменения, будет меньше объема V_m на величину объема всех молекул реального газа, содержащихся в 1 моле:

$$V_{m \text{ изм}} = V_m - b, \quad (2)$$

где b – поправка Ван-дер-Ваальса на собственный объем молекул.

Можно показать, что поправка b равна учетверенному собственному объему молекул, содержащихся в одном моле газа:

$$b = 4N_A V_0,$$

где N_A – число Авогадро;

$$V_0 = \frac{1}{6} \pi d^3 \text{ – объем одной молекулы;}$$

d – эффективный диаметр молекулы.

Наличие ван-дер-ваальсовых сил притяжения приводит к появлению дополнительного **внутреннего давления** в реальном газе $p_{\text{вн}}$. На молекулы, расположенные в тонком слое вблизи стенки сосуда, действует сила притяжения со стороны других молекул, направленная внутрь газа. Поэтому давление реального газа p на стенку сосуда меньше, чем давление идеального газа $p_{\text{ид}}$, имеющего те же плотность и температуру:

$$p = p_{\text{ид}} - p_{\text{вн}},$$

$$p_{\text{ид}} = p + p_{\text{вн}}.$$

Суммарное внутреннее давление пропорционально концентрации молекул газа n_s в тонком слое вблизи стенки сосуда и концентрации молекул n_p в слое газа, непосредственно прилегающем к рассматриваемому элементу поверхностного слоя. Толщина этих слоев определяется радиусом действия сил притяжения. Тогда можно записать

$$p_{\text{вн}} \sim n_s n_p \sim n^2,$$

где $n = N / V_m$ – число молекул газа в единице молярного объема.

При увеличении концентрации молекул газа в n раз внутреннее давление возрастет в n^2 раз, поэтому внутреннее давление обратно пропорционально квадрату объема одного моля газа:

$$p_{\text{вн}} = \frac{a}{V_m^2}, \quad (3)$$

где a – поправка Ван-дер-Ваальса на давление газа.

Подставляя выражения (2) и (3) в уравнение Менделеева – Клапейрона $p_{\text{ид}} V_{m \text{ изм}} = RT$ для идеального газа, получим **уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа:**

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT. \quad (4)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы газа m имеет вид

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2} \right) (V - vb) = vRT, \quad (5)$$

где $v = \frac{m}{M}$ – число молей газа (количество вещества);

M – молярная масса газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является примером удачного физического моделирования, оно не получено на основе аппроксимации экспериментальных данных. Как будет показано ниже, уравнение Ван-дер-Ваальса позволило впервые описать механизм перехода газа в жидкость, а также проанализировать критическое состояние вещества.

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

Проанализируем изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса, которые представляют собой зависимости давления p реального газа от объема V при постоянной температуре T . Для этого перепишем уравнения Ван-дер-Ваальса (5) в виде

$$pV^3 - (RT + bp)vV^2 + av^2V - abv^3 = 0. \quad (6)$$

Уравнение (6) является кубическим относительно объема V с действительными коэффициентами при V . Тогда для фиксированной изотермы $T = \text{const}$ величина объема V при различных значениях давления p будет иметь либо одно, либо три действительных значения. Решение уравнения (6) может также иметь один действительный и два комплексных корня. Физический смысл имеют только действительные решения уравнения Ван-дер-Ваальса.

Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса показаны на рис. 11 и могут иметь как монотонный, так и немонотонный характер. С прямой $p = \text{const}$ немонотонные изотермы имеют три точки пересечения, а монотонные – одну точку пересечения.

Рассмотрим участки изотермы T_1 (рис. 11). Участок $A'A$ описывает газообразное состояние вещества. Участок DD' – область жидкого состояния вещества.

Участок AB – это область существования **переохлажденно-го пара**, когда по своим параметрам вещество должно находиться в жидком состоянии, но по свойствам оно продолжает находиться в газообразном. Участок CD – это область суще-

ствования **перегретой жидкости**, когда по своим параметрам вещество должно находиться в газообразном состоянии, но по свойствам оно продолжает находиться в жидком. Это метастабильные состояния вещества. Каждая из метастабильных фаз обладает ограниченной устойчивостью.

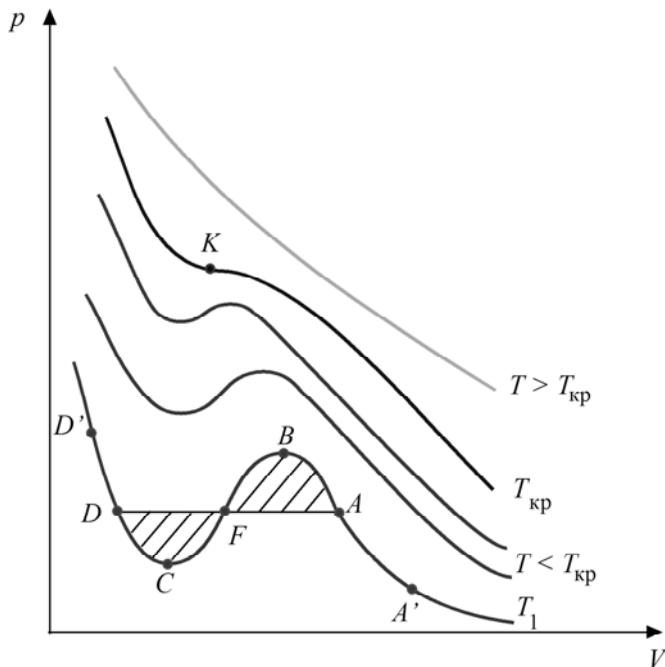


Рис. 11. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

Фазой называется равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний (других фаз) того же вещества.

Метастабильная фаза может существовать только в том случае, если не граничит с другой фазой. Например, переохлажденный пар переходит в жидкость, если в него попадает капля жидкости или примеси, которые вызывают конденсацию пара.

На участках существования жидкости и газа – D^2DC , BAA' – давление p уменьшается с увеличением объема V . Такие состояния газа являются устойчивыми. На участке CFB давление p растет с увеличением V . Это область неустойчивого состояния газа, в которой газ в равновесии физически существовать не может, так как на данном участке усиливаются малейшие флуктуации плотности вещества.

Таким образом, существуют две области устойчивых состояний вещества (жидкое и газообразное), разделенные областью неустойчивых состояний, которые невозможно реализовать практически.

Эксперимент показывает, что переход из одной области устойчивых состояний в другую происходит через **двухфазное состояние** вещества, причем изотерма AD этого перехода горизонтальна. В прил. 1 доказано, что **изотерма AD расположена так, что площади, ограниченные контурами $DCFD$ и $FBAF$, одинаковы.**

Критическое состояние и параметры критического состояния

Рассмотрим так называемое критическое состояние вещества и его параметры. Изотерма $T_{кр}$ разделяет немонотонные изотермы с $T < T_{кр}$ от монотонных изотерм с $T > T_{кр}$ (рис. 11). **Критическая температура $T_{кр}$** – это температура газа, выше которой вещество может находиться только в газообразном состоянии и ни при каком давлении не может быть переведено в жидкое состояние. Такое состояние характерно для идеального газа.

Критическое состояние вещества впервые наблюдал Д. И. Менделеев в 1861 г. Он установил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, т. е. поверхностное натяжение обращалось в нуль. При той же температуре обращалась в нуль скрытая теплота парообразования. Такую температуру Менделеев назвал темпера-

турой абсолютного кипения. Выше этой температуры газ не может быть сконденсирован в жидкость никаким увеличением давления.

При повышении температуры до $T_{кр}$ немонотонный участок на изотермах постепенно сглаживается и при критической температуре $T_{кр}$ переходит в точку K , которая является точкой перегиба на изотерме (рис. 11). Состояние вещества в точке K называется критическим.

Критическое состояние вещества – это состояние, в котором исчезает разница между газом и жидкостью, т. е. газ и жидкость имеют одинаковые свойства.

Давление $p_{кр}$, объем $V_{кр}$ и температура $T_{кр}$ вещества в критическом состоянии называются **критическими параметрами вещества**.

Давление насыщенного пара вещества при его критической температуре называется **критическим давлением** $p_{кр}$. Оно является наибольшим возможным давлением насыщенных паров вещества. Объем, который занимает вещество при $p_{кр}$ и $T_{кр}$, называется **критическим объемом** $V_{кр}$. Это наибольший объем, который может занимать имеющаяся масса вещества в жидком состоянии.

В прил. 2 подробно описаны условия, из которых определяется расположение критической точки K на изотерме. Согласно вычислениям, представленным в приложении,

$$V_{кр} = 3b,$$

$$T_{кр} = \frac{8a}{27bR},$$

$$p_{кр} = \frac{a}{27b^2}.$$

Отношение $\frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}$ называется **критическим коэффициентом**:

$$\frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}} = \frac{8}{3} = 2,67.$$

Критический коэффициент постоянен и не зависит от значения критических параметров и постоянных a и b .

Зная критические параметры, можно рассчитать постоянные a и b Ван-дер-Ваальса из выражений:

$$a = \frac{27T_{\text{кр}}^2 R^2}{64p_{\text{кр}}},$$

$$b = \frac{T_{\text{кр}} R}{8p_{\text{кр}}}.$$

Решение уравнения Ван-дер-Ваальса показывает, что ниже критической температуры $T_{\text{кр}}$ изотермы имеют вид, показанный на рис. 12. Однако при проведении экспериментов было установлено, что с увеличением давления объем газа сначала уменьшался обратно пропорционально давлению согласно закону Бойля – Мариотта. Но при достижении состояния в точке A при последующем сжатии газа давление прекращало расти вплоть до объема газа, определяемого состоянием в точке D (рис. 12).

Объяснение этого факта заключается в следующем. На участке AD происходит сжижение газа. С уменьшением объема количество жидкой фазы увеличивается, а количество газовой фазы уменьшается. На участке изотермы AD существуют одновременно две фазы – жидкость и газ. Газ находится в виде пара, который является насыщенным, так как находит-

ся в термодинамическом равновесии со своей жидкостью. В точке D жидкая фаза занимает весь объем. При дальнейшем сжатии жидкости давление резко возрастает (участок DD') вследствие малой сжимаемости жидкости.

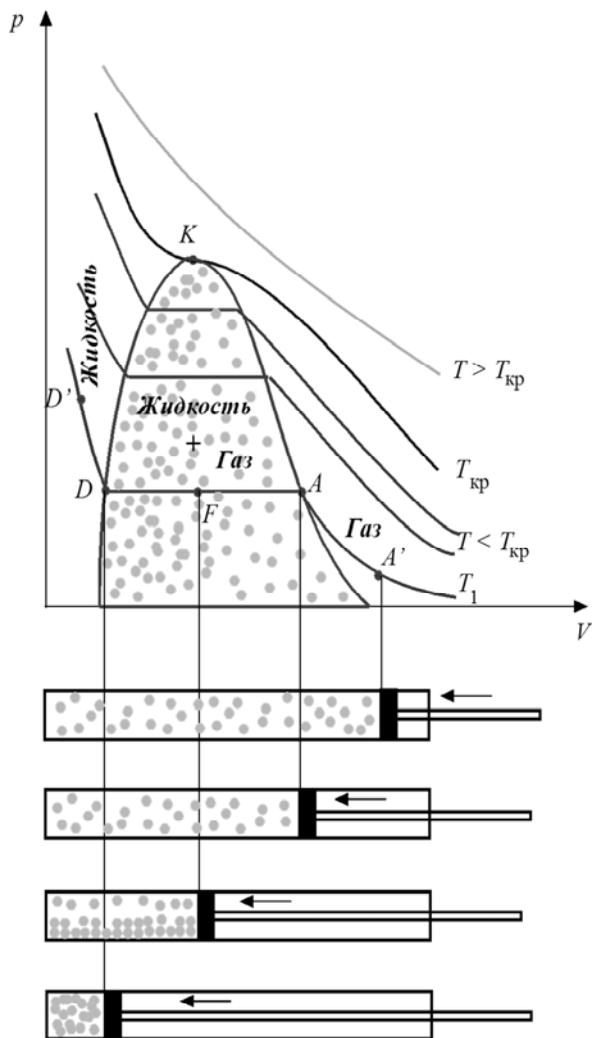


Рис. 12. Изотермы реального газа и жидкости

Таким образом, экспериментальные изотермы существенно отличаются от теоретических, полученных на основе решения уравнения Ван-дер-Ваальса. Это происходит потому, что в действительности могут быть реализованы только те состояния вещества, которые термодинамически устойчивы. Необходимым условием термодинамической устойчивости однородного вещества является

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=\text{const}} < 0,$$

т. е. при уменьшении объема давление должно возрастать.

При температурах ниже критических между жидкостью и паром имеется четкая фазовая граница. В этом случае жидкость и пар имеют разные плотности и под действием поля силы тяжести разделяются. При увеличении температуры плотность пара увеличивается, а плотность жидкости уменьшается. При критической температуре их плотности одинаковы.

Уравнение Ван-дер-Ваальса не выполняется строго ни для одного вещества, а общего уравнения, которое описывало бы реальный газ во всем диапазоне температур и давлений, в настоящее время не существует.

Метод наблюдения фазового перехода жидкость – газ в критической точке

Исчезновение фазовой границы можно наблюдать в барокамере, которая входит в состав экспериментальной установки (рис. 13).

При комнатной температуре барокамера 1 наполовину заполняется сжиженным фторидом серы SF₆, ее оболочка во время эксперимента нагревается потоком горячей воды или паром, поступающим от парогенератора 2 по силиконовым трубкам 3. Контроль и изменение температуры в барокамере производится при помощи термопары NiCr-Ni и термостата

замкнутого цикла 4 соответственно. Световой пучок от лампы 5 проходит через конденсор, установленный в корпусе вместе с ней. Затем через отверстие барокамеры 1, закрытое стеклом, свет попадает внутрь нее и проходит через исследуемое вещество. Вышедший из другого отверстия барокамеры 1 пучок света фокусируется линзой 6, попадает на экран 7, где формируется изображение 8, которое визуальнo показывает, как происходит изменение фазовой границы, а также процессы турбулентности в веществе при приближении температуры к критическому значению в режиме реального времени. Все оптические элементы крепятся на рельсе 9 при помощи штативов. Питание на установку подается через трансформатор 10.

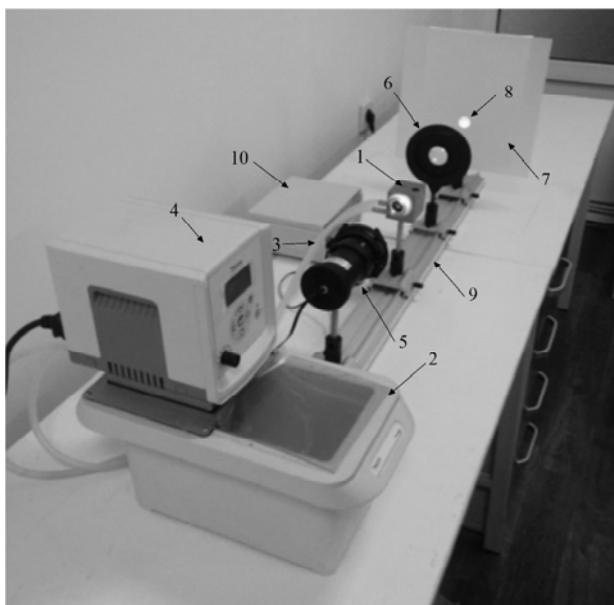


Рис. 13. Экспериментальная установка для наблюдения вещества в критическом состоянии:

- 1 – барокамера; 2 – парогенератор; 3 – силиконовые трубки;
- 4 – термостат замкнутого цикла; 5 – лампа с конденсором;
- 6 – фокусирующая линза; 7 – экран;
- 8 – изображение отверстия барокамеры на экране;
- 9 – рельса для штативов; 10 – трансформатор

Для фторида серы SF_6 критическая температура $T_{\text{кр}} = 318,7 \text{ К}$. Величины давления и молярного объема в критическом состоянии фторида серы SF_6 соответственно равны: $p_{\text{кр}} = 37,6 \text{ атм} = 3,81 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $V_{\text{кр}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Фазовая граница и флуктуации плотности вещества в барокамере при различных температурах показаны на рис. 14.

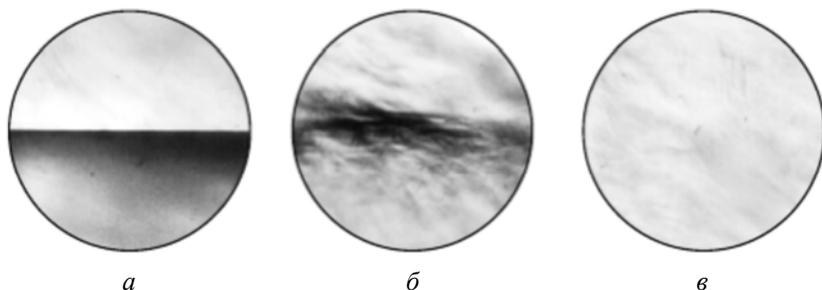


Рис. 14. Фазовая граница и флуктуации плотности вещества в барокамере:

а – ниже критической температуры; *б* – при критической температуре; *в* – выше критической температуры

Величина плотности фторида серы SF_6 в критическом состоянии близка к усредненному значению плотности жидкости и ее пара при комнатной температуре. Поэтому при нагревании система «жидкость – пар» обязательно пройдет через критическую точку. Сразу после начала нагрева в жидкой фазе появляются неоднородности в форме полосок в результате изменения плотности вещества. При дальнейшем нагреве жидкость начинает кипеть, а с верхней части камеры начинает капать конденсат, появляются полоски в газовой фазе. Перед достижением критической температуры кипение становится более интенсивным. Жидкость наполняется пузырьками пара, становится структурно неоднородной. Неоднородности плотности вещества становятся более интенсивными и в газовой фазе: сначала непосредственно выше границы раздела, затем внутри газовой фазы. Остаток жидкой фазы также становится

полностью неоднородным, что можно видеть по наличию в ее структуре полосок. Полоски меняют свои границы и расположение из-за флуктуаций плотности вещества как в жидкой, так и в газовой фазе.

Когда система «жидкость – газ» в барокамере проходит через критическую температуру, фазовая граница между жидкостью и газом начинает расширяться, а затем исчезает. Вещество в барокамере превращается в однородную фазу. Исчезновение границы между газовой и жидкой фазами наблюдается на проецируемом изображении. Из-за градиента температур в барокамере наблюдается интенсивная турбулентность полосок, которая исчезает при дальнейшем повышении температуры.

После выключения нагрева при охлаждении до критической температуры полоски становятся видимыми. В нижней части камеры можно увидеть небольшое затемнение, обусловленное образованием аэрозоли. При снижении температуры ниже критической полоски увеличиваются, газ конденсируется, происходит рост уровня жидкой фазы. В газовой фазе происходит конденсация аэрозоли. В итоге газовая фаза становится прозрачной, прослойки в ней исчезают. Жидкая фаза вещества продолжает кипеть.

При возобновлении нагрева жидкость кипит все интенсивнее. Граница раздела жидкой и газовой фаз расширяется, затем полностью исчезает при достижении критической температуры. Наблюдается турбулентность внутри всего объема вещества.

В силу того, что в процессе перехода через критическую точку в веществе происходят флуктуации плотности, свет, проходящий через такую среду, испытывает так называемое рэлеевское рассеяние. При этом коротковолновая часть спектра рассеивается сильнее длинноволновой. По изменению цвета (длины волны) рассеянного света можно судить о характере флуктуаций плотности вещества при переходе в критическое состояние. В критическом состоянии, когда флуктуации плотности наиболее интенсивны из-за уменьшения сжимаемо-

сти вещества, наблюдается явление резкого усиления рассеяния света – **критическая опалесценция**. При этом на экране картина происходящего в барокамере темнеет, приобретает красно-коричневый цвет. Это происходит потому, что коротковолновая область спектра испытывает большее рассеяние по сравнению с длинноволновой. Затем, когда температура становится выше критической, рассеянного света становится меньше, в спектре прошедшего света начинают проявляться более короткие длины волн, и цвет вещества в барокамере становится однородно желто-коричневым.

План исследований фазового перехода вещества в критическое состояние

При работе с барокамерой необходимо выполнять следующие **требования безопасности**:

1. Для нагрева барокамеры используйте только пар или циркулирующую воду.
2. Барокамера во время эксперимента сильно нагревается. Не прикасайтесь к барокамере, чтобы избежать ожогов.
3. При повышенном давлении в барокамере не производите никаких действий с элементами установки, которые могут привести к выпуску пара или горячей воды наружу, не ослабляйте винт-заглушку барокамеры.
4. Не нагревайте барокамеру выше 90 °С.
5. Перед началом работы вместе с преподавателем проверьте герметичность соединений силиконовых трубок и надежность их крепления.

Задание I. Изучите теоретический материал лабораторной работы, ответьте на контрольные вопросы. Внимательно ознакомьтесь с методикой проведения эксперимента.

Задание II. Проведите наблюдение фазового перехода жидкость – газ в критической точке при нагревании

и охлаждении вещества в барокамере. Экспериментально определите критическую температуру вещества в барокамере и его цвет при температурах ниже критической точки, в критической точке, выше критической точки.

1. Проверьте комплектность и правильность сборки экспериментальной установки согласно рис. 13. При комнатной температуре барокамера *1* должна быть наполовину заполнена сжиженным фторидом серы SF₆.

2. Температура в барокамере *1* регистрируется с помощью термопарного датчика, подключенного к цифровому индикаторному прибору. Для улучшения теплового контакта термопары с барокамерой добавьте немного воды в отверстие с температурным датчиком. На рис. 13 изображение отверстия показано в виде черной точки на верхней поверхности барокамеры *1*.

3. Включите лампу. Спроецируйте изображение сжиженного фторида серы SF₆, заполняющего барокамеру, на экран.

4. Передвигая линзу вдоль рельсы, сфокусируйте изображение мениска жидкости на экране. *Зарисуйте полученное изображение в отчете.*

5. Включите термостат *4* тумблером «Сеть».

6. Регулятором на передней панели термостата *4* установите начальную температуру 40 °С. Значение температуры циркулирующей воды отображается на цифровом табло парогенератора *2*.

7. После достижения температуры 40 °С ручкой на передней панели парогенератора *2* установите скорость нагрева циркулирующей воды 5 град/мин. Данная скорость нагрева позволит поддерживать равномерный нагрев вещества в объеме барокамеры *1* и отчетливо наблюдать размытие границы раздела фаз.

8. При нагреве в жидкости фторида серы SF₆ появляются неоднородности в виде полос. Далее жидкость начинает кипеть. При приближении температуры нагревания жидкости к критической интенсивность кипения резко увеличивается, неоднородность жидкости растёт вследствие образования

большого числа пузырьков газа в ней. Жидкость начинает по всем направлениям рассеивать свет, что приводит к затемнению проецируемого на экране изображения жидкости. Между жидкостью и паром наблюдается четкая фазовая граница. *Зарисуйте полученное изображение в отчете (см. рис. 14, а).*

9. По желтоватой окраске фторида серы SF_6 наблюдайте на экране изображение вещества в барокамере в момент перед исчезновением границы между фазами.

10. Определите цвет вещества в барокамере ниже критической точки при температуре t_1 , указанной преподавателем. *Данные наблюдения занесите в табл. 1.*

Таблица 1

№ опыта	Нагрев вещества			
	Критическая температура, $t_{кр}^{наг}, ^\circ C$	Цвет изображения		
		Ниже критической точки при $t_1, ^\circ C$	В критической точке при $t_{кр}^{наг}, ^\circ C$	Выше критической точки при $t_2, ^\circ C$
1				
2				
3				

11. В момент, когда граница раздела фаз исчезнет, определите критическую температуру вещества $t_{кр}^{наг}$ и цвет вещества. Значение температуры отображается на табло цифрового индикаторного прибора, к которому подключен термопарный датчик. *Данные наблюдения запишите в табл. 1.* Зарисуйте картину размытия границы раздела фаз в отчете (см. рис. 14, б).

12. Установите при помощи регулятора на термостате температуру выше критической и равную t_2 , величину которой указывает преподаватель. Проведите наблюдение картины вещества в барокамере на экране. Фторид серы SF_6 будет находиться в газовой фазе. Визуально определите цвет веще-

ства при температуре t_2 и запишите в табл. 1. *Зарисуйте наблюдаемое изображение в отчете (см. рис. 14, в).*

13. Фторид серы SF_6 будет находиться в газовой фазе. Регулятором на термостате установите температуру $25\text{ }^\circ\text{C}$. Фторид серы SF_6 начнет охлаждаться.

14. Проведите наблюдение при охлаждении вещества. Определите величину критической температуры $t_{кр}^{охл}$ при охлаждении вещества, а также цвет вещества выше критической температуры при t_2 , при критической температуре $t_{кр}^{охл}$, ниже критической температуры при t_1 . *Данные запишите в табл. 2.*

Таблица 2

№ опыта	Охлаждение вещества			
	Критическая температура, $t_{кр}^{охл}$, $^\circ\text{C}$	Цвет изображения		
		Выше критической точки при t_2 , $^\circ\text{C}$	В критической точке при $t_{кр}^{охл}$, $^\circ\text{C}$	Ниже критической точки при t_1 , $^\circ\text{C}$
1				
2				
3				

15. Эксперимент при нагревании и охлаждении повторите 3 раза.

16. Найдите среднюю критическую температуру $t_{ср}^{наг}$ при нагревании по результатам трех экспериментов:

$$t_{ср}^{наг} = \frac{t_{кр1}^{наг} + t_{кр2}^{наг} + t_{кр3}^{наг}}{3}.$$

17. Найдите среднюю критическую температуру $t_{\text{ср}}^{\text{охл}}$ при охлаждении по результатам трех экспериментов:

$$t_{\text{ср}}^{\text{охл}} = \frac{t_{\text{кр}1}^{\text{охл}} + t_{\text{кр}2}^{\text{охл}} + t_{\text{кр}3}^{\text{охл}}}{3}.$$

18. Определите среднюю критическую температуру $t_{\text{кр}}$ при нагревании и охлаждении:

$$t_{\text{кр}} = \frac{t_{\text{ср}}^{\text{наг}} + t_{\text{ср}}^{\text{охл}}}{2}.$$

19. Сравните полученное экспериментальное значение критической температуры $t_{\text{кр}}$ фторида серы SF_6 со значениями, приводящимися в литературе: $t_{\text{кр}} = 45,50\text{--}45,57\text{ }^\circ\text{C}$. *Сделайте вывод.*

Задание III. Рассчитайте поправки Ван-дер-Ваальса a и b для фторида серы SF_6 .

1. Переведите экспериментально полученное значение критической температуры $t_{\text{кр}}$ из градусов шкалы Цельсия в единицы абсолютной шкалы температур (Кельвин):

$$T_{\text{кр}} = t_{\text{кр}} + 273,15.$$

2. Рассчитайте поправку Ван-дер-Ваальса a на давление по формуле:

$$a = \frac{27R^2T_{\text{кр}}^2}{64p_{\text{кр}}},$$

где $R = 8,31\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ – универсальная газовая постоянная;
 $p_{\text{кр}} = 3,81\cdot 10^6\text{ Па}$ – критическое давление для фторида серы SF_6 .

3. Рассчитайте поправку Ван-дер-Ваальса b на объем по формуле

$$b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8p_{\text{кр}}}.$$

4. Рассчитайте величину критического коэффициента $\frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}}$

для фторида серы SF_6 и сравните ее с теоретическим значением, равным 2,67.

5. Данные расчетов запишите в отчет.

6. *Сделайте вывод.*

Задание IV. Рассчитайте давление газа p для фторида серы SF_6 вблизи критического состояния по модели идеального газа и по модели Ван-дер-Ваальса для реального газа. Данные для расчета: $T = T_{\text{кр}} + 5$ (К), $V = V_{\text{кр}} = 2 \cdot 10^{-4}$ м³/моль, $\nu = 1$ моль.

1. Рассчитайте давление p из уравнения Менделеева – Клапейрона для идеального газа

$$pV = RT.$$

2. Рассчитайте давление p из уравнения Ван-дер-Ваальса для реального газа

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

3. Сравните вычисленные значения давлений по моделям идеального и реального газов между собой, а затем с величиной давления $p_{\text{кр}}$ в критическом состоянии для фторида серы SF_6 и сделайте выводы.

Контрольные вопросы

1. Какой газ называется идеальным?
2. Что называется уравнением состояния? Запишите уравнение состояния идеального газа.
3. Сформулируйте газовые законы идеального газа для изо-процессов.
4. Какой газ называется реальным? Назовите основные отличия реального газа от идеального.
5. Какими видами сил описываются силы межмолекулярного взаимодействия?
6. Чем обусловлены силы межмолекулярного отталкивания и притяжения?
7. Запишите формулу потенциала Леннарда-Джонса.
8. Как зависят силы притяжения и отталкивания от расстояния между молекулами?
9. Как учитываются силы притяжения и отталкивания в модели реального газа, предложенной Ван-дер-Ваальсом?
10. Выведите уравнение Ван-дер-Ваальса.
11. Что представляют собой изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса? Изобразите изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса для реальных газов в координатах (P ; V). Опишите основные участки на изотерме уравнения Ван-дер-Ваальса.
12. Что такое переохлажденный пар и перегретая жидкость? Какие участки на изотерме соответствуют переохлажденному пару и перегретой жидкости?
13. Дайте определение термодинамической фазы.
14. Каким образом происходит фазовый переход из газообразного состояния в жидкое по изотерме уравнения Ван-дер-Ваальса? Покажите участок на изотерме, соответствующий двухфазному состоянию.
15. Изобразите изотермы реального газа в координатах (P ; V). Покажите область существования двухфазного состояния.
16. Дайте определение критической температуры, критического состояния вещества.

17. Запишите формулы для вычисления критических параметров на основе уравнения Ван-дер-Ваальса.

18. В чем заключается метод наблюдения фазового перехода жидкость – газ в критической точке?

19. Каким образом экспериментально можно определить критическую температуру?

20. Опишите, что происходит с границей раздела жидкость – газ вблизи критической температуры, при критической температуре, при температуре выше критической.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Покажем, где должна располагаться изотерма DA (рис. 11).

Переход из точки D в точку A можно осуществить как по изотерме DFA , так и по изотерме $DCBA$. Изотерма $DCBA$ не существует устойчиво, но последовательность ее состояний характеризуется конкретными величинами объема, давления, энтропии и т. д.

Если осуществить переходы DFA и $DCBA$ по изотерме T_1 обратимо, то изменение энтропии $\Delta S = S_A - S_D$ в этих случаях будет одинаково:

$$\Delta S = \int_{DFA} \frac{\delta Q}{T_1} = \int_{DCBA} \frac{\delta Q}{T_1}, \text{ при } T_1 = \text{const.} \quad (7)$$

Из первого начала термодинамики определим количество теплоты δQ и подставим в соотношение (7):

$$\delta Q = dU + pdV,$$

$$\int_D^A dU + \int_{DFA} pdV = \int_D^A dU + \int_{DCBA} pdV,$$

$$\int_{DFA} pdV = \int_{DCBA} pdV, \quad (8)$$

где dU – элементарное изменение внутренней энергии при переходе из состояния D в состояние A .

Из соотношения (8) следует, что термодинамическая работа по путям DFA и $DCBA$ должна быть одинакова. Это происходит в том случае, если площади, ограниченные контурами $DCFD$ и $FBAF$, одинаковы.

Таким образом, изотерма DA расположена так, чтобы площади, ограниченные контурами $DCFD$ и $FBAF$, были одинаковы. В этом и состоит суть правила Д. Максвелла, который впервые теоретически показал, где должна располагаться изотерма непрерывного перехода вещества через двухфазное состояние.

Приложение 2

Расположение критической точки K на изотерме (рис. 11, 12) определяется из следующих условий:

1. Изобара, проходящая через точку K , совпадает с касательной к изотерме в этой точке:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=\text{const}} = 0.$$

2. Так как точка K – это точка перегиба, то

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=\text{const}} = 0.$$

Перепишем уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$p = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \frac{av^2}{V^2}. \quad (9)$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=\text{const}} = -\frac{\nu RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - \nu b)^2} + \frac{2av^2}{V_{\text{кр}}^3} = 0; \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=\text{const}} = -\frac{2\nu RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - \nu b)^3} - \frac{6av^2}{V_{\text{кр}}^4} = 0. \quad (11)$$

Из уравнения (10) находим:

$$av^2 = \frac{\nu RT_{\text{кр}} V_{\text{кр}}^3}{2(V_{\text{кр}} - \nu b)^2}. \quad (12)$$

Подставим выражение (12) в (11):

$$\frac{2\nu RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{кр}} - \nu b)^3} = \frac{3\nu RT_{\text{кр}}}{V_{\text{кр}} (V_{\text{кр}} - \nu b)^2},$$
$$\frac{2}{(V_{\text{кр}} - \nu b)} = \frac{3}{V_{\text{кр}}}.$$

Из последнего выражения найдем b :

$$\frac{2V_{\text{кр}}}{3} = V_{\text{кр}} - \nu b,$$
$$\nu b = V_{\text{кр}} - \frac{2V_{\text{кр}}}{3} = \frac{1}{3}V_{\text{кр}},$$
$$V_{\text{кр}} = 3\nu b. \tag{13}$$

Подставляя выражение (13) в (12), получим:

$$a\nu^2 = \frac{\nu RT_{\text{кр}} (3\nu b)^3}{2(3\nu b - \nu b)^2} = \frac{27\nu^2 b RT_{\text{кр}}}{8},$$
$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}. \tag{14}$$

Подставив выражения (13) и (14) в (9) и проведя простые преобразования, определим $p_{\text{кр}}$:

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}. \tag{15}$$

Критический коэффициент определяется через критические параметры (13)–(15) модели Ван-дер-Ваальса и одинаков для всех газов:

$$\frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}} = 2,67.$$

Экспериментальные данные по измерению величины критического коэффициента реальных газов показали результат в диапазоне от 3,07 до 4,21. Т. е. имеется существенное отличие от величины, полученной из уравнения Ван-дер-Ваальса, которое, однако, является более точным, чем уравнение состояния идеального газа. Одной из причин такого расхождения является принятие неизменными постоянных уравнения Ван-дер-Ваальса a и b и постоянство числа молекул. Также не были учтены силы отталкивания, которые возникают в области высоких давлений в сильно сжатом веществе. Поэтому в области высоких давлений уравнение Ван-дер-Ваальса неприменимо. Оно строго не выполняется ни для одного вещества, а общего уравнения, которое описывало бы реальный газ во всем диапазоне температур и давлений в настоящее время не существует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Детлаф, А. А. Курс физики : учебное пособие для ВТУЗов / А. А. Детлаф. – 4-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2003. – 718 с.

2. Сивухин, Д. В. Общий курс физики: в 5 т. / Д. В. Сивухин. – М.: Физматлит, 2019. – Т. 2. – 544 с.

3. Савельев, И. В. Курс общей физики. Молекулярная физика и термодинамика / И. В. Савельев. – М.: АСТ-Астрель, 2002. – Т. 2. – 208 с.

4. Фриш, С. Э. Курс общей физики: в 3 т. / С. Э. Фриш, А. В. Тиморева. – Санкт-Петербург : Лань, 2021. – Т. 1. – 480 с.

5. Сборник задач по общему курсу физики : в 2 ч. / П. Г. Кужир, Н. П. Юркевич, Г. К. Савчук – 3-е изд. – Минск: БНТУ, 2014. – Ч. 1 : Механика. Статистическая физика и термодинамика. – 219 с.

6. Общая физика: оптика, квантовая физика, физика атомного ядра и элементарные частицы. Сборник задач: учебное пособие / П. Г. Кужир, Н. П. Юркевич, Г. К. Савчук. – Минск: БНТУ, 2018. – 197 с.

7. Электричество и магнетизм. Сборник задач: учебное пособие / П. Г. Кужир, Н. П. Юркевич, Г. К. Савчук. – Минск: ИВЦ Минфина, 2019. – 264 с.

8. Трофимова, Т. И. Курс физики / Т. И. Трофимова. – М.: Академия, 2006. – 560 с.

9. Юркевич Н. П. Изучение термодинамических свойств реального газа в критическом состоянии в курсе общей физики / Н. П. Юркевич, Г. К. Савчук, А. П. Ахмедов, С. Б. Худойбергенов // Фундаментальная наука и образовательная практика : материалы XI Респ. науч.-методолог. семинара «Актуальные проблемы современного естествознания», Минск, 3 дек. 2020 г. / редкол.: В. А. Гайсенек (пред.) [и др.]. – Минск: РИВШ, 2020. – С. 190–194.

10. Федина, В. В. Техническая термодинамика : учебное пособие / В. В. Федина, А. С. Тимофеева, Т. В. Никитченко. – Старый Оскол: ТНТ, 2015. – 144 с.

11. Наблюдение фазового перехода жидкость-газ в критической точке [Электронный ресурс] : методические указания для проведения лабораторных занятий / А. К. Есман [и др.]. – Минск: БНТУ, 2020.

Учебное издание

ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО ГАЗОВ

Пособие для студентов специальностей
1-56 02 01 «Геодезия», 1-36 11 01 «Инновационная техника
для строительного комплекса», 1-70 03 02 «Мосты,
транспортные тоннели и метрополитены»,
1-70 03 01 «Автомобильные дороги»

Составители:

ЕСМАН Александр Константинович
ЮРКЕВИЧ Наталья Петровна
САВЧУК Галина Казимировна и др.

Редактор *А. С. Мокрушников*
Компьютерная верстка *Е. А. Беспанской*

Подписано в печать 22.02.2022. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 2,85. Уч.-изд. л. 2,23. Тираж 100. Заказ 57.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.