

## Лекция 22. Реальные газы.

1. Отклонения от законов идеального газа. Взаимодействие молекул газа.
2. Газ Ван-дер-Ваальса.
3. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса.
4. Критические параметры.
5. Сравнение изотерм Ван-дер-Ваальса с экспериментальными данными.
6. Метастабильные состояния.
7. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.
8. Эффект Джоуля-Томсона.

## 1. Отклонения от законов идеального газа. Взаимодействие молекул газа.

Модель идеального газа, используемая в молекулярно-кинетической теории газов, позволяет довольно хорошо описывать поведение разреженных реальных газов. Уравнения состояния идеального газа

$$pV = \nu RT \quad (22.1)$$

хорошо описывает поведение реальных газов только при малых плотностях, то есть при не слишком больших давлениях и достаточно высоких температурах. С повышением давления и уменьшения температуры наблюдаются отступления от законов идеального газа как количественного, так и качественного характера.

Количественные отклонения от уравнения (22.1) можно проследить с помощью таблицы 22.1, где приведены значения произведения  $pV$  некоторой массы азота при различных давлениях  $p$  и постоянной температуре  $0^\circ\text{C}$  (при нормальных условиях газ занимал объём 1 литр). В соответствии с (22.1) произведение  $pV$  при неизменной температуре должно оставаться постоянным. В действительности, как видно из таблицы, при давлениях порядка 200 атм наблюдаются заметные отклонения. При  $p = 1000$  атм. произведение  $pV$  становится вдвое больше, чем при нормальных условиях.

Таблица 22.1 [4]

$p$ , атм	$pV$ , атм·л
1	1,000
100	0,994
200	1,048
500	1,390
1000	2,069

Качественные отступления носят более глубокий характер. Реальные газы могут быть переведены в жидкое и твердое состояния. Это было бы невозможно, если бы газы строго следовали уравнению состояния (22.1).

Отступления от законов идеальных газов связаны с тем, что при увеличении плотности начинают играть всё большую роль объём молекул и взаимодействие между ними, которые в теории идеальных газов во внимание не принимаются. Рассмотрим каждый из этих факторов.

### 1) Собственный объём молекул.

При нормальных условиях в  $1 \text{ м}^3$  газа содержится  $2,68 \cdot 10^{25}$  молекул,

занимающих объём примерно  $10^{-4}$  м<sup>3</sup> (радиус молекулы примерно  $10^{-10}$  м). Объёмом молекул по сравнению с объёмом газа (1 м<sup>3</sup>) можно пренебречь.

При сжатии идеального газа до давления 5000 атм, его объём должен стать равным  $2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>. То есть объём молекул составит уже половину всего объёма газа. Таким образом, при высоких давлениях указанная модель идеального газа непригодна.

## *2) Взаимодействие между молекулами.*

Ограничиваясь рассмотрением систем (газов), состоящих из электрически нейтральных молекул или атомов, следует отметить, что в основе межмолекулярных взаимодействий лежат силы электромагнитной природы между элементарными зарядами, из которых построены атомы и молекулы. Они проявляются на расстояниях  $\leq 10^{-9}$  м и быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами.

По мере развития представлений о строении атома и квантовой механики, было выяснено, что на между молекулами вещества одновременно действуют силы притяжения и силы отталкивания: на малых расстояниях между соседними молекулами преобладают силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Впервые взаимодействие между атомами и молекулами рассматривал и учитывал при определении уравнения состояния реального газа И. Ван-дер-Ваальс, поэтому межмолекулярное взаимодействие часто называют взаимодействием Ван-дер-Ваальса.

Притяжение между молекулами имеет ту же природу, что и притяжение двух электрических диполей (подробнее в разделе «Электромагнетизм»). При этом потенциальная энергия притяжения достаточно быстро убывает с расстоянием  $r$  между молекулами. На близких расстояниях, когда электронные оболочки взаимодействующих частиц взаимно проникают друг в друга, силы молекулярного притяжения переходят в силы отталкивания.

Точно учесть межмолекулярное взаимодействие не представляется возможным. Даже приближенный учет этого взаимодействия, исходя из микроскопических представлений об атомной или молекулярной структуре,

представляет собой достаточно сложную задачу. Поэтому на практике часто используются приближенные параметрические потенциалы для описания межмолекулярного взаимодействия.

Взаимодействие молекул удобно характеризовать потенциальной энергией взаимодействия  $U_{вз}(r)$ , как функцией расстояния  $r$  между центрами сблизившихся молекул. Типичная кривая  $U_{вз}(r)$  приведена на рисунке 22.1. На малых расстояниях (при  $r < r_0$ ) молекулы отталкиваются, на больших

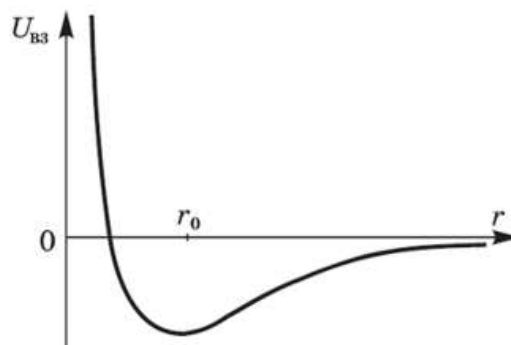


Рис.22.1

( $r > r_0$ ) – притягиваются. Расстояние  $r_0$  соответствует равновесному состоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствии теплового движения. На расстояниях  $r > 10^{-9}$  м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют.

## 2. Газ Ван-дер-Ваальса.

Для описания поведения газов в широком интервале плотностей было предложено много различных уравнений. Самым простым из них и вместе с тем, дающим достаточно хорошие результаты оказалось уравнение Ван-дер-Ваальса, полученное теоретически в 1873 году. Это уравнение получено путём внесения поправок в уравнение (22.1) и для 1 моля газа имеет следующий вид:

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT, \quad (22.2)$$

где  $p$  – давление, оказываемое на газ извне (равное давлению газа на стенки сосуда),  $a$  и  $b$  – константы Ван-дер-Ваальса, имеющие для разных газов различные значения, определяемые опытным путём,  $V_m$  – молярный объём.

Пояснить смысл поправок можно в рамках простейших модельных представлениях, если заменить реальное взаимодействие между молекулами упрощенным потенциалом (сплошная красная линия на рис. 22.2). Рассматриваемая аппроксимация соответствует модели твердых упругих шаров, между которыми

действуют силы притяжения. Расстояние  $d_0$  – минимальное расстояние, на которое могут сблизиться центры шариков, – играет роль диаметра молекулы (рис 22.3).

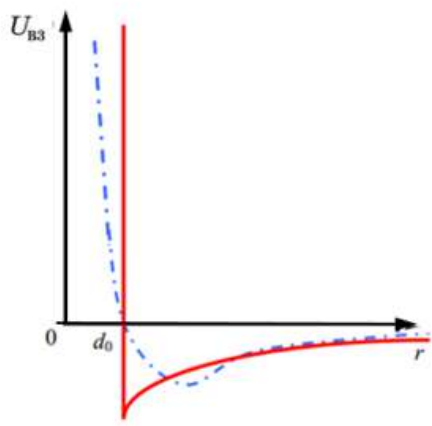


Рис.22.2

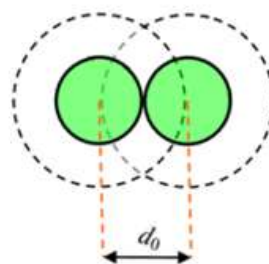


Рис.22.3

### 1) Учёт собственного объёма молекул.

Наличие сил отталкивания противодействует проникновению в занятый молекулой объём других молекул. Фактически свободный объём, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не  $V_m$ , а  $(V_m - b)$ , где поправка  $b$  характеризует ту часть объёма, которая недоступна для движения молекул.

Если, например, в сосуде находятся две молекулы, то центр любой из них не может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние, меньшее диаметра  $d_0$  молекулы (рис.3). Это означает, что для центров обеих молекул оказывается недоступным сферический объём радиуса  $d_0$ , то есть недоступный объём, приходящийся на две молекулы  $\frac{4}{3}\pi d_0^3 = 8V_1$ .

Суммарный недоступный объём одного моля

$$b = \frac{1}{2} N_A \cdot \frac{4}{3} \pi d_0^3 = 4N_A V_1,$$

где коэффициент  $1/2$  учитывает то, что объём  $\frac{4}{3}\pi d_0^3$  приходится на пару молекул. То есть поправка  $b$  численно равна учетверённому собственному объёму молекул.

### 2) Учёт притяжения молекул.

Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого внутренним давлением. Поправка  $a/V_m^2$

характеризует ту добавку к внешнему давлению, которая обусловлена взаимным притяжением молекул друг к другу.

Молекулы идеального газа, сталкиваясь со стенками сосуда, передают свой импульс и оказывают давление на стенку. При учете притяжения между молекулами на каждую подлетевшую к стенке молекулу действует нескомпенсированная сила – сила притяжения молекул объема (рис.22.4). Это притяжение со стороны

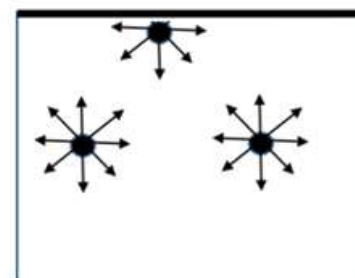


Рис.22.4

объема ослабляет силу удара молекул о стенку, при этом давление на стенку уменьшается на некоторую величину  $p'$ . Величина  $p'$  пропорциональна, во-первых, числу молекул, ударяющихся о единичную площадку стенки сосуда, и, во-вторых, числу молекул, “оттягивающих” другие подлетающие молекулы от стенки. Каждое из этих чисел, в свою очередь, пропорционально концентрации, поэтому

$$p' \sim n \cdot n \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2,$$

то есть что поправка к давлению пропорциональна квадрату концентрации молекул.

Для одного моля поправку к давлению можно записать в виде:

$$p' = \frac{a}{V_m^2}, \quad (22.3)$$

где  $a$  – постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения. Таким образом, вводится поправка к давлению, оказываемому на стенки сосуда, уменьшающего величину давления

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \quad (22.4)$$

Уравнение (22.2) написано для 1 моля газа. Для произвольного количества вещества  $\nu$ , с учётом того, что  $V = \nu V_m$ , уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид:

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

или

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT. \quad (22.5)$$

Как было отмечено выше, входящие в уравнение  $a$  и  $b$  – постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путём. Значения поправок Ван-дер-Ваальса для некоторых газов приведены в таблице 22.2.

Таблица 22.2[7]

Газ	Поправки Ван-дер-Ваальса	
	$a$ , Н·м <sup>4</sup> /моль <sup>2</sup>	$b$ , 10 <sup>-5</sup> м <sup>3</sup> /моль
Азот	0,137	3,86
Аргон	0,136	3,22
Водяной пар	0,552	3,04
Кислород	0,138	3,17
Неон	0,021	1,69
Углекислый газ	0,365	4,28
Хлор	0,658	5,62

Насколько уравнение Ван-дер-Ваальса лучше передаёт поведение газов, чем уравнение (22.1), можно судить по данным, приведённым в таблице 22.3. Третий столбец этой таблицы дополняет таблицу 1 значением величины

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

для той же массы азота, для которой даны значения  $pV$  во

втором столбце, при постоянной температуре 0°С. Как видно из таблицы, уравнение Ван-дер-Ваальса гораздо лучше согласуется с экспериментом, чем уравнение состояния идеального газа (22.1).

Следует отметить, что теоретический вывод уравнения Ван-дер-Ваальса применим при выполнении условий  $b \ll V_m$ ,  $\frac{a}{V_m^2} \ll p$ . Вывод также предполагает, что молекулы газа сферически симметричны, поскольку рассматривается модель твердых упругих шаров. С этим связано то обстоятельство, что в действительности даже для неплотных газов величины  $a$  и  $b$  зависят от температуры.

Таблица 22.3[4]

$p$ , атм	$pV$ , атм·л	$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb)$ , атм·л
1	1,000	1,000
100	0,994	1,000
200	1,048	1,009
500	1,390	1,014
1000	2,069	0,893

Кроме того, в рассуждениях, представленных выше, рассматривались только парные взаимодействия молекул, так как для газа малой плотности одновременное сближение 3-х, 4-х и более молекул маловероятно. В плотном газе тройными (и более) соударениями пренебрегать нельзя и параметры  $a$  и  $b$  теряют свой простой физический смысл. Для плотных газов уравнение Ван-дер-Ваальса, как количественное соотношение, не выполняется. Однако качественно оно правильно передает поведение и таких газов.

Таким образом, реальные газы следуют уравнению Ван-дер-Ваальса лишь приближённо. Воображаемый газ, точно подчиняющийся уравнению (22.2), называется газом Ван-дер-Ваальса (*ван-дер-ваальсовским газом*).

Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса, было предложено много эмпирических или полуэмпирических уравнений состояния реальных газов. За счет увеличения эмпирических постоянных, входящих в эти уравнения, удастся достигнуть лучшего согласия с опытом по сравнению с тем, что дает уравнение Ван-дер-Ваальса. Однако уравнение Ван-дер-Ваальса благодаря своей простоте и ясному физическому смыслу входящих в него постоянных до сих пор является наиболее распространенным уравнением для анализа качественного поведения реальных газов и жидкостей.

### 3. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса.

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа его изотерм. Эти кривые, представленные на рис. 22.5 для четырех различных температур, имеют довольно своеобразный характер.

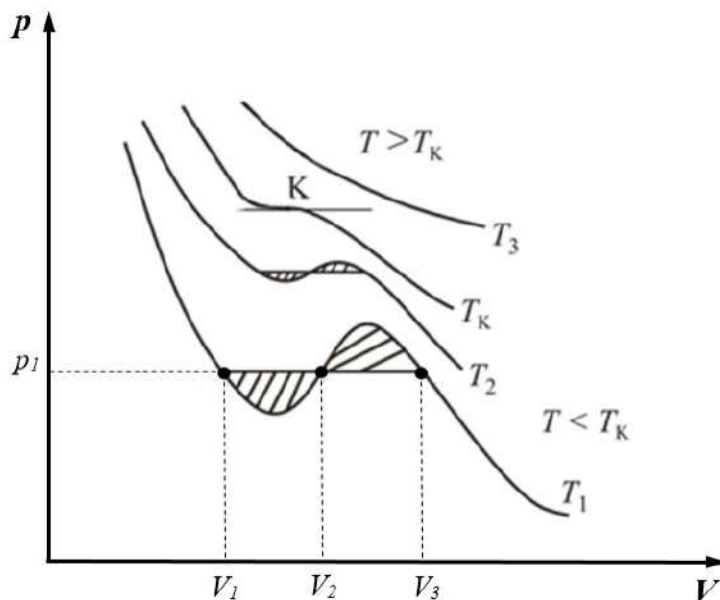


Рис.22.5

При высоких температурах изотерма газа Ван-дер-Ваальса отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно спадающей кривой (изотерма, соответствующая температуре  $T_3$  на рис.22.5). При некоторой температуре  $T_c$  на изотерме имеется лишь одна точка перегиба К. При низких температурах ( $T < T_c$ ) изотермы имеют волнообразный участок, сначала монотонно опускаясь вниз, затем монотонно поднимаясь вверх и снова монотонно опускаясь.

Исследуем уравнение Ван-дер-Ваальса (22.2). Уравнение изотермы для моля газа можно представить в виде (22.4)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (22.6)$$

если считать температуру  $T$  постоянной. При высоких температурах последний член в формуле (22.6) можно отбросить. Тогда изотерма будет гиперболой, асимптотами которой являются изобара  $p = 0$  и изохора  $V = b$  (изотерма, соответствующая  $T_3$  на

рис.22.5). Всякая другая изобара  $p = \text{const}$  будет пересекать такую изотерму в одной точке.

Для исследования изотерм при любых значениях  $T$  умножим уравнение (22.6) на  $V^2$ . После раскрытия скобок уравнение изотермы примет вид

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV = ab = 0 \quad (22.7)$$

Это уравнение третьей степени относительно  $V$ , в которое давление  $p$  входит в качестве параметра. Поскольку его коэффициенты вещественны, оно может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный и два мнимых, причем физический смысл имеют лишь вещественные положительные корни. Каждому корню на плоскости  $(p, V)$  соответствует точка, в которой изобара  $p = \text{const}$  пересекает изотерму. Поэтому первому случаю, когда корней три, соответствуют изотермы при низких температурах (три значения объема газа  $V_1, V_2$  и  $V_3$  отвечают одному значению давления  $p_1$  на рис.22.5). При этом изотерма Ван-дер-Ваальса имеет дополнительные максимум и минимум в отличие от изотерм идеального газа. На рис. 22.5 показаны две такие изотермы при температурах  $T_1, T_2$ .

При некоторой промежуточной температуре  $T_K$  три корня  $V_1, V_2$  и  $V_3$  становятся равными, на изотерме имеется лишь одна точка перегиба К. Эта изотерма называется критической, соответствующая ей температура  $T_K$  – критической температурой; точка перегиба К называется критической точкой; в этой точке касательная к ней параллельна оси абсцисс. Соответствующие этой точке объем  $V_K$  и давление  $p_K$  называются также критическими. Состояние с критическими параметрами  $(p_K, V_K, T_K)$  называется критическим состоянием.

Случаю, когда корень один, и точка пересечения будет одна соответствуют изотермы при высоких температурах (при  $T > T_K$  на рис.22.5). Эти изотермы аналогичны изотермам идеального газа, отличаясь от них только некоторым искажением формы.

## 6. Критические параметры.

Для нахождения критических параметров подставим их значения в уравнение (22.7) и запишем

$$p_K V^3 - V^2 (b p_K + R T_K) + a V - ab = 0. \quad (22.8)$$

Поскольку в критической точке все три корня совпадают и равны  $V_K$ , уравнение приводится к виду

$$p_K (V - V_K)^3 = 0$$

или

$$p_K V^3 - 3 p_K V_K V^2 + 3 p_K V_K^2 V - p_K V_K^3 = 0 \quad (22.9)$$

Так как уравнения (22.8) и (22.9) тождественны, то в них должны быть равны и коэффициенты при неизвестных соответствующих степеней. Поэтому можно записать

$$p_K V_K^3 = ab, \quad 3 p_K V_K^2 = a, \quad 3 p_K V_K = R T_K + p_K b.$$

Решая полученные уравнения, найдем

$$V_K = 3b, \quad p_K = a / (27b^2), \quad T_K = 8a / (27Rb). \quad (22.10)$$

К тем же результатам можно прийти, заметив, что критическая точка  $K$  является точкой перегиба изотермы, касательная в которой горизонтальна, а потому в точке  $K$  должны соблюдаться соотношения

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0.$$

Решая эти уравнения совместно с уравнением изотермы (22.7), снова придем к формулам (22.10).

Значение критических параметров для некоторых веществ приведено в таблице 22.4.

Таблица 22.4[7]

	$T_K$ , К	$p_K$ , МПа	$V_K$ см <sup>3</sup> /моль
Азот	126,25	3,40	92,1
Аргон	150,65	4,86	75,2
Водяной пар	647,30	22,12	56,3
Кислород	154,78	5,08	78,0
Неон	44,45	2,72	41,7
Углекислый газ	304,15	7,39	94,0
Хлор	417,00	7,71	124,0

## 5. Сравнение изотерм Ван-дер-Ваальса с экспериментальными данными.

Рассмотрим подробнее физический смысл различных участков изотермы при  $T < T_k$ , изображенной на рис. 22.5. Не все состояния вещества, совместимые с уравнением Ван-дер-Ваальса, могут быть реализованы в действительности. Для этого необходимо, чтобы они были термодинамически устойчивы. Одно из необходимых условий

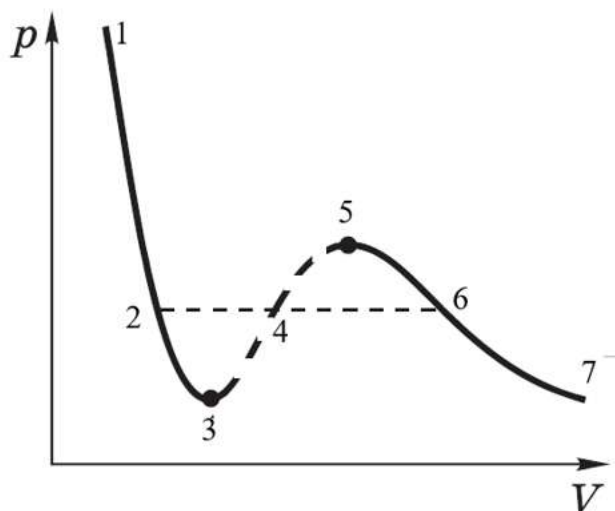


Рис.22.6

термодинамической устойчивости физически однородного вещества состоит в выполнении следующего неравенства

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Физически оно означает, что при изотермическом увеличении давления объем тела должен уменьшаться. Иными словами, при возрастании  $V$  все изотермы должны монотонно опускаться. Между тем, ниже критической температуры на изотермах Ван-дер-Ваальса имеются поднимающиеся участки типа 3-4-5 (рис.22.6). Точки, лежащие на таких участках, соответствуют неустойчивым состояниям вещества, которые практически реализованы быть не могут.

Таким образом, реальная изотерма распадается на две ветви 1-2-3 и 5-6-7, отделенные друг от друга. Естественно предположить, что этим двум ветвям соответствуют различные агрегатные состояния вещества. Ветвь 5-6-7 характеризуется относительно большими значениями объема или малыми значениями плотности; она соответствует *газообразному состоянию вещества*. Напротив, ветвь 1-2-3 характеризуется относительно малыми объемами, а, следовательно, большими плотностями; она соответствует *жидкому состоянию вещества*. Как показал эксперимент, в области 2-6 происходит расслоение вещества

на две фазы: жидкую и газообразную, причём изотерма в этом переходе горизонтальна.

Систематические исследования изотерм углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) при различных температурах проводил Т. Эндрюс. Для этого углекислый газ был помещён в цилиндр с поршнем, перемещая поршень можно было плавно изменять объём газа и по манометру измерять давление. В цилиндре было сделано герметичное прозрачное окно для

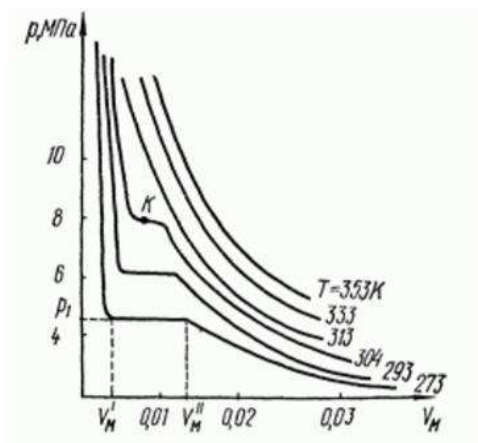


Рис.22.7

наблюдения за состоянием газа, а сам цилиндр помещался в термостат, с помощью которого можно было поддерживать необходимую температуру. Полученные таким образом изотермы схематично приведены на рис. 22.7. В целом изотермы Эндрюса во многом похожи на изотермы Ван-дер-Ваальса, за исключением волнообразного участка, вместо которого на изотермах Эндрюса находится плато. Оказалось, что при температуре выше  $31^\circ\text{C}$  изотермы углекислоты монотонно опускаются вниз, т. е. имеют гиперболический вид (рис.22.7). Ниже этой температуры на изотермах углекислоты появляются горизонтальные участки, на которых изотермическое сжатие газа приводит к его конденсации, но не к увеличению давления.

Рассмотрим процесс сжатия достаточно разреженного газ при температуре ниже критической. Если сжимать газ квазистатически, поддерживая температуру постоянной, то точка, изображающая состояние газа, будет перемещаться по изотерме вверх (рис.22.8).

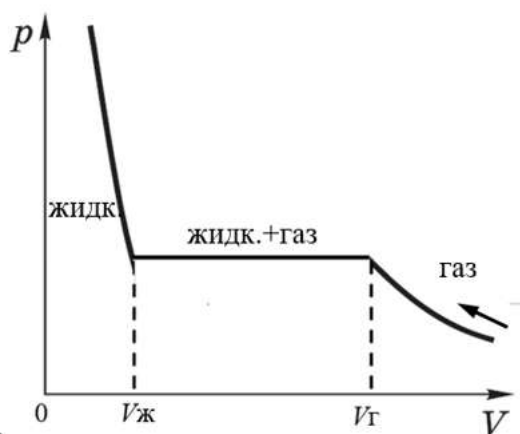


Рис.22.8

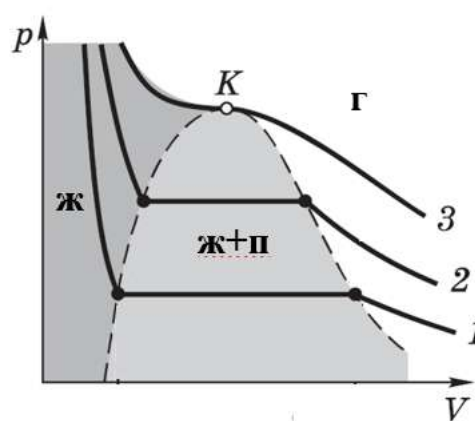


Рис.22.9

При достижении объема  $V_{Г}$  давление перестаёт меняться, а вещество перестаёт быть однородным – часть газа конденсируется в жидкость. По мере дальнейшего уменьшения объёма всё большая часть вещества переходит в жидкую фазу, причём переход происходит при постоянном давлении. После того, как процесс конденсации вещества заканчивается (при достижении объёма  $V_{ж}$ ), дальнейшее уменьшение объёма начинает сопровождаться быстрым ростом давления. Таким образом, на горизонтальном участке наблюдается так называемый *фазовый переход* вещества из газообразного состояния в жидкое.

На рис. 22.9 приведены изотермы для нескольких значений температуры. Если провести линию через крайние точки горизонтальных участков изотерм, то получается колоколообразная кривая, ограничивающая область двухфазных состояний вещества – жидкость с паром, находящиеся в равновесии друг с другом. Такой пар называют *насыщенным*.

Левее двухфазной области расположена область, соответствующая одной фазе – жидкости. Здесь изотермы идут очень круто, что отвечает малой сжимаемости жидкости. Правее двухфазной области вещество находится в газообразном состоянии.

При температурах выше критических вещество при любом давлении оказывается однородным. При таких температурах никаким сжатием не может быть осуществлено сжижение вещества.

## 6. Метастабильные состояния.

Из сопоставления изотермы Ван-дер-Ваальса с реальной изотермой вытекает, что эти изотермы примерно совпадают на участках, отвечающих однофазным состояниям вещества, но ведут себя различным образом в области расслоения на две фазы. Вместо волнообразного участка на изотерме Ван-

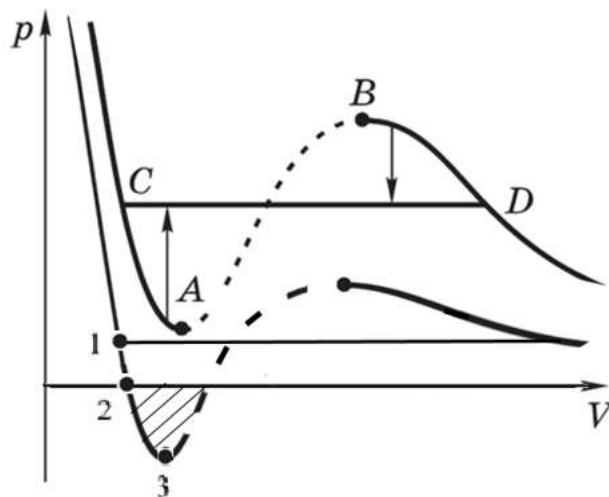


Рис.22.10

дер-Ваальса реальная изотерма имеет в этой области прямолинейный горизонтальный участок CD (рис.22.10)

Более тщательные эксперименты позволили обнаружить, что при изотермическом сжатии газа его можно довести до состояния В (рис. 22.10), а при расширении жидкости – до состояния А, на участках СА и ВD значение  $(\partial p / \partial V)$  отрицательно. То есть реализуются участки, предсказываемые уравнением Ван-дер-Ваальса. Особенности этих участков в том, что каждая точка их соответствует неравновесному состоянию при данной температуре. Эти состояния называют *метастабильными*. При малейшем возмущении вещества в этих состояниях происходит распад его на две фазы, соответствующие равновесному состоянию (это показано тонкими вертикальными стрелками на рисунке). Участок ВD описывает состояния, которые называют пересыщенным паром, а участок СА – перегретой жидкостью.

В метастабильном (перегретом) состоянии жидкость может находиться некоторое время, а затем закипает, и стабильное состояние (точки на горизонтальном участке) восстанавливается. Введение центров генерации пузырьков пара ускоряет закипание жидкости. Этот эффект положен в основу особого прибора (пузырьковой камеры) для регистрации треков заряженных частиц высоких энергий. В жидкости, заполняющей пузырьковую камеру, производят резкое уменьшение давления, и жидкость оказывается перегретой (переходит в состояние между точками С и А на рис. 22.10). Двигаясь в такой жидкости, быстрая микрочастица ионизирует расположенные на ее пути молекулы, что приводит к образованию пузырьков пара вдоль траектории микрочастицы. С помощью пузырьковой камеры были открыты и исследованы многие элементарные частицы.

Пересыщенный пар можно получить, подвергнув непересыщенный пар резкому, т. е. адиабатному расширению. В метастабильном переохлажденном состоянии пар может находиться в течение некоторого времени, а затем он частично конденсируется, и стабильное состояние восстанавливается. Введение активных центров конденсации пара ускоряет его переход в жидкость. Пересыщенные пары используются в камерах Вильсона, предназначенных, как и пузырьковые камеры,

для регистрации движения микрочастиц. Образующие вдоль пути микрочастицы ионы служат центрами конденсации, что приводит к образованию мелких капелек жидкости, которые в совокупности образуют трек микрочастицы.

При достаточно низких температурах изотерма Ван-дер-Ваальса пересекает ось  $V$ , переходя в область отрицательных давлений (заштрихованная область на рис.22.10). Вещество под отрицательным давлением находится в состоянии растяжения. При некоторых условиях такие состояния также реализуются. Участок 1-2 на нижней изотерме соответствует *перегретой жидкости*, участок 2-3 – *растянутой жидкости*.

Тот факт, что на экспериментальных изотермах отсутствуют участки, соответствующие метастабильным состояниям и состояниям с отрицательным давлением, обусловлен тем, что в обычных экспериментах не создаются специальные условия для реализации этих состояний.

## 7. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Внутренняя энергия ван-дер-ваальсовского газа складывается из кинетической энергии теплового движения его молекул и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия.

Кинетическая энергия теплового движения молекул однозначно определяется температурой газа и не зависит от его объема. Как и для идеального газа

$$U_{из} = C_V T.$$

Потенциальная энергия обусловлена только силами притяжения между молекулами, которые учтены в уравнении (22.2) с помощью добавки к давлению (22.3), равной  $a/V_m^2$ . Для нахождения потенциальной энергии ван-дер-ваальсовского газа воспользуемся тем обстоятельством, что работа, совершаемая при расширении газа против сил взаимного притяжения молекул друг к другу, равна приращению энергии взаимодействия:

$$dA' = dU_{вз},$$

$$dU_{вз} = p' dV_m = \frac{a}{V_m^2} dV_m.$$

Интегрирование этого выражения даёт, что

$$U_{\text{вз}} = -\frac{a}{V_m}. \quad (22.11)$$

Постоянная интегрирования принята равной нулю, так как при  $V_m \rightarrow \infty$   $U_{\text{вз}} \rightarrow 0$ .

Таким образом, внутренняя энергия моля ван-дер-ваальсовского газа

$$U_m = C_V T - \frac{a}{V_m}, \quad (22.12)$$

где  $C_V = \frac{i}{2}R$ .

Видно, что с увеличением объема ( $V_m \rightarrow \infty$ ) внутренняя энергия реального газа совпадает с внутренней энергией идеального газа.

Если газ расширяется в пустоту без теплообмена с окружающими телами, то  $A = 0$ ,  $Q = 0$ , и согласно первому началу термодинамики в этом процессе внутренняя энергия не изменяется. Из равенства (22.12), учитывая, что для моля газа

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}, \quad U_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2}, \quad (22.13)$$

получаем

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (22.14)$$

Так как при расширении  $V_2 > V_1$ , то из (22.14) следует, что  $T_1 > T_2$ , то есть при адиабатическом расширении в вакуум ван-дер-ваальсовский газ охлаждается.

## 8. Эффект Джоуля-Томсона.

Исследования Дж. П. Джоуля и В. Томсона позволили не только экспериментально подтвердить зависимость внутренней энергии реального газа от его объема. Было открыто важное физическое явление, получившее название *эффекта Джоуля–Томсона*.

На рисунке 22.11 представлена схема опыта Дж. П. Джоуля и В. Томсона. В теплоизолированной трубке с пористой перегородкой  $N$  находятся два поршня 1 и 2, которые могут перемещаться без трения. Исследуемый

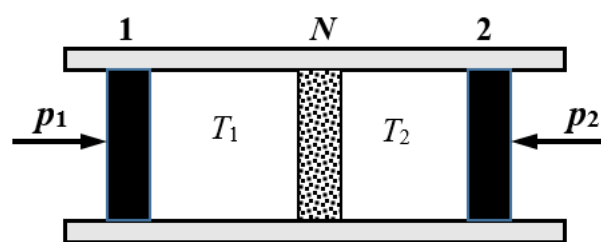


Рис.22.11

газ под действием перепада давлений ( $p_1 > p_2$ ) медленно протекал через перегородку. Благодаря медленности течения кинетическая энергия газа как целого практически не менялась. В этих условиях газ в каждый момент по обе стороны перегородки находился в термодинамически равновесных состояниях. Теплоизолированность трубки делала процесс течения адиабатическим. Давления газа по обе стороны перегородки ( $p_1$  и  $p_2$ ) поддерживались постоянными. При стационарном течении с одной стороны перегородки устанавливалась постоянная температура  $T_1$ , а с другой стороны –  $T_2$ . Изменение температуры реального газа в результате его адиабатного расширения, или, как говорят, адиабатного дросселирования – медленного прохождения газа под действием перепада давления сквозь дроссель (например, пористую перегородку), называется эффектом Джоуля – Томсона.

Джоуль и Томсон нашли, что температура всех исследуемых газов немного понижалась, за исключением водорода, для которого она несколько повышалась. Разность температур  $\Delta T$  была тем меньше, чем ближе газ следовал законам идеальных газов. При этом говорят, что если изменение температуры:  $\Delta T < 0$ , то имеем положительный эффект Джоуля-Томсона,  $\Delta T > 0$ , имеем отрицательный эффект Джоуля-Томсона. Определим, от чего зависит это изменение.

Пусть сначала слева от перегородки газ под поршнем 1 находится под давлением  $p_1$ , занимает объем  $V_1$  при температуре  $T_1$ , а справа газ отсутствует (поршень 2 придвинут к перегородке). После прохождения газа через пористую перегородку в правой части газ характеризуется параметрами  $p_2, V_2, T_2$  (рис.22.12).

Так как расширение газа происходит без теплообмена с окружающей средой (адиабатически), то на основании первого начала термодинамики приращение внутренней энергии  $\Delta U$  данной порции газа равно работе  $A'$  внешних сил

$$\Delta U = A'.$$

При этом над газом совершается работа при движении поршня 1 ( $A_1 = p_1 V_1$ ), и газ совершает работу при движении поршня 2 ( $A_2 = p_2 V_2$ ). Полная работа, совершённая над газом

$$A' = p_1 V_1 - p_2 V_2,$$

поэтому изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (22.15)$$

Подставляя в (22.15) выражения (22.13) и рассчитанные из уравнения Ван-дер-Ваальса (22.2) значения  $p_1 V_1$  и  $p_2 V_2$ , после элементарных преобразований, получим (для 1 моля):

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_v + R} \left( 2a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - b(p_2 - p_1) - ab \left( \frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2} \right) \right). \quad (22.16)$$

Из выражения (22.16) следует, что знак разности  $\Delta T$  зависит от того, какая из поправок Ван-дер-Ваальса играет большую роль. При условии, что  $p_2 \ll p_1$  и  $V_2 \gg V_1$  после замены  $p_1$  из (22.2), получим

$$\Delta T \approx \frac{1}{C_v + R} \left( \frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (22.17)$$

То есть в зависимости от условий дросселирования для одного и того же газа эффект Джоуля — Томсона может быть как положительным, так и отрицательным. Температура, при которой (для данного давления) происходит изменение знака эффекта Джоуля — Томсона, называется температурой инверсии. Ее зависимость от объема получим, приравняв выражение (22.17) нулю:

$$T = \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{b}{V} \right). \quad (22.18)$$

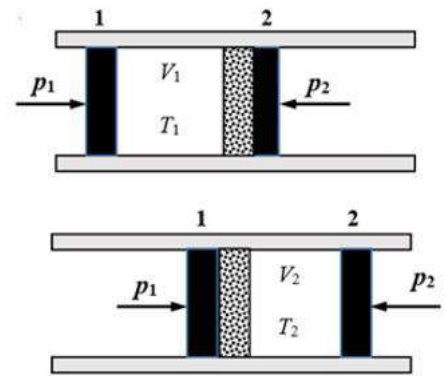


Рис.22.12

Кривая, определяемая уравнением (22.18), – кривая инверсии – приведена на рис. 22.13. Область выше этой кривой соответствует отрицательному эффекту Джоуля – Томсона, ниже – положительному. При  $V \gg b$

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

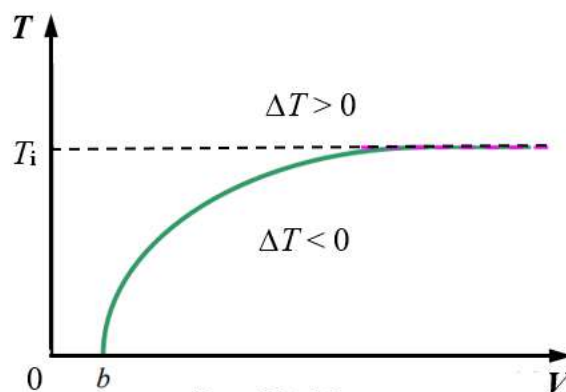


Рис.22.13

Для большинства газов температура инверсии лежит значительно выше комнатной температуры. Такие газы в опыте Джоуля -Томсона охлаждаются. Для водорода и гелия температура инверсии лежит значительно ниже комнатной температуры. Для них эффект Джоуля – Томсона отрицателен, т. е. эти газы нагреваются.

Практическое применение эффекта Джоуля-Томсона связано в первую очередь с охлаждением газов и ожижением их. В конце XIX века К. Линде была разработана машина для ожижения воздуха, в которой охлажденный вследствие эффекта Джоуля-Томсона воздух осуществляет предварительное охлаждение следующей порции воздуха, которая затем в свою очередь расширяется с уменьшением температуры. Повторяя процесс многократно, можно получить температуру воздуха ниже критической, и перевести его в жидкое состояние. Используя эту схему, нидерландский физик Г. Камерлинг-Оннес в 1908 году получил жидкий гелий, что стало началом новой области физики – физики низких температур.

Второй метод сжижения газов основан на охлаждении газа при совершении им работы. Сжатый газ, поступая в поршневую машину (детандер), расширяется и совершает при этом работу по передвижению поршня. Так как работа совершается за счёт внутренней энергии газа, то его температура при этом понижается.

Академик П. Л. Капица предложил вместо детандера применять турбодетандер, в котором газ, сжатый всего лишь до 500 - 600 кПа, охлаждается, совершает работу по вращению турбины. Этот метод успешно применен Капицей

для сжижения гелия, предварительное охлаждение которого производилось жидким азотом. Современные мощные холодильные установки работают по принципу турбодетандера.

Таким образом, теория Ван-дер-Ваальса при всей ее простоте дает качественно верную картину поведения вещества при его превращениях из жидкого состояния в газообразное и обратно. Однако в области сильно сжатых газов и жидкостей, включая область двухфазных состояний вещества, уравнение Ван-дер-Ваальса не только не обосновано теоретически, но даже приводит к значительным количественным расхождениям с опытом. Теория Ван-дер-Ваальса может быть охарактеризована как термодинамическая теория, основанная на уравнении состояния, которое является результатом экстраполяции теоретических и экспериментальных данных.

## Литература

1. Иванов, В. К. Физика. Механика, молекулярная физика и термодинамика : учебное пособие для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки бакалавров 16.03.01 "Техническая физика" / В. К. Иванов, А. Н. Ипатов ; Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, [Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций] Санкт-Петербург : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2020. 162 с.
2. Иродов И. Е. Физика макросистем : основные законы : учебное пособие / И. Е. Иродов. 8-е изд. Москва : Лаборатория знаний, 2020. 210 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1981.– 400с.
4. Савельев И.В. Курс физики : учебное пособие для вузов по техническим и технологическим направлениям и специальностям : [в 3 т.]. Т. 1: Механика; Молекулярная физика Изд. 5-е, стер. 2016. 350 с.
5. Сивухин, Д. В. Общий курс физики : учебное пособие для физических специальностей вузов : [в 5 томах] Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика/ Д. В. Сивухин. Изд. 6-е, стер. Москва : ФИЗМАТЛИТ. 2014. 543 с.
6. Трофимова Т.И. Курс физики: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1999.– 542 с.
7. Физические величины: Справочник/ А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. Под.ред. И.С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991.– 1232 с.

**Разработал доцент кафедры физики  
Мизина В.В.**