

## 6 ВЛАСТИВОСТІ РЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

## 6.1 ІЗОТЕРМИ РЕАЛЬНОГО ГАЗУ

Рівняння стану ідеального газу добре описує реальний газ за малих тисків (значно менших за критичний) і за температур істотно більших за критичну.

При пониженні температури або підвищенні тиску спостерігаються відхилення від законів ідеального газу. Коли температура і тиск досягають певних значень, то відбувається конденсація газу, тобто газ перетворюється у рі-

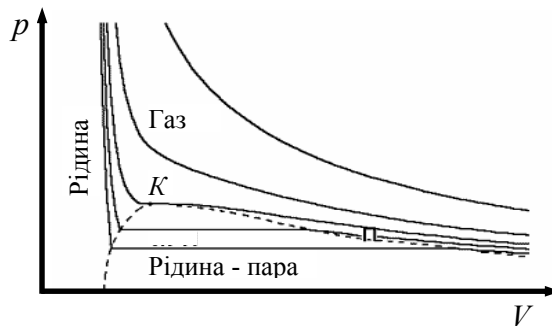


Рисунок 5.1 - Ізотерми реального газу

дину. Це явище ніяк не впливає із стану ідеального газу.

Англійський фізик Т. Ендрюс (1866) експериментально дослідив залежність молярного об'єму вуглекислого газу від тиску при ізотермічному стисканні. За температур менших  $T_{KP} = 340K$  на кожній ізотермі є горизонтальна ділянка, вздовж якої при зменшенні об'єму зміни тиску не відбувається. Ця горизонтальна ділянка відповідає конденсації газу в рідину. Це такий стан, у якому частина об'єму занята рідиною, а інша частина – парою, яка знаходиться в термодинамічній рівновазі з рідиною. Така пар називається **наси-**

**ченою.** Тиск насиченої пари залежить тільки від температури і не залежить від об'єму. Різке підвищення тиску при подальшому зменшенні об'єму пов'язане уже з стисканням рідини.

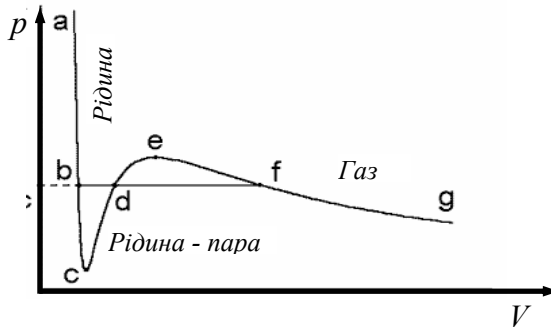


Рисунок 6.2 - Ізотерма реального газу

На рисунках 6.1 та 6.2 зображено кілька ізотерм для різних температур. Видно, що довжина горизонтальної ділянки ізотерми, тобто інтервал значень об'єму, в якому рідина і пара можуть знаходитися в рівновазі, зменшується із збільшенням температури і при певній температурі стає рівною нулю. Тут ізотерма має точку перегину. Ця ізотерма називається **критичною**, а температура, якій вона відповідає називається **критичною температурою**  $T_K$ . Об'єм  $V_K$  і тиск  $p_K$  точки перегину називають критичним об'ємом і критичним тиском. Стан речовини при критичних температурі, об'ємі і тиску називається **критичним станом речовини**.

Ізотерми, які відповідають значенням  $T > T_K$  - криві, які монотонно спадають без перегинів. При дуже високих температурах ці криві співпадають з відповідними ізотермами ідеального газу. Існування рідини при таких температурах неможливе ні за яких тисків. Критична ізотерма та

пунктирна крива ділять діаграму на чотири частини. Частина, позначена буквою  $P$ , відповідає рідкій фазі, частина  $P - \Pi$  - суміші рідини і пари, частина  $\Pi$  - парі і частина  $\Gamma$  - газу.

## 6.2 РІВНЯННЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Поведінка газів, які близькі до конденсації не підкоряється рівнянню стану ідеального газу. Для одного моля це рівняння має вигляд

$$pV_M = RT.$$

Але це рівняння можна удосконалити так, щоб воно наближено описувало не тільки властивості газу, але й властивості рідини. Таке рівняння було отримано Ван-дер-Ваальсом у 1873р. шляхом уведення в рівняння стану ідеального газу поправок, які враховують «неідеальність» реального газу. Згадаємо, що модель ідеального газу припускає, що молекули ідеального газу не мають власного об'єму і сили притягання між ними відсутні.

Внаслідок притягання між молекулами газ стискується немов більшим тиском, ніж тиск  $p$ , з яким газ тисне на стінки посудини, в якій він знаходиться. Внаслідок того факту, що молекули мають кінцевий об'єм, простір, доступний для руху молекул, виявляється меншим за об'єм посудини  $V_M$ .

Поправка  $\frac{a}{V_M^2}$  характеризує доданок до зовнішнього

тиску, обумовлений взаємним притяганням молекул. Помітна взаємодія молекул здійснюється в межах невеликих відстаней, які називають **радіусом молекулярної дії**.

Поправка  $b$  характеризує ту частину об'єму, яка недоступна для руху молекул. Вона дорівнює кільком сумарним об'ємам молекул, які містяться в молі газу.

Для одного моля газу рівняння Ван-дер-Ваальса має вигляд

$$\left( p + \frac{a}{V_M^2} \right) \cdot (V_M - b) = R \cdot T . \quad (6.1)$$

де  $a$  і  $b$  - константи, які мають різні значення для різних газів і визначаються дослідним шляхом;  $V_M$  - **молярний об'єм**.

Молярний об'єм дорівнює

$$V_M = \frac{V}{\nu} . \quad (6.2)$$

$V_M - b$  називають **кінетичним об'ємом**, це об'єм, доступний для переміщення молекул.

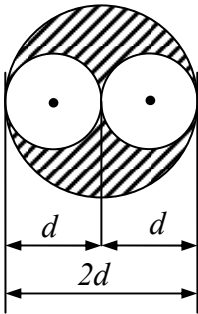


Рисунок 6. 3 – До пояснення поправки на власний об'єм молекул

Пов'яжемо **поправку  $b$**  з власним об'ємом молекул газу. На рисунку 6.3 - заштрихований об'єм це об'єм недосяжний для стикування  $V_{нед}$ , він у 4 рази більший за об'єм молекули (оскільки не можна враховувати ту саму молекулу двічі),  $d$  - діаметр молекули. Для кількості молекул, які містяться у одному молі газу  $N_A$  відно-

шення об'єму недосяжності до власного об'єму молекул складе

$$\frac{V_{\text{нед}}}{V_{\text{мол}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\pi(2d)^3 \cdot 6}{6\pi d^3} = 4 \cdot N_A, \quad (6.3)$$

де  $N_A$  – число Авогадро.

Таким чином, поправка  $b$  дорівнює

$$b = 4V_{\text{мол}} \cdot N_A. \quad (6.4)$$

**Поправка до тиску**, враховує взаємодію молекул між собою.  $p'$  називають **власним тиском молекул**. Молекули реального газу завдяки взаємодії немов самі себе стискають

$$p' = \frac{a}{V_M^2}. \quad (6.5)$$

Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса у вигляді

$$p = \frac{RT}{V_M - b} - p'. \quad (6.6)$$

З (6.6) видно, що тиск на стінки у випадку реального газу менший, ніж для ідеального. Кількість ударів об стінку пропорційне концентрації молекул  $n$  у посудині. Під час стикання однієї молекули на неї діє притягання усіх інших молекул, послаблюючи удар.

Ми записали рівняння Ван-дер-Ваальса (6.1) для одного моля газу. Щоб отримати рівняння для довільної кількості газу маси  $m$  потрібно врахувати, що  $\nu$  молей газу

за тих самих умов займають в  $\nu$  разів більший об'єм:  
 $V = \nu V_M$ :

$$\left( p + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \cdot \left( \frac{V}{\nu} - b \right) = R \cdot T. \quad (6.3)$$

Введемо позначення

$$a' = \nu^2 a, b' = \nu b$$

і прийдемо до **рівняння Ван-дер-Ваальса для  $\nu$  молей газів**

$$\left( p + \frac{a'}{V^2} \right) \cdot (V - b') = \nu R \cdot T. \quad (6.4)$$

Реальні гази описуються рівнянням Ван-дер-Ваальса лише наближено. Існує більше ста рівнянь стану для визначення термодинамічних властивостей реальних газів. Уявний газ, який точно підкоряється рівнянню Ван-дер-Ваальса, називають **ван-дер-ваальсівським**. Під час практичних розрахунків рівняння (6.3) майже не використовується, але має принципове значення оскільки:

1) рівняння отримане на основі модельних уявлень про властивості реальних газів і рідин;

2) на основі цього рівняння побудовано багато інших рівнянь стану;

3) за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса вперше вдалось описати явище переходу газу в рідину і проаналізувати критичний стан речовини.

На рисунку 6.3 зображені ізотерми Ван-дер-Ваальса для різних температур. Вони мають багато спільного з ізо-

термами реального газу (рис.6.1). В обох випадках є точка перегину  $K$ , яка називається критичною точкою. При  $T > T_K$  ізотерми мають схожий вигляд. Але при  $T < T_K$  вони мають різний вигляд. На тій ділянці, де ізотерми реального газу мають горизонтальний відрізок (ділянка  $df$  на рис. 6.2), ізотерми Ван-дер-Ваальса мають подвійний перегин ("горби" і "западни"). Причина такої різниці полягає у тому, що горизонтальні ділянки ізотерм в області рідина – пара не відповідають гомогенному стану речовини, оскільки в цій області воно ділиться на рідку і пароподібну фази.

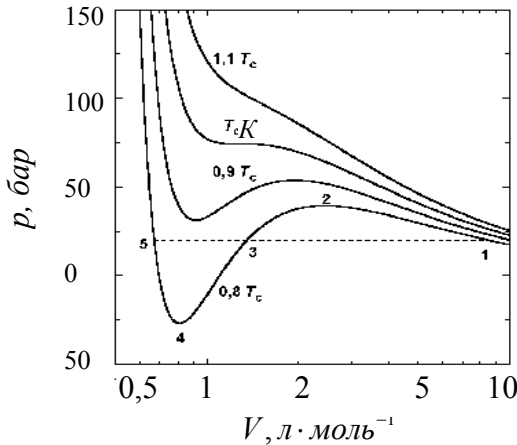


Рисунок 6.3 - Ізотерми Ван-дер-Ваальса для  $CO_2$

### 6.3 КРИТИЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

**Критична температура** – це така температура, при якій зникає різниця між рідким і газоподібним станом. Для гелію  $T_K \cong -269^0 C = -4K$ , для води  $T_K \cong 374^0 C = 647K$ ,  $p_K = 218 \text{ атм}$ .

Виведемо критичні параметри газу з рівняння Ван-дер-Ваальса. Запишемо його у вигляді

$$p = RT(V_M - b)^{-1} - aV_M^{-2}. \quad (6.5)$$

Візьмемо першу похідну від (6.5) та прирівняємо її нулю (умова екстремуму)

$$\frac{dp}{dV} = -RT(V_M - b)^{-2} + 2aV_M^{-3} = 0$$

або

$$RT(V_M - b)^{-2} = 2aV_M^{-3}. \quad (6.6)$$

Візьмемо другу похідну від (6.5) і теж прирівняємо її нулю (умова перегину – критичний стан речовини)

$$\frac{d^2 p}{dV^2} = 2RT(V_M - b)^{-3} - 6aV_M^{-4} = 0,$$

або

$$2RT(V_M - b)^{-3} = 6aV_M^{-4}. \quad (6.7)$$

Розділимо рівняння (6.6) на (6.7)



$$\frac{RT(V_M - b)^{-2}}{2RT(V_M - b)^{-3}} = \frac{2aV_M^{-3}}{6aV_M^{-4}},$$

Після скорочень та нескладних перетворень отримаємо вираз для критичного об'єму  $V_K$

$$V_K = 3b. \quad (6.8)$$

Підставимо (6.8) у (6.7) та отримаємо критичну температуру  $T_K$

$$T_K = \frac{8a}{27bR}. \quad (6.9)$$

Підставимо значення  $V_K$  та  $T_K$  в (6.5) та знайдемо критичний тиск  $p_K$

$$p_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (6.10)$$

## 6.4 ЕНЕРГІЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСІВСЬКОГО ГАЗУ

Внутрішня енергія газу, для якого виконується рівняння Ван-дер-Ваальса, дорівнює

$$U = W_{\text{кін}} + W_{\text{ном}}. \quad (6.11)$$

Знайдемо потенціальну енергію взаємодії молекул.

Власний тиск, обумовлений притяганням молекул дорівнює

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

Тоді робота проти сил взаємодії

$$dA = p'dV.$$

**Потенціальну енергію** визначимо інтегруванням попереднього виразу

$$W_{\text{пот}} = \int_V^{\infty} dA = \int_V^{\infty} \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V}. \quad (6.12)$$

Чим далі знаходяться одна від одної молекули газу, тим потенціальна енергія більша. Якщо  $W_{\infty} = 0$ , то  $W < 0$ .

Тоді внутрішня енергія одного моля ван-дер-ваальсівського газу

$$U_B = C_V \cdot T - \frac{a}{V_M}. \quad (6.13)$$

Згадаємо, що внутрішня енергія ідеального газу дорівнює

$$U_{\text{id}} = C_V \cdot T,$$

Тоді внутрішня енергія ван-дер-ваальсівського газу

$$U_B = U_{\text{id}} - \frac{a}{V}. \quad (6.13)$$

Видно, що внутрішня енергія реального газу менша за внутрішню енергію ідеального газу.