

РЕАЛЬНІ ГАЗИ

*Заступник директора Інституту
інформатики, завідувач кафедри
комп'ютерної інженерії,*

доктор педагогічних наук, професор

Сергієнко Володимир Петрович

сайт www.npu.edu.ua/ebook/

E-mail: sergienkovp@mail.ru

План

- 1. Відхилення реальних газів від законів для ідеальних газів.*
- 2. Сили міжмолекулярної взаємодії.*
- 3. Рівняння Ван-дер-Ваальса та його аналіз.*
- 4. Порівняння ізотерм Ван-дер-Ваальса з експериментальними ізотермами. Інші рівняння стану реальних газів.*

Література:

1. Кучерук І.М., Горбачук І.Т., Луцик П.П. Загальний курс фізики: Навч. посібник. – Т.1.: Механіка. Молекулярна фізика і термодинаміка. – К.: Техніка, 1999. – 536 с. (с. 419 – 432).
2. Сергієнко В.П. Курс фізики: Навч. посібник. – К.: Майстер-клас, 2006. – 152 с. (с. 66 – 76).
3. Сергієнко В.П., Шут М.І. та ін. Демонстраційний експеримент з фізики: Навч. посібник. – К. “Просвіта”:, 2006. – 368 с.
4. Загальна фізика. Програма навчальної дисципліни для студентів вищих педагогічних закладів освіти / М.І. Шут, І.Т. Горбачук, В.П. Сергієнко. – К.: НПУ, 2005. – 48 с.
5. www.npu.edu.ua/ebook/

Відхилення реальних газів від законів для ідеальних газів

Експериментально доведено, що закони ідеального газу виконуються при низьких тисках і порівняно високих температурах. В таблиці 9. 1 приведені результати експериментальної пере-вірки закону Бойля-Маріотта.

$$pV = \text{const} \quad (9. 1)$$

Таблиця 9.1

Результати експериментальної перевірки закону Бойля-Маріотта

для певної маси азоту при $T = 273 \text{ K}$

$p, 10^5 \text{ Па}$	$pV, 10^2 \text{ Па} \cdot \text{м}^3$	$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) , 10^2 \text{ Па} \cdot \text{м}^3$
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

Чи можна не враховувати розмір молекул в реальному газі ?

$$r \text{ м}, 10^{-10} = V_0 \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ м}^{-30} \quad 3$$

в 1 м^3 $N = 2,7 \cdot 10^{25} (\text{м}^3)^{-1}$ - число Лошмідта за нормальних умов. (1 атм, 0°C)

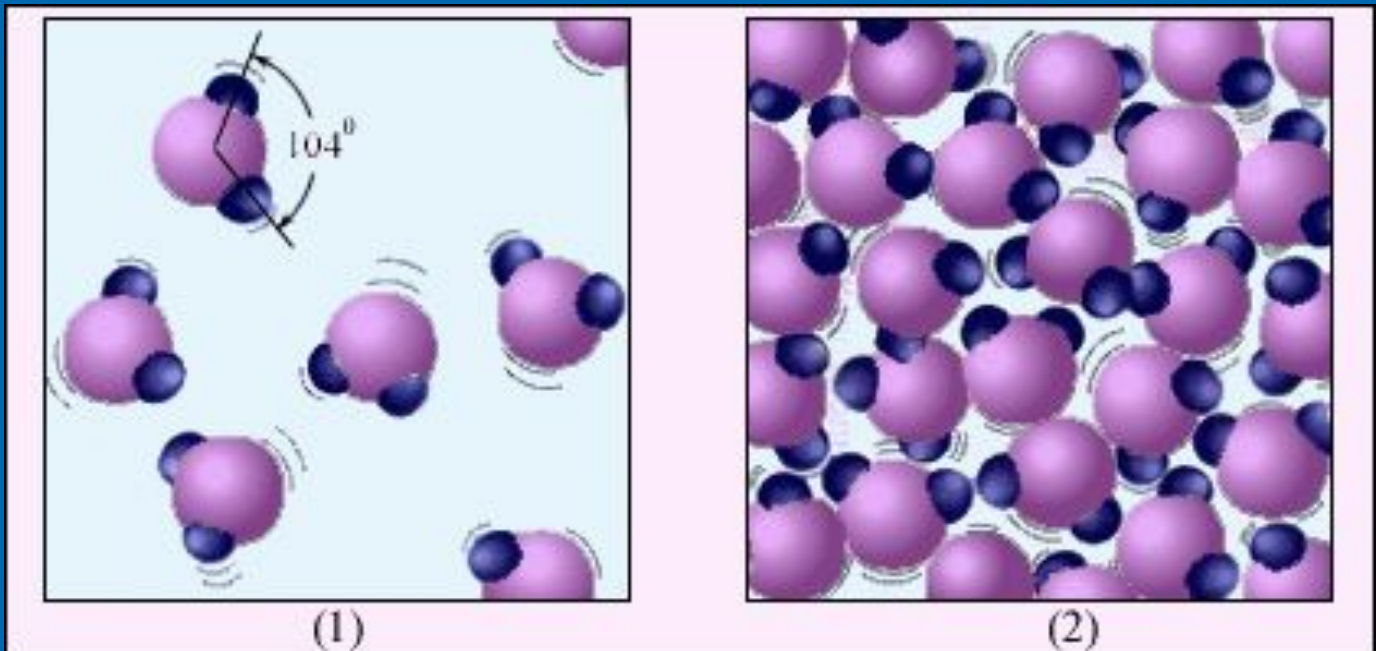
$$V_{\text{вл}} = V_0 N \cong 1,1 \cdot 10^{-4} \quad 3$$

Якщо створити тиск в 100 атм, то власний об'єм

молекул складатиме $\frac{1}{100}$ від всього об'єму, в 1000 атм $\frac{-1}{10}$. Отже, такий об'єм буде зайнятий для руху молекул, тому нехтувати розмірами молекул не можна.

Сили міжмолекулярної взаємодії

При низьких температурах або при високих тисках, коли молекули знаходяться близько одна до одної, нехтувати не можна не тільки їхніми розмірами, а й силами взаємодії. Кожна молекула має скінченні розміри і є складною системою електричних заряджених частинок. Відбувається їх електромагнітна взаємодія на відстані. Зокрема, здатність твердих тіл чинити опір розтягуванню приводить до висновку, що між молекулами речовини в будь-якому агрегатному стані діють *сили взаємного притягання*.



На рис. 9.1 показано приблизний характер залежності сили відштовхування F_1 і притягання F_2 від відстані r , причому додатньою вважається сила відштовхування. Сили відштовхування і притягання мають відповідно такі залежності:

$$F_1 \sim \frac{1}{r^n} \quad (n \div 9 - 15); \quad F_2 \sim \frac{1}{r^m} \quad (m = 7);$$

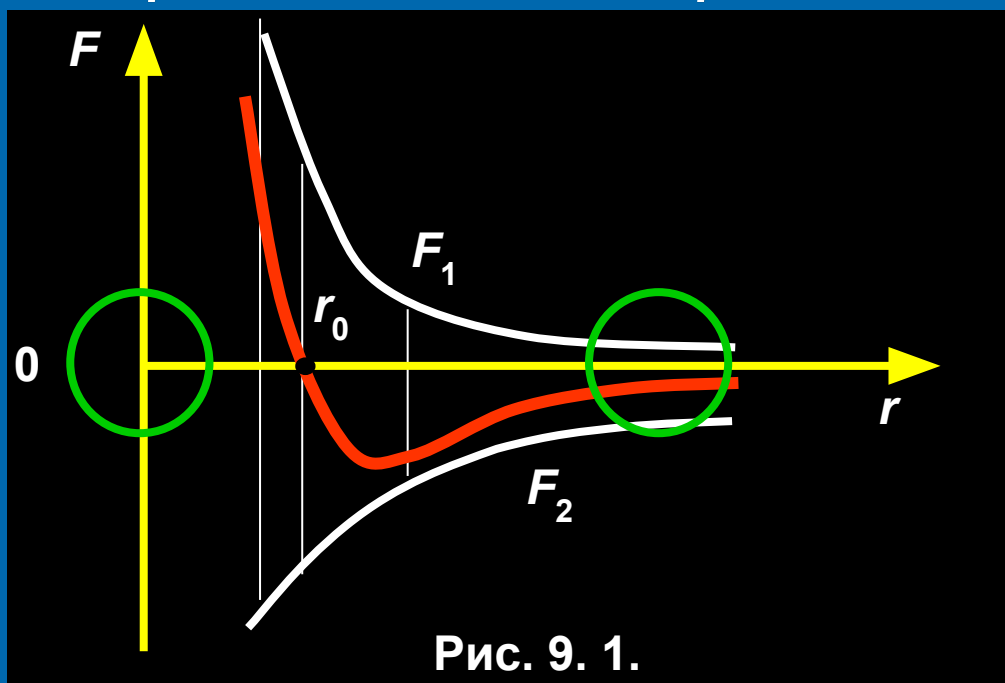


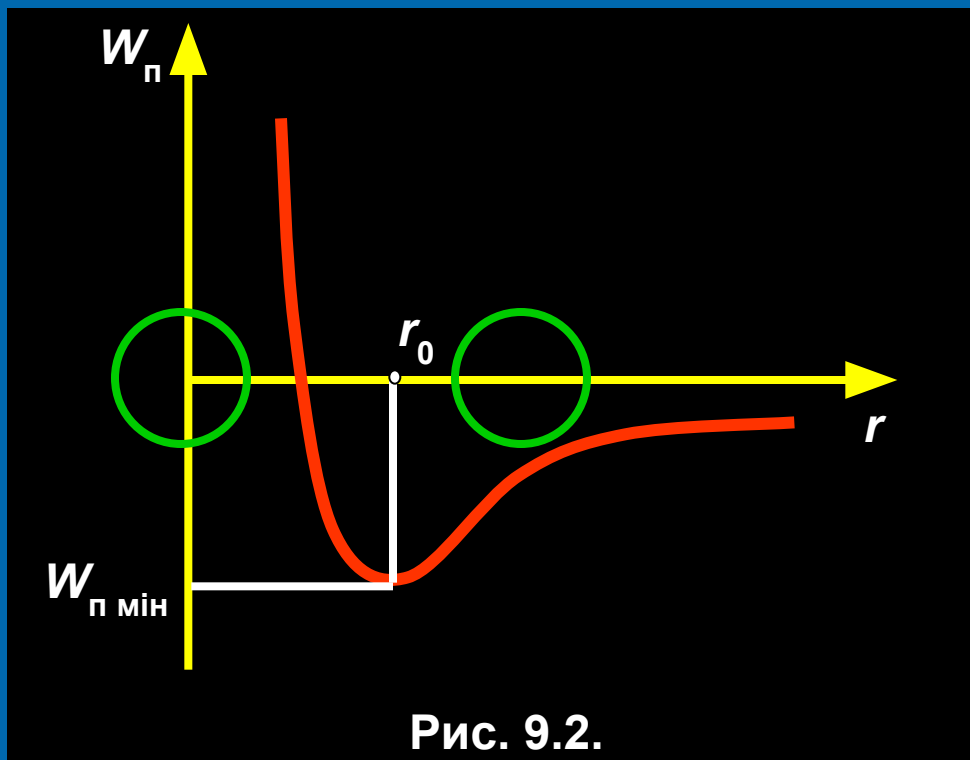
Рис. 9. 1.

На цьому ж рисунку показано результуючу силу \vec{F} взаємодії двох молекул, що дорівнює сумі сил \vec{F}_1 і \vec{F}_2 :

$$\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2$$

При $r = r_0$ \vec{F}_1 і \vec{F}_2 взаємно зрівноважуються і результуюча сила $\vec{F} = 0$. Якщо $r > r_0$, то переважають сили притягання, при $r < r_0$ - сили відштовхування. Отже, r_0 є тією рівноважною відстанню між молекулами, на якій вони знаходилися б при відсутності теплового руху, що порушує цю рівновагу.

Графік залежності взаємодії двох молекул



У стані рівноваги система характеризується мінімумом потенціальної енергії взаємодії між молекулами (Рис. 9. 2). Мінімальне значення потенціальної енергії взаємодії є різним залежно від агрегатного стану речовини, а саме:

$W_{п \text{ мін}} \ll kT$ – газ;

$W_{п \text{ мін}} \gg kT$ – тверде тіло;

$W_{п \text{ мін}} \approx kT$ – рідина;

Рівняння Ван-дер-Ваальса та його аналіз

Вперше врахував вплив молекулярних сил і, користуючись моделлю молекул, як твердих пружних куль (рис. 9. 3), вніс поправки до рівняння стану ідеального газу в 1873 р. у праці «Про неперервність газоподібного і рідкого станів» нідерландський фізик Ван-дер-Ваальс (1837 – 1923).

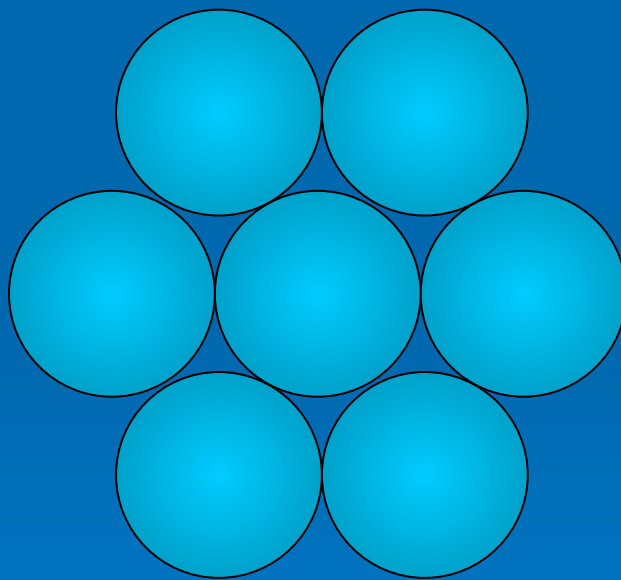


Рис. 9.3.

Рівняння Ван-дер-Ваальса та його аналіз.

Знайдемо значення об'єму b . Уявимо собі посудину в формі куба, об'ємом V_M , який займає 1 моль газу за даних тиску і температури. (рис.9.4)

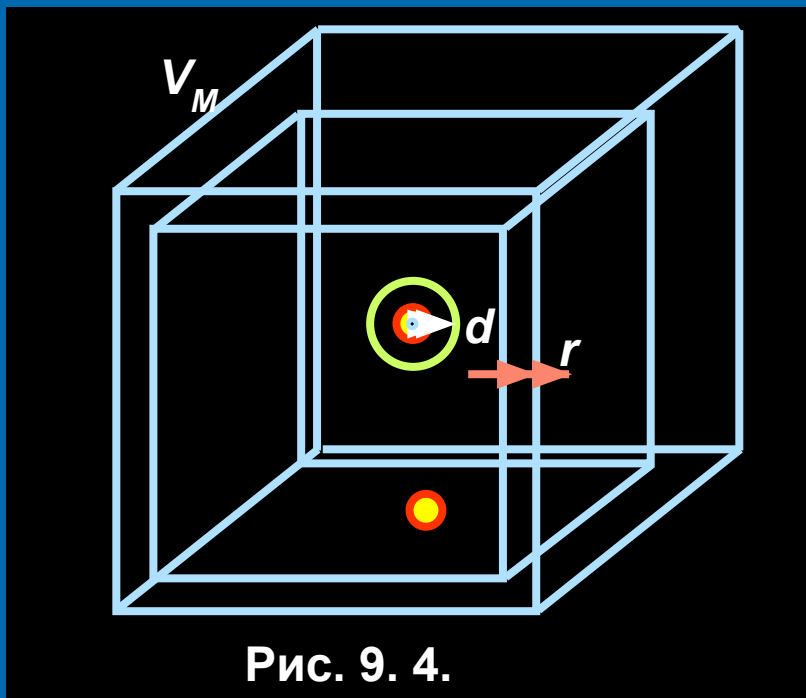


Рис. 9. 4.

Сторона куба дорівнює $\sqrt[3]{V_M}$. Нехай діаметр молекули дорівнює d , а радіус $r = \frac{d}{2}$. Припустимо, що спочатку в нашій посудині міститься всього одна молекула. Для її руху (точніше для руху її центра) доступним є увесь об'єм посудини, за вирахунком шару товщиною r , що прилягає до стінки. Наша молекула може рухатися в об'ємі куба зі стороною на d менше ніж сторона посудини. Цей об'єм дорівнює:

$$(\sqrt[3]{V_M} - d)^3$$

Введемо другу молекулу. Пунктиром показано об'єм, який оточує кожну молекулу, в який не може потрапити центр іншої молекули. Цей об'єм дорівнює $\frac{4}{3}\pi d^3$. Для довільної

з двох молекул виявляється доступним об'єм, що дорівнює $(\sqrt[3]{V_M} - d)^3 - \frac{4}{3}\pi d^3$

Якщо ввести в посудину ще і третю молекулу, то для будь-якої молекули вільним буде об'єм

$$(\sqrt[3]{V_M} - d)^3 - 2 \cdot \frac{4}{3}\pi d^3.$$

Нарешті, коли в посудині опиняться всі N_A молекул, які містяться в 1 молі газу, то кожна з них матиме можливість рухатися в об'ємі

$$(\sqrt[3]{V_M} - d)^3 - N_A \cdot \frac{4}{3}\pi d^3.$$

Якщо врахувати ту обставину, що під час зближення двох молекул для кожної з них суттєвої є тільки половина забороненої сфери (напівсфера), яка повернена до неї, тоді вільним для руху будь-якої молекули виявиться такий об'єм

$$V' = (\sqrt[3]{V_M} - d)^3 - \frac{N_A}{2} \cdot \frac{4}{3}\pi d^3.$$

При $d \ll \sqrt[3]{V_M}$, як це завжди буває, одержимо:

$$V' = V_M - N_A \cdot \frac{2}{3}\pi d^3 = V_M - 4 \cdot N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3.$$

Отже,

$$b = 4 \cdot N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (9.3)$$

Дія сил притягання між молекулами реального газу викликає його додаткове стиснення, створюючи тим самим додатковий внутрішній тиск p_i . Тому фактичний тиск реального газу буде більшим p і дорівнюватиме $p + p_i$. Підставляючи це значення замість p в формулу (9. 2)

$$\text{одержуємо: } (p + p_i)(V_M - b) = RT \quad (9. 4)$$

Внутрішній тиск p_i , направлений так як і зовнішній тиск p , всередину газу буде пропорційним як числу молекул, що притягують (n), так і числу молекул, що притягуються (n) в одиниці об'єму газу, тобто:

$$p_i = \alpha^2 = \left(\frac{N_A^2}{V_M^2} \right) = \frac{a}{V_M^2} \quad (9. 5)$$

де a – стала, яка характеризує сили молекулярного притягання в газі $\left(\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2} \right)$

Підставляючи вираз для p_i в формулу (9.4), одержуємо:

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2} \right) \cdot (V_M - b) = RT \quad (9. 6)$$

де $V = \nu V_M$

Це і є рівняння стану реального газу або рівняння Ван-дер-Ваальса для 1 моля реального газу. А для довільної маси газу m :

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \cdot \frac{a}{V^2} \right) \cdot \left(V - \frac{m}{M} \cdot b \right) = \frac{m}{M} RT \quad (9. 7)$$

де V – об'єм маси газу, M – молярна маса газу.

Сталі a і b знаходять *дослідним шляхом*. В таблиці 9. 2 приведені їх значення для деяких речовин.

Таблиця 9. 2.

Сталі Ван-дер-Ваальса

Речовина	a , Дж·м ³ /моль ²	$b \cdot 10^5$, м ³ / моль
Азот	0, 136	4, 0
Аргон	0, 132	3, 0
Вуглекіслий газ	0, 364	4, 3
Кисень	0, 137	3, 0
Вода	0, 554	3, 0

Найбільш повні якісні результати з рівняння Ван-дер-Ваальса можна дістати шляхом аналізу його ізотерм, побудованих за формулою (9.6). Розкриємо дужки в 9.6 і для довільних температур T дістанемо

$$pV_M^3 - (bp + RT)V_M^2 + aV_M - ab = 0$$

або

$$V_M^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_M^2 + \frac{a}{p}V_M - \frac{ab}{p} = 0 \quad (9.8)$$

Це рівняння матиме 3 корені розв'язку.

Може бути:

- 1) 1 корінь дійсний 2 уявні – відповідає надкритичним тискам.
- 2) Всі 3 корені дійсні - різні – докритичним $T < T_k$.
- 3) Всі 3 корені дійсні і рівні між собою – це відповідає критичному стану.

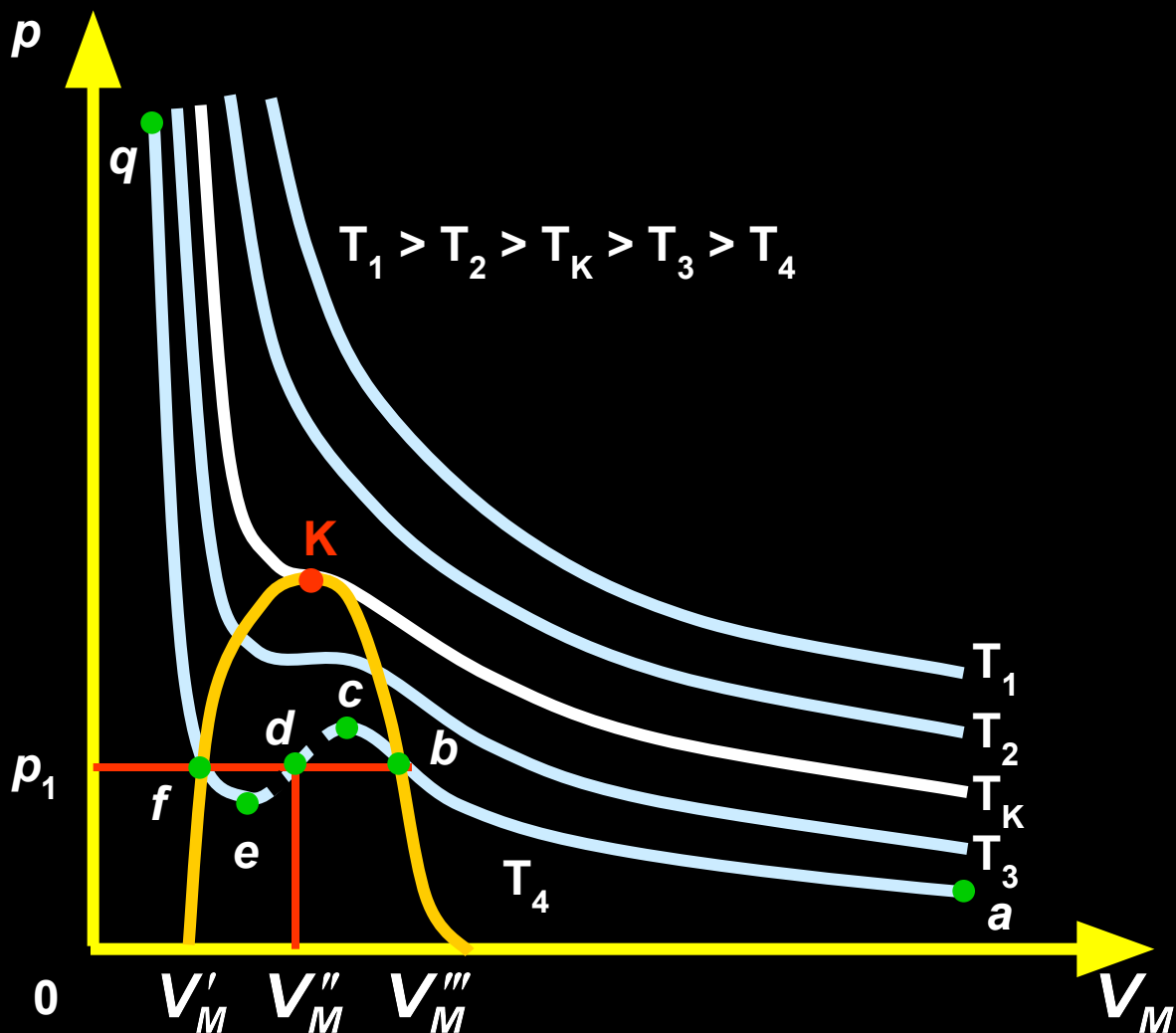


Рис. 9.5.

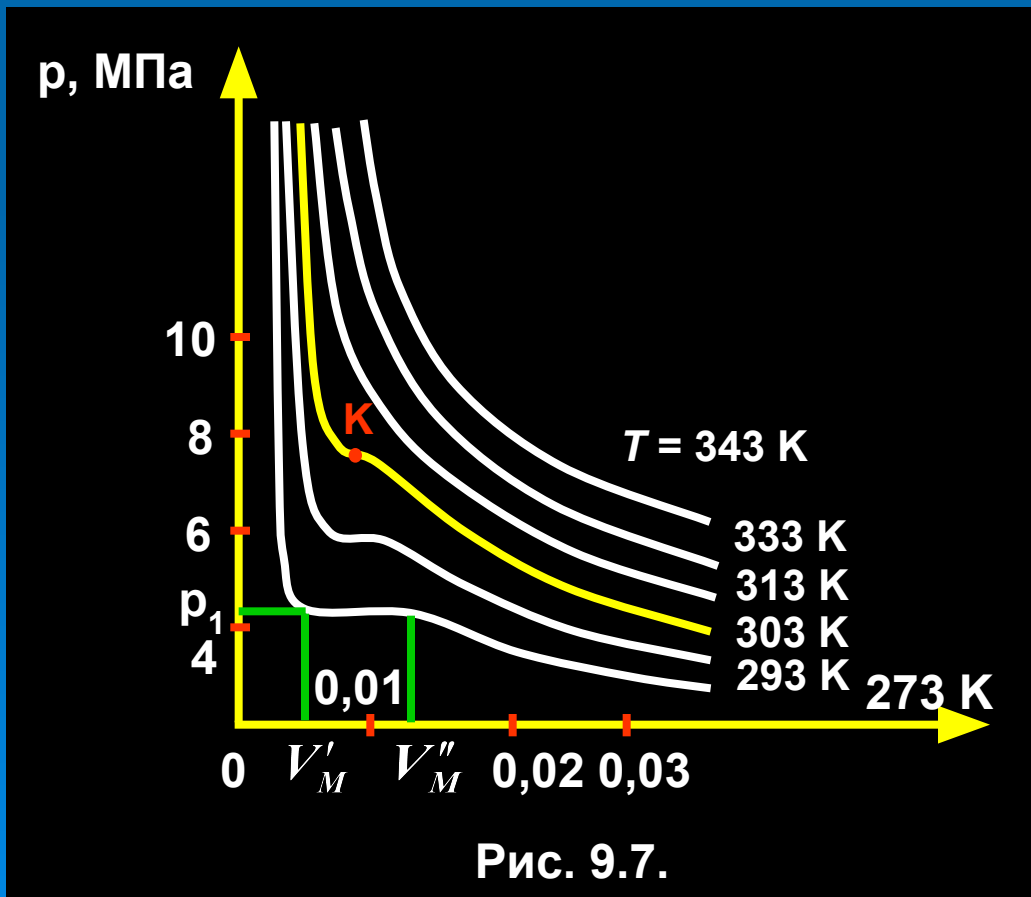
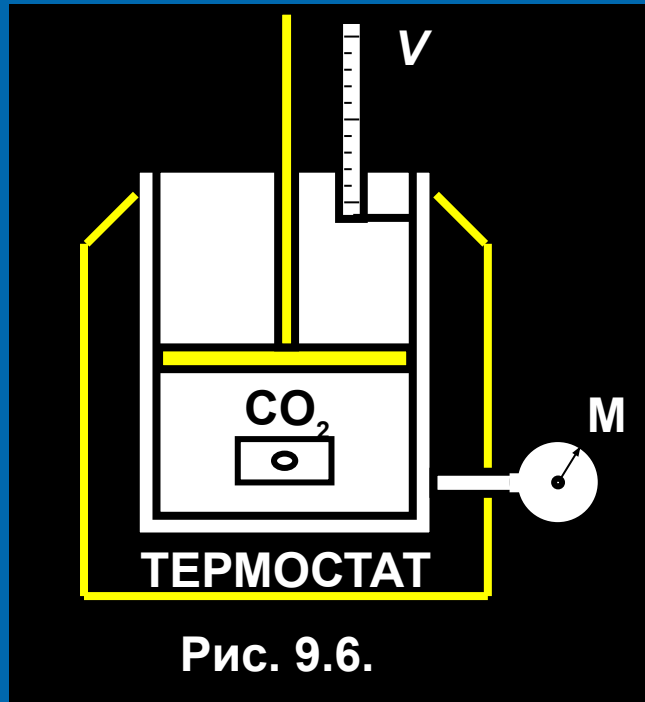
ес – відображає нестабільні стани речовини.

fe – продовження кривої для рідини – перегріта рідина.

cb і fe можуть бути реалізовані експериментально.

Загальний аналіз ізотерм на рис. 9. 5 приводить до висновку, що рівняння Ван-дер-Ваальса описує не тільки газоподібний стан реального газу, а й перехід його від газоподібного стану до рідкого. Це надзвичайно важливий якісний результат рівняння Ван-дер-Ваальса, який підтверджується експериментально.

Порівняння ізотерм Ван-дер-Ваальса з експериментальними ізотермами



Рівняння стану реальних газів

1. Рівняння Дитерічі характерне тим, що воно додатково враховує вплив пристінного молекулярного шару на стан газу:

$$p(V_M - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV_M}\right)$$

2. Особливістю рівнянь Бертло і Клаузіуса є те, що вони чисто емпірично враховують залежність внутрішнього тиску газу від температури. Рівняння Бертло записується так:

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

3. Рівняння Клаузіуса:

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

Константи a , b , c визначаються дослідно.

4. Рівняння Камерлінг-Оннеса

$$pV_M = RT \left(1 + \frac{B_2(T)}{V_M} + \frac{B_3(T)}{V_M^2} + \dots\right)$$

5. Зведене рівняння

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

$$\text{де } \pi = \frac{p}{p_K}, \quad \omega = \frac{V_M}{V_K}, \quad \theta = \frac{T}{T_K}.$$