

# РЕАЛЬНІ ГАЗИ

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

*доктор педагогічних наук, професор*

*Сергієнко Володимир Петрович*

*сайт [www.npu.edu.ua/ebook/](http://www.npu.edu.ua/ebook/)*

*E-mail: [sergienkovp@mail.ru](mailto: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/](http://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  $1 \text{ м}^3$   $N = 2,7 \cdot 10^{25} (\text{м}^3)^{-1}$  - число Лошмідта за нормальних умов. (1 атм,  $0^\circ\text{C}$ )

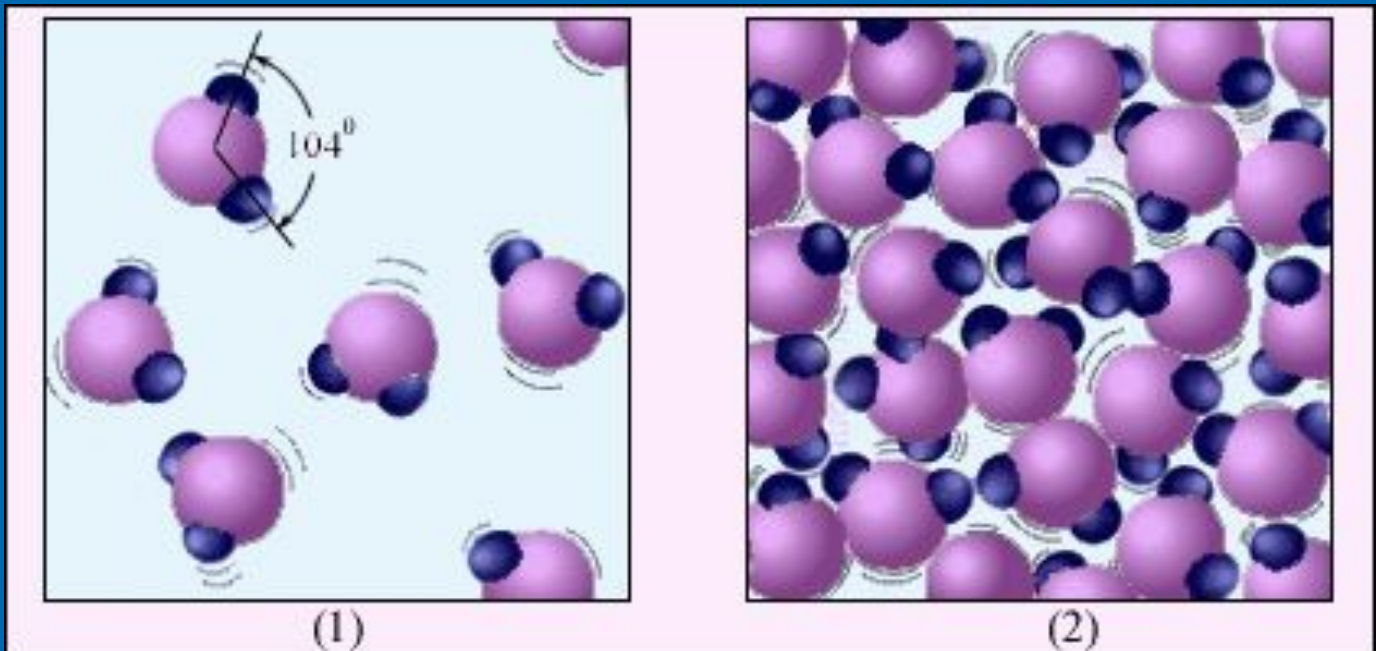
$$V_{\text{вл}} = V_0 N \cong 1,1 \cdot 10^{-4} \quad 3$$

**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.**

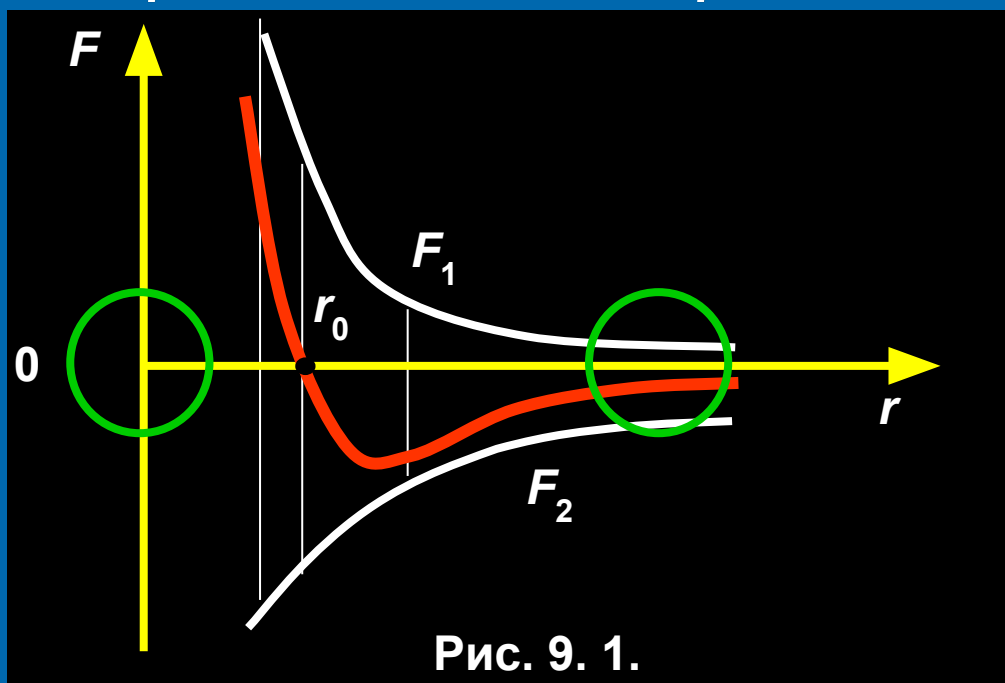
# Сили міжмолекулярної взаємодії

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:

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

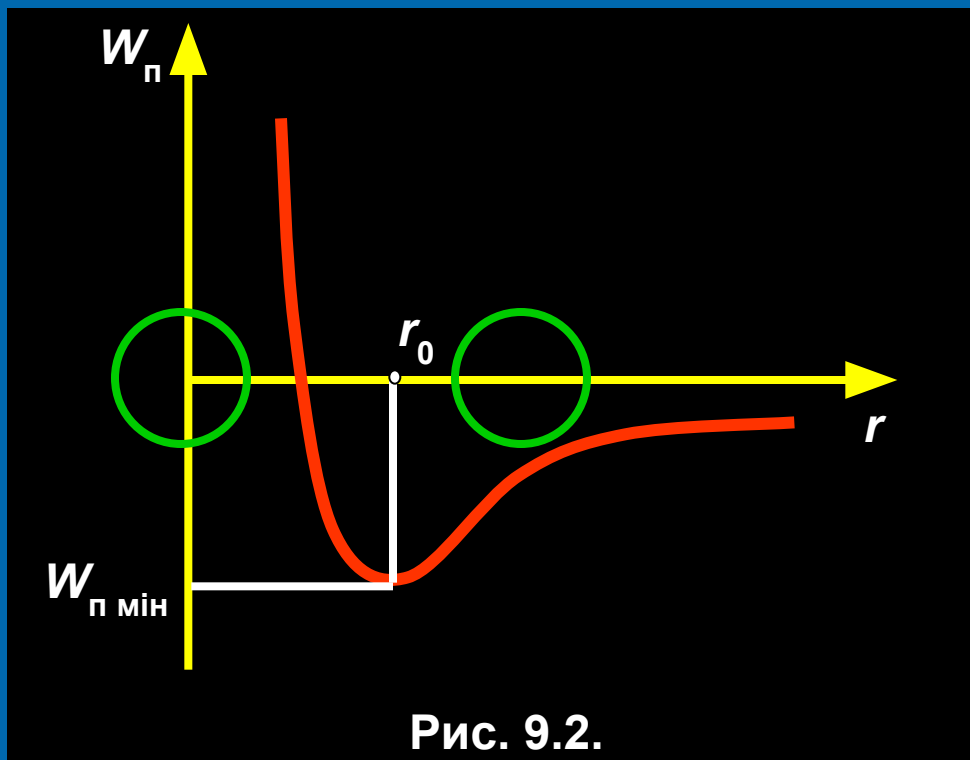


На цьому ж рисунку показано результуючу силу  $\vec{F}$  взаємодії двох молекул, що дорівнює сумі сил  $\vec{F}_1$  і  $\vec{F}_2$ :

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

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).

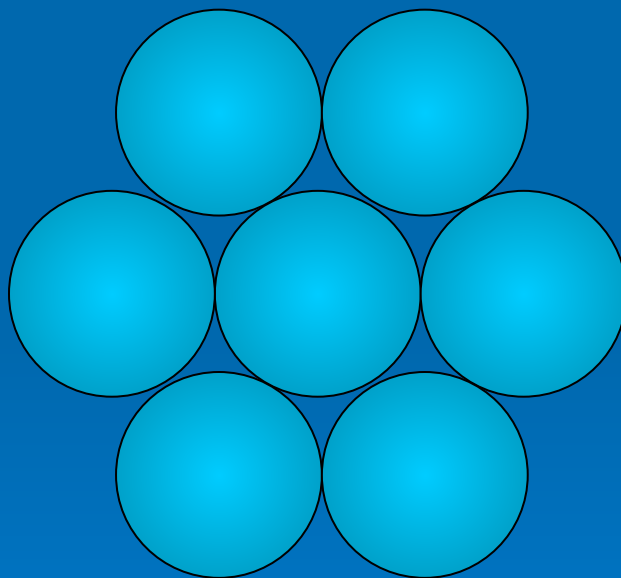


Рис. 9.3.

# 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)

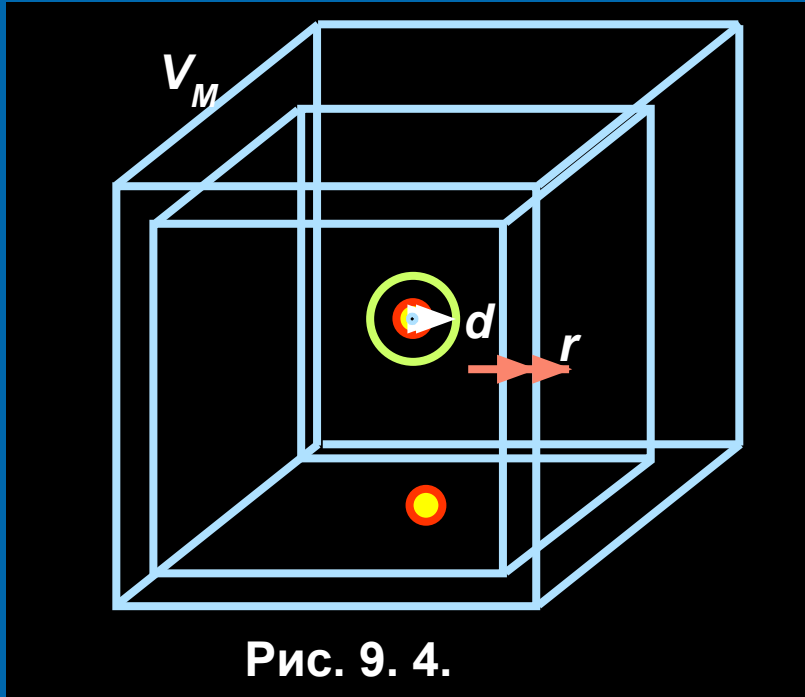


Рис. 9. 4.

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 <sup>3</sup> /моль <sup>2</sup>	$b \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> / 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.

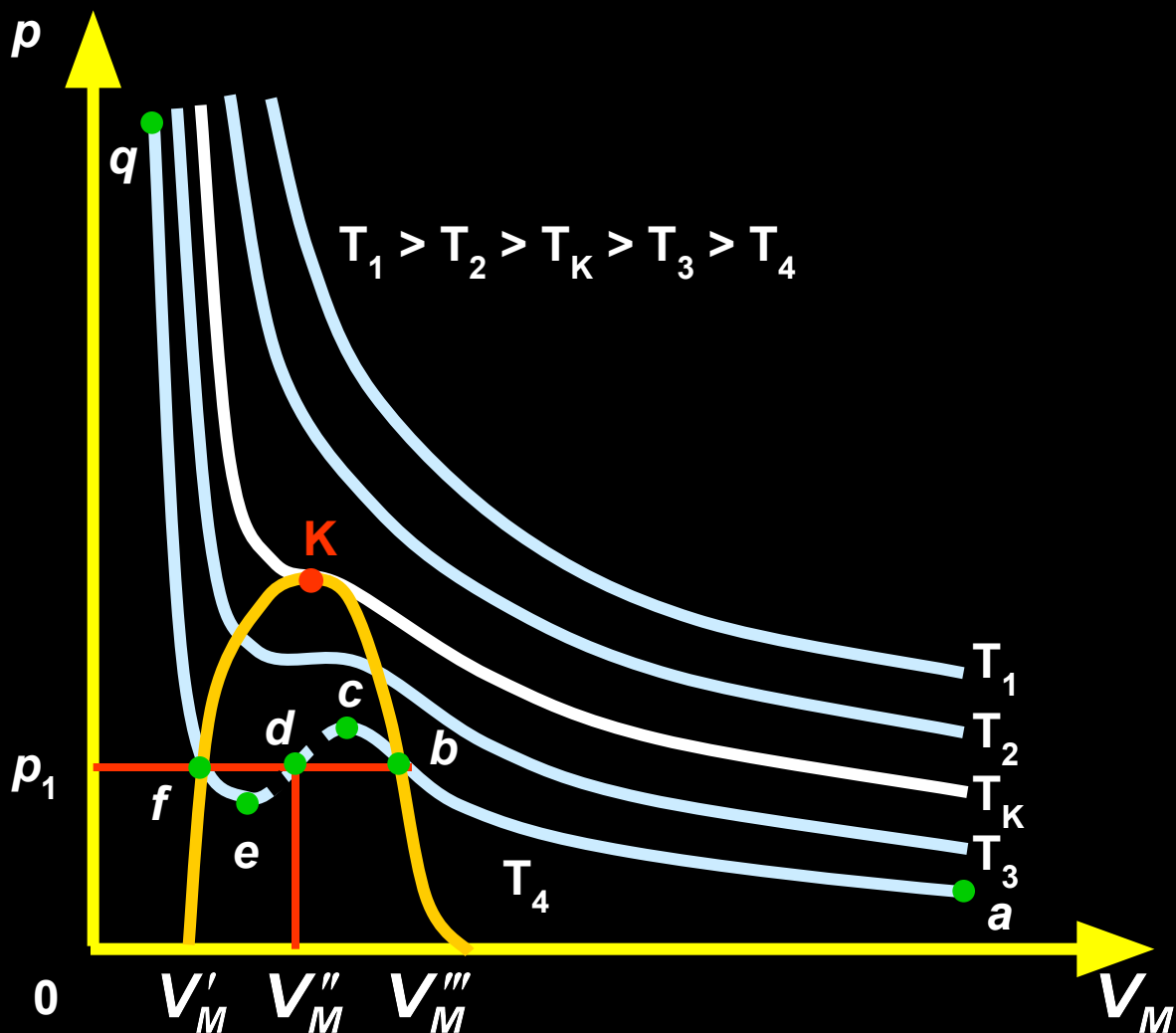


Рис. 9.5.

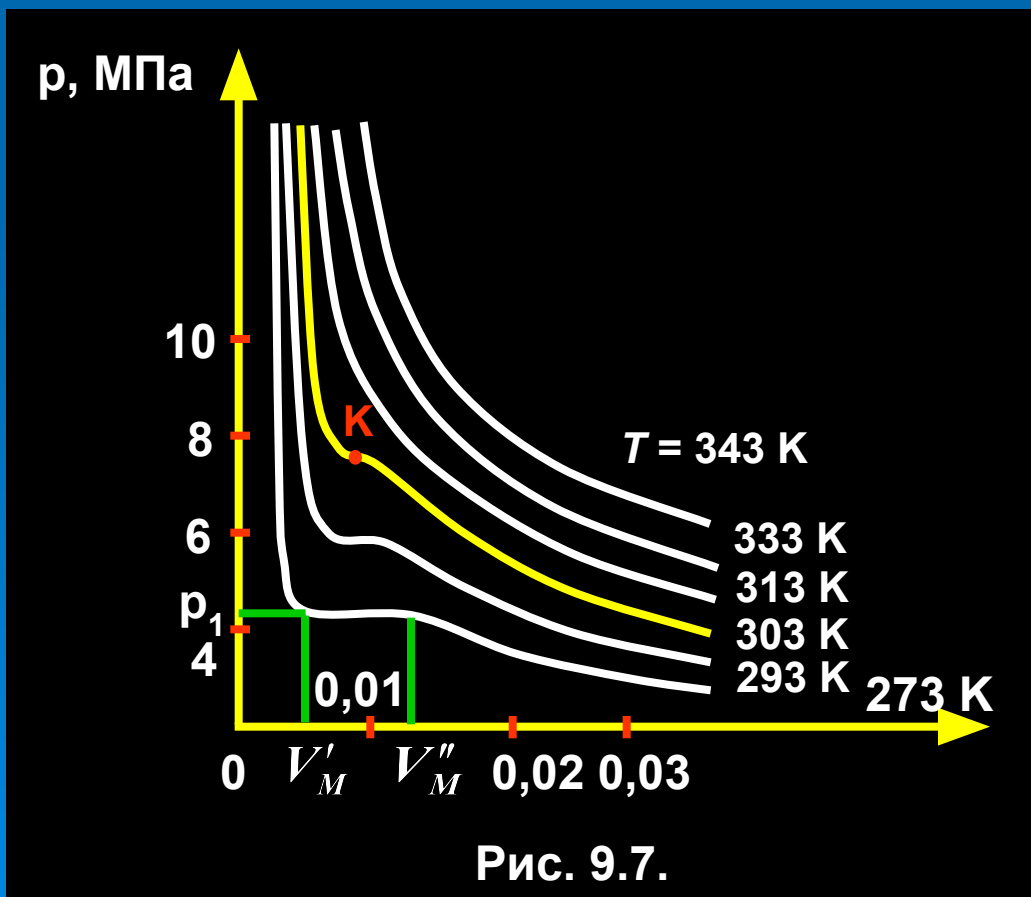
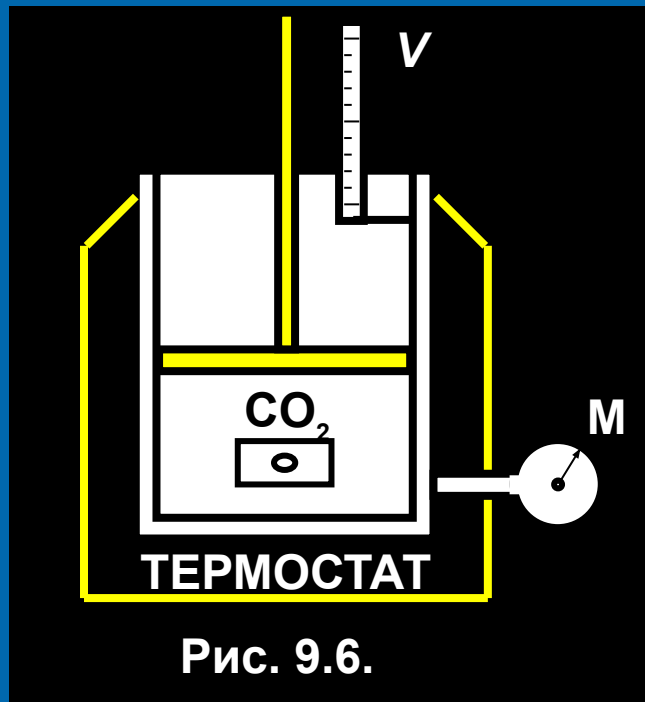
ес – відображає нестабільні стани речовини.

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

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

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