

## РЕАЛЬНІ ГАЗИ

## Зміст

1. Перехід з газоподібного стану в рідкий
2. Реальний газ. Рівняння Ван-дер-Ваальса
3. Ізотерми реального газу Ван-дер-Ваальса

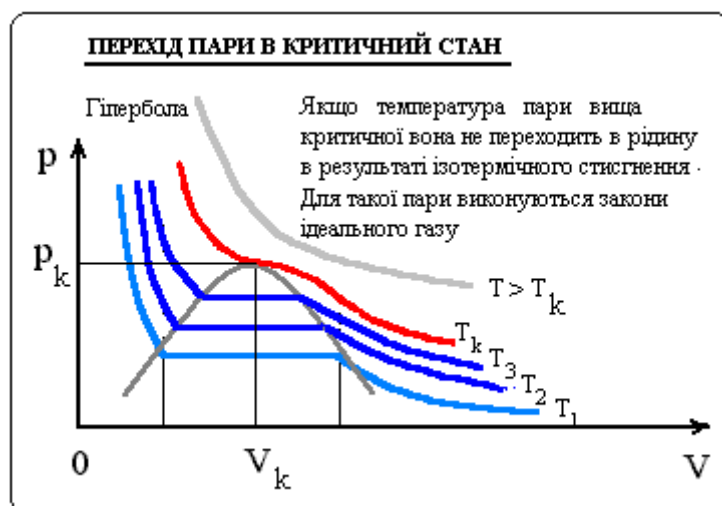
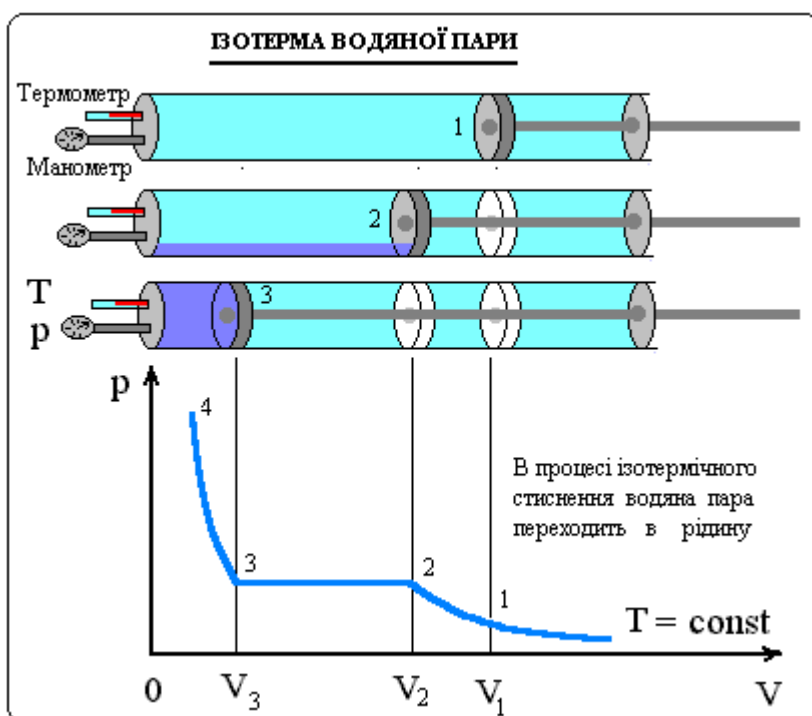
## 1. Перехід з газоподібного стану в рідкий

Розглянемо ізотермічний **стиск пари** (наприклад, водяної), яка знаходиться в прозорому циліндрі під поршнем при постійній температурі  $T$ . При зменшенні об'єму до певного значення  $V_2$  в циліндрі з'явиться туман, а на стінках краплинки рідини. Подальше зменшення об'єму проходить при сталому тиску і супроводжуватиметься збільшенням кількості сконденсованої рідини. При деякому об'ємі  $V_3$  рідина повністю заповнить об'єм під поршнем.

Побудуємо  $(p;V)$  діаграму даного ізотермічного процесу.

Дільниця (1-2) ізотерми є гіперболою і відображає стиск **ненасиченої пари**, яка поводить себе як ідеальний газ; дільниця (2-3) відображає стиск **насиченої пари** і показує, що густина і тиск її не залежить від об'єму при незмінній температурі за рахунок безперервної конденсації; дільниця (3-4) відображає **стиск рідини**, яка утворилась в результаті конденсації.

Якщо розглянути сімейство ізотерм для різних температур, то виявиться, що при підвищенні температури зменшується довжина горизонтальної дільниці, яка при деякій температурі перетворюється в точку перегину. Такий результат отримуємо в результаті того, що при



зростанні температури зростає густина насиченої пари, а густина рідини зменшується з температурним розширенням.

При **критичній температурі**  $T_k$  зникає відмінність між рідиною та насиченою її парою, так як їх густини стають рівними.

Графіки залежності густини від температури для рідини та насиченої пари мають спільну точку, що відповідає критичній температурі  $T_k$ .

Можна помітити, що кінці горизонтальних ділянок ізотерм вкладаються на параболічну криву. Ця крива та критична ізотерма ділять площину діаграм на зони, точки яких відповідатимуть станам речовини.

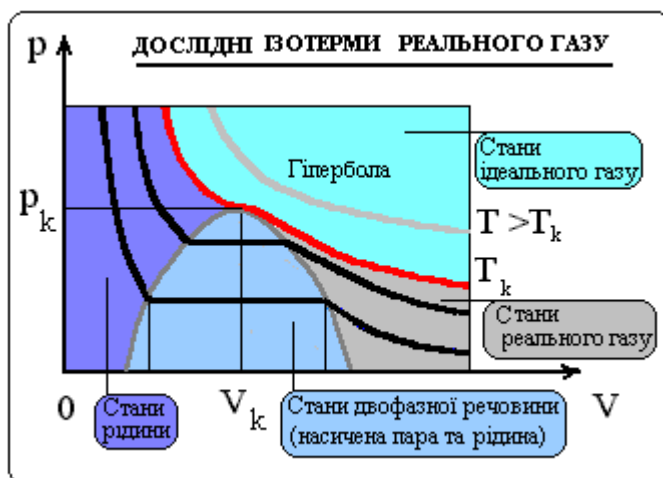
Досліди показали, що подібні ізотерми характерні і для газів. Це означає, що гази зріджуються ізотермічним стиском при температурі нижчій за критичну. Критичній температурі відповідають **критичний об'єм** та **критичний тиск**.

При температурі газу вищої за критичну ізотерми мають вигляд парабол, характерних для ідеального газу. Це означає, що при цих температурах зрідження газів не досягається ізотермічним стисненням.

Одним з перших газів, для яких була отримана подібна ізотерма, був аміак. Зрідження цього газу можна здійснити при тискові біля 7 атм.. Для вуглекислого газу ( $CO_2$ ) критична температура  $T_k = 31^\circ C$ , критичний тиск  $p_k = 72,9$  атм., критичний питомий об'єм (в розрахунку на моль)  $V_k \approx 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{ моль}$ .

Описаний хід ізотерм був відкритий Ван Марумом (1750 – 1837, Голландія). Значних успіхів в дослідженні умов зрідження газів досяг Майкл Фарадей (1791 – 1867, Англія). Важливі результати були досягнуті Томасом Ендрюсом (1813 – 1885, Англія) у 1861 – 1869 рр. Саме Ендрюс систематично досліджував хід ізотерм вуглекислоти при різних температурах і на основі своїх досліджень увів поняття критичної температури.

Дослідні ізотерми не пояснюються рівнянням стану ідеального газу Клайперона-Менделєєва і приводить до необхідності пошуків рівняння стану реального газу, яке дозволило б теоретично обґрунтувати вищезазвані ізотерми та можливість зрідження газів.



## 2. Реальний газ. Рівняння Ван-дер-Ваальса

### 1<sup>0</sup>. Обґрунтування рівняння Ван-дер-Ваальса

Рівняння газового стану Клайперона-Менделєєва допускає можливість існування будь-якого об'єму газу, аж до нульового. Але, очевидно, що мінімальний об'єм газу не може бути меншим за об'єм всіх його молекул і це повинно враховуватись більш точним рівнянням. Зокрема, при зменшенні об'єму до мінімально можливого ( $V_{\min}$ ), тиск повинен зростати до нескінченності, що відбиватиме неможливість подальшого зменшення об'єму. Цій вимозі задовольняє рівняння тиску

$$p = \frac{\nu RT}{V - V_{\min}},$$

згідно якому при  $V \rightarrow V_{\min}$   $p \rightarrow \infty$

З іншого боку слід враховувати недоступність певного об'єму ( $b_0$ ) для руху молекул а це еквівалентно збільшенню їх концентрації, а отже і тиску в стільки ж разів у відповідності до рівняння МКТ. З врахуванням цього дійсний тиск газу ( $p$ ) в порівнянні з тиском ідеального ( $p^i$ ) буде:

$$p = p^i \frac{n}{n^i} = p^i \frac{N / (V - b_0)}{N/V} = p^i \frac{V}{V - b_0} = \frac{\nu RT}{V - b_0}.$$

Розумно вважати

$$b_0 = V_{\min}.$$

На основі попередніх міркувань доцільно вважати, що  $V_{\min}$  лише дещо перевищує об'єм всіх молекул, тобто

$$V_{\min} \geq NV_0,$$

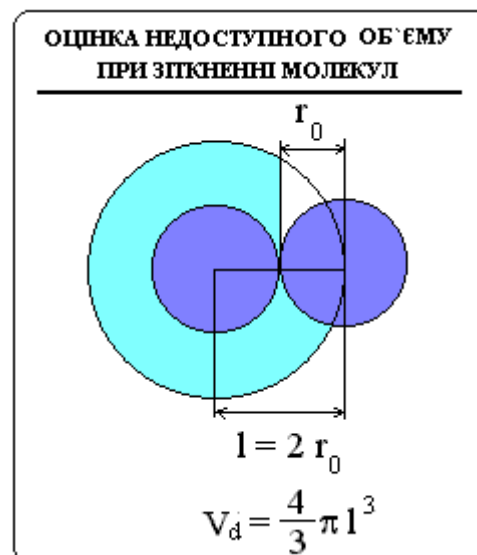
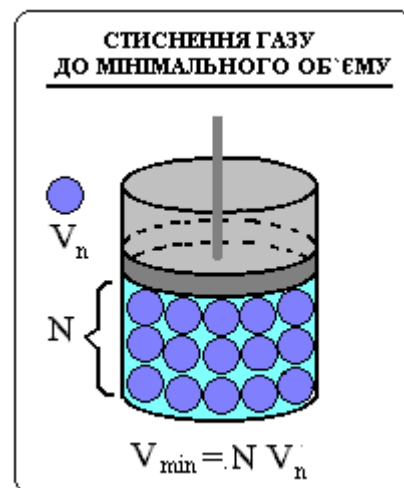
де  $V_0$  – об'єм однієї молекули.

За іншими, можливо недосить переконливими, міркуваннями,  $V_{\min}$  – це об'єм недоступний для зіткнень молекул. Так при зіткненні двох молекул, які в нашій моделі уявляються кулями, недоступний для цієї пари об'єм ( $V_d$ ) буде рівним

$$V_d = \frac{4}{3} \pi l^3,$$

де  $l = 2r_0$  – подвійний радіус молекули у відповідності до схеми зіткнення.

Загальний недоступний об'єм буде рівний добутку числа пар на  $V_d$



$$b_0 = \frac{N}{2} V_d = \frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi l^3 = \frac{N}{2} \frac{4}{3} \pi 8r_0^3 = 4NV_0.$$

Отже, за цими міркуваннями недоступний (мінімальний) об'єм газу вчетверо більший за сумарний об'єм всіх молекул.

Намагаючись внести уточнення в рівняння стану газу, слід врахувати, що взаємне притягання між молекулами повинно зменшувати тиск газу на величину  $p_i$ .

Оскільки сила притягання двох межуючих молекулярних шарів прямопропорційна концентрації молекул в них, то

$$p_i \sim n^2,$$

$$n^2 = \frac{N^2}{V^2} = \frac{v^2 N_A^2}{V^2},$$

$$p_i = c \frac{v^2 N_A^2}{V^2} = \frac{av^2}{V^2}.$$

В останньому стала  $a$  розрахована на 1 моль тому зручно привести до моля також іншу сталу, і записати

$$b_0 = 4NV_0 = 4v N_A V_0 = vb$$

де  $b$  буде розрахованим таким же чином.

Отже

$$p = \frac{vRT}{V - vb} - \frac{av^2}{V^2}.$$

Маємо **рівняння Ван-дер-Ваальса для реального газу**, яке прийнято записувати в такої вигляді

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

Для 1 моля його можна записати так

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

Рівняння Ван-дер-Ваальса є рівнянням третього ступеня відносно  $V$ .

Для дослідження цього рівняння, зручніше переписати його в іншому вигляді

$$pV^3 - pV^2b + aV - ab = TRV^2$$

або

$$V^3 - V^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + \frac{aV}{p} - ab = 0.$$

### Математична довідка

Нагадаємо деякі відомості з теорії алгебраїчних рівнянь.

### Корні рівняння $n$ -ого степеня

Рівняння виду  $f(x) = 0$ , де  $f(x)$  – многочлен  $n$ -ого степеня називається рівнянням  $n$ -ого степеня.

Важливу інформацію про корні цього рівняння дає наступна теорема.

*Теорема Безу.*

Остача від ділення многочлена  $f(x)$  на  $(x - a)$  рівна значенню многочлена при  $x = a$ , тобто числу  $f(a)$ .

*Доведення.* Нехай в результаті ділення на  $(x - a)$  отримано многочлен  $p(x)$  і остачок  $q$ . Тоді:

$$f(x) = p(x)(x - a) + q.$$

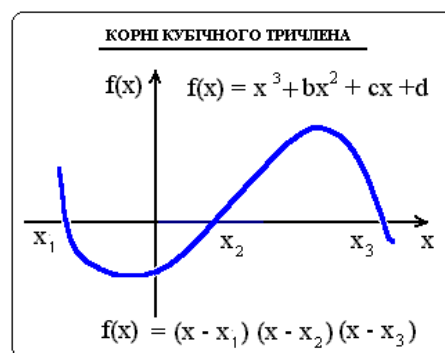
Якщо  $x = a$ , то  $f(a) = q$ , що й треба було довести.

*Наслідок з теореми Безу.* Якщо  $x_0$  корінь многочлена  $f(x)$ , то многочлен ділиться на  $x - x_0$ .

На теорему Безу спирається *теорема про корні многочлена  $n$ -ого степеня*, яка стверджує, що будь-який многочлен  $n$ -ого степеня може бути представлений у вигляді добутку

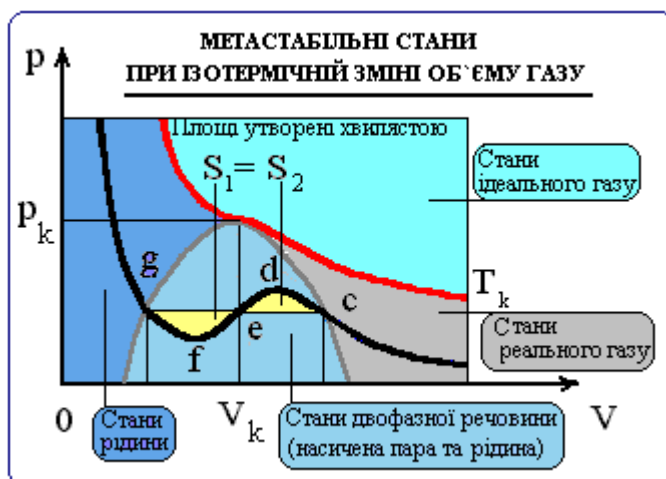
$$f(x) = a(x - x_1) \cdots (x - x_n),$$

де  $x_1, \dots, x_n$  – корні многочлена.



### 3. Ізотерми реального газу Ван-дер-Ваальса

Кубічний многочлен може мати найбільше три корні, і його графік може тричі перетинати вісь абсцис, маючи дві точки перегину. Врахувавши, що у випадку кубічного рівняння Ван-дер-Ваальса  $p > 0$ ,  $V > 0$  можна зрозуміти, що графік не перетинатиме осі абсцис, а просто матиме дві точки перегину при двох асимптотах. Така ізотерма на перший погляд відрізняється від раніше наведених дослідних ізотерм хвилеподібною ділянкою замість прямолінійної. Проте, в точних експериментах вдалося отримати хвилеподібну ділянку, тобто спостерігалась перенасичена пара (ділянка  $c - d$ ) та «розтягнена» (перегріта) рідина (ділянка  $f - g$ ). Хвилеподібна ділянка відповідає нестійким (метастабільним) станам, які швидко зникають при порушенні однорідності середовища (домішки, флуктуації густини, тощо).



Ділянка  $(d - e)$  відображає зменшення тиску при зменшенні об'єму. Зрозуміло, що в жодному стані, з тих, які відповідають точкам цієї ділянки графіка система не може знаходитись в стійкій рівновазі. Достатньо найменших зовнішніх дій, чи флуктуаційних змін (хаотичних відхилень від середнього значення), щоб цей стан зруйнувався.

З рівняння Ван-дер-Ваальса випливає можливість існування критичної ізотерми з однією точкою перегину. Математично це означає, що всі корні кубічного тричлена співпадають, а розклад рівняння має вигляд

$$(V - V_k)^3 = 0$$

або

$$V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0$$

Порівнявши останнє рівняння з попереднім рівнянням Ван-дер-Ваальса, матимемо при критичних параметрах

$$3V_k = b + \frac{RT}{p_k} \quad (1)$$

$$3V_k^2 = \frac{a}{p_k} \quad (2)$$

$$V_k^3 = \frac{ab}{p_k} \quad (3)$$

Діленням третього рівняння на друге отримаємо

$$V_k = 3b$$

Підставивши отриманий результат в третє рівняння матимемо

$$27b^3 = \frac{ab}{p_k}$$

Звідки

$$p_k = \frac{a}{27b^2}$$

І в решті, після підстановки в перше рівняння

$$9b = b + \frac{RT}{p_k}$$

або

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}$$

Таким чином критичні параметри виражаються через сталі Ван-дер-Ваальса.

Подальші дослідження виявили недосконалість рівняння Ван-дер-Ваальса, що привело до введення інших форм рівняння стану реального газу, зокрема до сучасного *віріального рівняння Боголюбова*.

### ***Внутрішня енергія реального газу***

Внутрішня енергія реального газу крім кінетичної енергії частинок включає в себе і

потенціальну енергію їх взаємодії. Сили взаємодії між молекулами є консервативними і їх робота пов'язана зі зміною відповідної потенціальної енергії

$$dA = -dE_p$$

$$dA = -p_i dV,$$

де  $p_i = av^2 / V^2$  тиск зумовлений молекулярним притяганням,  $dV < 0$

$$dE_p = \frac{av^2}{V^2} dV$$

Після інтегрування матимемо

$$E_p = -\frac{av^2}{V} + \text{const}$$

Стала рівна потенціальній енергії при збільшенні об'єму до нескінченності. Цю енергію розумно прийняти за нуль.

Тож внутрішня енергія реального газу відрізнятиметься від енергії ідеального газу на  $-av^2 / V$  і становитиме

$$U = \frac{i}{2} \nu RT - \frac{av^2}{V} = \nu C_v T - \frac{av^2}{V}$$

## 5. Ефект Джоуля-Томсона

Ефект Джоуля-Томсона має суттєве значення для зрідження газів і спостерігається при **дроселюванні**, яке полягає в тому, що газ під постійним тиском протискується з теплоізованого об'єму в об'єм з меншим тиском через елемент з великим гідродинамічним опором, наприклад через пористу перегородку, або достатньо вузький отвір, чи трубку. Для витіснення газу з об'єму  $V_1$  при тиску  $p_1$ , необхідно виконати роботу

$A_1 = p_1 V_1$ , рівну роботі газу з протилежним знаком. При заповненні

об'єму  $V_2$  газ виконає роботу  $A_2 = p_2 V_2$ .

За першим законом термодинаміки

$$A_1 - A_2 = \Delta U = U_2 - U_1,$$

$$p_1 V_1 - p_2 V_2 = U_2 - U_1,$$

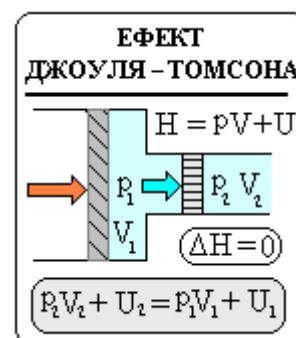
тобто величина  $H = pV + U$ , яка називається ентальпією, в процесі

Джоуля-Томсона зберігається. Адіабатичне дроселювання є ізоентальпійним процесом.

При відсутності теплоізоляції, кількість тепла, що підводиться до газу повинно бути рівним зміні ентальпії

$$\Delta H = \Delta (pV + U) = \Delta (U + \nu RT) = \nu C_v \Delta T + \nu R \Delta T = \nu C_p \Delta T.$$

Ефект Джоуля-Томсона виявляється в тому, що газ при зменшенні внутрішньої енергії



охолоджується, при збільшенні – нагрівається. Якщо основне значення для газового стану має поправка на розмір молекул, і рівняння стану має вигляд

$$p(V - b) = \nu RT,$$

або

$$pV = \nu RT + \nu bp,$$

то

$$\Delta(pV) = \Delta(\nu bp) > 0,$$

що означає

$$U_2 - U_1 > 0,$$

тобто внутрішня енергія збільшується.

Якщо основне значення мають має сила взаємодії між молекулами, то

$$pV = \nu RT - \frac{a\nu^2}{V^2} \text{ і}$$

$$\Delta(pV) = -\Delta\left(\frac{a\nu^2}{V^2}\right) < 0$$

та

$$U_2 - U_1 < 0,$$

тобто внутрішня енергія зменшується і газ буде охолоджуватися.

Змінюючи об'єм і температуру, можна отримати зміну знаку ефекту, яка відповідає **температурі інверсії**. Тому при використанні даного ефекту для зрідження газів, необхідно спочатку охолодити зріджуваний газ до температури нижчої інверсної.