

# 14 РЕАЛЬНІ ГАЗИ

## § 14. 1. Відхилення властивостей газів від ідеальності

Досвід показує, що реальні гази істотно відрізняються за своїми властивостями від ідеальних газів. Тому закони, які описують ідеальні гази, не можуть бути застосовані до реальних газів. В цьому нічого дивного немає, оскільки в моделі ідеального газу ми нехтували розмірами молекул (в порівнянні з розмірами посудини) і їх взаємодією на відстані. Ясно, що обидва припущення, покладені в основу теорії ідеального газу, є неправильними. При атмосферному тиску середня відстань між молекулами лише в 10 разів переважає їх власні розміри, а власний об'єм молекул газу складає приблизно 1/1000 об'єму, що займає газ. Відомо також, що молекули притягаються одна до одної, коли вони знаходяться на відстанях, які переважають відстані, на яких починається різке відштовхування.

Наприкінці XVIII ст., вивчаючи аміак, Ван-Марум (нідерландський фізик (1750 – 1837))

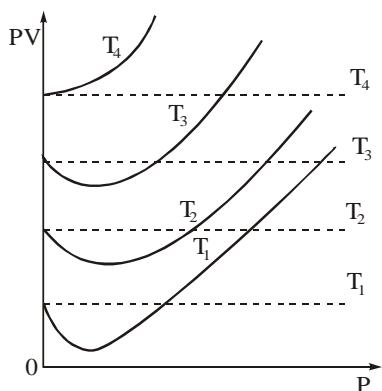


Рис. 14.1

експериментально показав, що гази не точно описуються законом Бойля-Маріотта і що вони при високих тисках переходять в рідкий стан. На рис. 14.1 наведено ізотерми реального газу в координатах  $PV - P$ . Ці ізотерми називають **ізотермами Амага**. Для ідеального газу ізотерми Амага були б паралельними лініями, паралельними до осі абсцис, які на рис. 14.1 позначені пунктирно. Ізотерми Амага для реального газу (на рис. 14.1 вони показані суцільними лініями) нічого спільного не мають з ізотермами ідеального газу, хоча при високих температурах (на рис. 14.1,  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ ) вони стають подібними. Так, при температурі 127 K ізотерма Амага для водню практично збігається з ізотермою ідеального газу. Отже, **закон Бойля-Маріотта ви-**

**конується з добрим наближенням для будь-яких газоподібних речовин тільки при високих температурах і достатньо малих тисках.** Таким чином, закон Бойля-Маріотта є типовим **граничним законом**.

Насамкінець, зауважимо, що наведені вище відмінності для ідеального і реального газів пов'язані з наявністю власного об'єму у молекул та прояву сил взаємодії між ними.

## § 14.2. Уявлення про сили міжмолекулярної взаємодії

В газах молекули не зв'язані між собою стаціонарними стійкими зв'язками. Однак, між молекулами газу діють певні сили зв'язку, які називають силами Ван-дер-Ваальса. Природа цих сил – електростатична. Ці сили виникають внаслідок того, що при невеликому зміщенні від'ємних і додатних зарядів нейтральна молекула перетворюється в диполь, який характеризується електричним моментом ( $P = Ql$ ). Навколо молекули-диполя існує електричне поле, яке створюється обидвома зарядами диполя. Є молекули, які володіють сталим ди-

польним моментом. Такі молекули називаються **полярними**. Якщо полярні молекули орієнтовані одна до одної різноіменними зарядами (рис. 14.2), сумарна сила притягання між зарядами диполів буде більша, ніж сила відштовхування. Тому полярні молекули притягаються. Такі сили називаються **дипольно-орієнтаційними**.

Молекули, які не володіють постійним дипольним моментом, в зовнішньому елек-

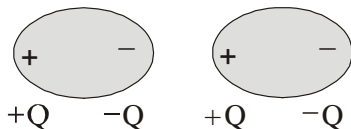


Рис. 14.2

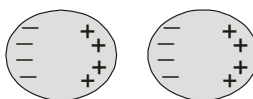


Рис. 14.3

тричному полі вони його набувають: під дією електричного поля додатні заряди молекул дещо зміщуються в напрямку поля, а від'ємні – в протилежному напрямку. Це явище називають поляризацією молекул. При зближенні неполярних молекул вони поляризують одна одну під дією електричного поля зарядів, які входять до складу молекул. При цьому поляризація відбувається так, що молекули повертаються одна до одної зарядами протилежного знаку (рис. 14.3). Такі взаємно поляризовані молекули притягають одна одну. Ці сили називаються **дисперсійними**.

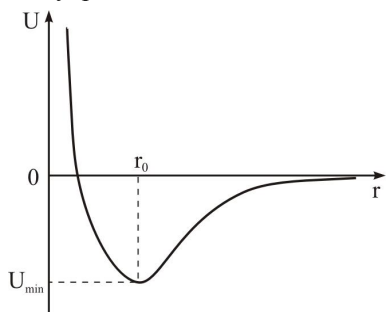


Рис. 14.4

На малих відстанях між молекулами виникають сили відштовхування. Ці сили виявляються на відстанях порядку розмірів молекули. На рис. 14.4. показано характер зміни потенціальної енергії взаємодії в залежності від відстані  $r$  між молекулами. При  $r < r_0$  між молекулами виникають сили відштовхування, при  $r > r_0$  – сили притягання. При  $r = r_0$  сили відштовхування і притягання зрівноважуються. Як видно із рис. 14.4, в стані рівноваги система характеризується мінімумом енергії взаємодії між молекулами. Із рис. 14.4 також видно, що сили взаємодії (сили Ван-дер-Ваальса)

дуже швидко зменшуються з відстанню.

### § 14.3. Рівняння стану реального газу. Критичний стан речовини та його параметри

Для опису стану ідеального газу користуються рівнянням Менделєєва-Клапейрона (10.21)

$$PV = \frac{m}{M} RT, \quad (14.1)$$

в якому не враховано, що молекули мають скінченні розміри та наявність сил притягання між молекулами, коли вони віддалені одна від одної, та сил відштовхування, якщо вони зближені.

Щоб записати рівняння стану реального газу, в рівняння (14.1) необхідно внести певні поправки. Зокрема, тиск потрібно збільшити на величину  $a/V^2$ . Цю поправку називають **внутрішнім тиском**, який виникає внаслідок наявності сил притягання між молекулами. Об'єм слід зменшити на величину **власного об'єму молекул** – того мінімального об'єму, який можуть займати молекули даної маси газу. Зміна об'єму зумовлена дією відштовхування між молекулами і виражається константою  $b$ . Враховуючи ці поправки, рівняння стану реального газу запишеться у вигляді:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (14.2)$$

Рівняння (14.2) називають рівнянням Ван-дер-Ваальса. Поправки  $a$  і  $b$  в рівнянні (14.2), які називаються сталими Ван-дер-Ваальса, не залежать від природи газу.

Для довільної маси газу рівняння Ван-дер-Ваальса запишеться так:

$$\left(P + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b \frac{m}{M}\right) = \frac{m}{M} RT, \quad (14.3)$$

де  $m$  – маса газу,  $M$  – молярна маса газу.

Порівнюючи рівняння Ван-дер-Ваальса з рівнянням стану ідеального газу, видно, що ізоТЕРМИ реального газу суттєво відрізняються від ізоТЕРМ ідеального газу. На рис. 14.5 наведено типові ізоТЕРМИ, побудовані за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса при п'яти температурах. Із рис. 14.5 видно, що на ізоТЕРМАХ Ван-дер-Ваальса при різних температурах кожному значенню тиску відповідає одне або три значення об'єму. На відміну від ізоТЕРМ ідеального газу, які охоплюють тільки область газоподібного стану речовини, ізоТЕРМИ Ван-дер-Ваальса відображають безперервний перехід від газоподібного до рідкого стану. Ділянки  $FE$  відповідає газ,  $EA$  – суміш газу і рідини,  $AM$  – рідина. Відрізок  $ED$  відображає існування переохолодженої пари, а відрізок  $AB$  відображає існування так званої перегрітої рідини. Для ділянки  $BD$  характерна пряма залежність між тиском і об'ємом.

При такій залежності між тиском і об'ємом ні в одній із точок цієї ділянки система не може існувати в стійкій рівновазі. Такий стан практично не може бути реалізованим.

Експериментально було показано, що в області  $EA$  система існує у вигляді двох фаз: **газ-рідина**. Тому на експериментальних ізоТЕРМАХ в області переходу від газу до рідини ізоТЕРМА горизонтальна (рис. 14.6, відрізок  $AB$ ). Із рис. 14.6 видно, що з підвищенням тиску і температури, точки, які позначають газ-рідину, зближуються між собою і сходяться в одну точку  $K$  на ізоТЕРмі при температурі  $T_k$ . Точку  $K$  називають **критичною точкою**, а температуру, яка їй відповідає – **критичною температурою**.  $P_k$  і  $V_k$  називають відповідно **критичним тиском і критичним об'ємом** (рис. 14.6.). Криву  $PV$ , яка проходить через критичну точку, називають **критичною ізоТЕРМОЮ**. Значення критичних параметрів для деяких речовин наведені в таблиці 14.1.

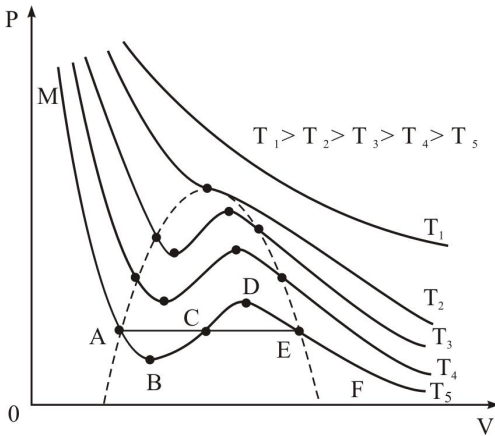


Рис. 14.5

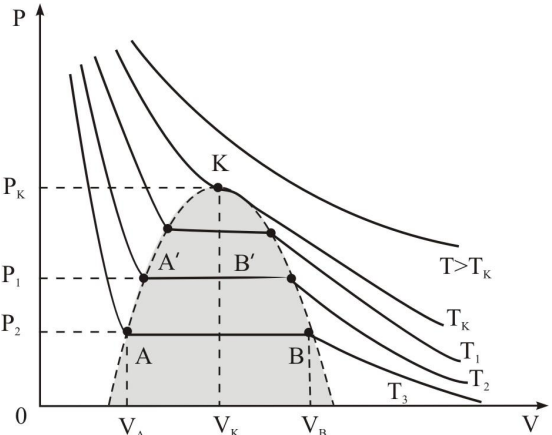


Рис. 14.6

Таблиця 14.1

Речовина	$T_k, K$	$P_k \cdot 10^5, Pa$	$V_k \cdot 10^{-3}, m^3/kg$
Водень	33,2	13,29	32,26
Азот	126,0	33,93	3,22
Кисень	164,3	50,34	2,32
Водяна пара	647,3	220,53	2,50

Стан речовини, в якому зникає різниця між рідиною та її паром, називається **критичним станом** (рис. 14.6, ділянка  $AB$ ). Множина точок  $A$  і  $B$ , де починається і закінчується конденсація, утворюють колоколоподібну криву з вершиною в точці  $K$ . Ця крива поділяє площину  $PV$  на три частини (рис. 14.7). В нижній частині знаходиться область двофазних станів рідини і пари, зліва – область рідкого стану, обмежена зверху критичною ізотермою, справа – область однорідного газоподібного стану. Цей стан ще називають **парою**.

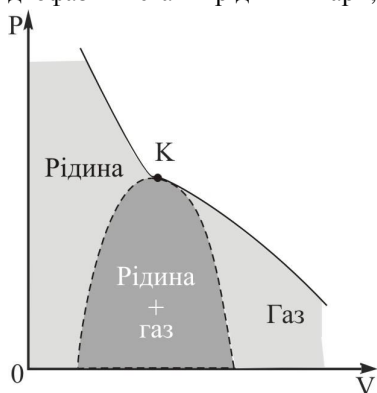


Рис. 14.7

Повернемося зараз знову до ділянок ізотерм Ван-дер-Ваальса  $AB$  і  $DE$  (рис. 14.5), які характеризують існування відповідно **перегрітої рідини і переохолодженої пари**. Перегріта рідина – це такий стан речовини, коли вона за своїми параметрами повинна бути газом, а за своїми властивостями залишається рідиною. Переохолоджена пара – такий стан речовини, коли вона за своїми параметрами повинна бути рідиною, але за своїми властивостями продовжує знаходитися в газоподібному стані. Ці стани не є абсолютно стійкими і тому вони називаються **метастабільними**. Система може знаходитися в метастабільному стані тривалий час, не переходячи в більш стійкий стан за даних умов. Метастабільні стани реалізуються в багатьох дослідах.