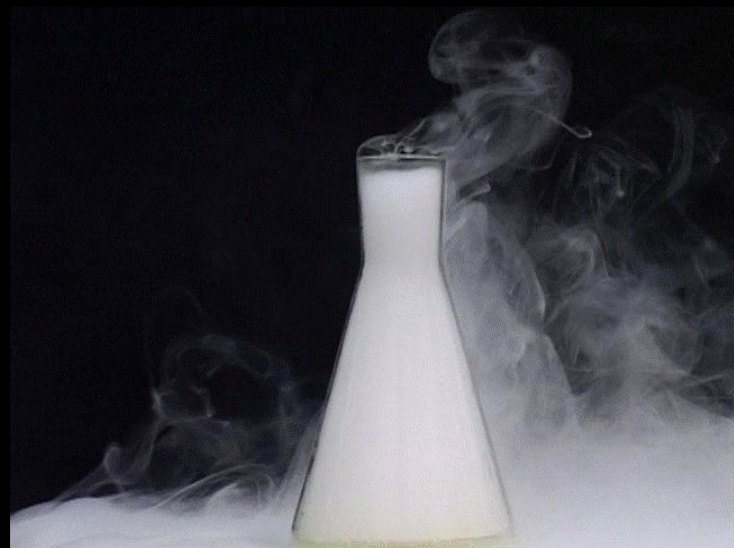


# РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. Уравнение Ван-дер-Ваальса.



**ПОВЕДЕНИЕ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ В ТОЙ ИЛИ ИНОЙ СТЕПЕНИ ОТЛИЧАЕТСЯ ОТ ПОВЕДЕНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА, ОПИСЫВАЕМОГО УРАВНЕНИЕМ МЕНДЕЛЕЕВА-КЛАПЕЙРОНА. ОТКЛОНЕНИЯ ЗАВИСЯТ НЕ ТОЛЬКО ОТ ТОГО, С КАКИМ ГАЗОМ — КИСЛОРОДОМ, АЗОТОМ И Т. Д. - МЫ ИМЕЕМ ДЕЛО, НО И ОТ ТЕХ УСЛОВИЙ, В КОТОРЫХ НАХОДИТСЯ ГАЗ. ЧЕМ БОЛЕЕ РАЗРЕЖЕН ГАЗ И ЧЕМ ВЫШЕ ЕГО ТЕМПЕРАТУРА, ТЕМ МЕНЕЕ ЗАМЕТНЫ ЭТИ ОТКЛОНЕНИЯ. ПОЭТОМУ ПРИМЕНИМОСТЬ МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА К КАКОМУ-ЛИБО РЕАЛЬНОМУ ГАЗУ ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ НЕ ТОЛЬКО СВОЙСТВАМИ САМОГО ГАЗА, ТАКИМИ, КАК РАЗМЕРЫ И МАССА ЕГО МОЛЕКУЛ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ НИМИ, НО И УСЛОВИЯМИ, В КОТОРЫХ НАХОДИТСЯ ГАЗ.**





### МОДЕЛЬ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.

ПРИСТУПАЯ К ПОЛУЧЕНИЮ ПРИБЛИЖЕННОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА, БУДЕМ СЧИТАТЬ, ЧТО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ПРИВОДИТ ЛИШЬ К НЕБОЛЬШИМ ПОПРАВКАМ В УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ПРИ ДОСТАТОЧНО ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И МАЛЫХ ПЛОТНОСТЯХ ГАЗА ИСКОМОЕ УРАВНЕНИЕ ДОЛЖНО ПРИВОДИТЬ К ТЕМ ЖЕ РЕЗУЛЬТАТАМ, ЧТО И УРАВНЕНИЕ МЕНДЕЛЕЕВА—КЛАПЕЙРОНА. СВОЙСТВА БОЛЬШИНСТВА ГАЗОВ БЛИЗКИ К СВОЙСТВАМ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА, КОГДА ОНИ НАХОДЯТСЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, ДОСТАТОЧНО ДАЛЕКИХ ОТ ТОЧКИ КОНДЕНСАЦИИ, Т. Е. КОГДА МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ОТСУТСТВУЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И КОГДА СОБСТВЕННЫЙ ОБЪЕМ МОЛЕКУЛ ГАЗА МАЛ ПО СРАВНЕНИЮ С ОБЪЕМОМ ГАЗА. ВБЛИЗИ ТОЧКИ КОНДЕНСАЦИИ (ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ) СВОЙСТВО ГАЗОВ ЗНАЧИТЕЛЬНО ОТЛИЧАЕТСЯ ОТ СВОЙСТВ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. В ЭТИХ СЛУЧАЯХ ГОВОРЯТ О РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ.

ТЕРМИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ (ИЛИ, ЧАСТО, ПРОСТО УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ) НАЗЫВАЕТСЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ДАВЛЕНИЕМ, ОБЪЁМОМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ.

ДЛЯ ОДНОГО МОЛЯ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ОНО ИМЕЕТ ВИД:

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

где

$p$  — давление,

$V$  — молярный объём,

$T$  — абсолютная

температура,

$R$  — универсальная газовая

постоянная.

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ  
НАИБОЛЕЕ ИЗВЕСТНЫ ДВА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ УРАВНЕНИЯ:  
ТРАДИЦИОННЫЙ ВЫВОД САМОГО ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА И ВЫВОД  
МЕТОДАМИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ.

- **Традиционный вывод**

- Рассмотрим сначала газ, в котором частицы не взаимодействуют друг с другом, такой газ удовлетворяет уравнению состояния идеального газа:

$$p = \frac{RT}{V_m}$$

ВИДНО, ЧТО ЭТО УРАВНЕНИЕ ФАКТИЧЕСКИ ЯВЛЯЕТСЯ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА С ДВУМЯ ПОПРАВКАМИ. ПОПРАВКА **a** УЧИТЫВАЕТ СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ (ДАВЛЕНИЕ НА СТЕНКУ УМЕНЬШАЕТСЯ, ТАК КАК ЕСТЬ СИЛЫ, ВТЯГИВАЮЩИЕ МОЛЕКУЛЫ ПРИГРАНИЧНОГО СЛОЯ ВНУТРЬ), ПОПРАВКА **b** — ОБЪЕМ МОЛЕКУЛ ГАЗА.

ДЛЯ МОЛЕЙ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВЫГЛЯДИТ ТАК:

$$(V - nb) \left( P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) = nRT$$

ГДЕ  
V — ОБЪЁМ.

- Далее предположим, что частицы данного газа являются упругими сферами одинакового радиуса  $r$ . Так как газ находится в сосуде конечного объёма, то пространство, где могут перемещаться частицы, будет несколько меньше. В исходной формуле следует вычесть из всего объёма некую его часть  $b$ , которая, вообще говоря, зависит только от вещества, из которого состоит газ. Таким образом, получается следующее уравнение:

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

СТОИТ ЗАМЕТИТЬ, ЧТО ВЫЧИТАЕМЫЙ ОБЪЁМ  $b$  НЕ БУДЕТ В ТОЧНОСТИ РАВЕН СУММАРНОМУ ОБЪЁМУ ВСЕХ ЧАСТИЦ. ЕСЛИ ЧАСТИЦЫ СЧИТАТЬ ТВЁРДЫМИ И АБСОЛЮТНО УПРУГИМИ ШАРИКАМИ, ТО ВЫЧИТАЕМЫЙ ОБЪЁМ БУДЕТ ПРИМЕРНО В ЧЕТЫРЕ РАЗА БОЛЬШЕ. ЭТО ЛЕГКО ОБЪЯСНЯЕТСЯ ТЕМ, ЧТО ЦЕНТРЫ УПРУГИХ ШАРОВ НЕ МОГУТ ПРИБЛИЖАТЬСЯ НА РАССТОЯНИЕ БЛИЖЕ  $2r$ .

ДАЛЕЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬС РАССМАТРИВАЕТ СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ГАЗА И ДЕЛАЕТ СЛЕДУЮЩИЕ ДОПУЩЕНИЯ:

ЧАСТИЦЫ РАСПРЕДЕЛЕНЫ РАВНОМЕРНО ПО ВСЕМУ ОБЪЁМУ. СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ СТЕНОК СОСУДА НЕ УЧИТЫВАЮТСЯ, ЧТО В ОБЩЕМ СЛУЧАЕ НЕВЕРНО.

ЧАСТИЦЫ, НАХОДЯЩИЕСЯ ВНУТРИ СОСУДА И НЕПОСРЕДСТВЕННО У СТЕНОК, ОЩУЩАЮТ ПРИТЯЖЕНИЕ ПО-РАЗНОМУ: ВНУТРИ СОСУДА ДЕЙСТВУЮЩИЕ СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ ДРУГИХ ЧАСТИЦ КОМПЕНСИРУЮТ ДРУГ ДРУГА.

- Таким образом, для частиц внутри сосуда силы притяжения не учитываются. А частицы, находящиеся непосредственно у края сосуда, затягиваются внутрь силой, пропорциональной концентрации:

$$n = N_A / V_m$$



ЧИСЛО ЧАСТИЦ, КОТОРЫЕ НАХОДЯТСЯ НЕПОСРЕДСТВЕННО У СТЕНОК, В СВОЮ ОЧЕРЕДЬ ТОЖЕ ПРЕДПОЛАГАЕТСЯ ПРОПОРЦИОНАЛЬНЫМ КОНЦЕНТРАЦИИ  $n$ . МОЖНО СЧИТАТЬ, ЧТО ДАВЛЕНИЕ НА СТЕНКИ СОСУДА МЕНЬШЕ НА НЕКОТОРУЮ ВЕЛИЧИНУ, ОБРАТНО ПРОПОРЦИОНАЛЬНУЮ КВАДРАТУ ОБЪЁМА:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

ОКОНЧАТЕЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ:

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

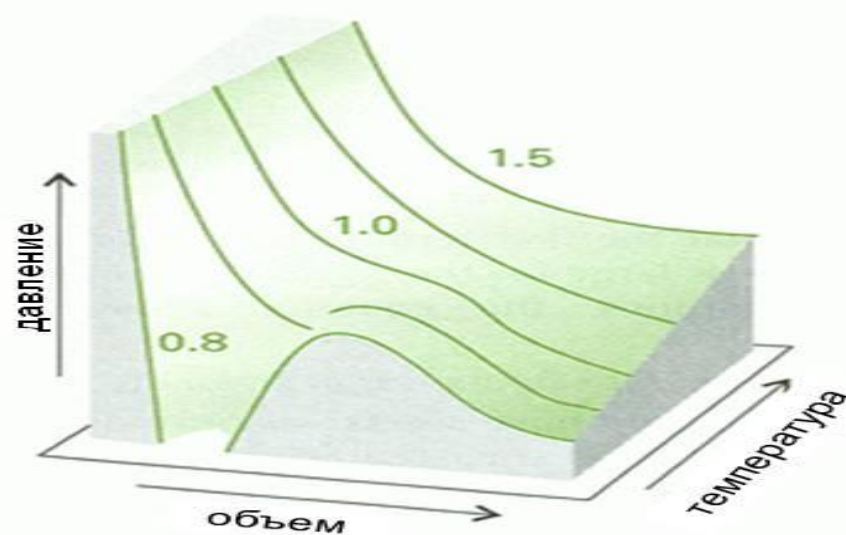
## Законы реальных газов

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

$$V_m = \frac{V}{n} \quad \text{Молярный объем}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$



РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ ПРИ НЕ ОЧЕНЬ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И НЕ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ БЛИЗКИ ПО СВОИМ СВОЙСТВАМ К ИДЕАЛЬНОМУ ГАЗУ. ДАВЛЕНИЕ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ УДАРАМИ МОЛЕКУЛ О СТЕНКИ СОСУДА, НО В РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ НЕЛЬЗЯ ПРЕНЕБРЕГАТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ. В РЕАЛЬНЫХ ГАЗАХ ТАКЖЕ ДЕЙСТВУЮТ ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА, НО УСЛОВИЯ НЕОБХОДИМЫ ДЛЯ ТОГО, ЧТОБЫ РЕАЛЬНЫЙ ГАЗ ОБРЕЛ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО, ОСУЩЕСТВЛЯЮТСЯ ПРИ СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ РАЗРЯЖЕНИИ РЕАЛЬНОГО ГАЗА.

