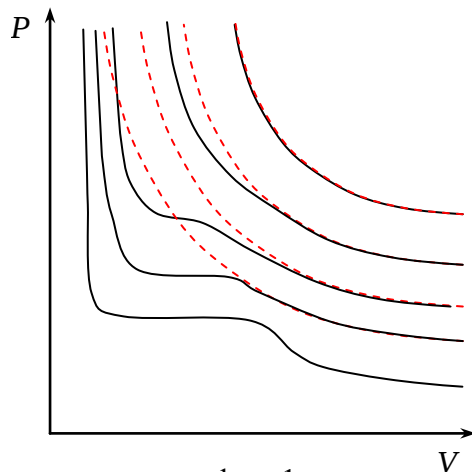


Реален газ. Уравнение на ван дер Ваалс

Уравнението на Клапейрон–Менделеев (3 въпрос) добре описва поведението на идеалния газ. За реалните газове обаче, то е приложимо само при ниски налягания и високи температури, т.е. при сравнително малки плътности на газа. На фиг. 1 в P – V диаграма са показани изотермите на реален газ (плътни линии) сравнени с изотермите на идеален газ, получени от закона на Бойл–Мариот $PV=\text{const}$ (пунктирни линии). Виждаме, че при високи температури отклоненията се наблюдават при високо налягане, а при температури, по-ниски от дадена стойност, вече имаме съществени отклонения и при по-ниско налягане, като в определени участъци налягането дори не се променя. Разликите се дължат на предположенията, при които дефинирахме модела „идеален газ“ (3 въпрос). Молекулите не са материални точки, те имат някакъв краен обем и следователно свободният обем, който заема реалния газ, е по-малък от обема на съда. От друга страна между молекулите на реалния газ действат сили на привличане и отблъскване, които ние пренебрегваме при идеалния газ, тъй като пренебрегнахме потенциалната енергия на взаимодействие между молекулите. Нека да разгледаме по-подробно на какво влияят тези характеристики, които пренебрегваме. Ако вземем предвид размерите на молекулите, те ще заемат обем b , който е от порядъка на сумата от обемите на отделните молекули. Този обем е практически недостъпен за тяхното свободно движение и следователно обемът на реалния газ е по-малък от този на идеалния (т.е. обемът на съда), със същия брой частици. Ясно е, че ако увеличаваме обема на съда, без да променяме броя молекули в него, частта от обема, която заемат молекулите, както и плътността на газа ще стават все по-малки и от даден размер можем да пренебрегнем този обем b . Затова силно разредените газове се подчиняват по-добре на уравнението на Клапейрон–Менделеев. От друга страна силите на привличане между молекулите ефективно увеличават налягането на реалния газ (т.е. все едно стените на съда действат с по-голяма сила на газа и го свиват допълнително). Тази допълнителна сила действа между всеки две молекули и следователно допълнителното налягане трябва да зависи от квадрата на концентрацията на молекулите (сравн. със закона на Нютон за гравитацията и закона на Кулон за електростатичното взаимодействие) т.е. обратно пропорционално на V^2 . Трябва да се има предвид обаче, че тези сили са много малки и действието им може да съществено на разстояния по-малки от 10^{-9} m. Силите на отблъскване между молекулите са забележими на още по-малки разстояния, от порядъка на размера на молекулите, като ние всъщност ги отчитаме като взимаме предвид размера на молекулите.



фиг. 1

Правени са много опити да се отчетат тези две основни разлики между идеалния и реалния газ чрез въвеждане на подходящи корекции за налягането и обема в уравнението на Клапейрон–Менделеев. Най-простото получено уравнение и същевременно даващо достатъчно точни резултати е уравнението на ван дер Ваалс:

$$(1) \cdot \left(P + \frac{a}{V_{\mu}^2} \right) (V_{\mu} - b) = RT.$$

Уравнение (1) е записано за 1 mol газ, V_{μ} е моларният обем а a и b са константи, които зависят от конкретното вещество. За да получим уравнението за произволна маса газ, трябва да умножим (1) с броя на моловете $\frac{m}{\mu}$:

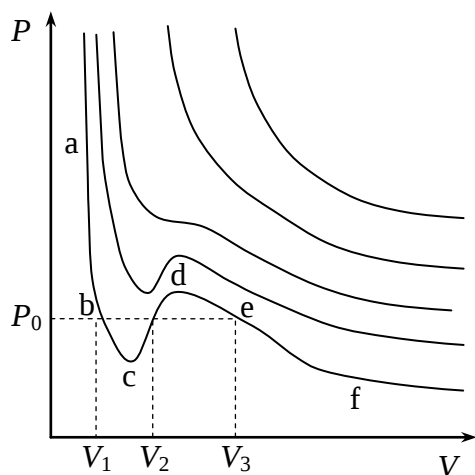
$$(2) \left(P + \frac{a'}{V^2} \right) (V - b') = \frac{m}{\mu} RT,$$

където константите a' и b' са:

$$a' = \left(\frac{m}{\mu} \right)^2 a \quad b' = \frac{m}{\mu} b.$$

Можем да се убедим, че когато обемът на газа $V \rightarrow \infty$, уравнения (1) и (2) преминават в уравнението на Клапейрон–Менделеев за идеален газ $PV_{\mu} = RT$ ($PV = \frac{m}{\mu} RT$).

Уравнението на ван дер Ваалс описва по-точно поведението на реалните газове, но то също дава



фиг. 2

известни отклонения. Ако запишем уравнение (2) като функция на налягането от обема, ще видим, че то може да има **0**, **1** или **3** реални корена, в зависимост от температурата, т.е. на едно и също налягане при някои температури може да отговарят **3** стойности на обема (фиг. 2). Част от състоянията, описвани с (2) не могат да се наблюдават (напр. кривата **c–d** на фиг. 2), но от друга страна това уравнение описва не само газовете (кривата **e–f**), но и фазовите превръщания газ–течност и обратно (кривата **b–c–d–e** на фиг. 2, която в действителност е правата на фиг. 1), както и поведението на течностите (кривата **a–b**). Фазовите превръщания газ–течност ще обсъждаме подробно по-нататък.

Вътрешната енергия на реалния газ трябва да включва и потенциалната енергия на взаимодействие между молекулите му.