



**№ 4\_Дәріс**

**Ван-дер-Ваальс теңдеуі**

## Идеал газ заңдарынан ауытқу

- Тарихи тұрғыдан заттың алғашқы күй теңдеуі Бойль Заңы (1661) - Мариотта (1676) болды

$$pV = const$$

- және Клапейрон теңдеуі (1831)

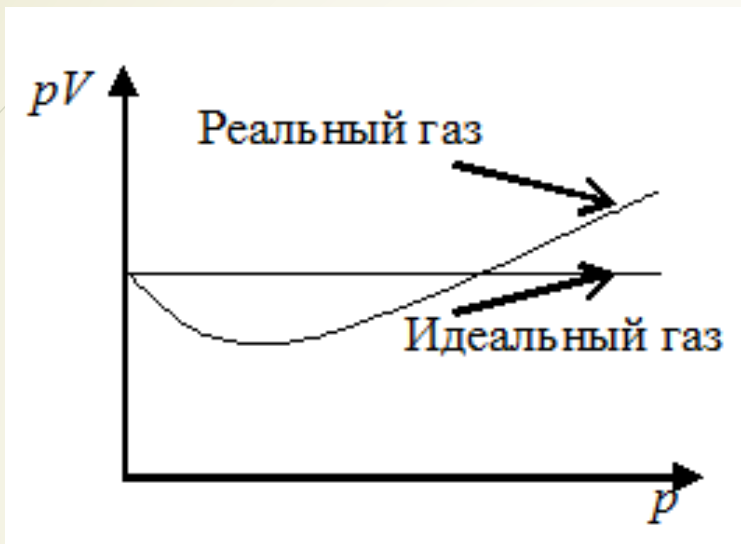
$$\frac{pV}{T} = const$$

- Бойль-Мариотт заңынан ауытқулар ол ашылғаннан кейін көп ұзамай анықталды. Алайда, 19 ғасырдың ортасына дейін Бойль-Мариотт теңдеуіне түзетулер енгізу арқылы осы ауытқуларды сандық сипаттауға алғашқы әрекеттер жасалды.

## Идеал газ заңдарынан ауытқу

- ▶ Идеал газдың молекулалық-кинетикалық моделін Ломоносов "ауа серпімділігі теориясының тәжірибесі" (1748) жұмысында, жылу кинетикалық теориясынан кейін жасады.
- ▶ Бұл модель өзінің негізгі ерекшеліктерінде 19 ғасырдың ортасында физика қабылдаған модельге сәйкес келеді (айырмашылық тек бөлшектер арасындағы өзара әрекеттесу механизмінде болды).
- ▶ Ол сондай – ақ қатты сығылған ауа үшін Бойль – Мариотт заңы орындалмайтынын және оның себептерінің бірі ауа молекулаларының соңғы өлшемі екенін атап өтті.

## Идеал газ заңдарынан ауытқу



- Нақты газда сығылуға екі фактор әсер етеді-онда молекулалар арасындағы байланыс күштерінің болуы және молекулалар көлемінің аяқталуы.
- Молекулалар көлемінің аяғына байланысты нақты газ идеалға қарағанда аз сығылуы керек, өйткені нақты газдың бос көлемі идеалға қарағанда аз болады.

# Идеал газ заңдарынан ауытқу

- ▶ Екінші жағынан, молекулалар арасындағы өзара тартылыс күштерінің болуы нақты газды идеалға қарағанда қысымды етеді.
- ▶ Екі фактор да іс-әрекетке қарама-қарсы болғандықтан, осы жағдайларда қайсысы басым болатынына байланысты нақты газ идеалға қарағанда қысқаруы немесе аз қысылуы мүмкін.
- ▶ Төмен қысымдағы өте жоғары емес температура аймағы үшін, газ молекулаларының көлемі газдың жалпы көлемімен салыстырғанда шамалы болған кезде, молекулалар арасындағы өзара тартылыс күштері ғана әрекет етеді және нақты газ идеалға қарағанда қысқарады  $pV = f(p)$  диаграммасындағы изотермалар төмендейді.

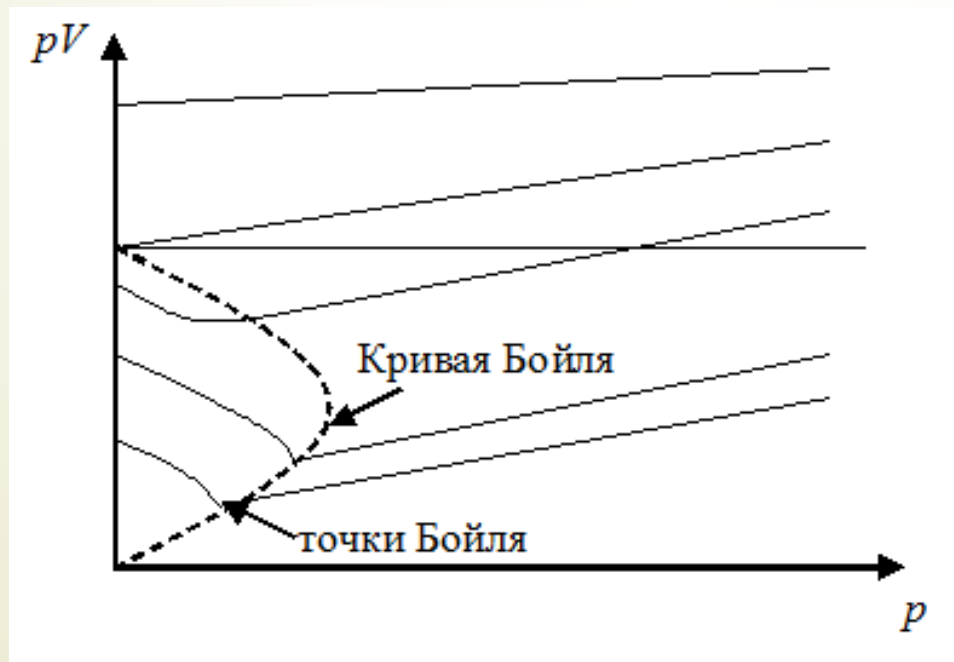
## Идеал газ заңдарынан ауытқу

- ▶ Қысым жоғарылаған сайын екінші фактор барған сайын маңызды бола бастайды, нақты газдың сығылуы идеалдың сығылуына жақындай бастайды, содан кейін көлем одан әрі азайған сайын идеалға қарағанда азаяды (диаграммадағы изотермалар жоғары қарай жүреді).
- ▶ Өте жоғары температурада нақты газ қасиеттері бойынша идеалға жақындайды және оның  $pV=f(p)$  диаграммасындағы изотермалары көлденең сызықтарға жақын.



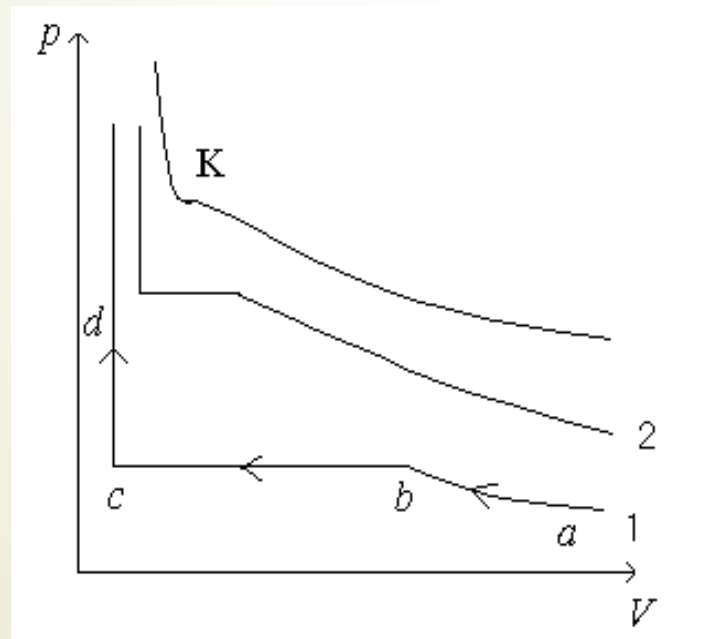
## Идеал газ заңдарынан ауытқу

- Бойль температурасы-изотермадағы минимум ординат осіне сәйкес келетін температура. Бойль нүктелері-изотермадағы минимумдар. Бойль қисығы-изотермадағы минимумдарды байланыстыратын қисық.



# Эндрюс изотермалары

- 1861 жылы ирландиялық физик Томас Эндрюс (1813 – 1885) өз тәжірибесін бастады. Көмірқышқыл газын сұйылту процесін зерттеудің бірінші циклінің нәтижелері ол "заттың газ тәрізді және сұйық күйлерінің үздіксіздігі туралы" (1869) еңбегінде жарияланды.





## Эндрюс изотермалары

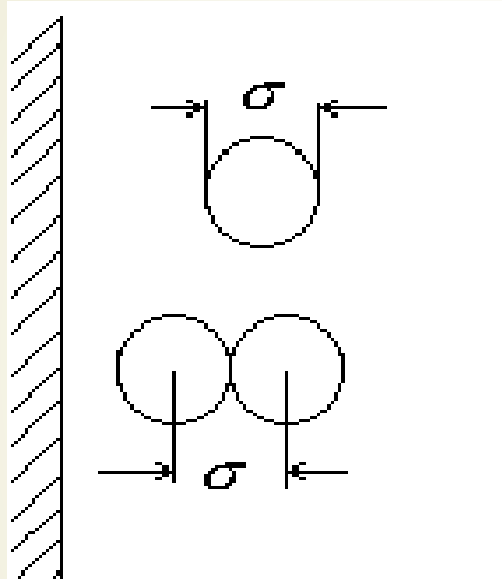
- ▶ Эндрюстің эксперименттік зерттеулерін 1873 жылы өзінің тапқыр теңдеуін ұсынған Ван-дер-Ваальс теориялық тұрғыдан қорытындылады.
- ▶ Молекулалық-кинетикалық көріністерге сүйене отырып, Ван-дер-Ваальс газ молекулалары мен олардың өз көлемі арасындағы өзара әрекеттесу күштерін есепке алу қажеттілігін теориялық тұрғыдан негіздеді.
- ▶ Осы түсініктерге сүйене отырып, ол өзінің нақты газ күйінің теңдеуін алды, заттың сұйық және газ күйі арасындағы терең байланысты көрсетті, олардың бір-біріне үздіксіз ауысуын түсіндірді және сыни құбылыстардың молекулалық теориясын дамытты.

# Ван-дер-Ваальс теңдеуінің қарапайым туындысы

- Идеал газды қарастырған кезде кинетикалық немесе термиялық қысым ұғымы енгізіледі, ол молекулалардың жылу қозғалысына байланысты және қабырғаға импульс ағыны болып табылады және газ мен қабырға молекулаларының өзара әрекеттесуінің нәтижесі болып табылады.
- Қабырға сыртқы күш ретінде әрекет етеді, молекулаға әсер етеді және оның импульсін өзгертеді.
- Ньютонның үшінші заңы бойынша газ қабырғаға бірдей күшпен әсер етеді.

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

# Ван-дер-Ваальс теңдеуінің қарапайым туындысы



$$b_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi \sigma^3$$

$$\frac{\sigma}{2} \quad x_1 = \left( x - \nu \frac{\sigma}{2} \right)$$

$$\nu = \frac{x}{\lambda} \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

$$x_1 = x - x \sqrt{2} \pi \sigma^2 n \frac{\sigma}{2} = x \left( 1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi n \sigma^3 \right)$$

$$x_1 = x \left( 1 - 3\sqrt{2} b_0 n \right) = x \left( 1 - 3\sqrt{2} b_0 \frac{N}{V} \right) = x \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$$

$$b = 3\sqrt{2} b_0 N \approx 4N b_0$$

# Ван-дер-Ваальс теңдеуінің қарапайым туындысы

$$\frac{x}{x_1} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \quad \frac{p_{тер}}{p_{ид}} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}}$$

$$p_{тер} = p_{ид} \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \frac{RT}{V \left(1 - \frac{b}{V}\right)} = \frac{RT}{V - b}$$

Нақты газдың термиялық қысымы әрқашан идеалдан үлкен, сонымен қатар газдың тығыздығы неғұрлым жоғары болса және оның молекулаларының өлшемдері соғұрлым үлкен болады.

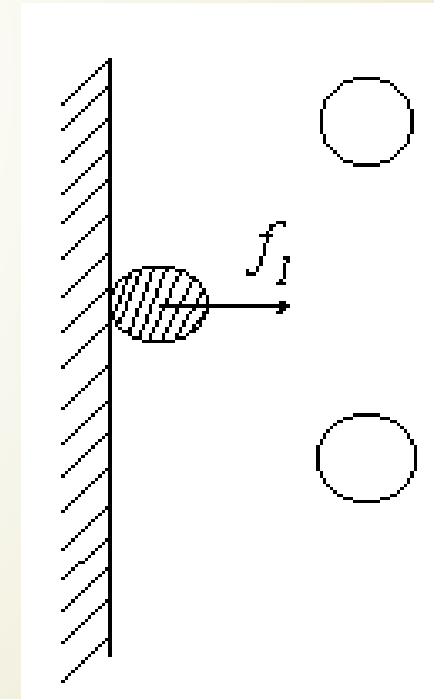
# Ван-дер-Ваальс теңдеуінің қарапайым туындысы

- Ішкі немесе кохезиялық  $p_i$  қысымы молекулалардың өзара тартылуынан туындайды;  $p_i$  әрқашан қарама-қарсы  $p_{тер}$ , көбінесе  $p_i < p_{тер}$ , бірақ ол керісінше болады.

$$p = p_{тер} - p_i$$

$$p_i \sim f_1 \cdot n \sim n^2$$

$$n = \frac{N}{V} \Rightarrow p_i \sim \frac{1}{V^2} \quad p_i = \frac{a}{V^2}$$



# Ван-дер-Ваальс теңдеуінің қарапайым туындысы

$$p = p_{\text{тер}} - p_i = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

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

$$[a] = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2} \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

*a және b түзетулерінің физикалық мәні:*

a түзетуі молекулалар арасындағы тартылыс күштерін ескереді;

b түзетуі молекулалардың меншікті көлемін ескереді.