



**Лекция № 4\_ОФРГЖ**

**Уравнение Ван-дер-Ваальса**

## Отступление от законов идеального газа

- Исторически первым уравнением состояния вещества был закон Бойля (1661) - Мариотта (1676)

$$pV = const$$

- и уравнение Клапейрона (1831)

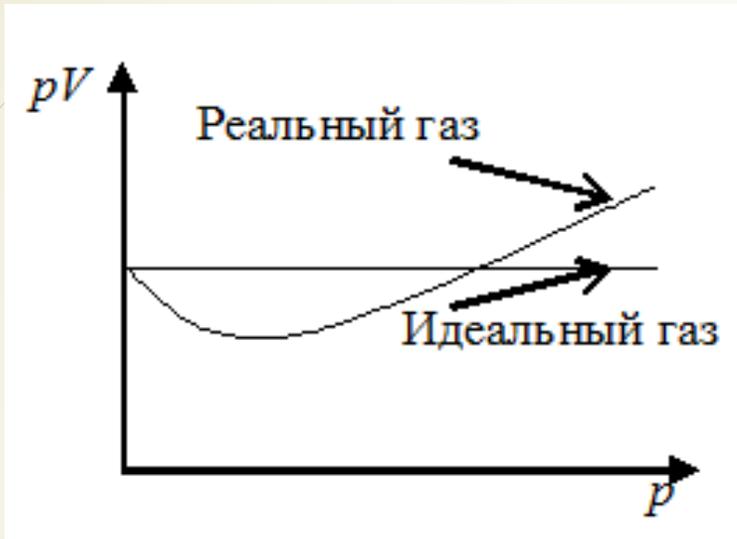
$$\frac{pV}{T} = const$$

- Отклонения от закона Бойля-Мариотта были обнаружены вскоре его после открытия. Однако лишь в середине 19-го века были сделаны первые попытки количественно описать эти отклонения путем введения в уравнение Бойля-Мариотта поправок.

## Отступление от законов идеального газа

- ▶ Молекулярно-кинетическую модель идеального газа разработал Ломоносов в работе “Опыт теории упругости воздуха” (1748), вслед за кинетической теорией теплоты.
- ▶ Эта модель в своих основных чертах совпадает с моделью, которая была затем принята физикой в середине 19-го века (отличие заключалось лишь в механизме взаимодействия между частицами).
- ▶ Он же указывал, что для сильно сжатого воздуха закон Бойля – Мариотта не выполняется, и одна из причин этого – конечный размер молекул воздуха.

# Отступление от законов идеального газа



- В реальном газе на сжимаемость влияют два фактора — наличие в нем сил сцепления между молекулами и конечность объема молекул.
- Реальный газ вследствие конечности объема молекул должен быть менее сжимаемым, чем идеальный, так как свободный объем у реального газа меньше, чем у идеального.

## Отступление от законов идеального газа

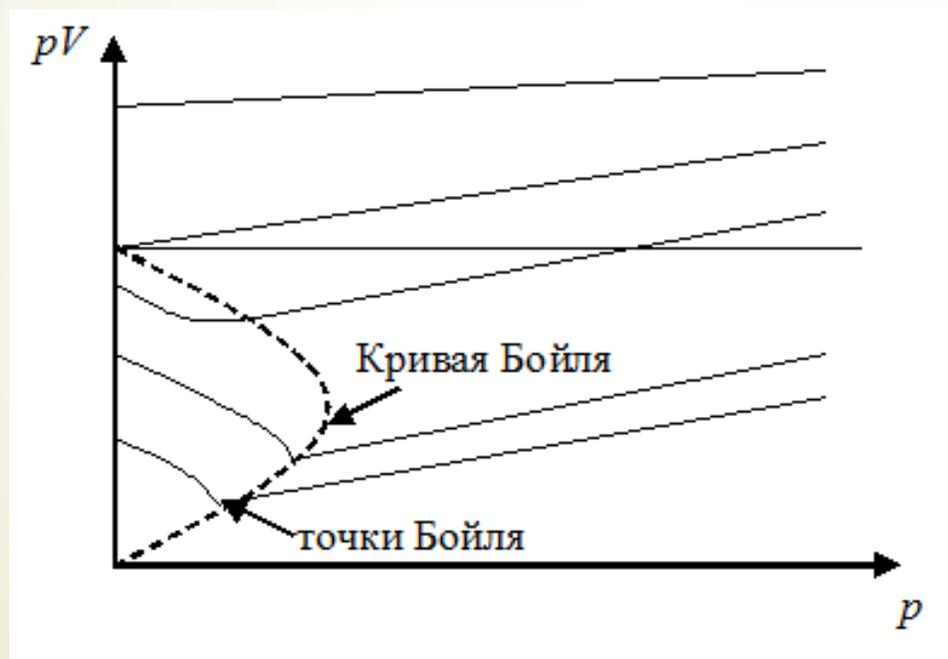
- ▶ С другой стороны, наличие сил взаимного притяжения между молекулами делает реальный газ более сжимаемым, чем идеальный.
- ▶ Так как оба фактора противоположны по действию, то в зависимости от того, какой из них превалирует в данных условиях, реальный газ может быть более сжимаем или менее сжимаем, чем идеальный.
- ▶ Для области не очень высоких температур при низких давлениях, когда объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с общим объемом газа, действуют только силы взаимного притяжения между молекулами, и реальный газ более сжимаем, чем идеальный (изотермы в диаграмме  $pV = f(p)$  идут вниз).

## Отступление от законов идеального газа

- ▶ По мере повышения давления второй фактор становится все более существенным, сжимаемость реального газа начинает приближаться к сжимаемости идеального и затем при дальнейшем уменьшении объёма становится меньше, чем у идеального (изотермы в диаграмме идут вверх).
- ▶ При очень высоких температурах реальный газ по свойствам приближается к идеальному и изотермы его в диаграмме  $pV=f(p)$  близки к горизонтальным прямым.

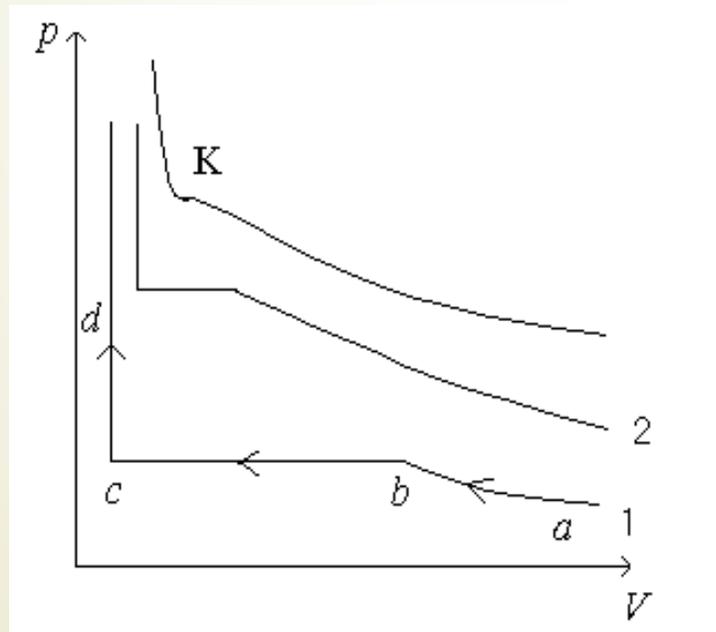
## Отступление от законов идеального газа

- ▶ Температура Бойля — температура, при которой минимум на изотерме совпадает с осью ординат. Точки Бойля — минимумы на изотермах. Кривая Бойля — кривая, соединяющая минимумы на изотермах.



# Изотермы Эндрюса

- В 1861 году приступил к своим опытам ирландский физик Томас Эндрюс (1813 – 1885). Результаты первого цикла исследований над процессом сжижения углекислоты были им опубликованы в работе “О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества” (1869).



## Изотермы Эндрюса

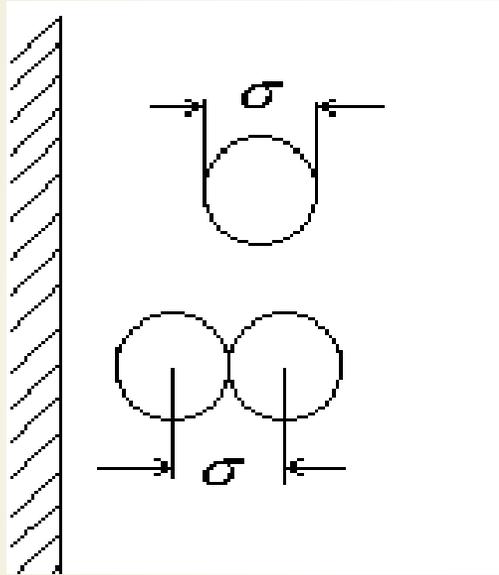
- ▶ Экспериментальные исследования Эндрюса были теоретически обобщены Ван-дер-Ваальсом, который в 1873 году предложил свое гениальное уравнение.
- ▶ Исходя из молекулярно-кинетических представлений, Ван-дер-Ваальс теоретически обосновал необходимость учета сил взаимодействия между молекулами газа и их собственного объёма.
- ▶ На основании этих представлений он получил своё уравнение состояния реального газа, показал глубокую связь между жидким и газообразным состоянием вещества, объяснил их непрерывный переход друг в друга и развил молекулярную теорию критических явлений.

# Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

- ▶ При рассмотрении идеального газа вводится понятие кинетического, или термического, давления, которое обусловлено тепловым движением молекул и которое есть поток импульса к стенке и является результатом взаимодействия молекул газа и стенки.
- ▶ Стенка выступает в роли внешней силы, действует на молекулу и изменяет её импульс.
- ▶ По третьему закону Ньютона, газ с той же по величине силой действует на стенку.

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

# Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса



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

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

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

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

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

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

## Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

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

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

Термическое давление реального газа всегда больше, чем идеального, и притом тем больше, чем выше плотность газа и чем больше размеры его молекул.

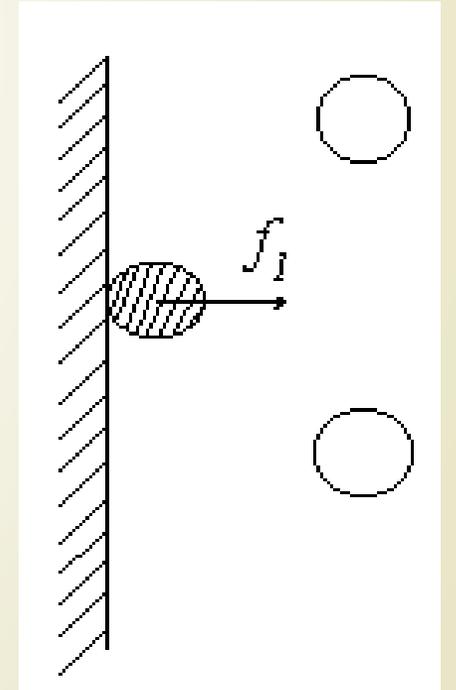
# Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

- Внутреннее, или кохезионное, давление  $p_i$  обусловлено взаимным притяжением молекул;  $p_i$  всегда противоположно  $p_{\text{тер}}$ , чаще всего  $p_i < p_{\text{тер}}$ , но бывает и наоборот.

$$p = p_{\text{тер}} - p_i$$

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

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



# Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

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

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

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

Физический смысл поправок  $a$  и  $b$ :

поправка  $a$  учитывает силы притяжения между молекулами;

поправка  $b$  учитывает собственный объём молекул.