

10-ДӘРІС



Асқарұлы Қыдыр
PhD., қауымдастырылған профессор

Нақты газдар мен булар

Абстракциялық идеал газ ұғымын енгізу молекула-кинетикалық теорияны жасауға, тасымалдау құбылыстарын зерттеуге, жылусыйымдылықтарды есептеу мәселесін шешуге т.б. мүмкіндік берді. Төменгі қысымдар мен температураларда бұл теорияның қорытындылары эксперимент нәтижелерін жақсы түсіндіреді.

Қысым үлкен болғанда газ қатты сығылып, *молекулалардың көлемдерінің қосындысы газдың көлемімен шамалас болады*. Сонымен қатар, молекулалардың бір-бірінен қашықтығы *молекулааралық күштер әсер ететін* шамаға дейін азаяды.

Ван-дер-Ваальс теңдеуі

Нақты газдардың күй теңдеуінде молекулалардың көлемі мен молекулааралық күштер ескерілуі керек. Сондықтан голландиялық физик Ван-дер-Ваальс идеал газ күйінің теңдеуіне екі түзету енгізді. Сол түзетулерді талдайық.

Молекула көлемін ескеру

Бөлшектер қатты жақындағанда олардың тебу күштері арта бастайды. Молекулалар бір-біріне кеңістіктегі алып тұрған орындарынан жақын орналаса алмайды. Сондықтан, газдың көлемі молекулалардың санына пропорционал b шамаға кем болу керек. Бір моль газдың көлемі келесі шамаға тең болады:

$$(V_M - b). \quad (10.1)$$

Шар тәрізді молекулаларды барынша тығыз орналастырса да, олардың арасында қуыстар қалады. Олай болса, b тұрақтысы бір моль газдағы барлық молекулалардың көлемдерінің қосындысынан әрқашан артық болады.

10.2 Молекулалардың тартылыс күшін ескеру

Молекулалардың өзара тартылыс күші газ ішінде *ішкі қысым* деп аталатын қосымша қысым тудырады. Сондықтан күй теңдеуіндегі p қысымды $(p+p^1)$ шамасымен ауыстыру керек. Ван-дер-Ваальстің зерттеулері ішкі қысым молекулалар концентрациясының квадратына тура, мольдік көлем (V_M) квадратына кері пропорционал болатынын көрсетті:

$$p^1 = \frac{a}{V_M^2}, \quad (10.2)$$

мұндағы a – газдың табиғатына тәуелді болатын тұрақты шама. Осы екі түзетуді Клапейрон теңдеуіне енгізсек, нақты газдың бір молі үшін күй теңдеуін аламыз (*Ван-дер-Ваальс теңдеуі*):

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT. \quad (10.3)$$

Газдың кез-келген мөлшеріне ($v = \frac{m}{M}$) арналған күй теңдеуінің түрі:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{M} b\right) = \frac{m}{M} RT, \quad (10.4)$$

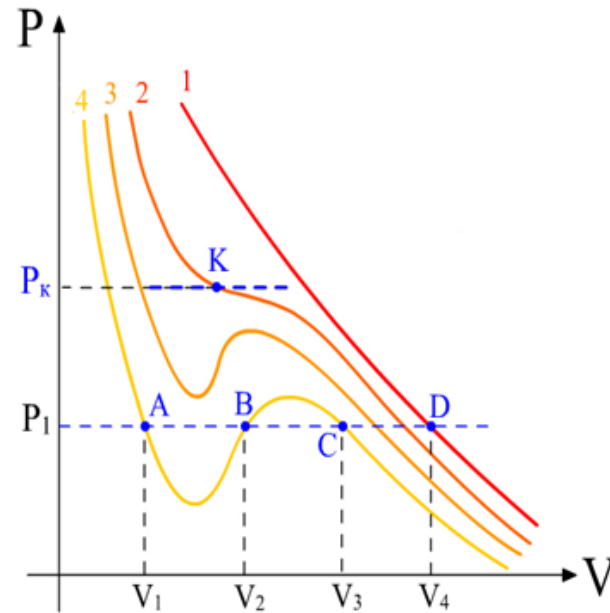
мұндағы a мен b – эксперимент арқылы анықталатын тұрақты шамалар;
 $V = \frac{m}{M} V_m$ – газ алып тұрған көлем. Ван-дер-Ваальс теңдеуін шығарарда бірқатар оңайлатулар енгізілгендіктен, бұл теңдеу нақты газ күйін жуықтап сипаттайды. Нақты газ күйін сипаттайтын басқа да теңдеулер бар. Бірақ олар күрделі болғандықтан мұнда қарастырылмайды.

Графиктерді зерттеу арқылы келесі үш қорытынды жасауға болады:

1. Температура (T_1) жоғары болса, онда нақты газдың 1 изотермасы идеал газ изотермасына ұқсас болады. $p_1 = const$ болғандағы AD изобара изотермамен D нүктесінде қиылысады. Қысымның кез-келген p мәніндегі T_1 температураға көлемнің V мәні сәйкес келеді, яғни, Ван-дер-Ваальс теңдеуінің бір ғана нақты түбірі болады.

2. Температуралар (T_2, T_3 және T_4) төмендеу болса, изотермаларда бүгілістер пайда болады. AD изобара мен 4 изотерма үш нүктеде (A, B, C) қиылысады. Бұл нүктелер көлемнің p_1 қысым мен T_4 температурадағы үш нақты мәндеріне (V_1, V_2, V_3) сәйкес келеді.

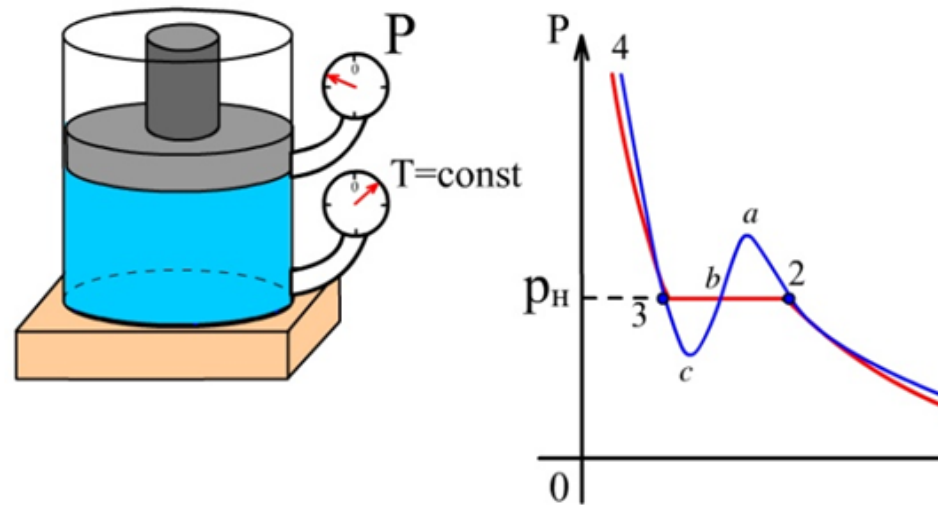
3. Температура өсіп 4 изотермадан 3 және 2 изотермаларға ауысқан сайын қисықтардағы бүгіліс түзеле береді. A және C нүктелерінің ара қашықтығы азайып, 2 изотермада бір нүктеге – K бүгіліс нүктесіне бірігіп кетеді. Бұл нүктеден өтетін изобара $p_k = const$ изотермаға жанама болады. Изотермасында бүгіліс нүктесі бар T_2 температура (сындық) критикалық температура деп аталады.



10.1 – сурет. Ван-дер-Ваальс изотермалары.

10.4 Заттың критикалық күйі. Фазалық ауысулар

Ван-дер-Ваальстың теориялық изотермаларының физикалық мәнін олардың *эксперименттік изотермаларымен* салыстыра талдау арқылы түсінуге болады. 10.2-суретте қызыл сызықпен эксперименттік және көк сызықпен теориялық изотермалар берілген.



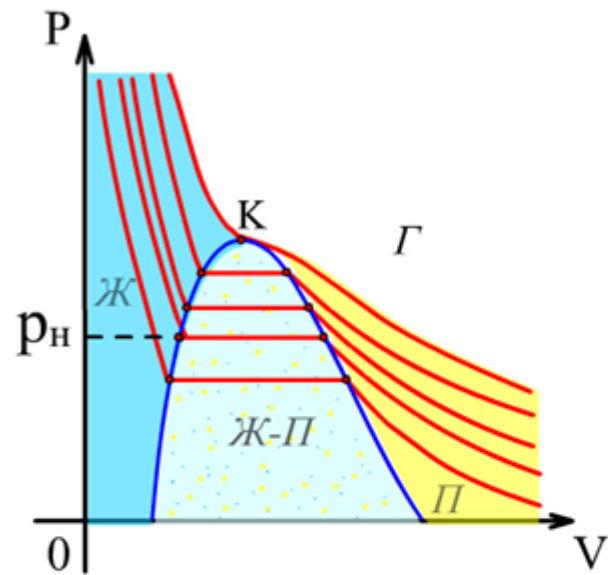
10.2-сурет. Фазалық ауысулар

1-2 және 3-4 аралықтарда екі қисық бірігіп кетеді. Ал 2-3 аралықта олардың айырмашылықтары байқалады. Эксперимент нәтижелері бойынша бұл аралықта көлем кішірейгенімен қысым өзгермейді. Бірақ, бұл уақытта газы толтырылған ыдыстың қабырғасында сұйықтық конденсирлене бастайды. 3 нүктеде газ сұйықтыққа айнала бастайды. Изотермияның 2 – 3 аралығына

сәйкес келетін жағдайда зат газ және сұйықтық болатын екі агрегаттық күйде болады. Бұл жағдайдағы газды *қаныққан бу*, ал оның қысымын *қанығу қысымы* деп атайды. Егер осы күйде көлем тұрақты болса, онда булану мен конденсация процестері тепе-теңдікте болады.

Изотерманың 3-4 аралығы сұйықтыққа сәйкес келеді. Сұйықтықтың көлемі аз шамаға өзгерсе, қысым өте үлкен шамаға өзгереді. Сондықтан, оларды сығылмайтын орта ретінде қарастыруға болады. Жүйені теориялық изотермаларының $2 - a$ және $3 - c$ аралықтарына сәйкес күйге келтіру үшін арнайы жағдай орнату керек. Бірақ, бұл күйлер орнықты емес (*метастабильді*). $2 - a$ аралығында бу қысымы сол температурадағы қаныққан бу қысымынан артық болады. Бұл күйдегі буды *аса қаныққан бу* деп атайды. $3 - c$ аралығында сұйықтықтың қысымы сол температурадағы қаныққан бу қысымынан төмен болады. Мұндай сұйықтық *аса қызған сұйықтық* деп аталады.

Егер әртүрлі температурадағы эксперименттік изотермалар сериясының горизонталь бөліктеріндегі шеткі нүктелерді жалғаса, онда қоңырау тәрізді қисық шығады (10.3 – сурет). Осы қисық пен K бүгіліс нүктесінің сол жағындағы изотермалар (p, V) диаграмманы үш аймаққа бөледі: екіфазалық күй аймағына (қоңырау тәрізді қисықтың асты), сұйық күйге (сол жағы) және бу аймағына (оң жағы).



10.3 –сурет. Ван-дер-Ваальс изотермаларының сериясы

Критикалық изотерманың үстіндегі аймақтағы газға қандай қысым берсе де, ол сұйыққа айнала алмайды. K нүктесіне сәйкес келетін V_k көлем мен p_k қысым мәні критикалық деп аталады.

сұйықтықтың сығылуын сипаттай алады. Критикалық күй параметрлері келесі өрнектермен анықталады:

$$T_K = \frac{8a}{27Rb}; \quad V_K = 3b; \quad P_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (10.5)$$

Мұндағы: a мен b – Ван-дер-Ваальс түзетулері,

R – газдың универсал тұрақтысы. Сонымен, *Ван-дер-Ваальс теңдеуі газ күйін, газдың сұйықтыққа айналу процесін және сұйықтықтың сығылуын сипаттай алады.*

Назарларыңызға рахмет!!!