**Реальні гази**

Реальні гази відрізняються від ідеальних тим, що відстані між молекулами не такі значні, щоб не враховувати їх розміри і сили взаємодії. Ці фактори можна врахувати коефіцієнтом стисливості *с*:

*с = Pv/RT*, (1.21)

де *P -* [тиск](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5) газу, Па;

*v* - питомий об’єм газу, м3/кг;

*Т* - [абсолютна температура](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%B1%D1%81%D0%BE%D0%BB%D1%8E%D1%82%D0%BD%D0%B0%D1%8F_%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%B0) газу, К;

*R* – газова стала, Дж/кг·К.

Для ідеальних газів *с*=1. Чим менше тиск і більше температура, тем з більшою точністю газ задовольняє рівнянню стану. Якщо *р*>20 МПа відмінність реального газу від от ідеального стає суттєвою [3].

***Рівняння Ван-дер-Ваальса.*** Для більш точного опису поведінки реальних газів при низьких температурах була створена модель газу Ван-дер-Ваальса, що враховує сили міжмолекулярної взаємодії [3].

Для одного [моля](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%BE%D0%BB%D1%8C) газу рівняння Ван-дер-Ваальсамає вид:

, (1.22)

де *Vm* - мольний об’єм газу, м3/кмоль;

*а* – константа, що враховує сили взаємодії між молекулами (*додаток А*);

*b* – константа, що враховує розміри (об’єм) молекул (*додаток А*).

Рівняння Ван-дер-Ваальса для питомого об’єму газу:

 (1.23)

Рівняння Ван-дер-Ваальса досить точно описує газ і рідину, але не годиться для двофазних станів.

Якщо в рівнянні Ван-дер-Ваальса розкрити дужки і розташувати отримані величини по убутним ступенями *v*, то одержимо рівняння третього ступеня щодо питомого об’єму газу:

*pv2 – (bp + RT)v2 + av – ab = 0* (1.24)

Як відомо з математики, таке рівняння при заданих значеннях *р* і *Т* повинно мати три кореня. При цьому можливі три випадки: 1) всі три корені різні і дійсні; 2) всі три корені дійсні і хоча би 2 зних рівні між собою і 3) один корінь дійсний і два комплексних. В останньому випадку, оскільки комплексні корені не мають фізичного сенсу, реальне значення має тільки один дійсний корінь.

Якщо на *рv*-діаграмі побудувати ізотерми, відповідні рівнянню Ван-дер-Ваальса, то вони будуть мати вигляд кривих, зображених на рис. 1.4.



Тиск, Па

Об’єм, м3

*К* – критична точка; *Тк* – критична температура; *Тк*>Т3>*Т*2>*Т*1; *Рнп* – тиск насиченої пари при температурі *Т*1

Рисунок 1.4 – Ізотерми рівняння Ван-дер-Ваальса на *pv*-діаграмі

З розгляду цих кривих видно, що при порівняно низьких температурах вони мають в середній частині хвилеподібний характер з максимумом і мінімумом. При цьому чим вище температура, тим коротше стає хвилеподібна частина ізотерми.

Пряма *ас*, що перетинає такого типу ізотерму, дає три дійсних значення питомого об’єму. Ці ізотерми відповідають першому випадку рішення рівняння Ван-дер-Ваальса (три різних дійсних корені). Найбільший корінь, рівний питомому об’єму в точці *с*, відноситься до пароподібного (газоподібного) стану, а найменший (в точці *а*) - до стану рідини.

Оскільки, як указувалось раніше, рівняння Ван-дер-Ваальса в принципі не може описувати двофазних станів, воно вказує (у вигляді хвилеподібної кривої) на безперервний перехід з рідкого стану в пароподібний при даній температурі. Насправді, як показують численні експерименти, перехід з рідкого стану в пароподібний завжди відбувається через двофазні стани речовини, які є сумішшю рідини і пари. При цьому при даній температурі процес переходу рідини в пару відбувається також і при незмінному тиску.

Практично для особливо чистих речовин можливе здійснення ділянок хвилеподібною кривою *ad* і *ec*. У першому випадку мають місце нестійкі стани перегрітої рідини, а в другому - переохолодженої пари. Ділянка ж кривої *de* взагалі здійснена бути не може, так як це суперечить умові термодинамічної стійкості, згідно з якої для однорідної речовини приватна похідна  не може бути більше нуля [4].

Положення дійсної лінії процесу переходу з рідини в пару зображується на рис. 1.4 прямою лінією *ac*. При цьому точка *a* відповідає стану киплячої рідини, а точка *c* - стану так званої сухої насиченої пари, тобто стану, в якому закінчився процес переходу з рідини в пару. Гілка ізотерми, розташована правіше точки *c*, відповідає стану перегрітої пари при даній температурі.

При певній температурі, критичній, ізотерма рівняння Ван-дер-Ваальса не матиме хвилеподібної ділянки. На цій ізотермі є точка перегину, дотична до якої повинна бути горизонтальною. Це відповідає випадку рішення рівняння Ван-дер-Ваальса, коли всі три корені дійсні і рівні між собою (рис. 1.4, точка К).

При температурах вище критичної ізотерми матимуть монотонно спадаючий характер, наближаючись по мірі збільшення температури до кривих виду гіперболи. При цих температурах має місце випадок рішення рівняння Ван-дер-Ваальса, коли один корінь дійсний, а два комплексних. Якщо з'єднати точки *а, а', а'', К*, то вийде крива, на якій рідина знаходиться в стані кипіння. Крива *аК* носить назву нижньої примежової кривої. Відповідно крива *сК*, що зветься верхньоюпримежовою кривою, являє собою сукупність станів сухої насиченої пари. Таким чином, для реальної речовини *рv*-діаграму можна розбити на три характерні області: 1) область рідкого стану, розташована лівіше нижньої примежової кривої; 2) область двофазних станів (вологої пари), розташована між нижньою і верхньою примежовою кривою, і 3) область перегрітої пари, розташована правіше верхньої примежової кривої і вище критичної точки. Умовно область рідини обмежують зверху лінією, що з'єднує точки з максимальною теплоємністю для даної температури.

***Рівняння Боголюбова-Майєра*** має вигляд [3]:

, (1.25)

де *Bk* – віриальні коефіцієнти, що є функцією температури газу і потенційної енергії взаємодії молекул;

*k* – показник адіабати.

Зазвичай роблять розрахунок тільки перших двох членів ряду, решта коефіцієнтів відкидається.

Тоді рівняння стану для реальних газів приймає наступний вигляд:

, (1.26)

де *B1* і *В2* - два перших віриальних коефіцієнта, що залежать тільки від температури.

***Рівняння Вукаловича-Новікова.*** Рівняння Ван-дер-Ваальса при великих густинах газу дає значні помилки, тому що в ньому не враховуються деякі фізичні явища, насамперед так звана силова асоціація і дисоціація молекул. Крім того, дослідами доказано, що коефіцієнти *а* і *b* залежать від температури та тиску.

Вукалович і Новіков у 1936 р. запропонували універсальне рівняння стану реальних газів, в якому враховувались вказані вище явища [3]:

, (1.27)

де *а* і *b* – сталі в рівнянні Ван-дер-Ваальса (*додаток А*);

*m, c* – сталі, що розраховуються на підставі дослідних даних.

**1.1.6 Внутрішня енергія**

**Внутрішня енергія термодинамічної системи** (позначається *U*) - це сума енергій теплового руху молекул і міжмолекулярних взаємодій. Внутрішня енергія термодинамічної системи визначається як функція стану системи, приріст якої в будь-якому процесі для ізольованої системи дорівнює роботі зовнішніх сил при переході системи з початкового стану в кінцевий.

Будучи функцією стану, внутрішня енергія однозначно визначається станом системи. Зміна внутрішньої енергії при переході з одного стану в інший буде завжди дорівнює різниці між її значеннями в кінцевому і початковому станах, незалежно від передісторії системи і від шляху, яким відбувався перехід.

Внутрішня енергія визначається з точністю до довільної сталої, і її не можна виміряти безпосередньо. Можна визначити тільки зміну внутрішньої енергії, тобто різницю внутрішньої енергії в різних станах, яка не залежить від вибору довільної сталої.

Відлік внутрішньої енергії може здійснюватися від будь-якого довільного рівня. Для газів прийнято вважати *U* = 0 при *t* = 0 °С.

Кінетична енергія молекул визначається температурою тіла, потенційна - питомим об'ємом. Внутрішня енергія є функцією параметрів стану, тобто сама є функцією стану. Вона залежить від маси системи, тому є величиною адитивною. Питома внутрішня енергія – внутрішня енергія одиниці маси газу.

Прийнято позначати повну внутрішню енергію *U* (Дж), питому - *u* (Дж / кг).

Внутрішня енергія ідеального газу не залежить від питомого об'єму або тиску, а залежить тільки від температури [2]:

*u = f(T)* (1.28)

**1.1.7 Робота газу**

Робота, яка виконується газом при його розширенні залежить від зміни параметрів стану *P, v, T*. Питома робота в довільному рівноважному процесі, Дж/кг:

, (1.29)

де *P -* [тиск](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B0%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5) газу, Па;

*v* - питомий об’єм газу, м3/кг.

Знаючи залежність тиску від питомого об’єму, можна аналітично визначити роботу. У загальному випадку додається робота, що здійснюються без зміни обсягу (наприклад, обертання мішалкою):

, (1.30)

 - робота, яка виконується газом при постійному об’ємі, Дж/кг.

При розширенні газу не вся робота може бути корисно використана. Частина її, через збільшення об'єму газу, повинна бути витрачена на витіснення середовища, тиск якого змінюється. Корисна робота (робота, яку маємо):

 (1.31)

На рисунку 1.5 зображений процес розширення газу від стану 1 до стану 2. Робота газу відповідає площі *V*1-1-2-*V*2. Корисна робота відповідає площі *р*1-1-2-*р*2. У цьому випадку . Якщо процес буде йти у зворотному напрямку – від точки 2 до точки 1, тобто буде здійснене стиснення газу, отримаємо . Це означає, що корисна робота газом не чиниться, а, навпаки, до газу докладається робота [4].

*p*

*v*

Рисунок 1.5 – До визначення роботи газу

**1.1.8 Теплоємність**

Під питомою теплоємністю розуміють кількість теплоти, яку потрібно додати або відняти від одиниці речовини (кг, м3, кмоль), щоб змінити її температуру на 1К:  [4]. Якщо теплоємність відносять до 1 кг, то це масова теплоємність, *С (додаток Б, В)*, до 1 молю (киломолю) – молярна, *Сμ*, до 1 м3 – об’ємна, *С' (додаток Г)*:

*Сμ = Сμ; С'= Сρ= Сμ/*22,4. (1.32)

Для ідеальних газів, і в більшості випадків для реальних, теплоємність з підвищенням температури зростає. Кількість теплоти, переданої 1 кг тіла, Дж:

. (1.33)

Якщо взяти середню теплоємність *Cm* в інтервалі температур *t*1…*t*2, отримаємо:

*q =* *Cm*(*t*2 – *t*1). (1.34)

Індекс *m* часто опускають. Для газів теплоємність залежить від умов процесу нагрівання або охолодження. Найчастіше вживають теплоємність при постійному об'ємі (ізохорний процес) – *Сv* (*додаток Б*) і при постійному тиску (ізобарний процес) - *Ср* (*додаток В*).

, (1.35)

. (1.36)

Зв'язок між цими теплоємностями задається рівнянням Майєра:

*Ср - Сv = R,* (1.37)

або, для киломолю газу:

*μ(Ср - Сv)* = *Срμ - Сvμ = Rμ.* (1.38)

Відношення теплоємностей називають ***показником адіабати*** ***k*** = *Ср / Сv*, воно дорівнює для одноатомного ідеального газу 1,66, для двохатомного 1,4, для трьохатомного або багатоатомного 1,33. [4]