

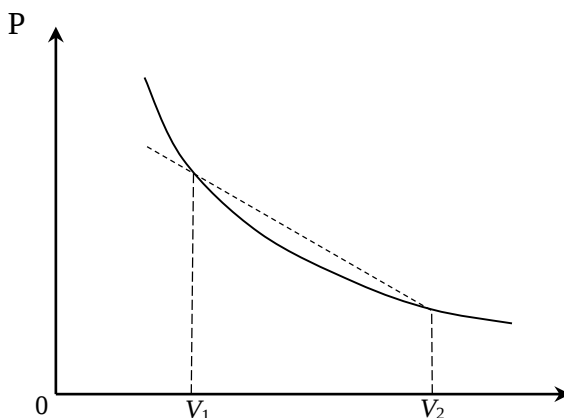
15-MAVZU. REAL GAZLAR.

Real gazlar. Van-der-Vaals tenglamasi. Van-der-Vaals izotermalari.

Metastabil holatlar. Uchlangan nuqta. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlar.

Gazning bosimi yetarli darajada kamaysa, molekulalarning erkin yugurish yo'li uzunligi idish o'lchamiga teng yoki undan katta bo'lib qoladi va bunday sharoitda gazning holati ***vakuum*** deb ataladi.

Tabiatdagi gazlarni ***real gazlar*** deb yuritiladi ("*real*"–*haqiqiy* degan ma'noni anglatadi). Real gaz zichligi ortgan sari uning xossalari ideal gaz xossalariidan keskinroq farq qila boshlaydi. Xususan, 6–rasmda tasvirlangan real gaz izotermasi (uzluksiz chiziq) va ideal gaz izotermasini (punktir chiziq) solishtiraylik. Zichliklarning anchagina kichik qiymatlariga mos keluvchi $V > V_2$ sohada ikkala egri chiziq ustma-ust tushyapti. Lekin o'rtacha zichliklarga mos bo'lgan $V_1 < V < V_2$ sohada real gazning bosimi ideal gaz qonuni asosida ega bo'lishi lozim bo'lgan qiymatdan kichikroq bo'ladi.



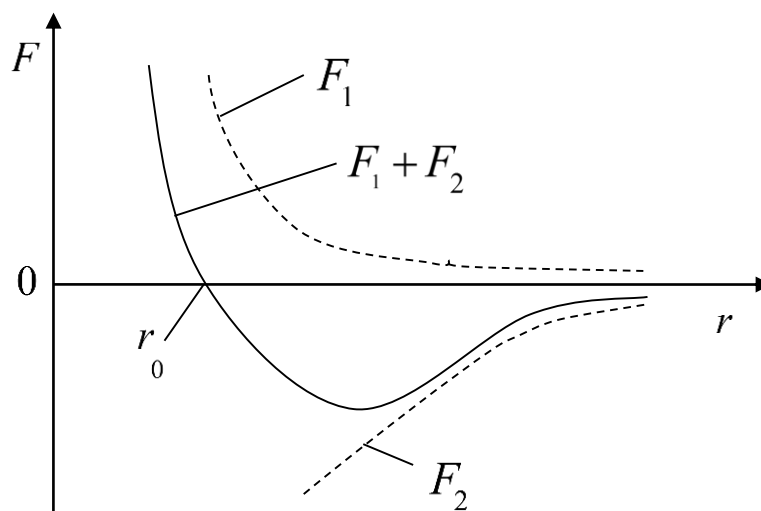
6–Rasm.

Zichliklarning katta qiymatlariga mos keladigan $V < V_1$ sohada esa real gaz bosimining qiymatlari Boyl-Mariott qonuni asosida kutilgan qiymatlardan kattaroq.

Real gazlar

uchun bir necha soddalashtirishlar kiritamiz.

Soddalashtirishlardan biri – molekulalar xususiy hajmlarini eʼtiborga olinmaganligi edi. Haqiqatan yetarlicha siyrak gaz molekulalarining xususiy hajmlari gaz egallagan idish hajmiga nisbatan anchagina kichik boʻladi. Koʻp gazlarning molekulasini radiusi $10^{-10} m$ atrofida boʻladi. Shu sababli bir dona molekulaning hajmi $V' = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4 \cdot 10^{-30} m^3$ ga teng. Normal sharoitda gaz molekulalarining xususiy hajmi gaz egallagan hajmning faqat 0,0001 qismini tashkil etadi. $V > V_2$ sohaga mos keladigan bunday holda molekulalarning xususiy hajmini eʼtiborga olmaslik mumkin. Lekin bosim bir necha ming marta oshgan hollarda ($V < V_1$ sohada) molekulalarning xususiy hajmi gaz egallagan hajm bilan taqqoslanarli darajada boʻladi. Bunday hollarda molekulalar xususiy hajmini eʼtiborga olmaslik katta xatolarga olib keladi. Haqiqatan, ideal gaz misolida gaz



7– Rasm.

solingan idishning hajmi – gaz molekulalarining har biri harakatlanishi mumkin boʻlgan hajmdir, chunki ideal gaz molekulalari– oʻlchamsiz nuqtalar edi. Real gaz misolida esa idish hajmining barcha qismi molekulalar ixtiyorida emas, chunki hajmning bir qismini molekulalarning oʻzlari band qilganlar. Binobarin, bu holda «idish hajmi» bilan «har bir molekula harakatlanishi mumkin boʻlgan hajm» orasida farq mavjud va bu farq molekulalar zichligiga mos ravishda namoyon boʻladi.

Ikkinchi soddalashtirish– molekular orasida o‘zaro ta’sir yo‘q, deb faraz qilishdan iboratdir. Lekin real gaz molekulari orasida o‘zaro ta’sir kuchlari mavjud. Siyrak gazlarning xossalari ideal gaz xossalariga yaqinligi o‘zaro ta’sir kuchlarining molekular orasidagi masofaga nihoyat kuchli bog‘liqligidan dalolat beradi. Bu kuchlar tabiatini kvant mexanikasi asosida tushuntirish mumkin. Lekin shuni qayd qilish kerakki, molekular orasidagi o‘zaro ta’sir kuchlari molekular tarkibidagi zaryadlar elektr ta’sirlashishining natijasi sifatida vujudga keladi. Ikki molekula orasida o‘zaro itarishadigan F_1 kuch va o‘zaro tortishadigan F_2 kuch bir vaqtda ta’sir etadi. O‘zaro itarishish kuchlarini musbat, o‘zaro tortishish kuchlarini manfiy deb hisoblasak, mazkur kuchlar qiymatlarining ikki molekula orasidagi masofa (r) ga bog‘liqligi 7–rasmda punktir chiziqlar bilan tasvirlanganidek bo‘ladi. Bu ikki kuchning yig‘indisi, ya’ni natijaviy kuch rasmda uzluksiz chiziq bilan tasvirlangan. Biror $r = r_0$ da F_1 va F_2 lar bir-birini muvozanatlaydi va natijaviy kuch nolga teng bo‘ladi. $r < r_0$ masofalarda natijaviy kuch itarishish ifodalashiga, $r > r_0$ da esa tortishish ifodalashiga ega bo‘ladi.

Ma’lumki, bir mol ideal gazning holat tenglamasi (52.4) dan ideal gazning bosimini

$$P = \frac{RT}{V_M}$$

tenglama orqali aniqlash mumkin. Tabiiyki, bu tenglama real gaz holatini aks ettira olmaydi, chunki uning zaminida gaz molekulari o‘lchamsiz moddiy nuqtalar va molekular orasida o‘zaro ta’sir kuchlari mavjud emas, deb qilingan farazlar yotadi. Ammo real gazlar uchun bu farazlar to‘g‘ri emas. Binobarin, Mendeleev – Klapayron tenglamasiga tegishli tuzatmalar kiritib real gaz holatini aks ettiradigan ifodani hosil qilish mumkin. Bu vazifani 1873 yilda Van-der-Vaals bajardi. U molekularning chekli o‘lchamlari va molekular orasidagi o‘zaro ta’sir kuchlarini e’tiborga olish uchun quyidagicha fikr yuritdi.

Birinchidan, real gazning ikki molekulasini bir-biriga o'zaro itarishish kuchlari keskin namoyon bo'ladigan d_{eff} masofagacha yaqinlasha oladilar. Boshqacha aytganda, radiusi d_{eff} bo'lgan shar hajmi $(\frac{4}{3}\pi d_{eff}^3)$ o'zaro ta'sirlashayotgan bu ikki molekula markazlari uchun «*taqiqlangan hajm*» bo'ladi. Har bir molekulaga mos keluvchi «*taqiqlangan hajm*» esa ikki marta kichik, ya'ni $\frac{2}{3}\pi d_{eff}^3$ ga teng bo'ladi.

Bu hajm molekulaning xususiy hajmi $V' = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(\frac{d_{eff}}{2})^3$ dan 4 marta kattadir. Shuning uchun, 1 mol real gazning barcha molekulalari uchun «*taqiqlangan hajm*» $b = 4N_A V'$ bo'ladi. Real gazning holat tenglamasida gaz solingan idishning hajmi emas, balki molekulalar harakatlanishi mumkin bo'lgan $V_M - b$ hajm ishtiroq etishi kerak:

$$P \sim \frac{RT}{V_M - b}.$$

Ikkinchidan, molekulalar o'zaro tortishish kuchlari ham e'tiborga olinishi kerak. Idish devoridan uzoqroqdagi molekulaga uning atrofidagi boshqa molekulalar tomonidan ta'sir etuvchi tortishish kuchlari o'zaro muvozanatlashgan bo'ladi. Lekin idish devoriga yaqinlashib qolgan molekulaga boshqa molekulalarning natijaviy ta'siri gaz hajmining ichki tomoniga yo'nalgan tarzida namoyon bo'ladi. Shuning uchun, bu molekulaning idish devoriga urilishi o'zaro tortishish kuchlari mavjud bo'lmagan holdagi urilishdan kuchsizroq bo'ladi. Binobarin, real gazning bosimi ideal gaz bosimidan kamroq bo'lishi kerak. Devorga yaqinlashayotgan molekulalarning soni n ga proporsional bo'ladi. Devorga yaqinlashayotgan molekulalarni gazning ichki tomoniga tortadigan molekulalarning soni ham n ga proporsional. Bundan real gaz bosimining kamayishi n^2 ga, ya'ni $\frac{1}{V_M^2}$ ga (chunki

$n = \frac{N_A}{V_M}$) proporsional bo'lishi kerak, degan xulosaga kelamiz.

Shuning uchun real gazning holat tenglamasi quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2}$$

yoki

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT \quad (65.1)$$

Yuqoridagi munosabat **Van-der-Vaals tenglamasi** deb ataladi. a va b esa muayyan gaz molekulalarini ifodalashlovchi doimiylar bo‘lib, ularni *Van-der-Vaals tuzatmalari* deb ham ataladi.

Van-der-Vaals tenglamasi Mendeleev–Klapeyron tenglamasiga nisbatan real gaz xossalarini aniqroq aks ettiradi. Lekin juda katta bosimlarda tajriba natijalaridan uzoqlashishlar sezila boshlaydi. Xususan, bosim 1000 atmosfera bosimiga teng bo‘lgan hollarda Mendeleev–Klapeyron tenglamasining chetga chiqishlari 100 % ortiq, Van-der-Vaals tenglamasini esa 2 % atrofida bo‘ladi.

Van-der-Vaals tenglamasini tahlil qilish maqsadida uning ko‘rinishini o‘zgartiraylik. Buning uchun (65.1) tenglamadagi qavslarni ochaylik:

$$PV_M + \frac{a}{V_M} - Pb - \frac{ab}{V_M^2} = RT$$

Yuqoridagi ifodaning ikkala tomonini $\frac{V_M^2}{P}$ ga ko‘paytiraylik:

$$V_M^3 + \frac{aV_M}{P} - V_M^2b - \frac{ab}{P} = \frac{RT}{P}V_M^2$$

Vujudga kelgan tenglamada qo‘shiluvchi hadlarni V_M ning darajalari kamayib boradigan tarzda yozib olaylik:

$$V_M^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) V_M^2 + \frac{aV_M}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (65.2)$$

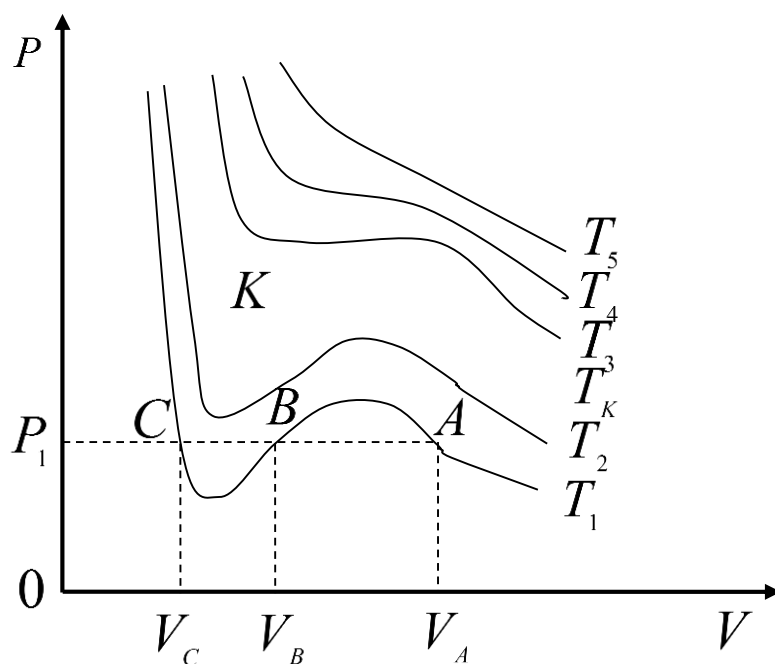
Mazkur tenglama V_M ga nisbatan uchinchi darajali bo‘lgani uchun u uchta ildizga

ega bo‘ladi.

Ildizlar Kardano formulalari bo‘yicha hisoblanadi, bunda quyidagicha uch hol amalga oshishi mumkin:

- a) ildizlarning biri haqiqiy, ikkitasi mavhum;
- b) uchala ildizlar haqiqiy va ular turli qiymatlarga ega;
- c) uchala iddizlar haqiqiy va ular birday qiymatlarga ega.

Temperaturaning turli, lekin o‘zgarmas qiymatlari uchun (65.2) tenglamaning (P, V) diagrammadagi grafiklari 8–rasmda tasvirlangan. Ularni **Van-der-Vaals izotermalari** deb ataladi. Van-der-Vaals tenglamasining bitta ildizi haqiqiy, ikkitasi mavhum bo‘lgan hol yuqori temperaturalarga mos bo‘lgan izotermalarda kuzatiladi. Mavhum ildizlar fizik ma’noga ega emas. Binobarin, bunday hollarda P ning har bir qiymatiga V_M ning ham bitta qiymati mos keladi va izoterma grafigi giperbolasimon chiziqdan iborat .



8 – Rasm.

Past temperaturalarda Van-der-Vaals tenglamasining uchala ildizi haqiqiy, lekin turli qiymatlarga ega bo‘ladi. Mazkur hol T_1 , T_2 , T_3 temperaturalardagi

izotermalarda aks etgan. 8–rasmdagi K nuqta ***kritik temperatura*** deb, unga mos boʻlgan izotermani esa ***kritik izoterma*** deb ataladi.