Тема: Реальные газы

Наблюдения показывают, что при небольших плотностях и не слишком низких температурах поведение реальных газов хорошо описывается моделью идеального газа. Однако при больших степенях сжатия и при низких температурах становятся заметными отклонения в их поведении от уравнения Менделеева - Клапейрона. Причины такого отклонения связаны, прежде всего с тем, что молекулы газа имеют конечный объём, тогда как в модели идеального газа они считаются материальными точками. Кроме того, между отдельными молекулами существуют силы притяжения и силы отталкивания, то есть у молекул кроме кинетической энергии их хаотического теплового движения существует и потенциальная энергия их взаимодействия. Голландский ученый Ван-дер-Ваальс первым сумел придумать новую модель, которая учитывала бы оба этих фактора. Он предположил, что между молекулами действуют силы притяжения, которые по своей природе являются электрическими.

Газом Ван-дер-Ваальса *называется такая модель реального газа, в котором молекулы рассматриваются как абсолютно твёрдые шарики, движущиеся хаотически, между которыми действуют силы межмолекулярного взаимодействия*.

Напомним, в чём состоит принципиальное различие между идеальным и реальным газом.

В реальном газе между его молекулами одновременно действуют как силы притяжения, так и силы отталкивания. В идеальном газе силами межмолекулярного притяжения пренебрегают. Из-за этого существует принципиальное различие в поведении реального и идеального газов: идеальный газ ни при каких условиях перевести в жидкое состояние невозможно, так как сил притяжения между их молекулами нет, то они не могут удерживаться друг возле друга, образуя жидкость. Мы дышим реальным газом. Если бы пары воды вели себя как идеальный газ, то на Земле никогда не было бы воды в жидком состоянии, а, следовательно, и жизни на Земле. Как видите, это маленькое отличие между реальным и идеальным газом имеет для нас решающее значение.

Всего имеется более 200 уравнений состояния реального газа. Одним из наиболее простых уравнений, описывающих состояние реального газа, является уравнение Ван-дер-Ваальса.

Каждую молекулу Ван-дер-Ваальс рассматривал как твёрдый шар некоторого диаметра *d*. В этом случае ясно, что молекулы не могут подойти друг к другу ближе этого расстояния. Поэтому вместо объема газа *V*, входящего в уравнение Менделеева - Клапейрона, необходимо использовать новую величину $(V-\nu b)$, где ν (ню)- количество вещества реального газа, а b рассматривается как некоторая поправка на истинный объём, доступный молекулам газа. Далее он учёл, что молекулы могут взаимодействовать не только друг с другом, но и с окружающими их стенками сосуда. Если силы взаимодействия между молекулами вдали от стенки в среднем компенсируют друг друга, то вблизи стенки сосуда на выделенную молекулу действует некоторая равнодействующая сила, направленная от стенки вовнутрь объёма газа и стремящаяся уменьшить кинетическую энергию молекулы при её ударе о стенку. Величина этой силы пропорциональна количеству молекул в сфере эффективного взаимодействия, то есть пропорциональна концентрации молекул в сосуде *n*. Поэтому можно утверждать, что величина работы этой силы притяжения пропорциональна концентрации молекул $A_{пр} = a_1 n$ и кинетическая энергия молекул при их подлёте к стенке уменьшается на величину $A_{пр}$. Уменьшив среднюю кинетическую энергию молекул на $A_{пр}$ в основном уравнении кинетической теории газов, получим новое выражение для величины давления газа на стенку сосуда:

$$p=\frac{2}{3}n\left(\left\langle\frac{m_0v^2}{2}\right\rangle-A_{пр}\right)=\frac{2}{3}n\left\langle\frac{m_0v^2}{2}\right\rangle-\frac{2}{3}a_1n^2.$$

Учитывая, что $\left\langle\frac{m_0v^2}{2}\right\rangle=\frac{3}{2}kT$ и обозначая $\frac{2}{3}a_1n^2=p_i$, получаем:

$$p+p_i=nkT. \qquad (1)$$

Умножив обе части (1) на молярный объем газа $V_\nu=\frac{V}{\nu}$ и вспомнив, что $nV_\nu=N_A$,

где N_A - число Авогадро, а $kN_A=R$, где R - универсальная газовая постоянная, нетрудно прийти к такому выражению:

$$(p+p_i)V_\nu=RT. \qquad (2)$$

Величину p_i можно выразить через V_ν, так как концентрация молекул $n = \frac{N_A}{V_\nu}$. Тогда $p_i = \frac{a}{V_\nu^2}$, где a - некий новый коэффициент пропорциональности, зависящий от природы молекул и количества газа. Подставляя выражение для p_i в (2) и учитывая поправку на конечный объем молекул (объем V_ν необходимо заменить новой величиной $(V_\nu - b)$, приходим к новому уравнению состояния, описывающего свойства реальных газов:

$$\left(p + \frac{a}{V_\nu^2}\right)(V_\nu - b) = RT\,. \qquad (3)$$

Равенство (3) называется ***уравнением Ван-дер-Ваальса*** для одного моль газа.

В общем случае, для произвольного количества газа уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид:

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

где p -давление реального газа, $Па$;

ν - количество вещества реального газа, $моль$;

V - объём реального газа, $м^3$;

a - постоянная Ван-дер-Ваальса, $\frac{Н \cdot м^4}{моль^2}$ (величина табличная, для каждого газа своя);

b - постоянная Ван-дер-Ваальса, $\frac{м^3}{моль}$ (величина табличная, для каждого газа своя);

$R = 8,31\frac{Дж}{моль \cdot К}$ -универсальная газовая постоянная;

T - температура реального газа, $К$.

Изотермы реального газа

На рисунке рис. 1 представлены изотермы реального газа при различных температурах

$$(T_4 < T_3 < T_2 < T_{кр} < T_1)$$

Из анализа этих графиков следует (см. рис. 1), что:

1. При $T < T_{кр}$ (так называемой, ***критической температуре*** $T_{кр}$) на каждой изотерме имеется горизонтальный участок
   3 - 5, вдоль которого давление p и температура T пара постоянны, хотя объём изменяется.
2. На изотерме $T = T_{кр}$ (её называют ***критической изотермой***) точки 3 и 5 сливаются в одну точку K (её называют ***критической точкой***, а соответствующие ей значения $T_{кр}$, $p_{кр}$ и $V_{кр}$ называют ***критическими***). В критической точке K исчезает различие между жидкостью и паром.
3. Любую изотерму при $T < T_{кр}$ можно разбить на три участка: 1 – 3, 3 – 5 и 5 – 6.

- ***на участке 1 – 3*** давление монотонно возрастает с уменьшением объёма (на этом участке наблюдается газообразное состояние вещества, которое называется ***сухим паром***),

- ***на участке 3 – 5*** давление не изменяется, хотя объём уменьшается (на этом участке при сжатии газа происходит конденсация пара, то есть одновременно наблюдается и газообразное и жидкое состояние вещества, причём объём жидкости по мере приближения к точке 5 увеличивается). Такую смесь называют ***влажным паром***.

- ***на участке 5 – 6*** с уменьшением объёма давление резко возрастает (на этом участке вещество находится полностью в жидком состоянии. Малая сжимаемость жидкости объясняет почти вертикальный характер кривой 5 – 6)

При увеличении температуры жидкости увеличивается давление насыщенного пара и одновременно растет его плотность. Плотность жидкости, находящейся в равновесии со своим паром, уменьшается вследствие расширения жидкости при нагревании.

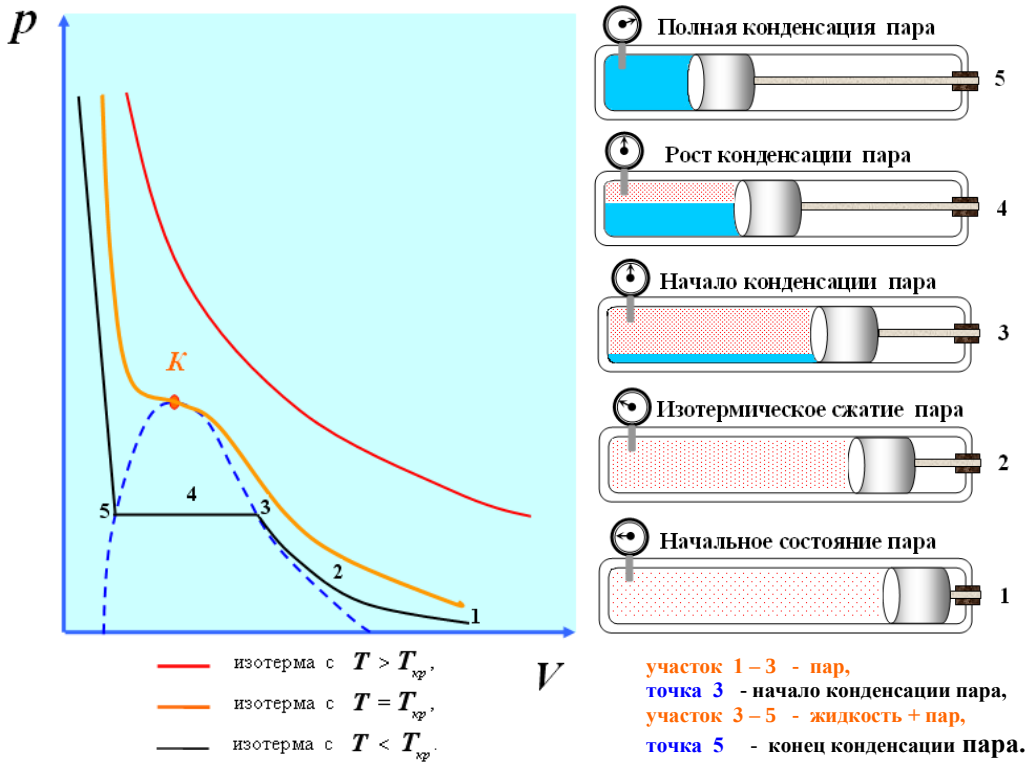

Рис. 1

Основные свойства критической точки

Рис. 2

1. Газ, температура которого выше критической $T_{кр}$, нельзя перевести в жидкое состояние.

(причина в том, что интенсивность теплового движения молекул газа настолько большая, что межмолекулярные силы притяжения не могут удержать молекулы возле друг друга);

2. При $T = T_{кр}$ плотности ρ жидкости и пара становятся одинаковыми, исчезает граница раздела между жидкостью и паром и различия в физических свойствах между жидкостью и её насыщенным паром (см. рис. 2).

Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа включает в себя кроме кинетической энергии теплового движения его молекул, ещё и потенциальную энергию их межмолекулярного взаимодействия.

Внутренняя энергия реального газа определяется по формуле:

$$U = \nu\left(CT - \frac{a}{V_\mu}\right),$$

где U - внутренняя энергия реального газа, Дж;

ν - количество вещества, моль;

C -молярная теплоёмкость реального газа, $\frac{Дж}{моль \cdot K}$;

T - абсолютная температура реального газа, К;

a - постоянная Ван-дер-Ваальса, $\frac{Н \cdot м^4}{моль^2}$ (величина табличная, для каждого газа своя);

V_μ - молярный объём (то есть объём одного моля газа), $\frac{м^3}{моль}$.

Связь критических параметров реального газа с постоянными Ван-дер-Ваальса a и b

$$p_{кр} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \qquad V_{\mu_{кр}} = 3b \qquad T_{кр} = \frac{8}{27}\frac{a}{bR},$$

где $p_{кр}$ - критическое давление, *Па*;

$V_{\mu_{кр}}$ - критический молярный объём газа, $\frac{м^3}{моль}$

$T_{кр}$ - критическая температура, *К*;

a - постоянная Ван-дер-Ваальса, $\frac{Н \cdot м^4}{моль^2}$ (величина табличная, для каждого газа своя);

b - постоянная Ван-дер-Ваальса, $\frac{м^3}{моль}$ (величина табличная, для каждого газа своя);

$R = 8,31\frac{Дж}{моль \cdot К}$ -универсальная газовая постоянная.

Влажность воздуха

При рассмотрении реальных газов часто пользуются понятием пара.

Паром *называется такое состояние реального газа, при котором его можно перевести в жидкое состояние простым сжатием без изменения температуры* (реальный газ является паром, если его температура меньше критической $T_{кр}$ (смотри ниже)).

Если температура реального газа выше критической, то он ведет себя как идеальных газ, подчиняется уравнению Менделеева – Клапейрона и не может быть переведён в жидкое состояние. Паром может быть только реальный газ, так как идеальный газ превратить в жидкость нельзя ни при каких условиях.

Таким образом, принципиального различия между паром и газом нет.

В закрытом сосуде за счёт испарения молекул жидкости с её поверхности, увеличение массы пара над жидкостью происходит до тех пор, пока не установится динамическое равновесие (то есть число молекул, вылетающих за единицу времени из жидкости в пар оказывается равным числу молекул возвращающихся обратно из пара в жидкость).

Пар, находящийся со своей жидкостью в состоянии динамического равновесия, называется ***насыщенным.***

Давление насыщенного пара зависит от его температуры.

При нормальных и близких к нему условиях насыщенные и ненасыщенные пары можно рассматривать как идеальные газы и, следовательно, к ним можно применять законы идеального газа.

Однако следует иметь в виду различное поведение насыщенного и ненасыщенного газа:

- при изотермическом изменении объёма насыщенного пара, его давление не изменяется из-за изменения числа молекул пара (при сжатии часть пара конденсируется, а при расширении часть жидкости дополнительно испаряется, причём так, что концентрация молекул пара остаётся неизменной).

- при изохорическом изменении температуры будет меняться как давление пара, так и его масса над поверхностью жидкости за счёт изменения концентрации молекул пара.

(в связи с этим давление насыщенного пара увеличивается с ростом температуры быстрее, чем давление идеального газа).

Воздух, содержащий водяной пар, называется влажный (не содержащий – сухим).

Атмосферное давление воздуха, таким образом, складывается из парциального давления сухого воздуха и парциального давления пара: $p = p_{воздуха} + p_{пара}$.

Количество пара в воздухе характеризуют абсолютной и относительной влажностью воздуха.

Абсолютной влажностью воздуха ρ_n *называется масса водяного пара, содержащегося в 1 м*^{3} *воздуха при данных условиях:* $\rho_n = \frac{m_n}{V}$,

(то есть это плотность водяных паров в воздухе).

Относительной влажностью воздуха φ *называется отношение абсолютной влажности воздуха к плотности насыщенных паров при данной температуре:* $\varphi = \frac{\rho}{\rho_n} \cdot 100\%$.

(или отношение давления водяного пара к давлению насыщенного пара при данной температуре:

$$\varphi = \frac{p}{p_n} \cdot 100\%\ )$$

Точкой росы *называют температуру, при которой водяной пар, ранее ненасыщенный, в процессе изобарического охлаждения становится насыщенным.*

Влажность воздуха характеризуется абсолютной и относительной влажностью, дефицитом влажности, упругостью водяного пара, удельной влажностью, точкой росы.

Роса свидетельствует о том, что влажность была 100%.

Относительную влажность можно измерять с помощью ряда приборов, специально созданных для этого.
Это *гигрометры* и *психрометры*.