

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.

Каждую молекулу он рассматривал как твердый 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 $(V - b)$, где b рассматривается как некоторая поправка на истинный объем, 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 объема 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

$A_{np} = a_1 n$ и кинетическая энергия молекул при их подлёте к стенке уменьшается на величину A_{np} . Уменьшив среднюю кинетическую энергию молекул на A_{np} в основном уравнении кинетической теории газов, получим новое выражение для величины давления газа на стенку сосуда:

$$p = \frac{2}{3} n \left(\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle - A_{np} \right) = \frac{2}{3} n \left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle - \frac{2}{3} a_1 n^2 .$$

Учитывая, что $\left\langle \frac{m_0 v^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$ и обозначая $\frac{2}{3} a_1 n^2 = p_i$, получаем:

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

Умножив обе части (1) на молярный объем газа $V_0 = \frac{V}{\nu}$ и вспомнив, что $nV_0 = N_A$,

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

$$(p + p_i)V_0 = RT . \quad (2)$$

Величину p_i можно выразить через V_0 , так как концентрация молекул $n = \frac{N_A}{V_0}$. Тогда $p_i = \frac{a}{V_0^2}$, 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_0 необходимо заменить новой величиной $(V_0 - b)$), приходим к новому уравнению состояния, описывающего свойства реальных газов:

$$\left(p + \frac{a}{V_0^2} \right) (V_0 - b) = RT . \quad (3)$$

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

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

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

Основное отличие реального газа от идеального состоит в том, что идеальный газ нельзя перевести в жидкое состояние ни при каких условиях (так как между молекулами идеального газа нет сил межмолекулярного притяжения, поэтому он не может сконденсироваться), а реальный газ при определённых условиях можно перевести в жидкое состояние.

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 и рис. 2), что:

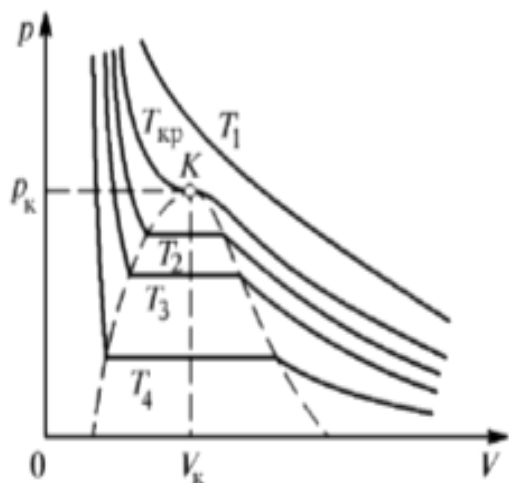


Рис.1.

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 объем 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 объема (на этом участке наблюдается газообразное состояние вещества, которое называется **сухим паром**),

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

- на участке 5 - 6 с уменьшением объема 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.

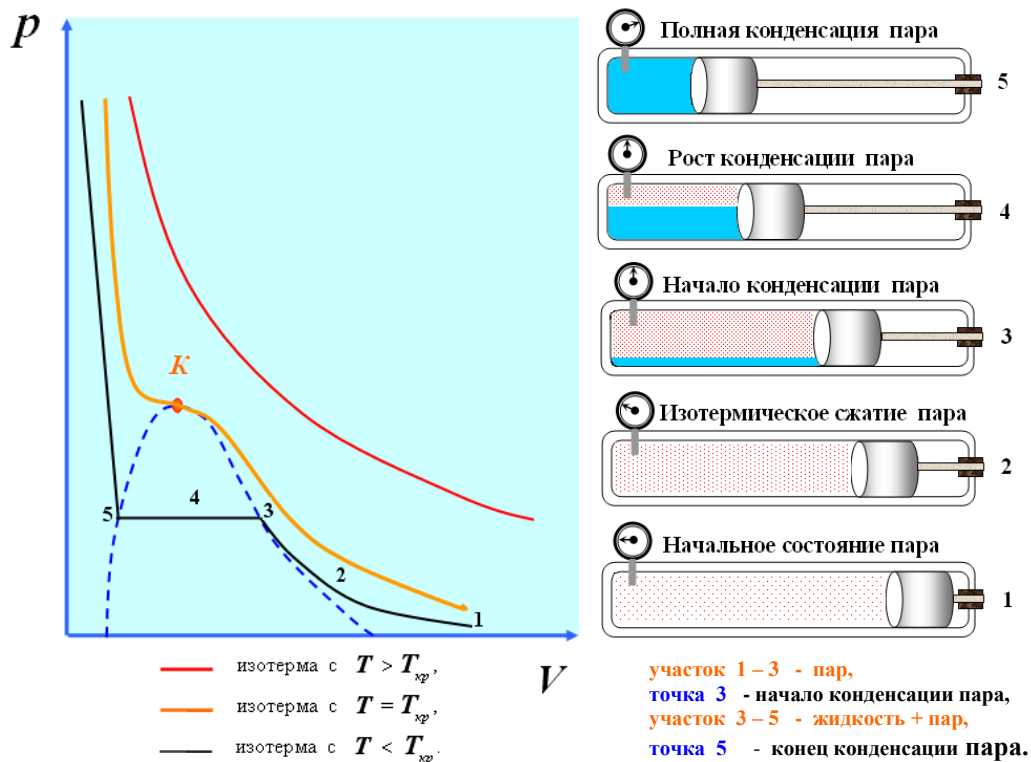


Рис. 2

Критическая температура — это температура, при которой плотности жидкости и пара сравниваются и исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и её насыщенным паром (см. рис. 3).

При критической температуре плотность и давление насыщенного пара становятся максимальными, а плотность жидкости, находящейся в равновесии с паром - минимальной.

Особое значение критической температуры состоит в том, что при температуре выше критической ни при каких давлениях реальный газ нельзя превратить в жидкость.

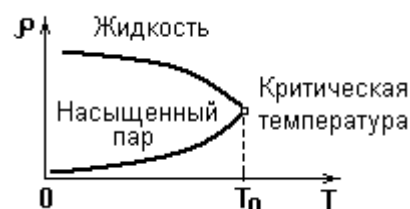


Рис.3

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 идеальный 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:

$$p = p_{\text{воздуха}} + p_{\text{пара}}$$

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:

$$\rho_n = \frac{m_n}{V}, \quad (\text{то есть это плотность водяных паров в воздухе}).$$

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**.