

Идеальный

и

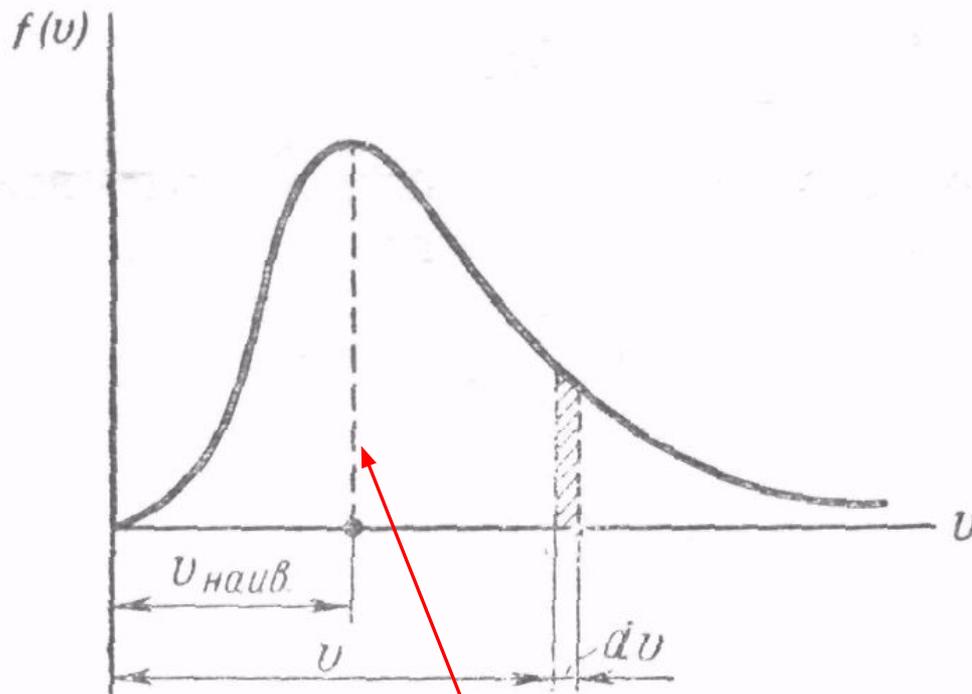
реальный

газ

Распределение Максвелла

$dW_V = F(v) dv$ — вероятность того, что молекула имеет скорость в интервале от v до $v+\Delta v$

Функцию $f(v) = \Delta N / (N \cdot \Delta v)$, показывающую относительное число молекул, приходящихся на единицу интервала скоростей, называют *функцией распределения молекул газа по скоростям*.



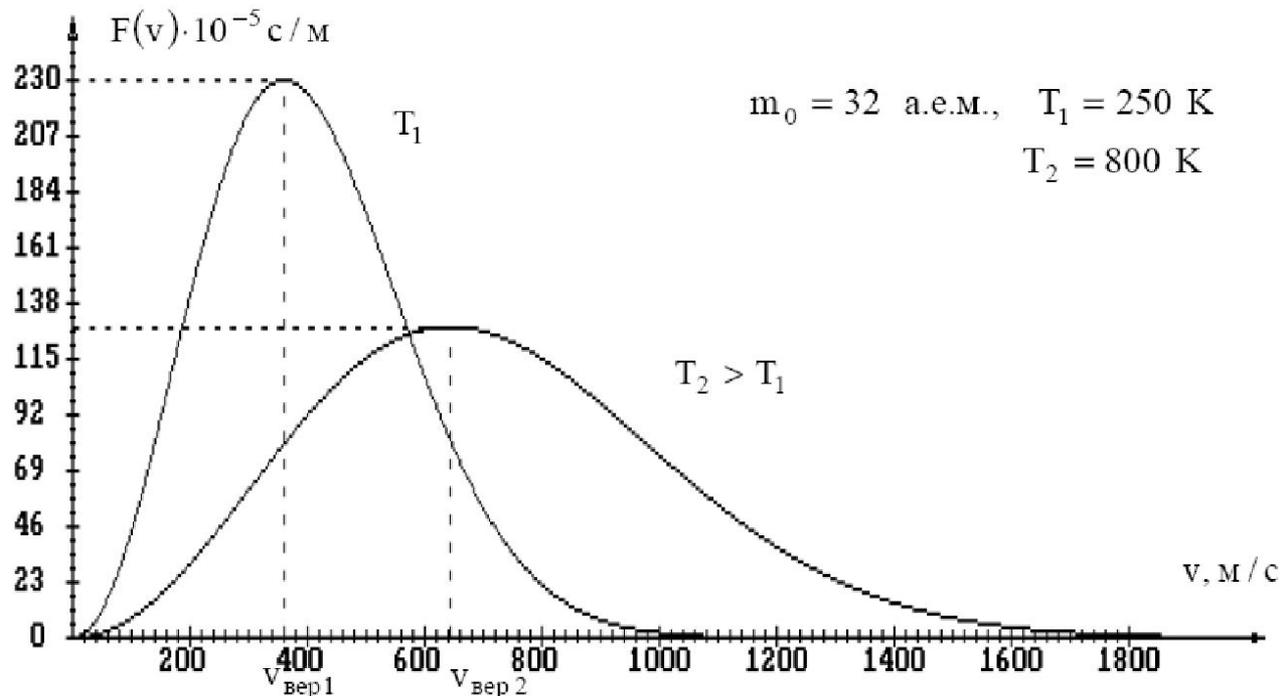
Большинство молекул имеют скорости, лежащие вблизи $v_{\text{наиб}}$

$$F(v) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2$$

$$\int_0^{\infty} F(v) dv = \int dW_V = 1$$

Скорость, соответствующая максимуму функции распределения и обозначенная на рисунке $v_{\text{наиб}}$, называется *средней наивероятнейшей* (или наиболее вероятной)

$$v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$



$$F(v_{\text{вер}}) = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-1} 4 \sim \sqrt{\frac{m_0}{T}}$$

видно, что при увеличении температуры максимум функции $F(v)$ смещается вправо ($v_{\text{вер}} \sim \sqrt{T}$) и становится ниже

$$F(v_{\text{вер}}) \sim 1/\sqrt{T}$$

При увеличении массы молекулы максимум функции $F(v)$ смещается влево, так как $v_{\text{вер}} \sim 1/\sqrt{m_0}$. Он становится выше, так как $F(v_{\text{вер}}) \sim \sqrt{m}$.

Напомним, что площадь, ограниченная функцией $F(v)$, остается постоянной и равной единице

Уравнение состояния идеального газа

Пусть в объеме V при давлении p и температуре T находятся N молекул газа.

$$M = Nm \quad \leftarrow \text{Количество газа} \quad \rightarrow \quad \nu = \frac{M}{\mu}$$
$$N = \nu N_0 = N_0 \frac{M}{\mu}$$

Число молекул в газе

$$N = \nu N_0 = N_0 \frac{M}{\mu}$$

Объем газа V (м^3), давление p ($\text{Н}/\text{м}^2$), температура T — по *абсолютной шкале Кельвина*

Измерения показали, что у газов при равновесных переходах из одного состояния в другое изменения параметров p , V и T с некоторым приближением удовлетворяют **объединенному закону Бойля—Мариотта и Гей-Люссака**: для данной массы газа отношение произведения объема газа на его давление к абсолютной температуре сохраняется постоянным при переходе газа из одного равновесного состояния в другое:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \frac{pV}{T} = \text{const}$$

идеальный газ определяется как такой газ, который в точности подчиняется законам Бойля—Мариотта и Гей-Люссака, а следовательно, объединенному закону

при данном p и T $V \sim M \sim N \longrightarrow \frac{pV}{T} \sim N$, тогда

k – коэффициент
пропорциональности

$$\frac{pV}{T} = k \cdot N$$

$$pV = NkT$$

$$k = \frac{pV}{TN} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Джс / К}$$

$$pV = NkT = kN_0 \frac{M}{\mu} T = R \frac{M}{\mu} T$$

уравнение состояния идеального
газа (Клапейрона—Менделеева)

$$pV = \frac{M}{\mu} RT$$

$$pV = NkT$$

разделим обе части на объем

$$p = \frac{N}{V} kT$$

$$p = n \cdot k \cdot T$$

давление газа прямо
пропорционально числу молекул в
единице объема и температуре
газа.

Сравним уравнение

$$pV = N \cdot k \cdot T$$

с основным уравнением кинетической теории газов

$$pV = \frac{1}{3} m \cdot N \cdot v_{\text{кв}}^2$$

$$NkT = \frac{1}{3} m \cdot N \cdot v_{\text{кв}}^2$$

$$\frac{mv_{\text{кв}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

выражение для средней квадратичной скорости молекул в зависимости от температуры газа.

$$M = \mu \cdot \nu = \mu \frac{N}{N_0}$$

для 1 молекулы

$$m = \frac{\mu}{N_0}$$

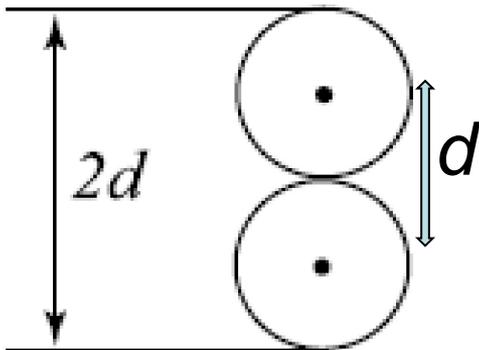
$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = 1,73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

Явления переноса

Переход идеального газа из неравновесных состояний в равновесное происходит благодаря так называемым **явлениям переноса** — 1) диффузии, 2) теплопроводности и 3) внутреннему трению.

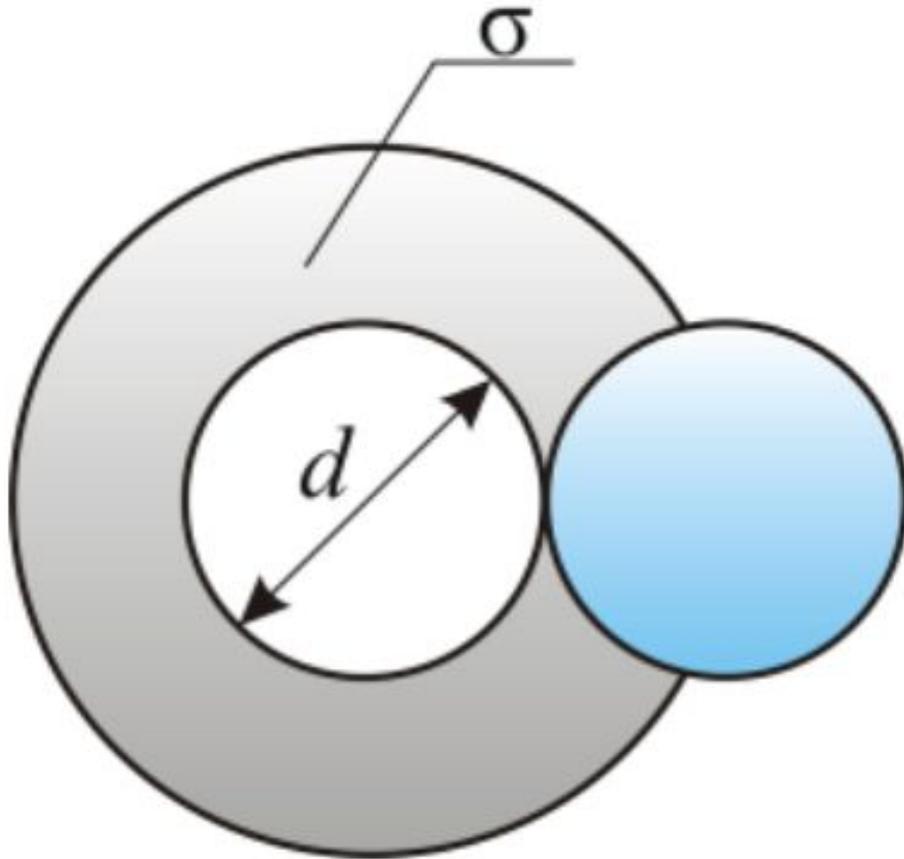
Благодаря этим явлениям происходит непрерывное выравнивание плотности, давления и температуры в пределах объема газа. Это выравнивание происходит как при наличии, так и при отсутствии внешнего воздействия на газ.

средняя длина свободного пробега молекул λ – среднее расстояние, которое проходит молекула от одного столкновения до другого.



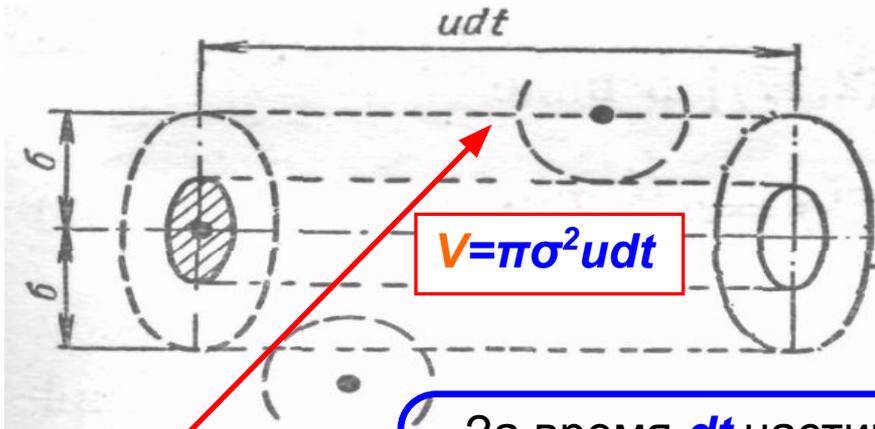
Минимальное расстояние на которое сближаются при столкновении центры молекул, называется **эффективным диаметром молекулы d** .

Эффективное сечение молекулы



σ – эффективное сечение молекулы, т.е. полное поперечное сечение рассеяния, характеризующее столкновение между двумя молекулами

$\sigma = \pi d^2$ – площадь, в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы. Здесь d – диаметр молекулы.



Найдем среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой в единицу времени. Представим молекулу в виде шара диаметром σ , движущегося со средней скоростью $v_{\text{ср}} = u$.

За время dt частица пройдет средний путь udt и столкнется со всеми молекулами, центры которых находятся в пределах объема цилиндра $\pi\sigma^2 udt$

если центр какой-нибудь молекулы лежит на поверхности этого цилиндра или ближе к его оси, то движущаяся молекула столкнется с ней; если же центр молекулы лежит за пределами указанного цилиндра, то столкновения не произойдет.

Число столкновений, испытываемое молекулой за время dt , будет, таким образом, равно числу молекул в объеме $\pi\sigma^2 udt$. Однако точный расчет с учетом относительного движения всех молекул газа дает поправочный множитель $\sqrt{2}$

$$v = \frac{\sqrt{2\pi\sigma^2} n u dt}{dt} = \sqrt{2\pi\sigma^2} n u$$

Число столкновений
в единицу времени

n – число частиц в единице объема

Тепловые скорости \sim нескольких сот м/с. Однако из-за большое числа соударений молекула не перемещается за малое время на большие расстояния

длина свободного пробега равна отношению среднего пути, проходимого молекулой за единицу времени (*т.е. скорости u*) к числу испытываемых за это время столкновений

$$\langle \lambda \rangle = \frac{u}{v} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2} n}$$

Обычно $\langle \lambda \rangle \sim 10^{-7}$ м, что в 100 раз больше, чем среднее расстояние между молекулами (у газов).

Вакуум – степень разрежения газа при которой средняя длина свободного пробега молекул имеет тот же порядок величины, что и размеры сосуда, в котором находится газ

Явления переноса в газах

Молекулы газа при хаотическом движении, взаимодействуют друг с другом, перемещаются на значительные расстояния. Такие микропроцессы приводят либо к непосредственному переносу массы вещества молекулами, либо к постепенной, от молекулы к молекуле, передаче энергии и импульса в определенном направлении.

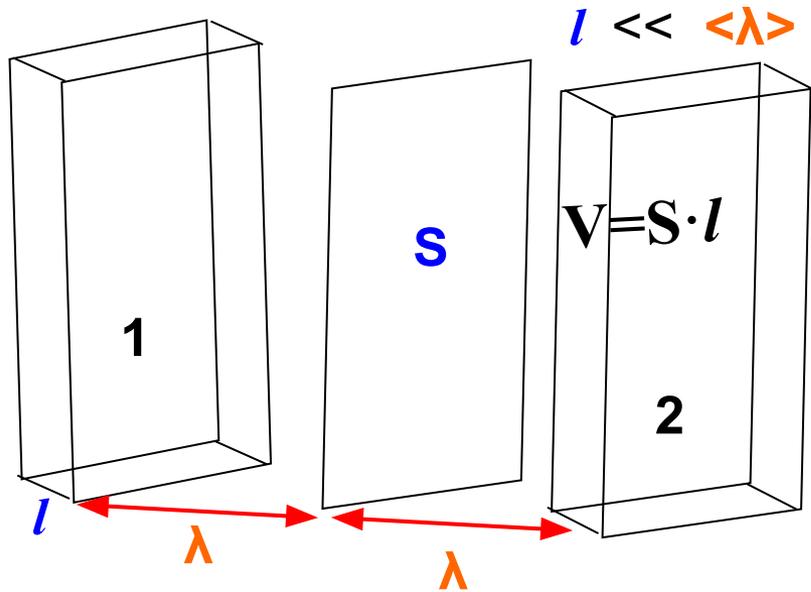
Явления переноса – это группа явлений обусловленных *хаотическим* движением молекул и приводящих при этом к *направленному* переносу

массы (диффузия),

кинетической энергии (теплопроводность) и

импульса (внутреннее трение)

На основе молекулярно-кинетической теории можно получить общее уравнение переноса, описывающее все перечисленные явления



В каждом объеме $n \cdot S \cdot l$ молекул.

В направлении \perp площадке S перемещается $1/6 (n \cdot S \cdot l)$ молекул слева и столько же справа. Т. к. объем находится на расстоянии $\langle \lambda \rangle$ от S, то все молекулы достигнут площадки S без соударений.

Каждая молекула способна переносить некоторую величину Z (масса, импульс, кинетическая энергия), а все молекулы переносят $1/6 (n \cdot S \cdot l) Z$ или $1/6 S \cdot l \cdot H$, где $H = n \cdot Z$ — физическая величина, переносимая молекулами, заключенными в единичном объеме. В результате через площадку S из объемов 1 и 2 за промежуток времени Δt переносится величина

$$1/6 S \cdot l \cdot H_1 - 1/6 S \cdot l \cdot H_2 = 1/6 S \cdot l \cdot (H_1 - H_2)$$

Чтобы определить время Δt , предположим, что все молекулы движутся с одинаковыми средними скоростями $\langle v \rangle$ Тогда молекулы из объемов 1 или 2 пересекают площадку в течение времени $\Delta t = l / \langle v \rangle$

Т.о. за единицу времени переносится величина

$$\frac{1}{6} \frac{Sl(H_1 - H_2)}{\Delta\tau} = \frac{1}{6} \frac{Sl(H_1 - H_2)\langle v \rangle}{l} = \frac{1}{6} S\langle v \rangle(H_1 - H_2) \quad (1)$$

Изменение величины H на единице длины dx (dH/dx) называется **градиентом** величины H . Т.к. $(H_1 - H_2)$ это изменение величины H на расстоянии $2\langle\lambda\rangle$, то

$$\frac{dH}{dx} = \frac{(H_1 - H_2)}{2\langle\lambda\rangle}$$

или

$$(H_1 - H_2) = 2\langle\lambda\rangle \frac{dH}{dx}$$

Подставив полученные выражения в (1) и умножив на Δt , получим поток G переносимой величины H за промежуток Δt сквозь площадку S .

$$G = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dH}{dx} S \cdot \Delta t$$

Общее уравнение переноса

Диффузия

$$G = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dH}{dx} S \cdot \Delta t$$

Общее уравнение
переноса

$$\mathbf{Z} = \mathbf{m}$$

$\mathbf{H} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{Z}$ – физическая величина, переносимая молекулами, заключенными в единичном объеме - **плотность ρ**

$$M = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d\rho}{dx} S \cdot \Delta t = D \frac{d\rho}{dx} S \cdot \Delta t$$

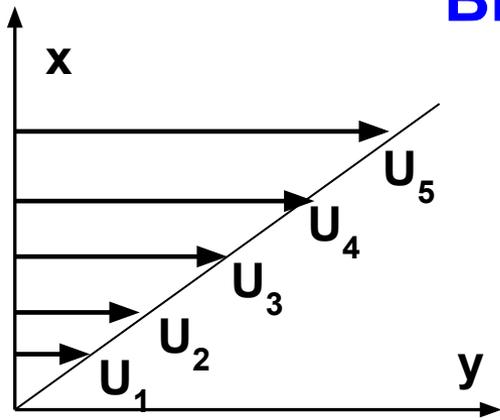
Закон
Фика

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$$

Коэффициент диффузии

Частным случаем диффузии является самодиффузия – выравнивание концентрации частиц однородного по составу вещества

Внутреннее трение



$G = F \cdot \Delta t$ – импульс силы

$H = \rho \cdot U$ – импульс обусловленный направленным движением молекул

$$Z = m \cdot U$$

Молекулы газа движутся хаотически, кроме направления вдоль оси y . Молекулы переходят из слоя в слой, передавая импульс в направлении $\perp y$. В этом заключается явление внутреннего трения.

$$F \cdot \Delta t = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d(\rho U)}{dx} S \cdot \Delta t$$

$$F = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho \frac{dU}{dx} S = \eta \frac{dU}{dx} S$$

Сила внутреннего трения

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho$$

коэффициент внутреннего трения (вязкости)

Теплопроводность

Теплопроводность газов согласно молекулярно-кинетической теории – это процесс направленной передачи кинетической энергии при соударениях.

Q = количество переданной теплоты

$$Z = i/2 kT$$

N = кинетическая энергия молекул, находящихся в единичном объеме

$$N = i/2 nkT$$

$$Q = \frac{\langle v \rangle \langle \lambda \rangle}{3} \frac{d}{dx} \left(\frac{i}{2} nkT \right) S \cdot \Delta t$$

или

$$Q = \frac{\langle v \rangle \langle \lambda \rangle}{3} \frac{i}{2} nk \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t$$

$$k = R/N_A, \quad n = \rho/m_0, \quad \mu = m_0 N_A$$

$$c_V = \frac{C_V}{\mu} = \frac{i}{2\mu} R$$

$$\frac{i}{2} kn = \frac{i}{2} \frac{R\rho}{N_A m_0} = \frac{i}{2\mu} R\rho = c_V \rho$$

$$Q = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t$$

Уравнение
теплопроводности

Однако опытным путем для теплопроводности получено уравнение Фурье

$$Q = \Lambda \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t$$

$$Q = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho \frac{dT}{dx} S \cdot \Delta t$$

Сравнивая уравнение Фурье и уравнение переноса, получаем выражение для теплопроводности Λ

$$\Lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle c_V \rho$$

$$\langle v \rangle = v_{\text{ср. арифмет}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

Зависимость внутреннего трения η и теплопроводности Λ от давления p имеет особенности.

Реальный газ

Измерения показывают, что соотношения, полученные в предыдущей главе для идеального газа, в частности — уравнение равновесного состояния

$$pV = \frac{M}{\mu} RT$$

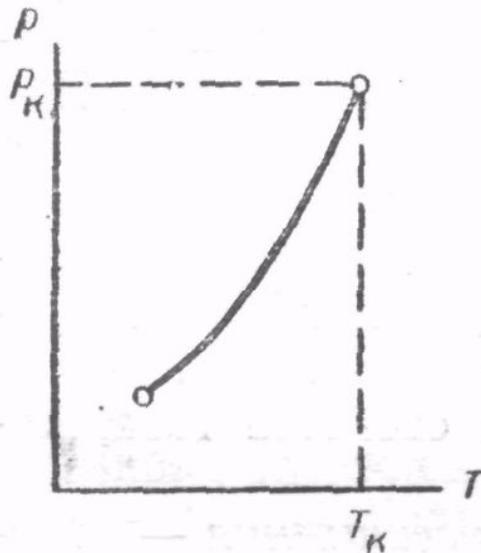
могут быть применимы и к реальным газам, но только при небольших давлениях и высоких температурах. Например, у азота при температуре 0° С произведение pV отличается от $M/\mu RT$ для интервала давлений от 1 до 100 атм не более, чем на 0,5%, а для давлений, близких к 1000 атм, это отличие доходит до 100%.

Такое расхождение объясняется главным образом действием молекулярных сил.

Наибольшее расхождение с идеальным газом обнаруживают **пары**

количество пара, которое может содержаться в данном объеме сосуда при определенной температуре, ограничено, тогда как идеального газа можно вместить любое количество.

Если в сосуде при данной температуре имеется предельно возможное количество испарившегося вещества, то говорят, что в этом сосуде находится **насыщающий, или насыщенный пар**.

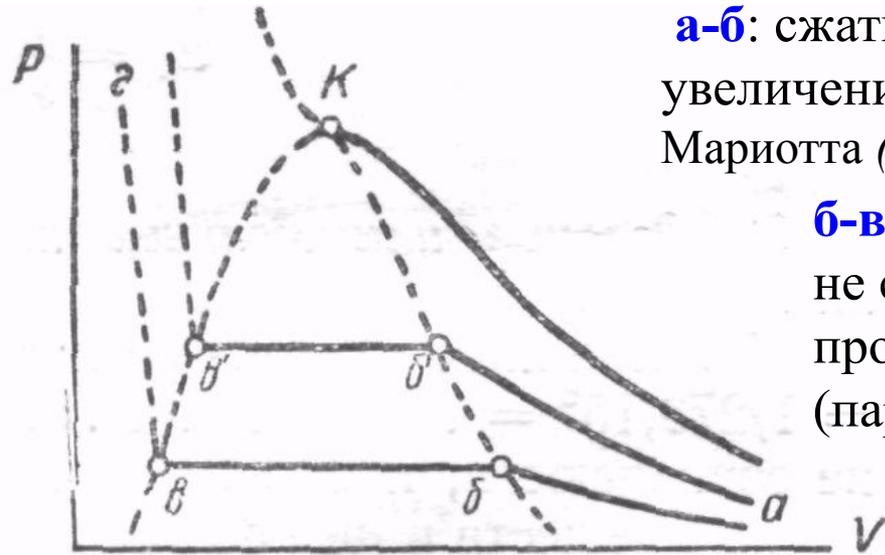


кривая $p = p(T)$ заканчивается при некоторых значениях давления p_k и температуры T_k , называемых

критическими, при температуре выше критического значения насыщенный пар не получается, и любое количество жидкости, введенное в сосуд, испаряется полностью.

связь между давлением насыщенных паров и их температурой

Рассмотрим изотермическое сжатие и расширение паров.



а-б: сжатие ненасыщенного пара сопровождается увеличением давления но не по закону Бойля—Мариотта ($T = \text{const}, pV = \text{const}$)

б-в: дальнейшее уменьшение объема больше не сопровождается увеличением давления: происходит конденсация паров в жидкость (пар становится насыщенным)

В точке **в** вещество находится в жидком состоянии.

в—г: крутое возрастание давления, необходимого для изотермического сжатия жидкости

г—в: соответствует постепенному уменьшению внешнего давления на жидкость (при постоянной температуре), вследствие чего жидкость несколько расширяется

В точке **в** жидкость начинает кипеть. дальнейшее увеличение объема уже не сопровождается понижением давления, так как освобождающийся объем занимает насыщенный пар.

В точке **б** вся жидкость превращается в насыщенный пар. Расширение насыщенного пара ведет к уменьшению его давления, и пар делается все более и более ненасыщенным.

Если провести изотермическое сжатие того же количества пара при более высокой температуре, то состояние насыщения наступает при меньшем объеме и большем давлении (точка δ').



Жидкое состояние при тех же значениях температуры и давления (точка δ') характеризуется большим объемом; при переходе от δ к δ' уменьшение объема жидкости от повышения давления меньше, чем увеличение объема от повышения температуры.

с увеличением температуры вещества точки δ и δ' сближаются, т. е. удельный объем насыщенного пара приближается к удельному объему жидкости.

Состояние вещества (обозначенное на рис. буквой K), при котором плотность жидкости и плотность насыщенного пара, находящегося в равновесии с ним, равны, называется **критическим состоянием вещества.**

Критическое состояние для каждого1 вещества характеризуется определенными значениями давления p_k , температуры T_k и удельного объема V_k .

типичные кривые, разграничивающие различные состояния вещества



Кривая **AKB** есть изотерма, соответствующая критической температуре T_k

кривая **КС** - жидкость находится под давлением, равным давлению насыщенного пара при данной температуре

кривая **KD** - вещество находится в состоянии насыщенного пара.

Участок критической изотермы **KB** разграничивает области, в которых существуют газообразные состояния вещества: 1) область $T < T_k$ и 2) область $T > T_k$.

*Газообразные состояния при температурах ниже критических называются **паром**; при температурах выше критических мы имеем реальный газ.*

Рассмотрим изохорические, изобарические и изотермические процессы, при которых вещество переходит из одного состояния в другое

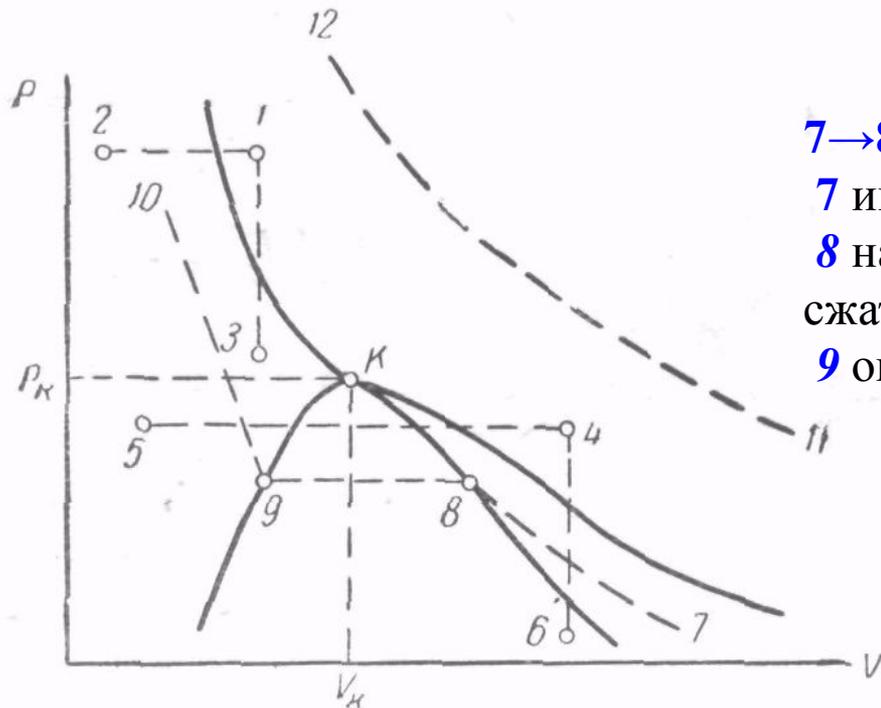


1→2: изобарическое сжатие, сопровождаемое охлаждением. Вещество переходит из газообразного состояния «сразу» в жидкое, как только T станет меньше критической

1→3: изохорическое охлаждение. Вещество также скачком переходит из газообразного состояния в жидкое.

4→5: если изобарическое сжатие производить при давлении, меньшем критического, то газ сначала переходит в ненасыщенный пар, затем становится насыщенным, а при дальнейшем сжатии (и охлаждении) постепенно конденсируется в жидкость.

4→6: изохорическое охлаждение. В отличие от **1→3** производится при удельном объеме, большем, чем критический удельный объем; охлаждаемый газ проходит через область ненасыщенного пара, превращается в насыщенный и затем частично конденсируется.



7→8→9→10: изотермический процесс.

7 имеется ненасыщенный пар

8 насыщенное состояние, в которое путем сжатия переводится пар

9 окончание постепенной конденсации,

9→10: изотермическое сжатие жидкости.

11→12: изотермический процесс протекающий при температуре выше критической. Вещество все время остается в газообразном состоянии; таким образом, путем изотермического сжатия нельзя превратить газ в жидкость, если температура этого процесса выше критического значения.

Для сжижения газа совершенно *необходимо охладить его до температуры **ниже** критической.*

Если изотермический процесс **7→8→9→10**: производить с тщательно очищенным веществом, лишенным всяких посторонних примесей, и сам процесс вести достаточно медленно, то можно наблюдать так называемые метастабильные состояния

Уравнение Ван-дер-Ваальса.

При выводе уравнения состояния идеального газа, которое для 1 моля имеет вид

$$pV=RT$$

были сделаны два существенно важных предположения:

- 1) молекулы газа не взаимодействуют между собой; только во время столкновений на короткое время появляются силы отталкивания;
- 2) собственный объем молекул очень мал по сравнению с объемом сосуда, в котором находится газ.

Для реальных газов, а тем более для жидкостей, эти предположения не могут быть использованы.

Из всех предложенных уравнений для реального вещества наибольшей известностью пользуется **уравнение Ван-дер-Ваальса**: для 1 моля

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

a и b — постоянные для данного вещества величины

«поправки», внесенные в уравнение состояния идеального газа:

a/V^2 – величина, учитывающая взаимодействие молекул и обратно пропорциональным квадрату удельного объема (объема одного моля газа)

b - величина, учитывающая собственный объем молекул. Как показывают расчеты она должна равняться $4V_i$ (V_i - собственный объем молекул)

Величины a и b уравнения Ван-дер-Ваальса имеют различные значения для различных газов; их можно найти, измеряя объем, давление и температуру данного газа в различных состояниях.

Для вещества, имеющего массу M , это уравнение **Ван-дер-Ваальса** запишется в следующем виде:

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

Критические параметры газа

Критическими параметрами газа называются значения его макропараметров (давления, объёма и температуры) в критической точке, т.е. в таком состоянии, когда жидкая и газообразная фазы вещества неразличимы. Найдем эти параметры для газа Ван-дер-Ваальса, для чего преобразуем уравнение состояния:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Умножим обе части на } V^2/p$$
$$\left(V^2 + \frac{a}{p}\right)(V - b) = \frac{V^2 RT}{p}$$

Мы получили уравнение третьей степени относительно V .

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0$$

В критической точке все три корня уравнения сливаются в один, поэтому предыдущее уравнение эквивалентно следующему:

$$(V - V_{crit})^3 = 0$$
$$V^3 - 3V_{crit}V^2 + 3V_{crit}^2V - V_{crit}^3 = 0$$

Критические параметры газа

Приравняв коэффициенты при соответствующих степенях, получим:

$$\frac{RT_{crit}}{p_{crit}} + b = 3V_{crit}$$

$$\frac{p_{crit}}{a} = 3V_{crit}^2$$

$$\frac{p_{crit}}{ab} = V_{crit}^3$$

Из этих равенств
вычисляют значения
критических параметров:



$$V_{crit} = \frac{3b}{a}$$

$$p_{crit} = \frac{a}{27b^2}$$

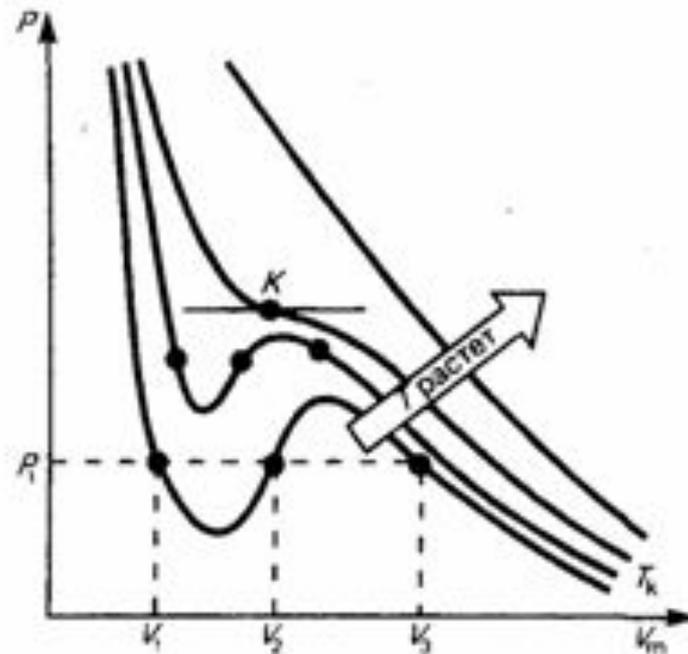
$$T_{crit} = \frac{8a}{27bR}$$

...и критического коэффициента:

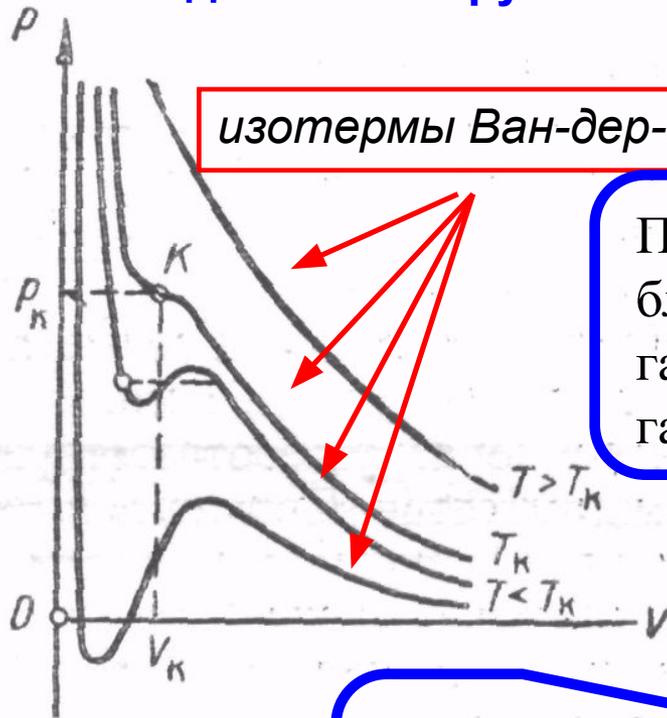
$$k_{crit} = \frac{RT_{crit}}{p_{crit}V_{crit}} = \frac{8}{3} = 2.67$$

Недостатки уравнения Ван-дер-Ваальса

1. Для реальных веществ $k_{crit} > 2,67$
2. Для реальных веществ $V_{crit} \neq 3b$ (скорее, $2b$)
3. Уравнение Ван-дер-Ваальса расходится с экспериментом в области двухфазных состояний.



При постоянной температуре уравнение Ван-дер-Ваальса дает некоторую связь между объемом и давлением



изотермы Ван-дер-Ваальса

При очень высоких температурах они имеют форму, близкую к гиперболе $pV = \text{const}$ и описывают газообразное состояние вещества (почти идеальный газ)

по мере уменьшения температуры форма изотермы несколько изменяется и при некоторой температуре T_k обнаруживает «точку перегиба» K

При еще меньших температурах изотерма Ван-дер-Ваальса приобретает сложную форму и может заходить даже в область отрицательных давлений.

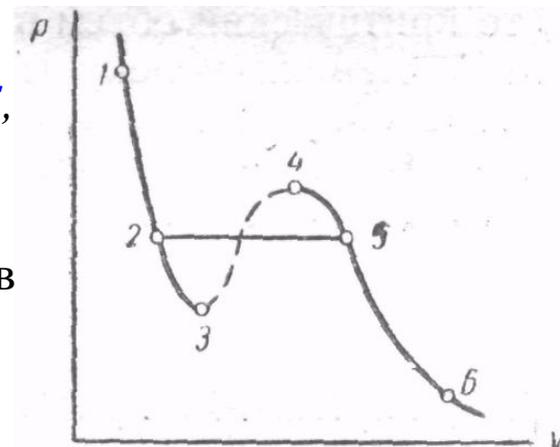
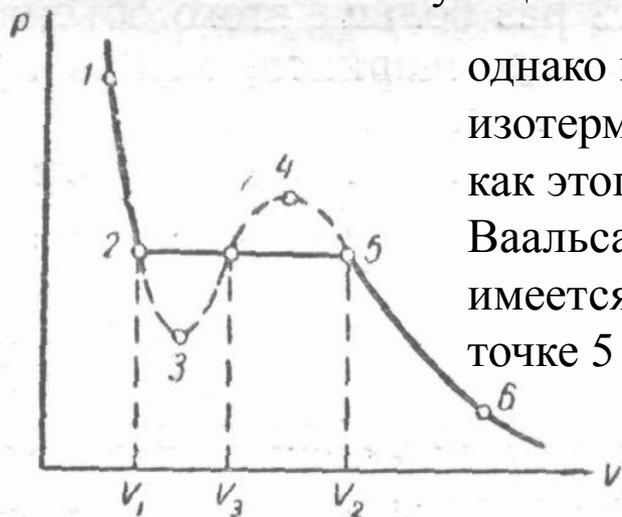
изотермы, соответствующие низким температурам

Измерения показывают, что изотермы реального вещества приближаются к изотермам Ван-дер-Ваальса на участках

1—2 соответствующих жидким состояниям,

5—6 соответствующих парообразным состояниям вещества;

однако в средней части реальная изотерма идет не по кривой **2—3—4—5**, как этого требует уравнение Ван-дер-Ваальса, а по изобаре **2—5** (в точке 2 имеется только «кипящая жидкость», а в точке 5 — только насыщенный пар)

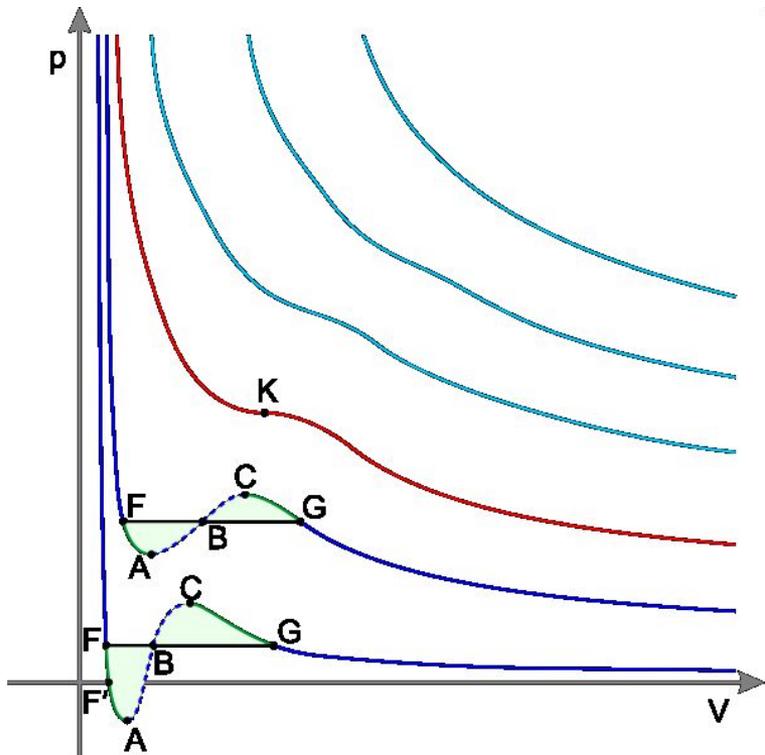


если опыты провести с очень чистым веществом, а сжатие, расширение, подвод и отвод теплоты производить достаточно медленно, то можно обнаружить состояния, соответствующие участкам:

2—3 (перегретая жидкость) и **5—4** (пересыщенный пар)

участок **3—4**; - часть изотермы соответствует неустойчивым состояниям вещества: при сжатии давление не увеличивается, а уменьшается, т. е. вещество не только не оказывает «сопротивление» сжатию, но, наоборот, само «способствует» этому.

Изотермы реального газа



Синие — изотермы при температуре ниже критической. Зелёные участки на них — метастабильные состояния.

Участок левее точки F — нормальная жидкость.

Точка F — точка кипения.

Прямая FG — равновесие жидкой и газообразной фазы.

Участок FA — перегретая жидкость.

Участок F'A — растянутая жидкость ($p < 0$).

Участок AC — аналитическое продолжение изотермы, физически невозможен.

Участок CG — переохлаждённый пар.

Точка G — точка росы.

Участок правее точки G — нормальный газ.

Красная — критическая изотерма.

K — критическая точка.

Голубые — сверхкритические изотермы