

Лекция №2 Термодинамика идеального газа

При рассмотрении воздействия термодинамических параметров на вещество, как правило газообразное, выделяют идеальные и реальные газы.

Идеальным газом называется газ, в котором отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия. С достаточной степенью точности газы можно считать идеальными в том случае, когда рассматриваются их состояния, далёкие от областей фазовых превращений.

Под фазовым превращением (**фазовым переходом**) переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.

Для идеальных газов справедливы следующие законы:

1. Закон Бойля – Мариотта – при неизменных температурах и массе произведение численных значений давления и объёма постоянны.

$$pV = \text{const.}$$

2. Закон Гей – Люссака – при постоянном давлении объём данной массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре.

$$V = \alpha V_0 T = V_0 (T/T_0),$$

где V_0 – объём газа при температуре $T_0 = 273,15^\circ\text{K}$;
 $\alpha = (1/T_0)$ – коэффициент объёмного расширения.

3. Закон Шарля – при постоянном объёме давление данной массы газа пропорционально его абсолютной температуре.

$$p = p_0(T/T_0),$$

где p_0 – давление газа при температуре $T_0 = 273,15^\circ\text{K}$

4. Закон Авогадро – при одинаковых давлениях и одинаковых температурах в равных объёмах различных идеальных газов содержится одинаковое число молекул; или, что то же самое, при одинаковых давлениях и одинаковых температурах грамм-молекулы различных идеальных газов занимают одинаковые объёмы.

При нормальных условиях (0°C , $p = 760$ мм рт. ст.) грамм-молекулы всех идеальных газов занимают объём **$V_0 = 22,414$ л.** Число молекул, находящихся в 1 см^2 идеального газа при нормальных условиях, называется *числом Лошмидта*. Оно равно **$2,687 \cdot 10^{19} \text{ 1/см}^2$.**

Исходя из выше названных законов уравнение состояния идеального газа можно записать:

$$pV_{\mu} = RT$$

где p , V_μ , T - давление, молярный объём, абсолютная температура газа; R – универсальная газовая постоянная, численно равная работе, совершаемой 1 моле идеального газа при изобарном нагревании на один градус.

$R = 8,31 \cdot 10^3$ (Дж/кмоль·град) = 0,0821 (л·атм/моль·град)
= 0,848 (кГм/моль·град) = $8,31 \cdot 10^7$ (эрг/моль·град) = 1,987 (кал/моль·град).

Для произвольной массы M газа объёмом $V = (M/\mu) \cdot V_\mu$ уравнение состояния имеет вид:

$$pV = (M/\mu) \cdot R T.$$

Это уравнение называется уравнением Менделеева – Клапейрона.

Поскольку $(V/M) = v$ – удельный объём газа, то

$$pv = (R/\mu) \cdot T = BT,$$

где $B = (R/\mu)$ – удельная газовая постоянная, зависящая от молекулярного веса газа.

Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что число молекул n_0 , содержащихся в единице объёма идеального газа, равно

$$n_0 = (N_A / V_\mu) = [(p N_A) / RT] = p/kT,$$

где $k/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ (Дж/град) = $1,38 \cdot 10^{-16}$ (эрг/град) – *постоянная Больцмана*; N_A – *число Авогадро*.

СМЕСЬ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

- Смесью газов называется совокупность нескольких разнородных газов, которые при рассматриваемых условиях не вступает друг с другом в химические реакции.
- Смесью газов представляет собой гомогенную термодинамическую систему.
- **Основной закон смеси – Закон Дальтона** – давление смеси идеальных газов равно сумме их парциальных давлений:
 - $$p = \sum_{i=1}^N p_i$$
 -
 -

Парциальным давлением i -го газа в смеси называется давление, под которым находился бы этот газ, если бы из смеси были удалены все остальные газы, а объём и температура сохранились прежними.

$$p = (M_i / \mu_i) \cdot (R T / V),$$

где M_i, μ_i – масса, молекулярный вес i -го газа; V и T – объём и температура смеси.

Парциальным объёмом i -го газа в смеси называется тот объём, который имел бы этот газ, если бы из смеси были удалены все остальные газы, а давление и температура сохранились прежними.

Из понятий парциального давления и объёма следует, что объём смеси идеального газа равен сумме их парциальных объёмов – **закон Амага**.

$$V = \sum_{i=1}^N v_i$$

Лекция №3. Термодинамика реального газа. Водяной пар. Термодинамические свойства реальных газов. PV- и TS- диаграммы.

- **Реальным газом** называется газ, между молекулами которого существуют силы межмолекулярного взаимодействия.
- Силы межмолекулярного взаимодействия делятся на **силы притяжения и отталкивания**, имеющие электромагнитную и квантовую природу.
- Силы притяжения, проявляются на расстояниях между центрами молекул порядка 10^{-7} см, *называются ван-дер-ваальсовыми силами.*
- Они являются причиной поправки на внутреннее давление.

Различают три вида *ван-дер-ваальсовых сил*:

- 1) ***ориентационные силы*** между двумя молекулами, обладающими дипольными моментами;
- 2) ***индукционные силы***, вызывающие индуцированной поляризацией молекулы, находящейся в электрическом поле другой молекулы;
- 3) ***дисперсионные силы***, возникающие в результате возбуждения колебаний электронов в молекуле (атоме) под влиянием колебаний электронов в другой молекуле (атоме).

На ряду с силами притяжения при малых расстояниях между молекулами исходя из квантовой теории взаимодействия между молекулами (атомами), возникают силы отталкивания.

Для учета сил взаимодействия между атомами (молекулами) при расчете свойств реальных газов предлагаются различные виды уравнений состояния.

Уравнение Ван-дер-Ваальса.

$$(p + a/V_0^2) \cdot (V_0 - b) = RT,$$

где a/V_0^2 – внутреннее давление обусловленное силами притяжения между молекулами;

b – поправка на собственный объём молекул, учитывающая действие сил отталкивания между молекулами и равная учетверённому объёму молекул в 1 моле газа.

Уравнение состояния Бертло.

$$(p + a/TV_0^2) \cdot (V_0 - b) = RT.$$

Постоянные a и b связанные с параметрами критического состояния p_k , V_{0k} , T_k соотношениями:

$$a = (27/64) \cdot R^2(T_k^3/p_k), \quad b = V_{0k}/4.$$

Уравнение состояния Вукаловича и Новикова.

$$pV_0 = RT[1 + B_1(T)/V_0 + B_2(T)/V_0^2 + \dots],$$

где B_1 , B_2 и т.д. вириальные коэффициенты, вычисление которых производится с учетом ассоциации молекул.

ВЛАЖНЫЙ ВОЗДУХ

- *Влажный воздух представляет собой смесь газов, один из компонентов которой — водяной пар — при снижении температуры может переходить в другую фазу (жидкую или твёрдую) и вследствие этого выпадать из смеси.*
- В этом и состоит принципиальное отличие влажного воздуха от обычных газовых смесей.
- Влажный воздух при малых давлениях с достаточной точностью его компоненты воздух и водяной пар, можно использовать закономерности, сформулированные для идеально-газовых смесей.
- Следовательно, в соответствие с законом Дальтона — каждый отдельный газ ведёт себя так, как будто он один при температуре газовой смеси занимает весь объём смеси, или, что тоже самое, сумма парциальных

давлений газов, входящих в газовую смесь, в данном случае влажного воздуха, равна общему давлению смеси.

Обозначив парциальное давление сухого воздуха $p_{\text{воздуха}}$, парциальное давление водяного пара $p_{\text{п}}$ и давление смеси, т.е. влажного воздуха, p_{Σ} , получим в соответствии с законом Дальтона зависимость:

$$p_{\text{вв}} = p_{\text{воздуха}} + p_{\text{п}}.$$

Так как обычно давление влажного воздуха равно атмосферному давлению (B), то приведенное выше уравнение можно записать:

$$B = p_{\text{воздуха}} + p_{\text{п}}.$$

Чем больше водяного пара находится в паровоздушной смеси, тем больше парциальное давление водяного пара в смеси. Однако, парциальное давление водяного пара во влажном воздухе не может быть выше давления насыщения (p_s) при данной температуре

температуре влажного воздуха, следовательно $p_n \leq p_s$. Следовательно, максимальное парциальное давление водяного пара во влажном воздухе p_{vv} определяется только температурой смеси и не зависит от давления смеси.

Влажный воздух, у которого $p_n < p_s$ называют ненасыщенным, а у которого $p_n = p_s$ — насыщенным. Водяной пар, содержащийся в ненасыщенном влажном паре (т.е. пар, у которого $p_n < p_s$), находится в перегретом состоянии.

Если понижать температуру ненасыщенного влажного воздуха, сохраняя его давление постоянным, то можно достигнуть состояния насыщения. При этом перегретый водяной пар, имеющий начальную температуру t_1 будет охлаждён до температуры t_2 , для которой давление пара соответствует состоянию насыщения, и при дальнейшем понижении температуры из воздуха будет

выпадать влага и уменьшаться парциальное давление пара. Данное явление наблюдается в повседневной нашей жизни когда образуется туман, а на почве появляются капельки влаги - роса. **Поэтому температура, при которой давление пара p_n становится равным p_s , называется точкой росы.** Для характеристики влажного воздуха используются следующие показатели.

Массовое влагосодержание d – это отношение массового количества влаги, содержащейся во влажном воздухе $G_{\text{воды}}$, к массовому количеству сухого воздуха $G_{\text{воздуха}}$:

$$d = G_{\text{воды}} / G_{\text{воздуха}}.$$

d представляет собой массу влаги (в килограммах), приходящейся на 1 кг сухого воздуха.

Часто для удобства используют соотношение в мольных долях водяного пара и сухого воздуха.

В этом случае, число молей водяного пара в смеси равно $(G_{\text{воды}}/\mu_{\text{воды}})$, а число молей сухого воздуха — $G_{\text{воздуха}}/\mu_{\text{воздуха}}$. $\mu_{\text{воды}}$ — молекулярная масса воды равная 18,016. $\mu_{\text{воздуха}}$ — молекулярная масса воздуха равная 28,96.

Мольное влагосодержание запишется как отношение числа молей водяного пара к числу молей сухого воздуха.

$$x = (\mu_{\text{воздуха}} \cdot G_{\text{воды}}) / (\mu_{\text{воды}} \cdot G_{\text{воздуха}}) = 1,61d.$$

$$d = 0,622x$$

Величины d и x характеризуют влажный воздух, в котором вода может находиться как в виде пара, так и в виде капелек влаги или кристалликов льда (снега).

Используя уравнение Клапейрона для одного моля сухого воздуха и воды получаем уравнение для x и d в зависимости от давления:

$$x = (p_n / p_{\text{воздуха}}) = [p_n / (p_{\text{вв}} - p_n)].$$

Для влажного воздуха при атмосферном давлении имеем:

$$x = p_n / (B - p_n) = (p_n / B) - 1.$$

$$d_n = 0,622 \cdot [p_n / (B - p_n)].$$

Для оценки характеристик влажного воздуха используются и другие показатели такие как: **относительная влажность** – это отношение парциального давления водяного пара, содержащегося во влажном воздухе, к давлению насыщения водяного пара при данной температуре, т.е. к максимально возможному парциальному давлению водяного пара при этой температуре.

$$\varphi = p_n / p_s.$$

Величина φ обычно выражается в процентах. Для сухого воздуха $\varphi = 0$, для насыщенного $\varphi = 100\%$.

Степень насыщения – это есть отношение массовой влагосодержания пара во влажном воздухе к его массовой влагосодержанию при давлении насыщения.

$$\Psi = dn / ds.$$

Абсолютная влажность – это парциальное давление водяного пара во влажном воздухе, обычно выраженное в миллиметрах ртутного столба (1 мм рт. ст. = 133,322 Па.). Иногда абсолютной влажностью называют массу водяного пара, содержащегося в 1 м³ влажного воздуха, выраженную в граммах.

Уравнения расчёта свойств влажного воздуха выражаются от рассмотренных выше характеристик. Так плотность влажного воздуха рассчитывается по уравнению:

$$\rho = (28,96 \text{ pBB} - 10,94 \text{ рп}) / 8314 \cdot T.$$

Для расчёта показателей влажного воздуха используют диаграммы, в которых по оси абсцисс откладывается влагосодержание.

ВОДЯНОЙ ПАР

- **Паром** называется реальный газ, находящийся в состояниях, близких к состояниям перехода его в жидкость или другую фазу.
- Под фазовым превращением (**фазовым переходом**) переход вещества из одного агрегатного состояния в другое.
- Принята следующая классификация фазового перехода:
 - точку перехода **жидкость – пар** называют точкой кипения (она же точка конденсации);
 - точку перехода **твёрдое тело – жидкость** точкой плавления (она же точка затвердевания);
 - точку перехода **твёрдое тело – пар** точкой сублимации.
- Процесс фазового перехода определяется правилом фаз Гиббса.

Оно устанавливает зависимость между числом независимых переменных, определяющих состояние термодинамической системы, находящейся в равновесии (эти независимые переменные называют *степенями свободы системы*), числом фаз и числом компонентов системы.

Правило фаз Гиббса записывается следующим образом:

$$\varphi = n - r + 2,$$

где φ — число степеней свободы термодинамической системы; n — число компонентов системы; r — число фаз системы.

Применительно к чистому веществу (однокомпонентная система) $n = 1$ правило фаз принимает вид:

$$\varphi = 3 - r.$$

Отсюда следует, что для чистых веществ в однофазной системе ($r = 1$) число степеней свободы $\varphi = 2$.

Термодинамическими степенями свободы системы называются параметры фаз системы, находящейся в равновесии, которым можно придавать произвольные значения в том интервале, при котором число фаз не изменяется. Такими независимыми переменными могут быть, например, p и T . Это означает, что если для такой системы произвольно заданные p и T , позволят все другие параметры систем определить однозначно.

Если возьмём систему состоящую из двух фаз $r = 2$ то такая система, согласно правилу Гиббса, будет обладать только одной степенью свободы, т.е. независимыми переменными, полностью определяющими равновесное состояние каждой фазы системы, могут являться, давление или температура. Для однокомпонентной трехфазной системы ($r = 3$) получаем, что число степеней такой системы равняет нулю.

Отсутствие в этом случае степеней свободы означает, что в однокомпонентной системе три фазы могут находиться в равновесии лишь при вполне определённых температуре и давлении, характерных для данного конкретного вещества. На кривой фазового перехода в p, T – диаграмме состояние, в котором осуществляют три фазы, изобразится точкой называемой **тройной точкой**.

