

4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

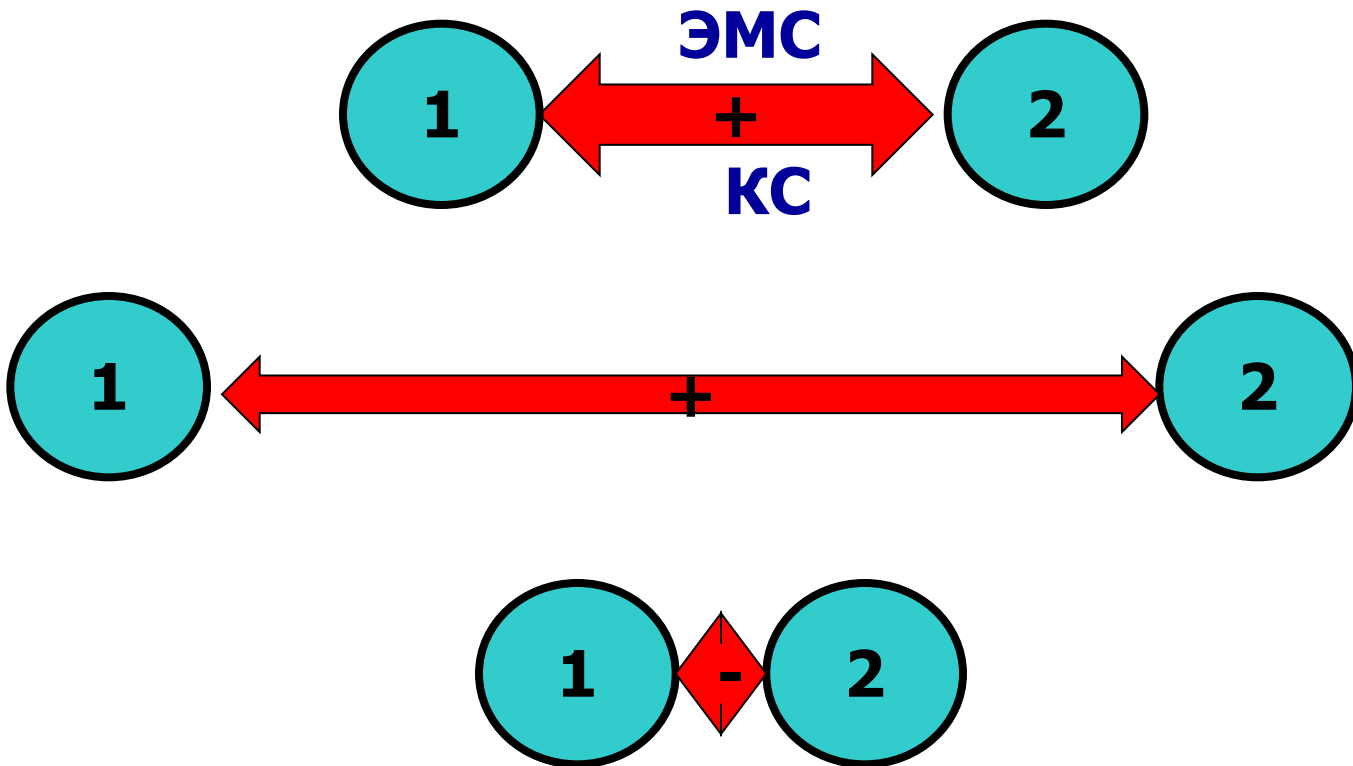
4.1. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

4.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

4.3. АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

4.4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ М. П. ВУКАЛОВИЧА И И. И. НОВИКОВА

4.1. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ



- Из-за наличия сил взаимодействия между молекулами и конечности их объема законы идеальных газов ***ни при каких условиях не могут быть строго применимы к реальным газам.***

$$pV/RT = C$$

C - Коэффициент сжимаемости выражает отклонение свойств реального газа от свойств идеального

pv / p_0v_0 - **число Амага**

Температура, соответствующая изотерме с точкой минимума на оси ординат ($p = 0$), называется **температурой Бойля**.

Свойства реальных газов как в количественном, так и качественном отношении **значительно отличаются** от свойств идеальных газов. Поэтому все результаты, полученные для реальных газов на основе законов идеальных газов, нужно рассматривать **как приближенные и справедливые при очень больших разрежениях** ($p \rightarrow 0$)

Уравнение Боголюбова - Майера

$$pv = RT \left[1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\nu}{\nu+1} \cdot \frac{B_{\nu}}{v_{\nu}} \right]$$

B_{ν} — вириальные коэффициенты, выражаются через потенциальную энергию взаимодействия молекул данного газа и температуру T , а $\nu = 2, 3, 4, \dots$ — порядковый номер вириального коэффициента.

$$pv = RT \left(1 - A/v - B/v^2 \right)$$

4.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Поправки, которые учитывают отклонение реального газа от идеального:

первая поправка, зависящая от объема самих молекул

$$v = \frac{RT}{p}$$

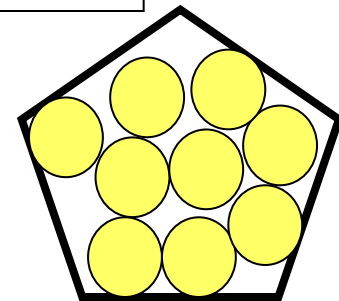
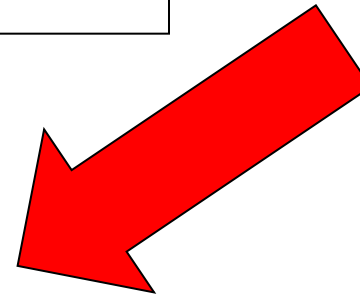
$$v_{\text{мол}}$$

+

$$v_{\text{заз}}$$

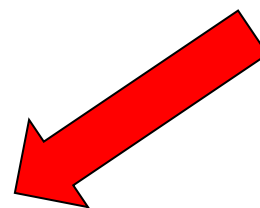
$$b = v_{\text{мол}} + v_{\text{заз}}$$

$$v - b$$



$$v - b = \frac{RT}{p}$$

$$p = \frac{RT}{(v - b)}$$



Вторая поправка учитывает влияние сил взаимодействия между молекулами

Поправка Δp прямо пропорциональна как числу притягиваемых, так и числу притягивающих молекул, или прямо пропорциональна квадрату плотности газа, или обратно пропорциональна квадрату его удельного объема:

$$\Delta p = a\rho^2 = a / v^2$$

$$p = RT/(v - b) - \Delta p$$

$$p = RT/(v - b) - a / v^2$$

a — коэффициент пропорциональности, принимающий для каждого газа определенное числовое значение, не зависящее от параметров состояния

Уравнение Ван-дер-Ваальса (1873 г.)

$$\left(p + a / v^2\right)(v - b) = RT \quad (4.1)$$

a / v^2 - внутреннее давление
(для воды при температуре 293 К
 $a/v^2 \approx 1080$ МПа)

Уравнение Ван-дер-Ваальса качественно верно отображает поведение реальных веществ в **жидком** или **газообразном** состоянии.

Для двухфазных состояний (пар и вода) оно неприменимо.

Для 1
моль газа

$$\left(p + a_m / v_m^2\right)(v_m - b_m) = 8,314 \cdot T$$

Основные частные производные параметров для реального газа из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = R / \left(p - a / v^2 + 2ab / v^3\right)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -RT / (v - b)^2 + 2a / v^3$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = (v - b) / R$$

4.3. АНАЛИЗ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

$$pv^3 - (bp + RT)v^2 + av - ab = 0$$

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0$$

- **уравнение третьей степени относительно удельного объема газа**
- 1) все три корня различны и действительны;
- 2) все три корня действительны и равны между собой;
- 3) один корень действительный и два мнимых (комплексных) [реальное значение имеет только один действительный корень].

- Прямая AB , пересекающая такого типа изотерму, дает три действительных значения удельного объема в точках A , R и B , т. е. эти изотермы соответствуют **первому случаю** решения уравнения Ван-дер-Ваальса (три различных действительных корня).
- При определенной температуре, называемой **критической**, изотерма уравнения Ван-дер-Ваальса не будет иметь волнообразного участка. На этой изотерме есть точка перегиба, касательная к которой должна быть горизонтальной. Это соответствует **второму случаю** решения уравнения Ван-дер-Ваальса, когда все три корня действительны и равны между собой (рис. 4.3, точка K).
- При температурах $T > T_k$ имеет место **третий случай** решения уравнения Ван-дер-Ваальса, когда один корень действительный, а два мнимых.

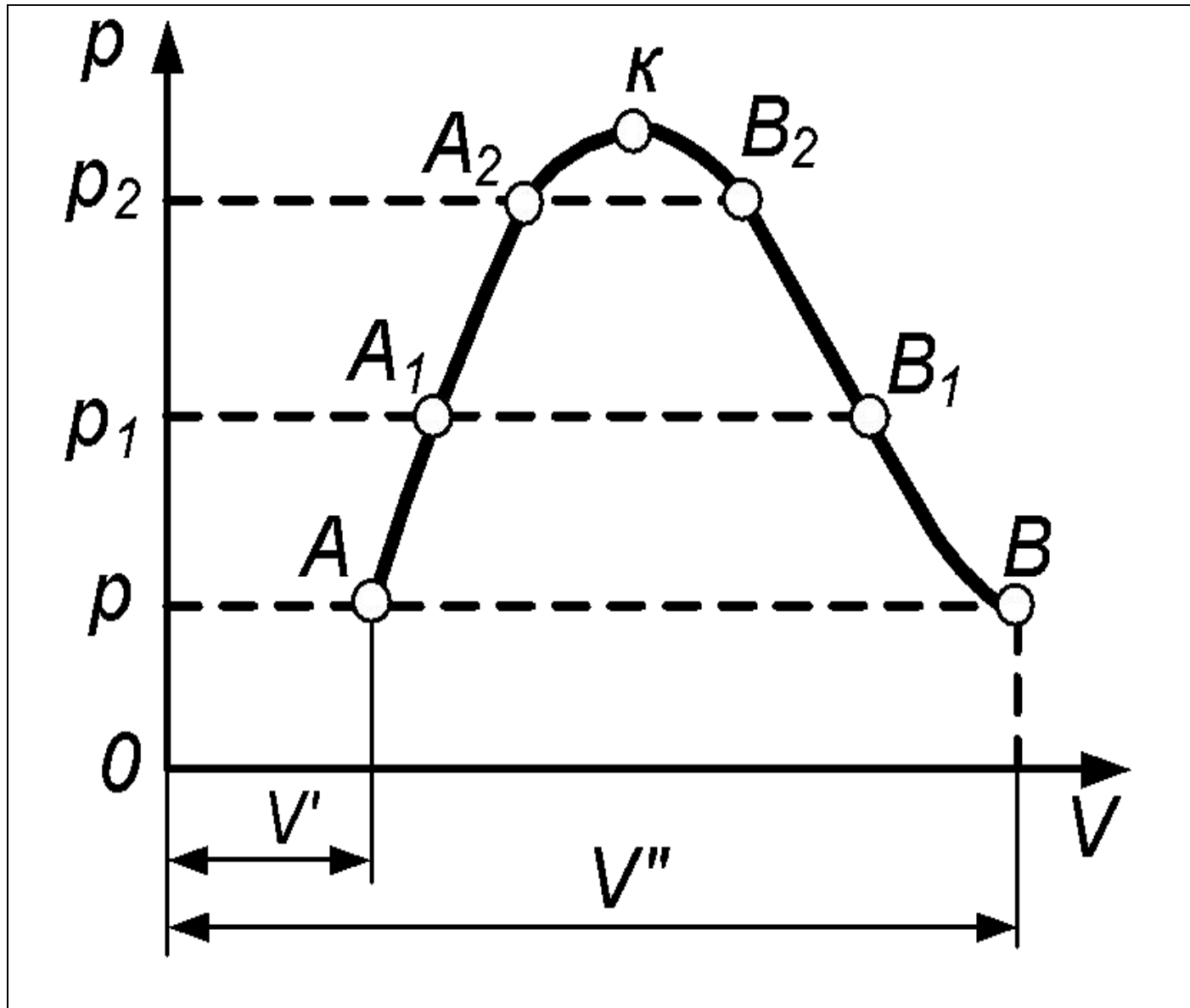
- Кривую ***AK***, на которой жидкость находится в состоянии кипения, называют ***пограничной кривой жидкости*** (нижней пограничной кривой);
- кривая ***BK***, называемая ***пограничной кривой пара*** (верхней пограничной кривой), представляет собой совокупность состояний сухого насыщенного пара.

Таким образом, для реального вещества pV -диаграмму можно разбить на **три характерные области**:

- 1) область жидкого состояния, расположенную левее пограничной кривой жидкости;
- 2) область двухфазных состояний (влажного пара), расположенную между пограничными кривыми жидкости и пара;
- 3) область перегретого пара, расположенную правее пограничной кривой пара и выше критической точки.

pV - диаграмму реального вещества называют *диаграммой Эндрюса (1869 г)*.

p - V диаграмма реального газа



Критическое состояние вещества (Менделеев, 1861 г)

- **Критической температурой** называют абсолютную температуру кипения, при которой поверхностное натяжение в жидкости становится равным нулю, т. е. исчезает различие между жидкостью и парообразным состоянием вещества (насыщенным паром).
- Из анализа уравнения *Ван-дер-Ваальса* применительно к критическому состоянию можно:
 - 1) получить выражение критических параметров через константы уравнения **a** и **b** ;
 - 2) определить константы **a** и **b** при известных критических параметрах.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_K} = -RT_K / (v_K - b)^2 + 2a / v_K^3 = 0 \quad (\text{a})$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_K} = 2RT_K / (v_K - b)^3 - 6a / v_K^4 = 0 \quad (\text{б})$$

$$RT_K / (v_K - b)^2 = 2a / v_K^3 \quad (\text{в})$$

$$2RT_K / (v_K - b)^3 = 6a / v_K^4 \quad (\text{г})$$

Критические параметры выраженные через константы уравнения a и b :

$$v_K = 3b \quad (4.2) \quad T_K = 8a / 27Rb \quad (4.3)$$

$$p = RT_K / (v_K - b) - a / v_K^2 \quad p_K = a / 27b^2 \quad (4.4)$$

Константы a и b при известных критических параметрах:

$$a = \frac{9}{8} RT_K v_K = \frac{27 R^2 T_K^2}{64 p_K} \quad (4.5)$$

$$b = \frac{1}{3} v_K = \frac{1 RT_K}{8 p_K} \quad (4.6)$$

Уравнение *Ван-дер-Ваальса* в *приведенных параметрах* состояния.

$$v / v_K = \varphi \quad p / p_K = \pi \quad T / T_K = \tau$$

$$\left(\pi + 3 / \varphi^2 \right) (3\varphi - 1) = 8\tau \quad (4.7)$$

приведенное уравнение.

Оно не включает никаких величин, характеризующих данное вещество, поэтому уравнение справедливо для любого вещества, которое подчиняется уравнению *Ван-дер-Ваальса*. Состояния веществ, находящихся при одинаковых π , φ и τ , называются **соответственными состояниями**.

Закон соответственных состояний

- В критической точке все три приведенных параметра имеют **одинаковое значение, равное единице**, и критические состояния всех веществ являются **соответственными**.
- Если два вещества имеют **одинаковые два параметра** из трех приведенных, то и третий параметр у этих веществ будет иметь **одинаковое значение и вещества будут находиться в соответственных состояниях**. Указанное явление носит название **закона соответственных состояний**.
- Этот закон служит для определения свойств вещества, если известны свойства другого вещества, находящегося с ним в соответственном состоянии. Такое определение свойств вещества называется **методом термодинамического подобия**.

Критический коэффициент

$$RT_K / p_K v_K = 8 / 3 = 2,67 = K_K$$

Для всех термодинамических подобных веществ, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, критический коэффициент должен иметь **постоянное значение**

4.4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ М. П. ВУКАЛОВИЧА И И. И. НОВИКОВА

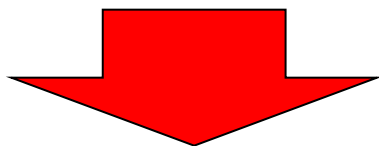
$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \left(1 - \frac{C}{vT^{\frac{3+2m}{2}}} \right) \quad (4.8)$$

a и ***b*** — постоянные уравнения *Ван-дер-Ваальса* (для водяного пара ***a***=620 Нм⁴/кг², ***b***=0,0009 м³/кг;

C и ***m*** — постоянные, определяемые на основании опытных данных (для водяного пара ***C***=405000 (м³·град)/кг, ***m***=1,968).

Дифференциальное уравнение состояния:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -1$$



$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p / \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (4.9)$$

Соотношение (4.9) дает возможность установить величины, измеряемые достаточно точно на практике, и имеют важное значение для характеристики свойств реальных тел.

Отношение частной производной

$$\left(\partial V / \partial T\right)_p$$

к объему V характеризует скорость изменения объема при нагревании, если давление остается постоянным.

Это отношение называют **температурным коэффициентом объемного расширения тела:**

$$\beta_p = \left(1 / V\right)\left(\partial V / \partial T\right)_p \quad (4.10)$$

Отношение частной производной

$$\left(\partial p / \partial T\right)_V$$

к давлению p характеризует интенсивность изменения давления при увеличении температуры, если объем тела остается постоянным.

Это отношение называют **температурным коэффициентом давления газа:**

$$\beta_V = (1 / p) \left(\partial p / \partial T\right)_V \quad (4.11)$$