4. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

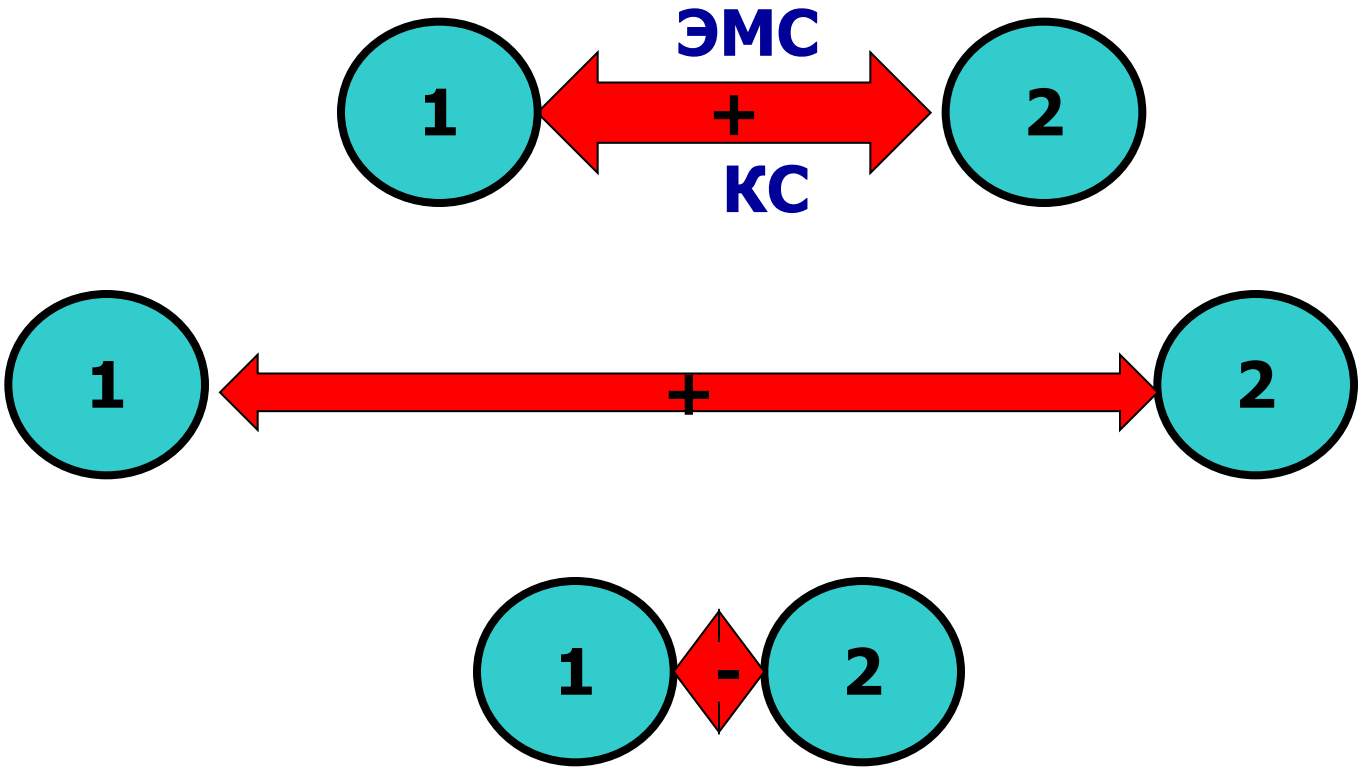
4.1. СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

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***

$$pv / p_0 v_0$$ ***- 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 отношениях ***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*** $(p \to 0)$

Уравнение Боголюбова - Майера

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

B_υ — вириальные коэффициенты, выражаются через потенциальную энергию взаимодействия молекул данного газа и температуру *T*, а $\upsilon = 2, 3, 4, \ldots$— порядковый номер вириального коэффициента.

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

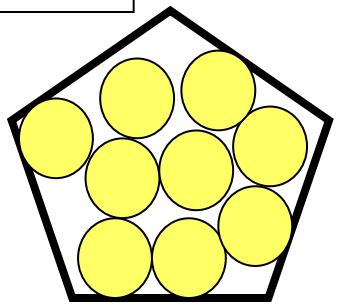
4.2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Поправки, которые учитывают отклонение реального газа от идеального:

первая поправка, зависящая от объема самих молекул

$$v = RT/p$$

$$v_{мол} + v_{заз}$$



$$b = v_{мол} + v_{заз}$$

$$v - b$$

$$v - b = RT/p$$

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

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:

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

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

$$\boxed{p = RT/(v - b) - a / v^2}$$

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

Уравнение Ван-дер-Ваальса (1873 г.)

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

$\boxed{a / v^2}$ **-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

$$\boxed{\left(p + a_м / v_м^2\right)\left(v_м - b_м\right) = 8{,}314 \cdot T}$$

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

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

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

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

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 $T > T_к$ имеет место ***третий случай*** решения уравнения *Ван-дер-Ваальса*, когда один корень действительный, а два мнимых.

- Кривую ***АК***, на которой жидкость находится в состоянии кипения, называют ***пограничной кривой жидкости*** (нижней пограничной кривой);
- кривая ***ВК***, 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:***

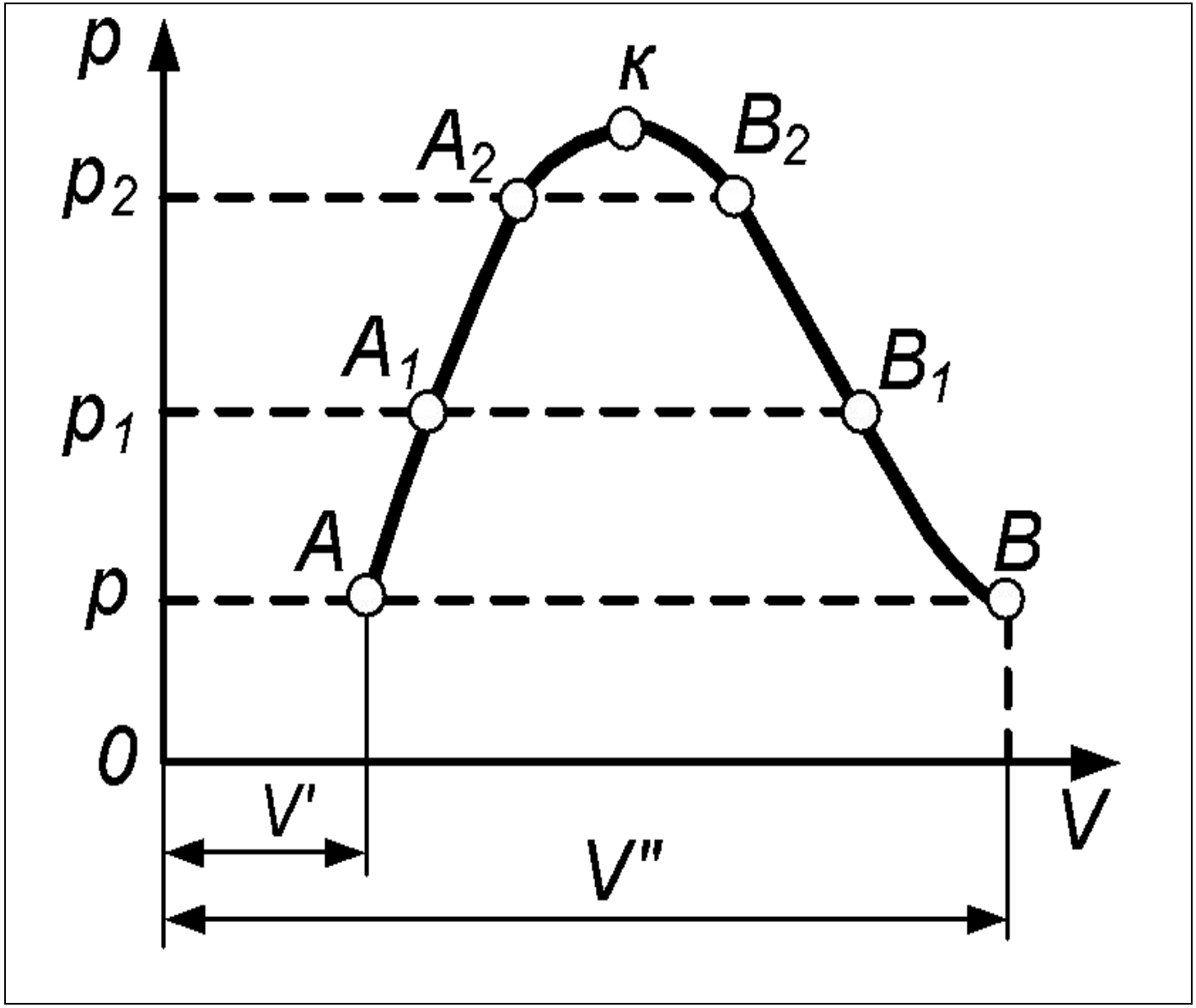
1) область жидкого состояния, расположенную левее пограничной кривой жидкости;

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.

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

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

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

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

Критические параметры выраженные через константы уравнения *a* и *b* :

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

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

Константы *a* и *b* при известных критических параметрах:

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

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

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

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

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

- 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 Нм^4/кг^2, ***b***=0,0009 м^3/кг;

C и ***m*** — постоянные, определяемые на основании опытных данных (для водяного пара ***C***=405000 (м^3·град)/кг, ***m***=1,968).

Дифференциальное уравнение состояния:

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

$$\left(\partial v / \partial p\right)_T = -\left(\partial v / \partial T\right)_p / \left(\partial p / \partial T\right)_v \qquad (4.9)$$

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:***

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

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:***

$$\boxed{\beta_v = \left(1 / p\right)\left(\partial p / \partial T\right)_V} \quad (4.11)$$