

План лекции:

1. Уравнение состояния идеального газа
2. Уравнение состояния реальных газов и жидкостей
3. Газовые смеси

1. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Как известно, для химически однородной термодинамической системы (газ, жидкость, изотропное твердое тело) при отсутствии внешних полей (гравитационного, электрического, магнитного) число независимых параметров, однозначно определяющих равновесное состояние системы, будет равно двум из трех (p, v, T). В общем виде связь параметров состояния между собой может быть выражена следующим образом:

$$v = f_1(p, T), \quad T = f_2(p, v), \quad p = f_3(v, T), \quad (1)$$

или:

$$F(p, v, T) = 0 \quad (2)$$

Уравнение (2), связывающее между собой все параметры состояния, носит название **уравнения состояния**. Для каждого вещества характер функциональной связи между p, v, T индивидуален и, следовательно, термодинамические свойства описываются своим уравнением состояния.

В технических устройствах и установках в качестве **рабочего тела**, как правило, используется воздух (реже другие газы или газовые смеси), водяной пар (очень редко пары других жидкостей) и воду (реже другие жидкости).

В экспериментах было получено, что вид функциональной зависимости (2) для газов и паров жидкостей различен.

В 1662 году Бойлем, а в 1676 году независимо от него Мариоттом было показано, что при постоянной температуре произведение давления газа на его объем постоянно, т. е. в изотермическом процессе расширения или сжатия газа:

$$pv = \text{const} \quad (3)$$

В 1802 году Гей-Люссак установил, что если давление газа в процессе нагрева поддерживать неизменным (т. е. осуществлять изобарный процесс), то объем газа при нагреве будет увеличиваться с ростом температуры, причем эта зависимость оказывается линейной и имеет вид:

$$v = v_0(1 + \alpha t); \quad (4)$$

если поддерживать неизменным объём (т. е. осуществлять изохорный процесс), то давление газа также будет линейно увеличиваться с ростом температуры:

$$p = p_0(1 + \alpha t). \quad (5)$$

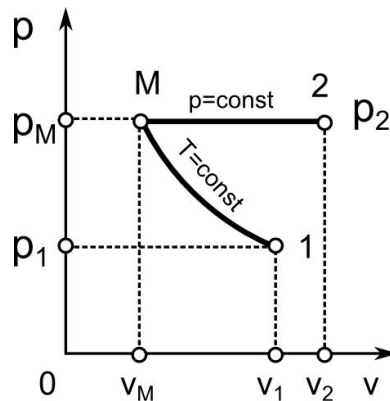
Здесь v_0, p_0 - объем и давление газа при температуре $0, [^{\circ}\text{C}]$; v, p - объем и давление газа при температуре $t, [^{\circ}\text{C}]$, а α - температурный коэффициент объемного расширения газа. Было показано, что при достаточно низких давлениях величина α оказывается одинаковой для различных газов, т.е. все газы имеют одинаковый температурный коэффициент объемного расширения, равный приблизительно $a = 1/273 = 0,00366, [1/^{\circ}\text{C}]$; современными точными измерениями установлено, что $a = 1/273,15 = 0,003661, [1/^{\circ}\text{C}]$.

Используя уравнения (4), (5) можно записать: $v_2 = v_0\alpha(1/\alpha + t_2); v_1 = v_0\alpha(1/\alpha + t_1)$, $p_2 = p_0\alpha(1/\alpha + t_2); p_1 = p_0\alpha(1/\alpha + t_1)$. Отсюда:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{1/\alpha + t_2}{1/\alpha + t_1}. \quad (6)$$

Комплекс $1/\alpha + t$ имеет размерность температуры, и его следует рассматривать как температуру, отсчитанную по шкале, отличающейся от стоградусной шкалы Цельсия тем, что нуль отсчета шкалы расположен ниже, при температуре $1/\alpha = 273,15 [^{\circ}\text{C}]$. Температуру, отсчитанную по этой шкале, обозначают T и называют **абсолютной температурой**. Понятие абсолютной температуры имеет глубокий физический смысл и является одним из фундаментальных понятий термодинамики.

Рассмотрим теперь последовательность двух термодинамических процессов - изотермического процесса 1-М и изобарного процесса 2-М.



Сжатие газа в изотермическом процессе 1-М описывается уравнением закона Бойля – Мариотта:

$$p_1 v_1 = p_M v_M, \quad (7)$$

а последующий нагрев газа в изобарном процессе 2-М подчиняется закону Гей-Люссака:

$$\frac{v_M}{v_2} = \frac{T_M}{T_2}. \quad (8)$$

Поскольку $T_1 = T_M$ и $p_2 = p_M$, из формул (7), (8) можно получить:

$$p_1 v_1 = p_M \frac{v_2 T_M}{T_2} = p_2 \frac{v_2 T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \text{const} \quad (9)$$

Аналогично, переведя газ каким-либо образом в любое третье состояние с параметрами p_3, v_3, T_3 , можно показать, что

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} = \text{const} \quad (10)$$

Таким образом, для любого состояния газа с параметрами p, v, T , подчиняющегося указанным двум законам, можно установить:

$$\frac{pv}{T} = \text{const} \quad (11)$$

Постоянная величина в уравнении (11) не зависит от состояния газа. Она зависит только от свойств газа и является индивидуальной для каждого газа. Введя понятие **газовой постоянной**, и, обозначив её R , запишем уравнение (11) в следующем виде:

$$pv = RT. \quad (12)$$

Полученное уравнение носит название уравнения Клапейрона и представляет собой **уравнение состояния газов** при низких давлениях. Универсальную форму уравнения (12) предложил Менделеев:

$$pv = \frac{\mathfrak{R}}{\mu} T, \quad (13)$$

где μ , [кг/моль] - молекулярная масса газа, а $\mathfrak{R} = 8,31441$, [Дж/(моль·град)] носит название **универсальной газовой постоянной**.

Прецизионные эксперименты позволили установить, что в действительности поведение газов даже при невысоких давлениях несколько отклоняется от описываемого уравнениями (12) или (13). Однако чем меньше плотность, тем более точно уравнения описывают поведение газа.

Газ, строго подчиняющийся уравнению (13), называют **идеальным газом**, а уравнение носит название **уравнения состояния идеального газа**.

Уравнение (13) может быть выведено методом кинетической теории газов, если предположить, что **молекулы газа представляют собой материальные точки, а взаимное притяжение между молекулами отсутствует**.

Для идеального газа из **основного уравнения кинетической теории и уравнения Больцмана** (см. Лекцию № 1) можно записать:

$$pv = \frac{kN_A}{\mu} T, \text{ или } pv = RT. \quad (14)$$

Величина $R = kN_A/\mu$, [Дж/(кг·град)] - ни что иное как **газовая постоянная**. Интересно отметить, что из молекулярно-кинетической теории следует, что **универсальная газовая постоянная** $\mathfrak{R} = kN_A$, [Дж/(моль·град)] представляет собой произведение двух фундаментальных физических констант – числа Авогадро и постоянной Больцмана.

Таким образом, представление об идеальном газе основано на том, что:

идеальный газ строго подчиняется уравнению Клапейрона;

идеальный газ - это предельное состояние реального газа при низких давлениях;

идеальный газ - это газ, молекулы которого рассматриваются как материальные точки, взаимодействие которых между собой ограничено соударениями.

Реальный газ тем больше отличается от идеального, чем выше его плотность. С молекулярно-кинетических позиций «неидеальность» газа обусловлена наличием у молекул собственного объема и существованием имеющего весьма важный характер межмолекулярного взаимодействия.

2. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Одно из уравнений, которое было предложено для описания поведения реальных газов, это уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (15)$$

В этом уравнении Ван-дер-Ваальс попытался с позиций молекулярной физики учесть особенности поведения реальных газов по сравнению с идеальным. Коэффициент a учитывает силы взаимного притяжения между молекулами в газе, а коэффициент b - собственный объем молекул. Коэффициенты a и b являются характеристическими коэффициентами уравнения Ван-дер-Ваальса и различны для разных реальных газов. Однако точность уравнения Ван-дер-Ваальса оказалась недостаточной для практического использования уравнения.

В начале XX века в национальных лабораториях разных стран мира проводились работы по получению точного уравнения состояния водяного пара. Работы эти имели большое значение потому, что водяной пар является рабочим телом пароэнергетических установок электростанций и паровых турбин судов военно-морского и торгового флота. В нашей стране такая лаборатория была создана в Московском энергетическом институте.

Разные авторы получили практически точные уравнения состояния воды и водяного пара, однако эти уравнения очень сложны, и пользоваться ими можно только с применением вычислительной техники. Для использования эти уравнения выражены в табличной форме. Это всем известные таблицы состояний воды и водяного пара. В этих таблицах представлена сетка состояний рабочего тела с определенным шагом между узлами и точными значениями параметров состояний в узлах сетки. Получены также точные методы интерполяции для расчета параметров состояния между узлами табличных значений. Надо заметить, что уравнения состояния разных авторов имеют различную точность в различных областях возможных состояний воды и водяного пара. Поэтому надо правильно пользоваться этими уравнениями.

Существует удобная форма записи уравнений состояния реальных газов и жидкостей в виде так называемого **вириального уравнения состояния**:

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{c}{v^2} + \frac{d}{v^3} + \dots$$

или

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + bp + cp^2 + dp^3 + \dots \quad (16)$$

Левая часть вириального уравнения представляет собой коэффициент сжимаемости $z = pv/RT$, а правая степенной ряд, построенный по удельному объёму или плотности вещества.

Первоначально это уравнение было предложено Тизеном как чисто эмпирическое, затем его разработкой занимались Оннес и Урселл. В его основу были положены

принципы статистической механики для сил межмолекулярного взаимодействия. Используя различные формы математических выражений для потенциалов межмолекулярного взаимодействия, можно получить теоретические выражения для некоторых коэффициентов. Коэффициент b соответствует взаимодействию между парами молекул, c - взаимодействию между триплетами и т.д. Коэффициенты b, c, d и т.д. называют вторым, третьим и т.д. **вириальными коэффициентами**. Теоретически вириальные коэффициенты зависят только от температуры. В справочной литературе можно найти значения вириальных коэффициентов для многих газов и жидкостей.

Стоит отметить, что, если в правой части **вириального уравнения состояния** ограничиться только первым членом ряда, то уравнение сведётся к **уравнению состояния идеального газа** (12).

3. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ

На практике чаще приходится встречаться не с чистыми газами, а с их механическими смесями; одной из самых важных смесей является воздух, представляющий собой смесь азота и кислорода (с небольшой примесью аргона, углекислоты и водяного пара). Большое значение имеют такие газовые смеси, как природный газ (метан и другие углеводороды, углекислота, окись углерода и др.), продукты сгорания топлив (углекислота, азот, водяной пар и т. п.).

По **закону Дальтона** давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений её частей. **Парциальное давление** – это давление, которое оказывала бы однородная часть газовой смеси на стенки сосуда в отсутствие других частей (компонентов) смеси.

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (17)$$

Закон сохранения массы для смеси газов:

$$m = \sum_{i=1}^n m_i \quad (18)$$

Состав смеси задаётся в виде **массовых** K_i или **мольных** X_i концентраций (долей) компонентов смеси. Численно мольная концентрация компонента газовой смеси равна его **объёмной концентрации**:

$$\begin{aligned} K_i &= \frac{m_i}{m}, \quad \left[\frac{\text{кг}}{\text{кг}} \right], \quad \sum_{i=1}^n K_i = 1 \\ M_i &= \frac{m_i}{\mu_i}, \quad M = \sum_{i=1}^n M_i \\ X_i &= \frac{M_i}{M}, \quad \left[\frac{\text{моль}}{\text{моль}} \right], \quad \sum_{i=1}^n X_i = 1 \end{aligned} \quad (19)$$

Молекулярную массу смеси можно определить следующим образом:

$$\mu = \frac{m}{M} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n M_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{K_i}{\mu_i}} = \sum_{i=1}^n X_i \mu_i \quad (20)$$