

5.2. Отличие термодинамических свойств реальных газов от свойств идеального газа в однофазной области.

В отличие от идеального газа, реальный газ состоит из молекул, имеющих определенные размеры и взаимодействующих между собой и на расстоянии, причем характер зависимости этого взаимодействия от плотности газа весьма сложен. Это обуславливает и сложный характер отличий свойств реального газа от свойств идеального.

Термическое уравнение состояния реального газа можно представить в форме

$$pv = zRT \quad (5.9)$$

где z – коэффициент сжимаемости, являющийся сложной функцией температуры и плотности (или давления). Вид этой функции, характерный для всех реальных газов, представлен на рис.5.9, причем для общности в качестве параметров здесь использованы приведенное давление $\pi = p/p_k$ и приведенная температура $\tau = T/T_k$, где p_k и T_k – параметры вещества в критической точке. Поскольку для идеального газа при любых параметрах $z=1$, этот график наглядно представляет отличие удельного объема (плотности) реального и идеального газов при одинаковых параметрах. Видно, что это различие не монотонно изменяется при изменении параметров и плотность реального газа может быть и больше, и меньше, чем плотность идеального. По минимумам изотерм на этом графике проходит линия Бойля, точки которой удовлетворяют условию $(\partial z/\partial p)_T = 0$. Температура, при которой эта линия приходит в точку $p = 0$, называется температурой Бойля. Она характерна тем, что при температурах выше нее плотность реального газа всегда меньше плотности идеального

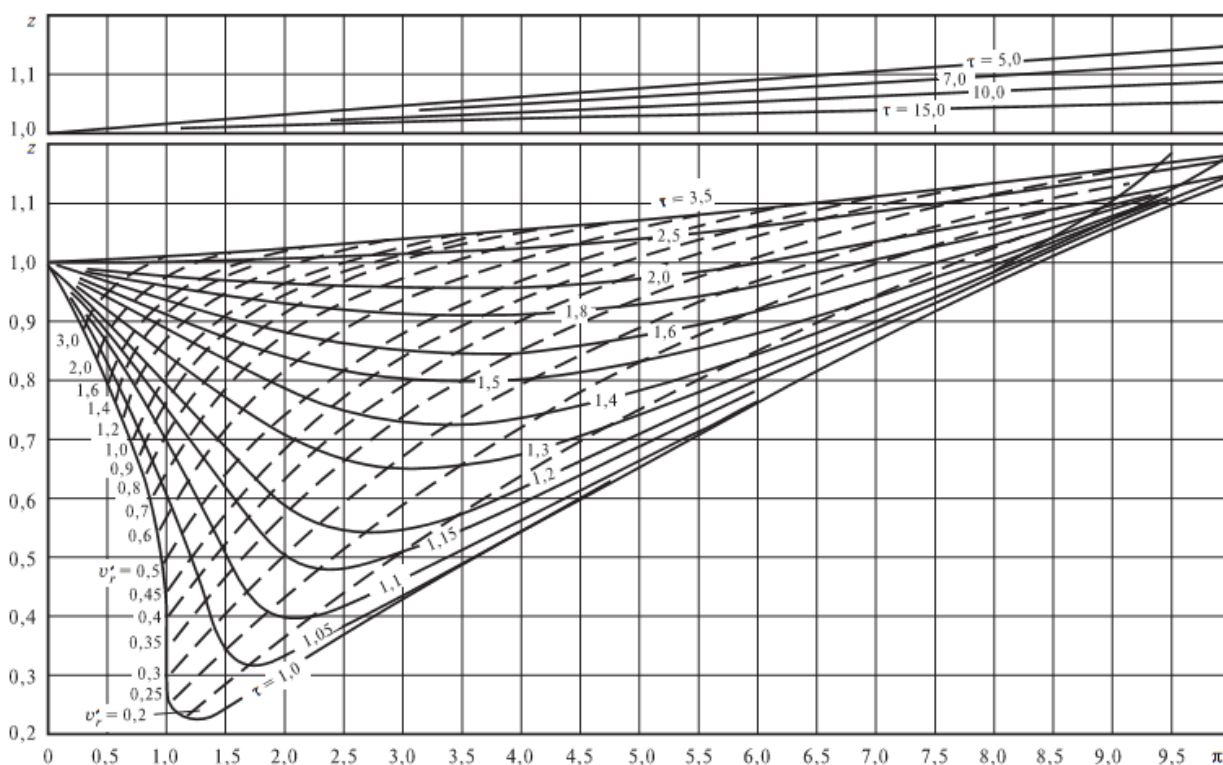


Рис. 5.9

Не монотонно также изменяются и различия в calorических свойствах реального и идеального газов. В качестве характерного примера, на рис.5.10 показана h, p – диаграмма для водяного пара, на которой видно, что изотермы, имеющие для идеального газа в этих координатах вид горизонтальных прямых, для реального газа представлены сложными линиями. Еще более сложный характер имеет зависимость от параметров изобарной теплоемкости, показанная для водяного пара на рис. 5.11. В сверхкритической области на изобарах имеются максимумы, в которых значения теплоемкости тем больше, чем ближе давление к критическому, а в критической точке изобарная теплоемкость равна бесконечности.

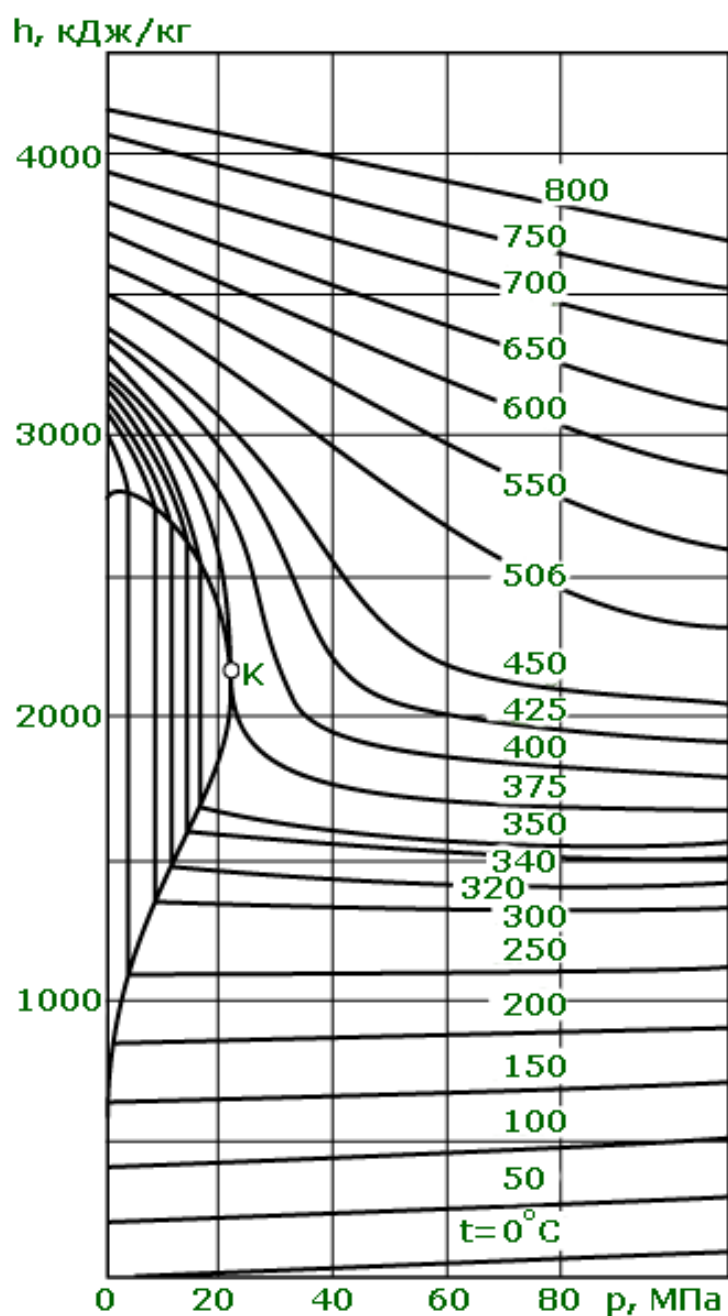


Рис. 5.10

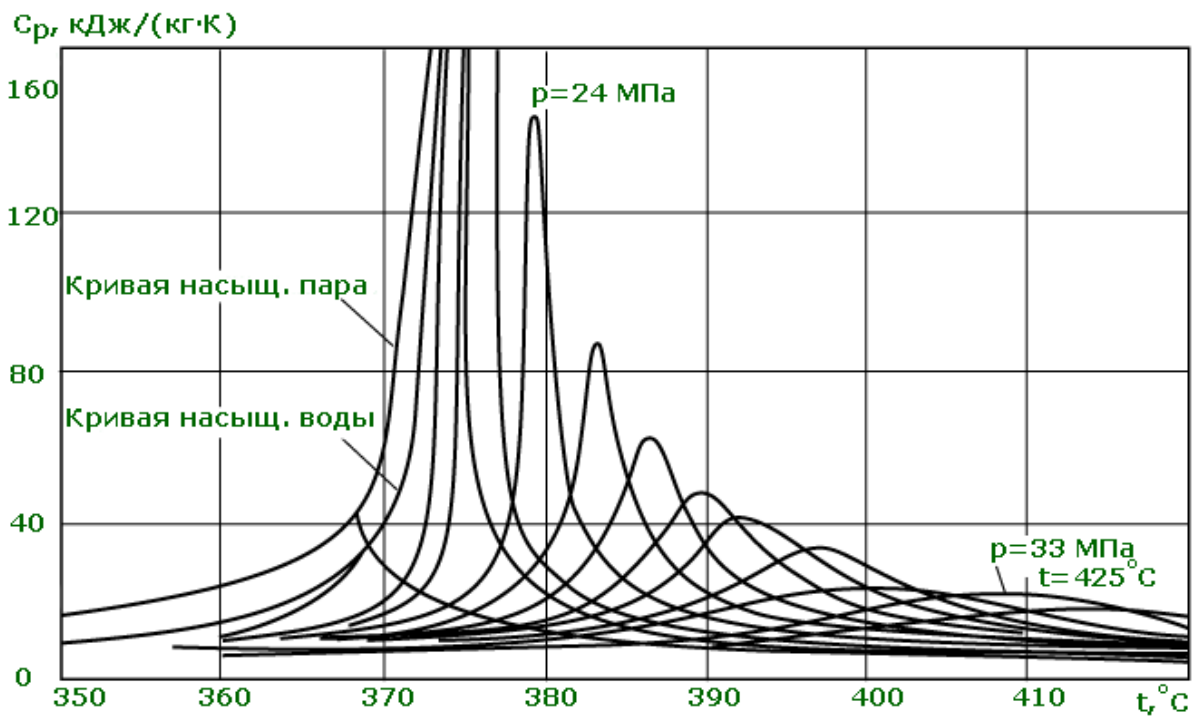


Рис. 5.11

Имея в виду эти зависимости, легко предположить, что уравнение состояния реального газа не может быть простым, тем более, что оно должно передавать не только термические величины, но и через дифференциальные соотношения, рассмотренные в разделе 4, calorические свойства. Строгая статистическая теория реального газа приводит к уравнению состояния, представляющему коэффициент сжимаемости в виде бесконечного ряда по плотности

$$z = pv/RT = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + E\rho^4 + \dots, \quad (5.10)$$

где B, C, D, \dots - *вириальные коэффициенты*, являющиеся функциями температуры и которые могут быть вычислены, если известна зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия от плотности. Так как эта зависимость не известна, то этот вид уравнения используют, найдя его коэффициенты по различным экспериментальным данным для конкретного вещества. При достаточно широкой области описания свойств число членов такого уравнения составляет обычно 40 – 60.

Другой тип уравнений состояния представляют так называемые кубические уравнения, содержащие члены, не выше третьей степени по плотности. Они являются модификациями известного уравнения Ван – дер – Ваальса

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT, \quad (5.11)$$

в которых, однако, величины a и b являются не константами, а различными функциями температуры и плотности. Область параметров, охватываемая такими уравнениями, как правило, меньше, чем у уравнений вириального вида, и точность их меньше.

Кроме этого, для конкретных веществ используется большое число эмпирических уравнений различных видов.