

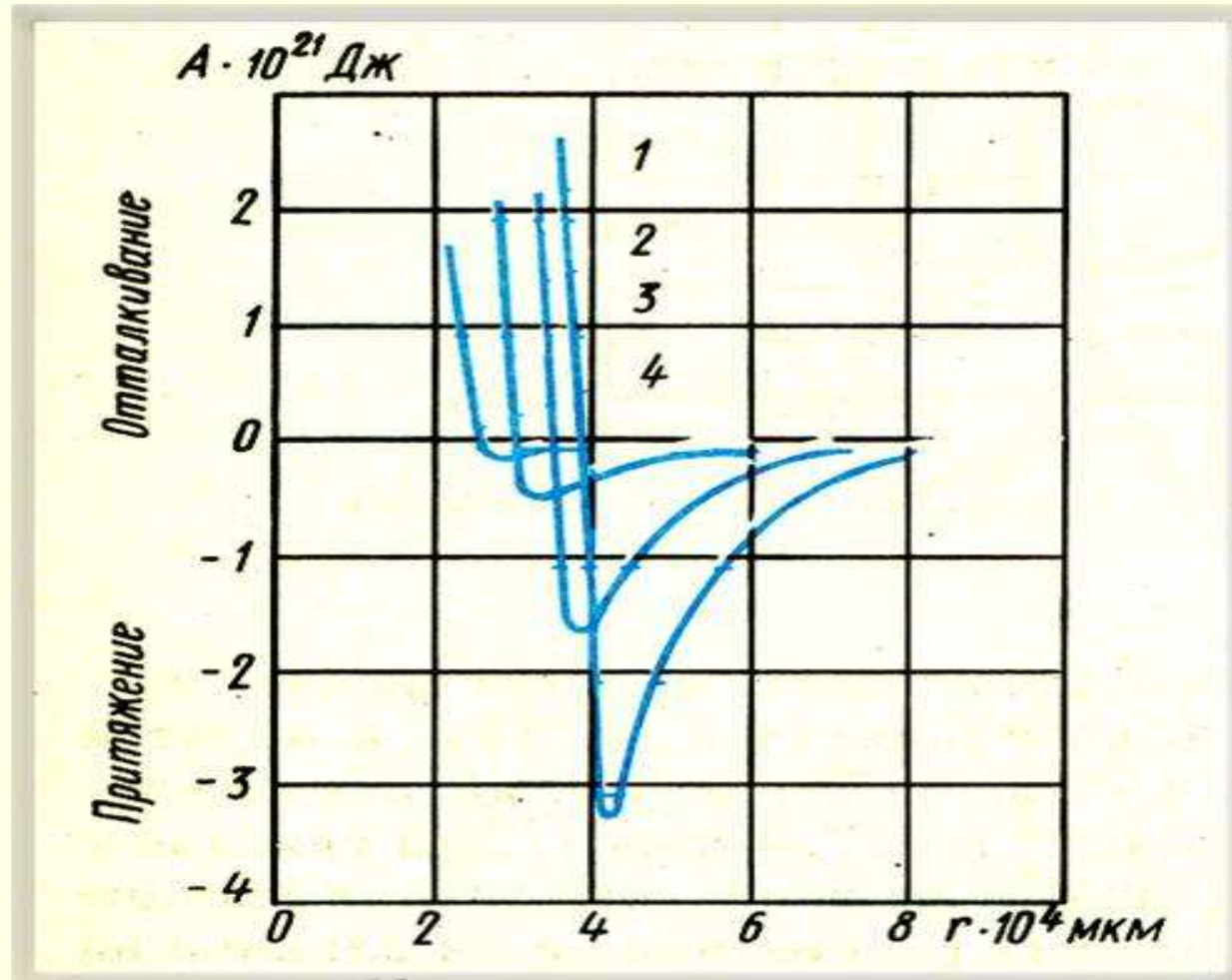
Энергомашиностроение.

6

Лекция №16
Реальные газы

- Качественные особенности реальных газов.
- Уравнение Ван-дер-Ваальса.
- Уравнение состояния в вириальной форме.

Качественные особенности реальных газов



В случае уменьшения pV произведения с ростом давления реальный газ оказывается более сжимаемый, чем идеальный, и, наоборот, при увеличении pV с ростом давления реальный газ оказывается менее сжимаемый по сравнению с идеальным газом.

Рис.1. Изменение энергии взаимодействия молекул реальных газов в зависимости от расстояния между молекулами 1 – CO; 2 – Ar; 3 – H₂; 4 – He

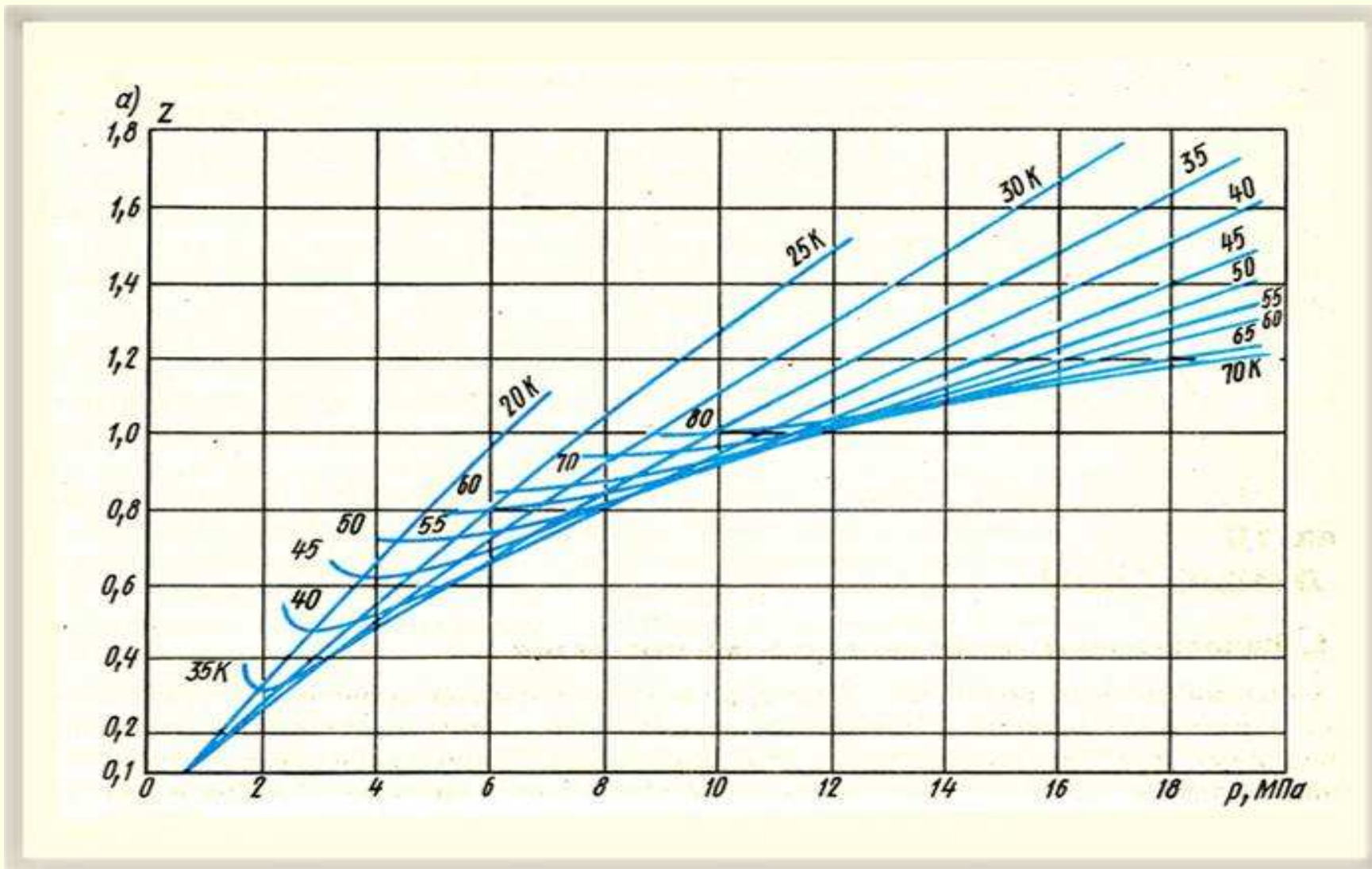


Рис. 2. Зависимость коэффициента сжимаемости реального газа от давления H_2

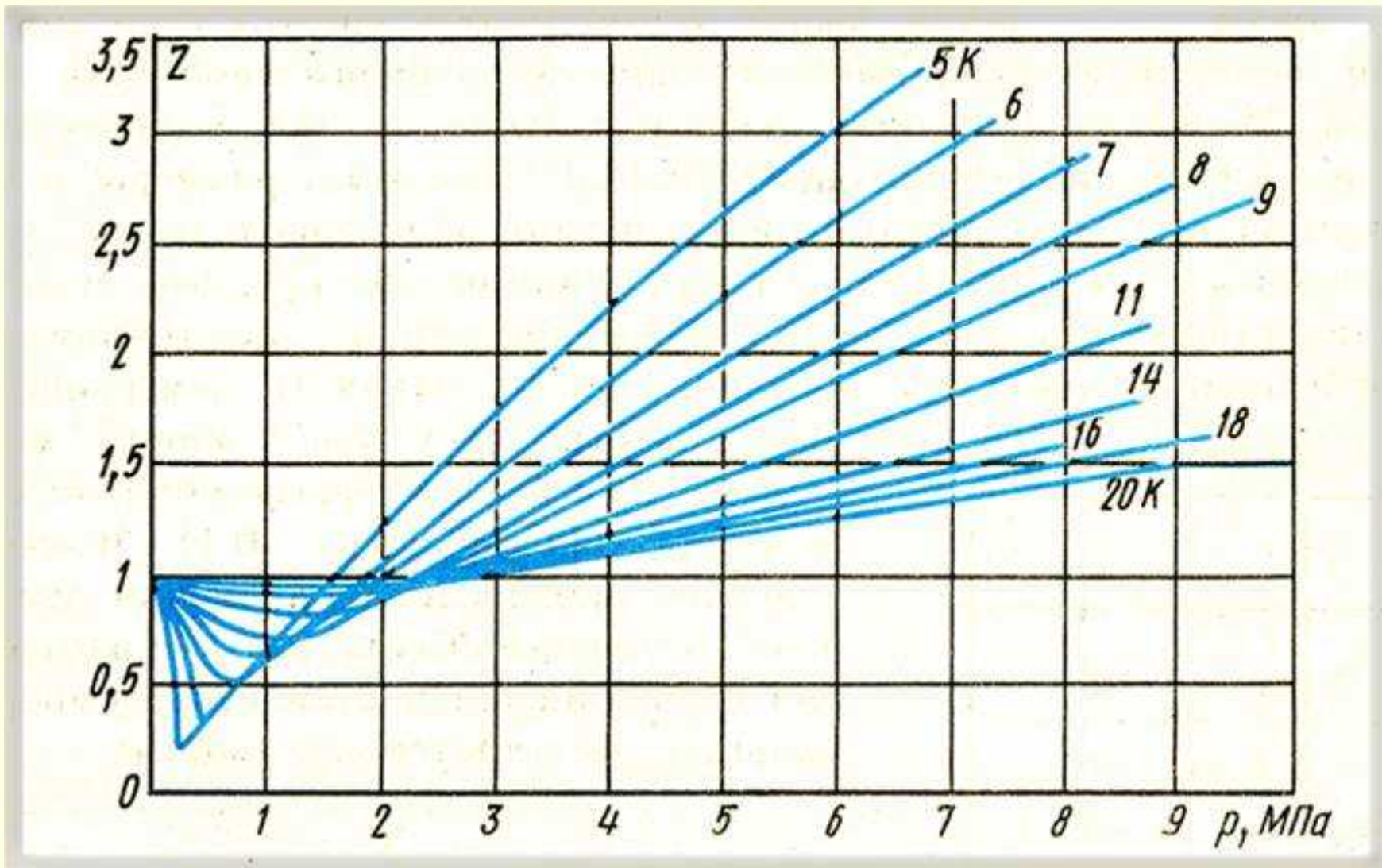
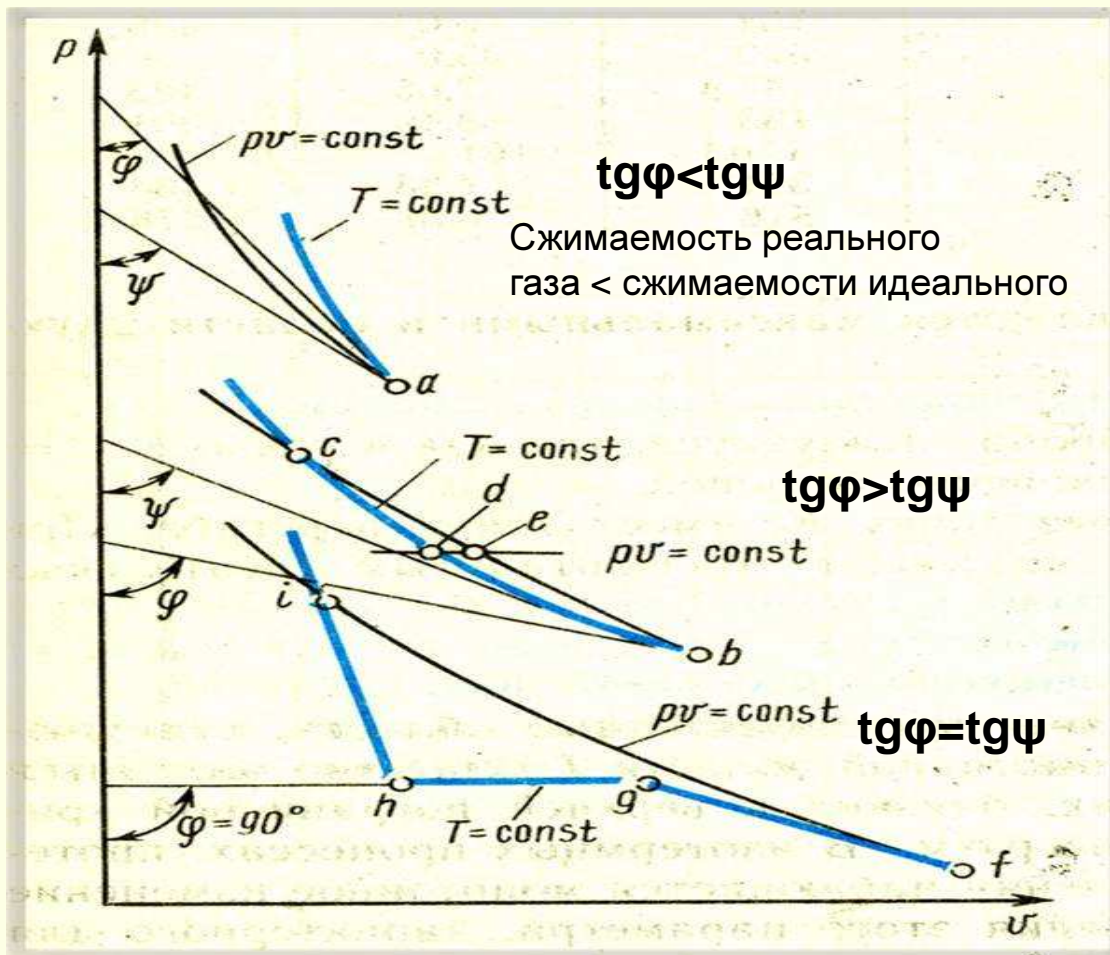


Рис. 3. Зависимость коэффициента сжимаемости реального газа от давления Не



При некотором давлении, большем, чем в точке b , и меньшем, чем в точке c , сжимаемости и реального и идеального газа одинаковы.

При сверхкритических температурах осуществить сжижение газа невозможно. Только при температурах выше критической характер изотерм реального газа близок к характеру изотерм идеального газа.

Рис. 4. Сопоставление изотерм реального газа с изотермами идеального газа

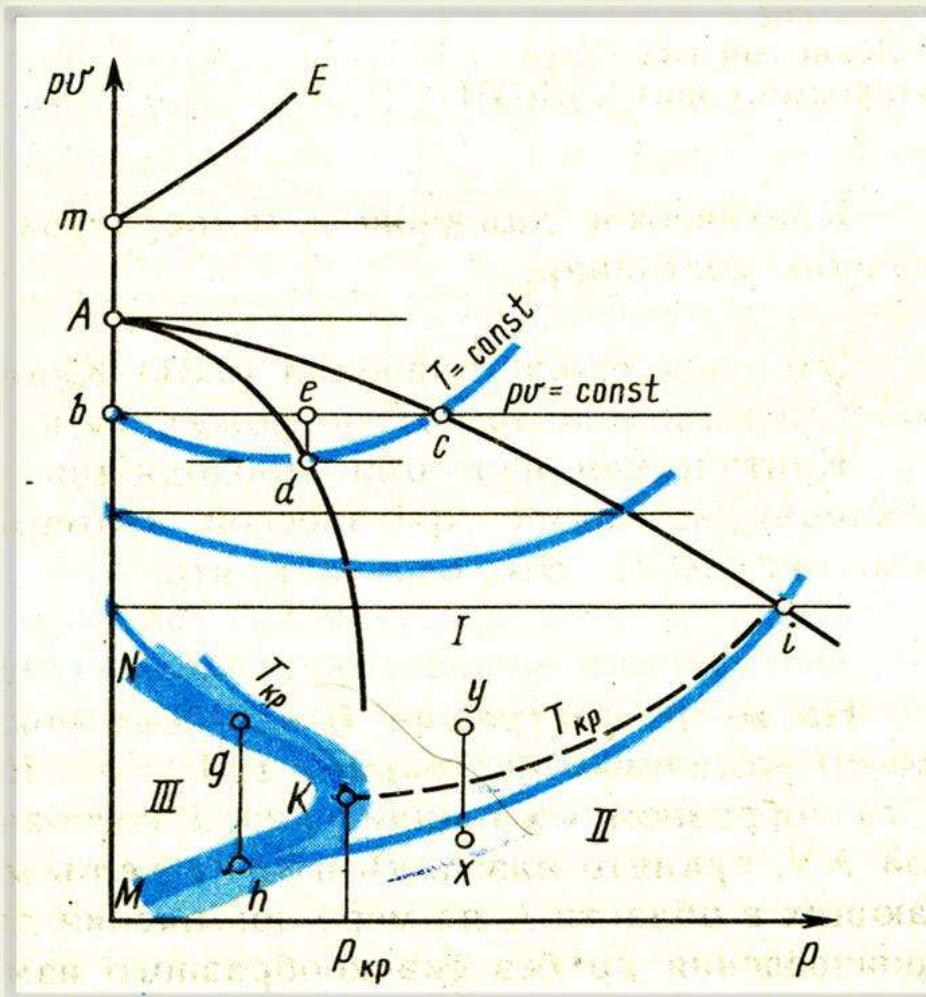


Рис. 5. p - $p\nu$ диаграмма реального газа

критическим. В критической точке K удельная теплота парообразования r обращается в нуль.

Смесь кипящей жидкости и сухого насыщенного пара называют влажным паром.

Поведение реальных газов в окрестности критической точки существенно отклоняется от поведения идеальных газов.

I – вещество находится в газообразном состоянии;

II – капельно-жидкое состояние

III – сухой насыщенный пар и кипящая жидкость находятся в термодинамическом равновесии.

KN – **верхняя пограничная кривая.**

Состояние газа, соответствующие точкам на этой кривой называется **сухим насыщенным паром**. Газ в состояниях, близких к этой кривой называют **перегретом паром**.

KM – **нижняя пограничная кривая.**

K – **критическая точка.**

Ad – кривая, соединяющая точки минимума реальных изотерм, называется **линией Бойля**.

T_A – температура Бойля.

Между паром и реальным газом нет принципиального различия. Паром называется любой реальный газ в состоянии, близком к верхней пограничной кривой и в области ниже неё.

Состояние вещества при критическом давлении $p_{кр}$, критической плотности $\rho_{кр}$ и критической температурой $T_{кр}$ называется

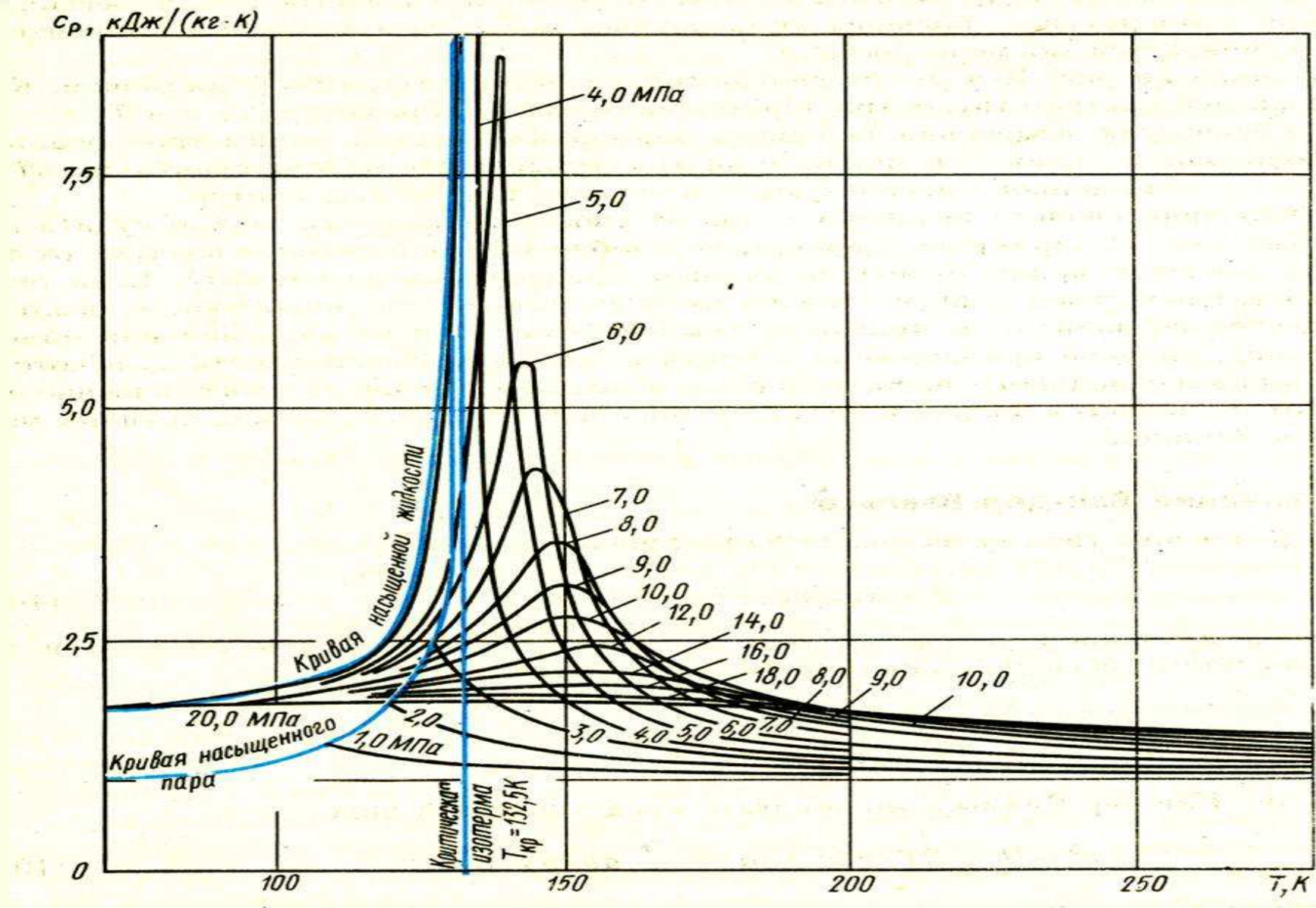


Рис. 6. Зависимость изобарной теплоёмкости воздуха от температуры и давления

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Состояние реального газа качественно характеризует уравнение:

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

Член a/v^2 характеризует внутреннее давление газа или жидкости, появляющееся вследствие наличия сил сцепления между молекулами, а величина b учитывает уменьшение объёма, в котором движутся молекулы реального газа, за счёт объёма самих молекул и объёма промежутков между молекулами при их плотной упаковке.

Уравнение Ван-дер-Ваальса может быть представлено в виде

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \left(\frac{a}{p}\right)v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2)$$

Обозначим возможные три корня этого уравнения через v_f, v_d, v_b и тогда получим:

$$(v - v_f)(v - v_d)(v - v_b) = 0 \quad (3)$$

Постоянные a и b в уравнении (1) вычисляются с помощью уравнения (3) написанного для условий критической точки K , когда все три корня равны между собой. В этом случае уравнение будет иметь вид

$$v^3 - 3v^2 v_{кр} + 3v v_{кр}^2 - v_{кр}^3 = 0 \quad (4)$$

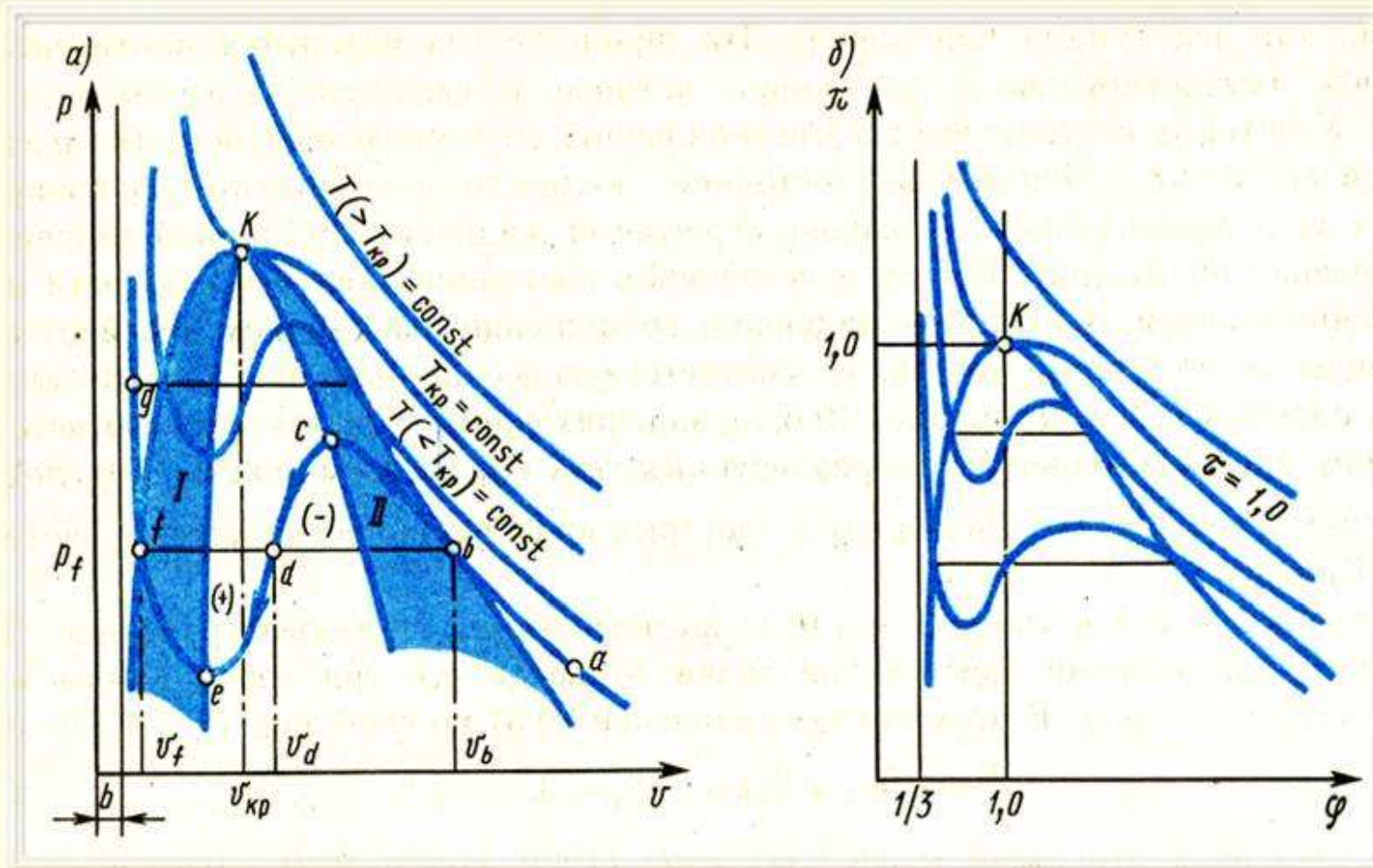


Рис. 7. Геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса

I и II области метастабильных состояниях;

bc – пересыщенный пар.

fe – перегретая жидкость.

Горизонтальная (реальная) изотерма должна быть выбрана таким образом, чтобы результирующая работа была равна 0 (пл. $bcd b = \text{пл. } d e f d$)

$$v^3 - \left(b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}}\right)v^2 + \left(\frac{a}{p_{кр}}\right)v - \frac{ab}{p_{кр}} = 0 \quad (5)$$

$$3v_{кр} = b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}}; \quad 3v_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}}; \quad v_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}};$$

Полученные соотношения дают возможность определить значения a , b , R через критические параметры:

$$a = 3v_{кр}^2 p_{кр}; \quad b = \frac{v_{кр}}{3}; \quad R = \frac{8v_{кр} p_{кр}}{3T_{кр}}; \quad (6)$$

Подстановка этих выражений в уравнение (1) даёт возможность привести его к безразмерной форме. Безразмерные переменные, называемые **приведёнными параметрами**

$$(\pi + 3\varphi^2)(3\varphi - 1) = 8\tau \quad (7)$$

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}}; \quad \varphi = \frac{v}{v_{кр}}; \quad \tau = \frac{T}{T_{кр}}$$

Если разные газы имеют одинаковые π , φ , τ , то их состояния называются соответственными.

Все газы в соответственных состояниях ведут себя одинаковым образом.

Уравнение состояния в вириальной форме

$$p v = RT \left(1 - \sum_{k=1}^{k=n} \frac{k \beta_k}{(k+1) v^k} \right) \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \int \frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T dT + f_1(p)$$

$$v = - \iint \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T dT \right) dT + T f_1(p) + f_2(p) \quad (9)$$

$$p v = RT \frac{\left(1 + \sum_{i=1}^{i=r} \sum_{j=0}^{j=s_i} b_{ij} \rho_{кр}^i T_{кр}^j \right)}{\left(T^j \rho_{кр}^i \right)} \quad (10)$$

Некоторые эмпирические уравнения состояния

Уравнение состояния

Автор, год

$$pv_{\mu} = R_{\mu}T - \frac{a}{Tv_{\mu}}$$

Рэнкин, 1854

$$pv_{\mu} = R_{\mu}T + \frac{ap}{T^2}$$

Джоуль, Томсон, 1862

$$(p + a)(v_{\mu} - b) = R_{\mu}T$$

Хирн, 1867

$$\left(p + \frac{a}{v_{\mu}^2}\right)(v_{\mu} - b) = R_{\mu}T$$

Ван-дер-Ваальс, 1908

$$\left(p + \frac{a}{T(v_{\mu} + c)^2}\right)(v_{\mu} - b) = R_{\mu}T$$

Клаузиус, 1883

$$\left(p + \frac{a}{v_{\mu}^2}\right)v_{\mu} = R_{\mu}T\left(1 + \frac{b}{v_{\mu}}\right)$$

Лоренц, 1881

$$\left(p + \frac{a}{v_{\mu}^{5/3}}\right)(v_{\mu} - b) = R_{\mu}T$$

Дитеричи, 1901

$$p(v_{\mu} - b) = R_{\mu}T \exp\left(-\frac{c}{R_{\mu}Tv_{\mu}}\right)$$

Дитеричи, 1898

$$\left(p + \frac{a}{v_{\mu}(v_{\mu} + b)\sqrt{T}}\right)(v_{\mu} - b) = R_{\mu}T$$

Редлих, Квонг, 1976

$$\frac{Pv_\mu}{R_\mu T} = 1 + \frac{B_1}{v_\mu} + \frac{B_2}{v_\mu^2} + \frac{B_3}{v_\mu^3} + \dots + \frac{B_i}{v_\mu^i} \quad \text{если} \quad \frac{v_\mu^i}{B_i} \gg 1$$

$$\frac{pv_\mu}{R_\mu T} = 1, \quad \text{или} \quad pV = MT \frac{R_\mu}{\mu}, \quad pv = RT \quad (11)$$

$$\Phi(T, V) = \text{const}$$

$$C_\Phi = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_\Phi \quad (12)$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (13) \quad C_V = \text{const} \quad (14)$$

$$C_p = C_V - MR = \text{const}$$

$$U = C_V T + \text{const} \quad (15)$$

$$U = \int C_V(T) dT + \text{const}$$

(11), (14), (15) – совершенный газ.

Контрольные вопросы

- Качественные особенности реальных газов
- Изменение энергии взаимодействия молекул реальных газов в зависимости от расстояния между молекулами
- Зависимость коэффициента сжимаемости реального газа от давления
- Сопоставление изотерм реального газа с изотермами идеального газа
- p-pv диаграмма реального газа
- Зависимость изобарной теплоёмкости воздуха от температуры и давления
- Уравнение Ван-дер-Ваальса
- Геометрическая интерпретация уравнения Ван-дер-Ваальса
- Некоторые эмпирические уравнения состояния
- Уравнение состояния в вириальной форме