

## Термодинамика реального газа.

### Лекция 7

Термодинамические свойства реальных веществ.  $p$ - $v$ - диаграмма при фазовых переходах жидкости и газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Критические параметры веществ.

Принцип соответственных состояний и подобие термодинамических свойств веществ.  $p$ - $v$ - $T$  - диаграмма. Коэффициент сжимаемости.

Условия равновесия при фазовом переходе. Правило фаз Гиббса. Парообразование и конденсация. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Теплота фазового перехода. Плавление. Сублимация. Фазовая диаграмма  $p$   $t$  . Тройная точка. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.

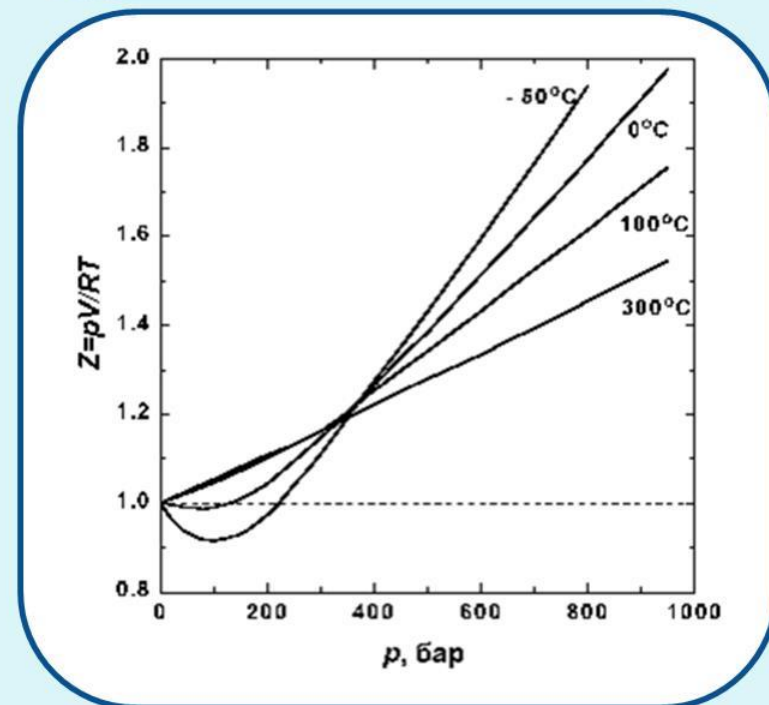
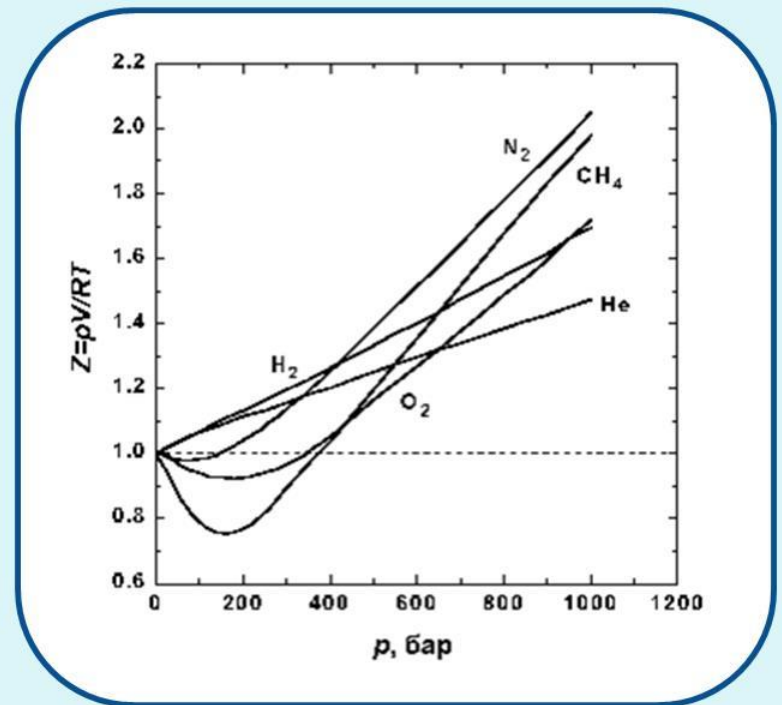
Газ	$V_{\mu}$ $\text{м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$	Газ	$V_{\mu}$ $\text{м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$
H <sub>2</sub>	22,43	CO <sub>2</sub>	22,26
He	22,43	N <sub>2</sub> O	22,25
Ne	22,42	H <sub>2</sub> O	22,14
F <sub>2</sub>	22,42	NH <sub>3</sub>	22,08
N <sub>2</sub>	22,40	Cl <sub>2</sub>	22,02
CO	22,40	SO <sub>2</sub>	21,89
O <sub>2</sub>	22,39	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	21,50
CH <sub>4</sub>	22,36	O <sub>3</sub>	21,60

Наиболее удобной мерой неидеальности является **фактор сжимаемости  $Z$**

$$pv = Z \frac{R_{\mu}}{\mu} T \quad Z = \mu \frac{pv}{R_{\mu} T}$$

Для идеального газа  $Z = 1$  при любых условиях

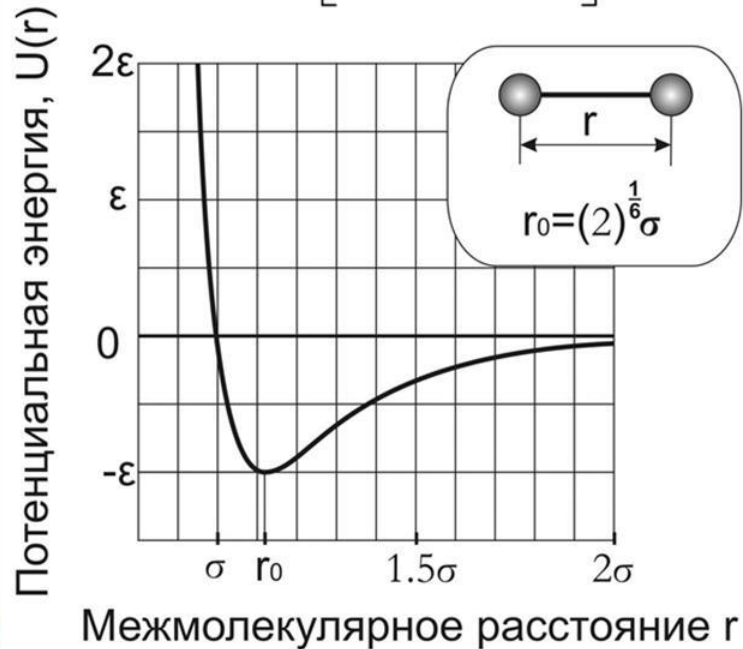
$$p \rightarrow 0 \Rightarrow Z \rightarrow 1$$



Реальные газы отличаются от своей модели – идеальных газов – тем, что их молекулы имеют **конечные размеры** и **между ними действуют силы притяжения** (при значительных расстояниях между молекулами) и **отталкивания** (при сближении молекул друг с другом).

### Потенциал Леннарда-Джонса

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



**Гомогенной** называется такая система, внутри которой отсутствуют поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы.

Системы, внутри которых такие поверхности раздела имеются, называют **гетерогенными**.

Гомогенные системы представляют собой одну фазу, гетерогенные содержат не менее двух фаз.

**Фазой** называется однородная часть системы, одинаковая по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями раздела.

$C_v > 0$  – термическое равновесие

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$  - механическое равновесие

$s \rightarrow \max \Rightarrow ds = 0; \quad d^2s < 0$

Принцип Ле Шателье — Брауна (1884 г.) : если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, внешнее электромагнитное поле), то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия.

Анри Ле Шателье (Франция) сформулировал этот термодинамический принцип подвижного равновесия, позже обобщённый Карлом Брауном.

Принцип применим к равновесию любой природы: механическому, тепловому, химическому, электрическому (эффект Ленца, явление Пельтье).

# Равновесие фаз

$$\left. \begin{array}{l} \delta q = dh - vdp \\ \delta q \leq Tds \end{array} \right\} dh - vdp \leq Tds$$

$$\underbrace{dh - Tds - vdp}_{\leq 0} \leftarrow |\pm Tds|$$

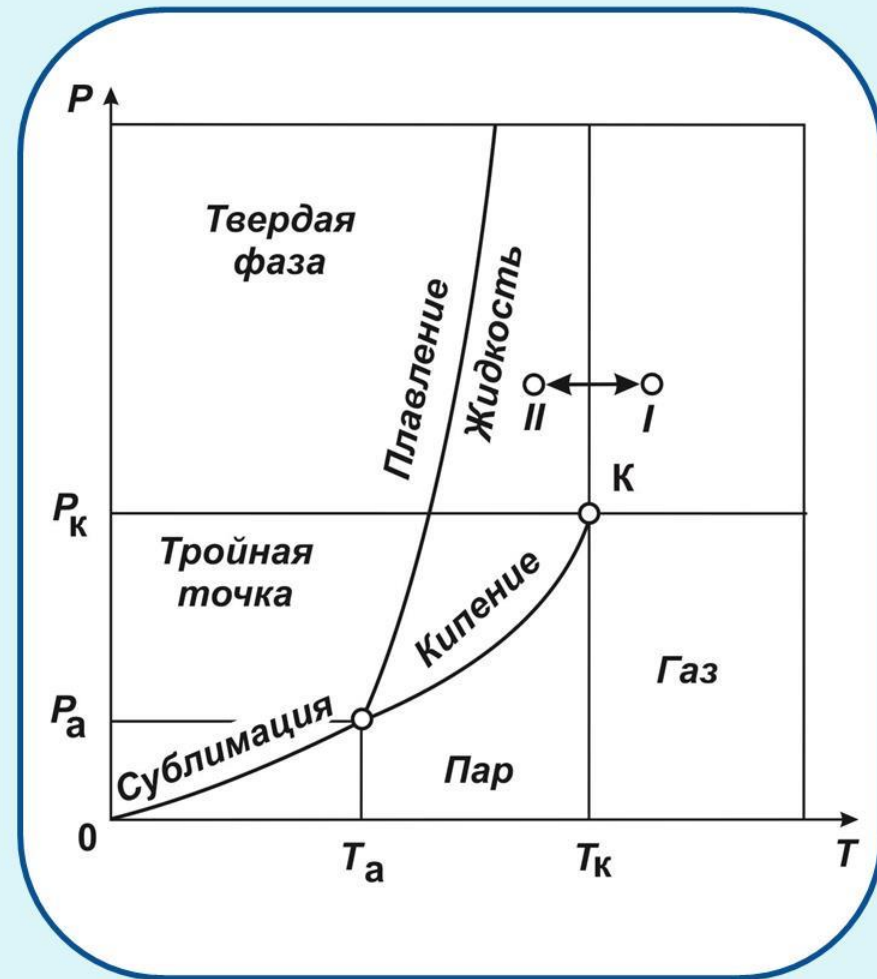
$$d \underbrace{(h - Ts)}_{\varphi\text{-потенциал Гиббса}} + sdT - vdp \leq 0$$



$$T = const \text{ и } p = const$$



$$\varphi \rightarrow \min \Rightarrow d\varphi = 0; \quad d^2\varphi < 0$$



# Правило фаз Гиббса

Независимые параметры системы (внешние  $p$ ,  $T$  и внутренние — концентрация), которые можно изменять в определенных пределах, не изменяя числа и природы фаз, называются степенями свободы ( $\psi$ )

$$\psi = n - r + 2$$

$n$  - ЧИСЛО КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ

$r$  - ЧИСЛО ФАЗ В СИСТЕМЕ

$$n = 1$$

$$\psi = 3 - r$$

$$r = 1 \Rightarrow \psi = 2$$

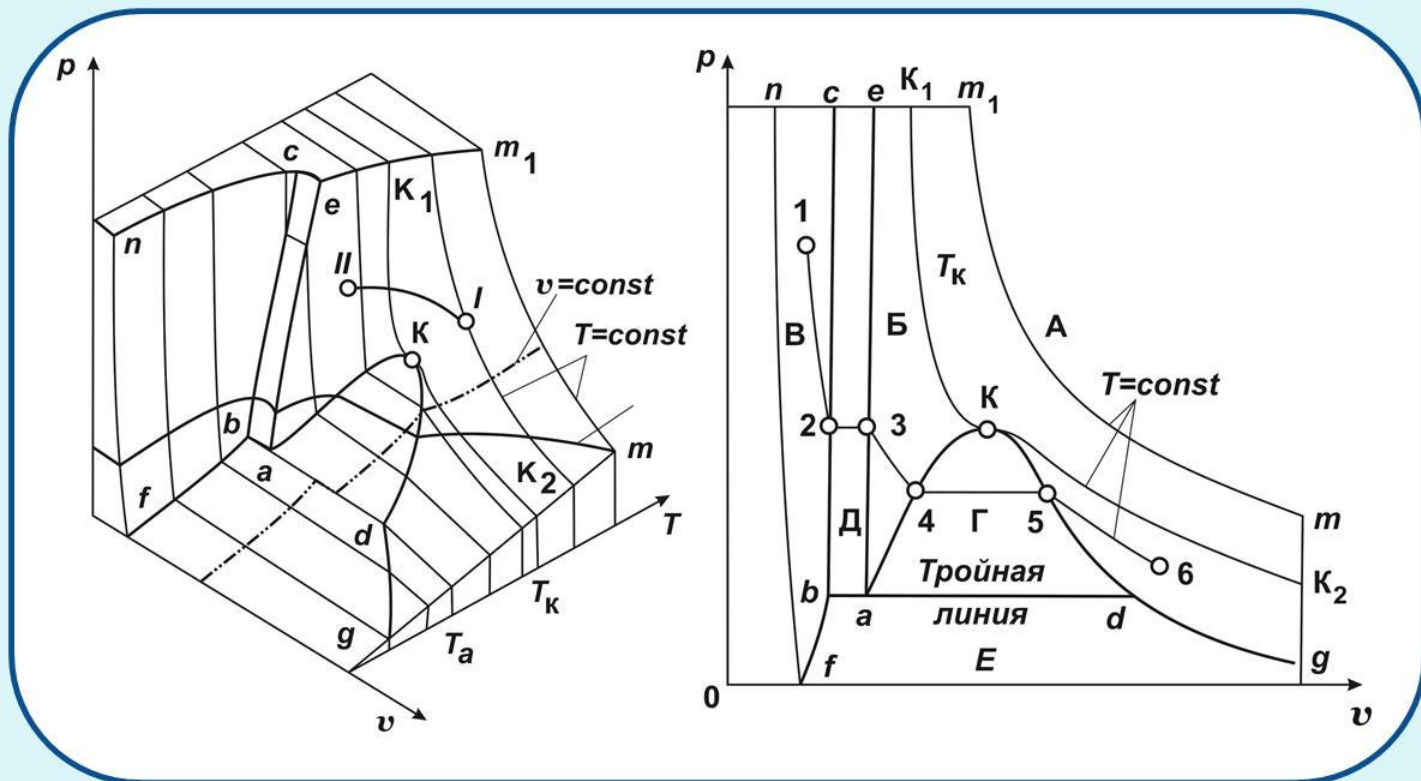
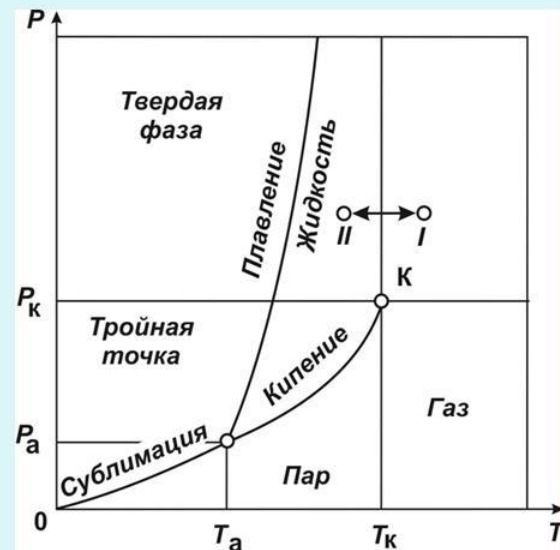
$$p, T \Rightarrow v, h, u, \dots$$

$$r = 2 \Rightarrow \psi = 1$$

$$p(t) \dots$$

$$r = 3 \Rightarrow \psi = 0$$

тройная точка



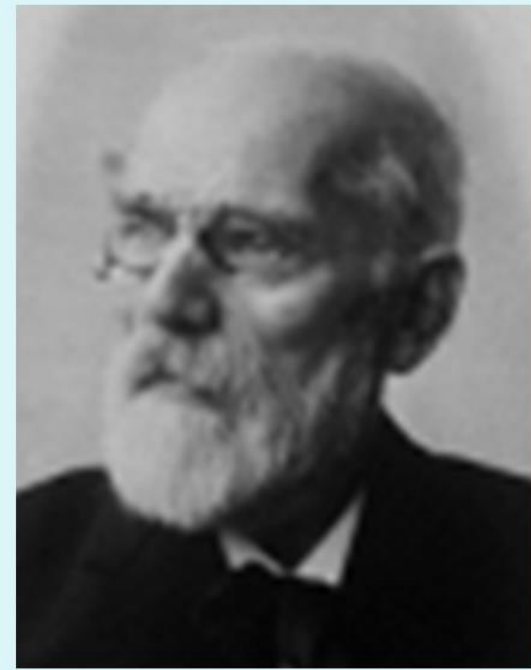
Ян (Йохаенес) Дидерик Ван-дер-Ваальс  
Yan Diderik Van-der- Vaals  
( 23.11.1837]- 08.03.1923) Нидерланды (netherlands)

Получил почетную докторскую степень  
Кембриджского университета.

Член Нидерландской королевской академии наук и  
искусств и был избран иностранным членом

Французской академии наук,  
Берлинской королевской академии наук,  
Московского императорского общества  
естествоиспытателей,  
Британского химического общества  
и американской Национальной академии наук.

Ван-дер-Ваальс получил в 1910 г. Нобелевскую премию по физике «за работу  
над уравнением состояния газов и жидкостей».

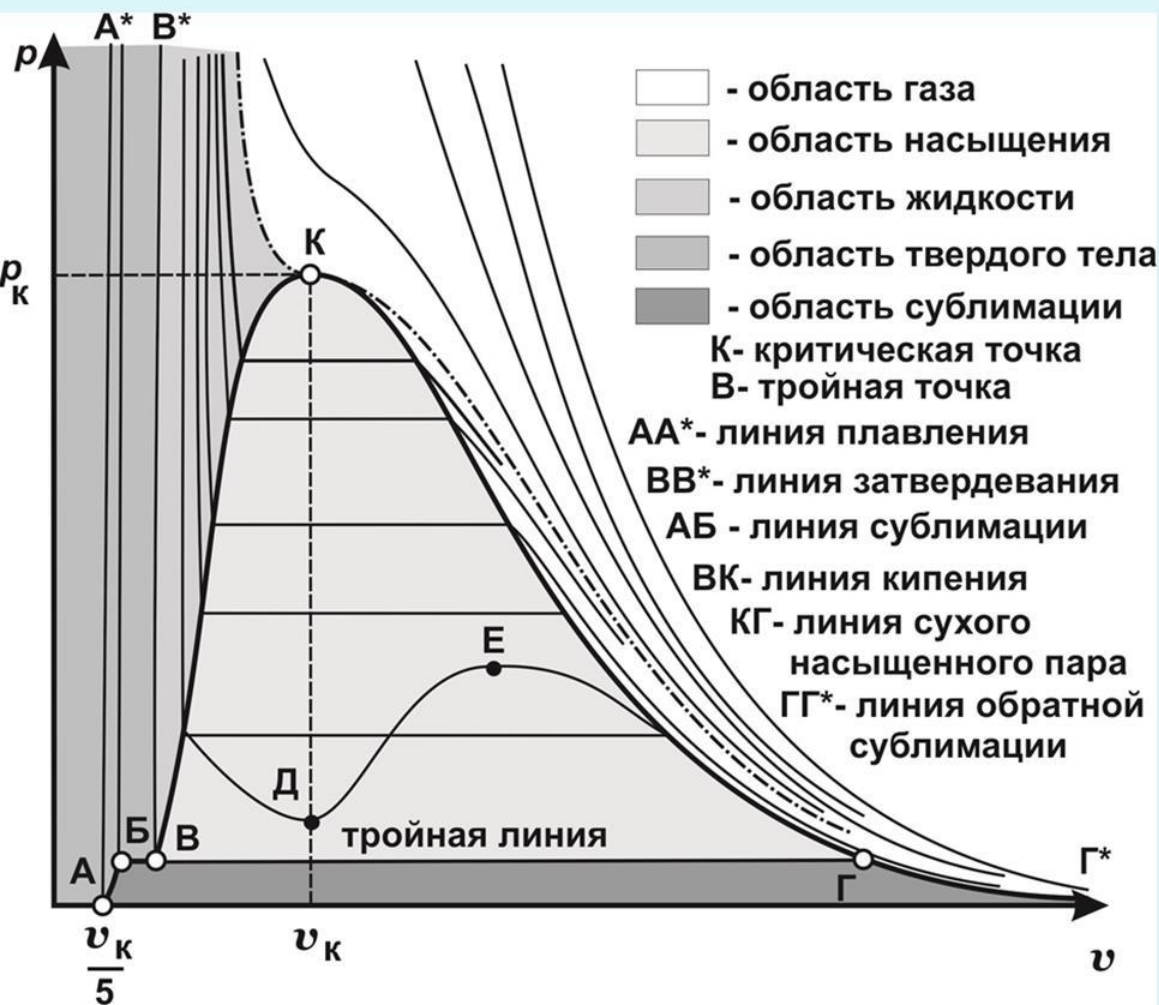


# Газ Ван дер Ваальса

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

Критическая точка  
(три корня):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$$



Константы уравнения Ван дер Ваальса для некоторых газов

Газ	$a, \frac{\text{МПа} \cdot \text{м}^6}{\text{кмоль}^2}$	$b, \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$
Азот	0,1390	0,03913
Аргон	0,1345	0,322
Аммиак	0,4170	0,0371
Ацетилен	0,4390	0,05136
н-Бутан	1,447	0,1226
Водород	0,0244	0,0266
Водяной пар	0,5464	0,0305
Воздух	0,1338	0,03634
Гелий	0,003412	0,0237
Диоксид серы	0,6714	0,0563
Диоксид азота	0,5284	0,0443
Диоксид углерода	0,3592	0,0427
Кислород	0,1360	0,0318
Криптон	0,2318	0,0398
Ксенон	0,4194	0,0510
Метан	0,2253	0,0428
Неон	0,0211	0,0171
Оксид углерода	0,1485	0,0399
Оксид азота	0,134	0,0278
Пропан	0,8664	0,0844
Пропилен	0,838	0,083
Сероводород	0,4431	0,0428
Озон	0,2217	0,0299
Хлор	0,6493	0,0562
Фтор	0,1179	0,0261
Этан	0,5489	0,0638
Этилен	0,447	0,0571



# Правило Максвелла

$$\oint_{1-2-3-4-5-3-1} \frac{\delta q}{T} = 0$$

Участки изотермы -

$$\oint_{1-2-3-4-5-3-1} \delta q = 0$$

$$\oint du = 0$$

1-2-3-4-5-3-1

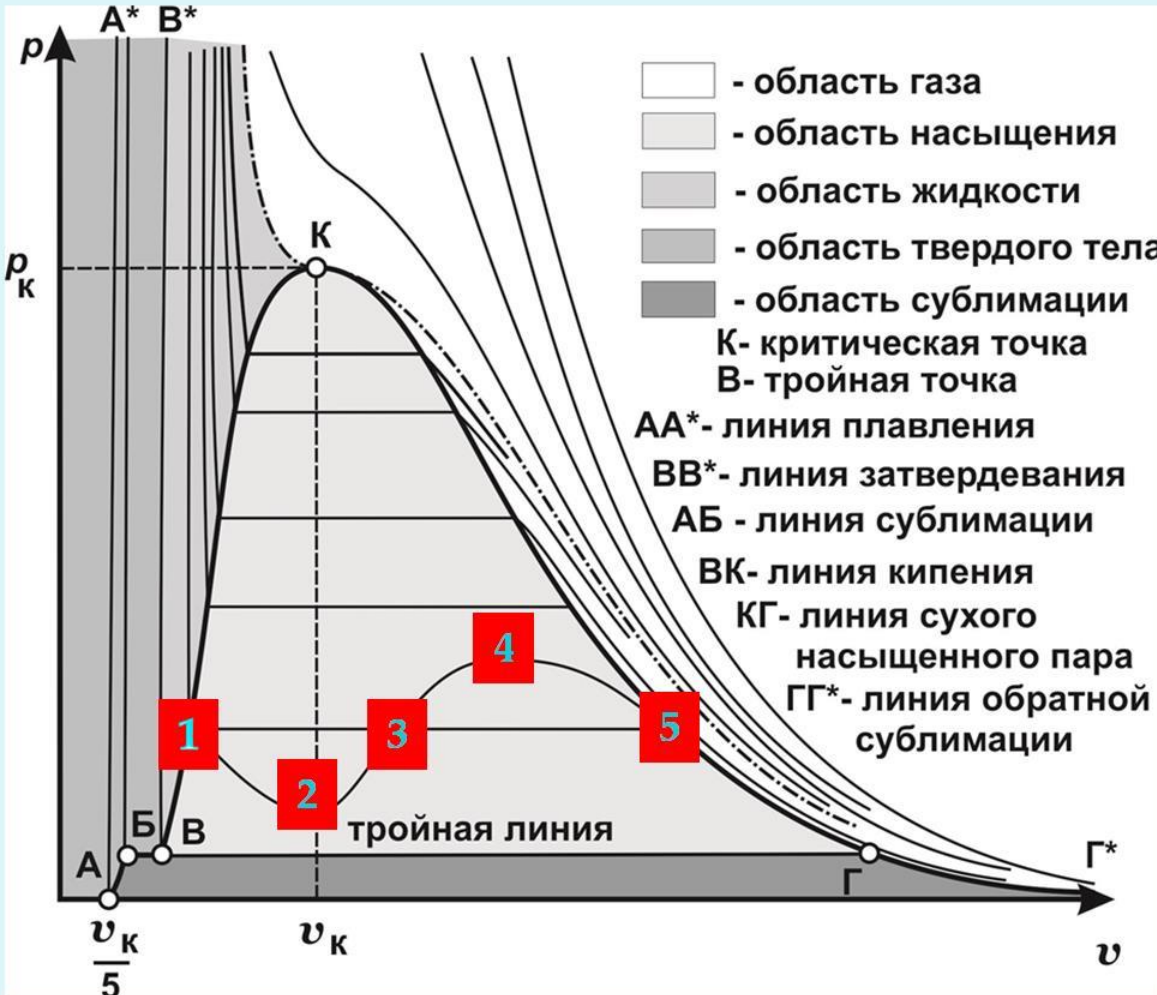
Из первого закона

$$\oint pdv = 0$$

1-2-3-4-5-3-1

$$\left| \oint_{1-2-3-1} pdv \right| = \left| \oint_{3-4-5-3} pdv \right|$$

Площади !!!



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

$$v^3 - \frac{pb + \frac{R_\mu}{\mu} T}{p} v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0$$

$$v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0$$

$$a = 3p_k \cdot v_k^2$$

$$b = \frac{v_k}{3}$$

$$\frac{R_\mu}{\mu} = \frac{8}{3} \frac{p_k \cdot v_k}{T_k}$$

$$v = v_1 = v_2 = v_3 = v' = v'' = v_k;$$

$$v = v_k; \quad p = p_k; \quad T = T_k$$

$$(v - v_k)^3 = 0$$

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{v}{v_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}.$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau$$

Если два равны, то и третье тоже.  
Состояния с одинаковыми приведенными параметрами – соответствующими.

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{v}{v_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}$$

$$\left( \pi + \frac{3}{\varphi^2} \right) (3\varphi - 1) = 8\tau$$

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

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

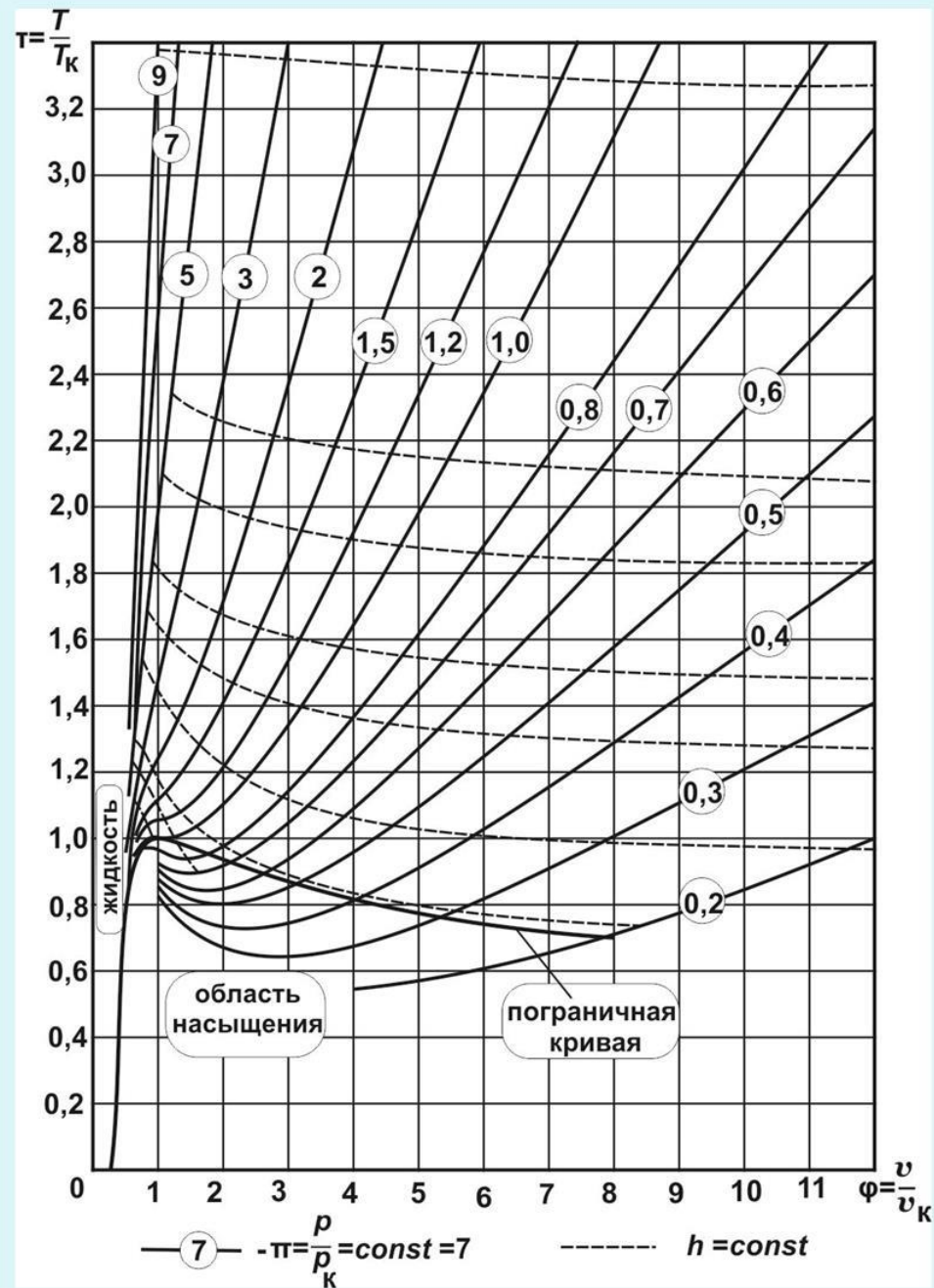
$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$$

$$c_p = c_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = 0$$

Как у ид. газа

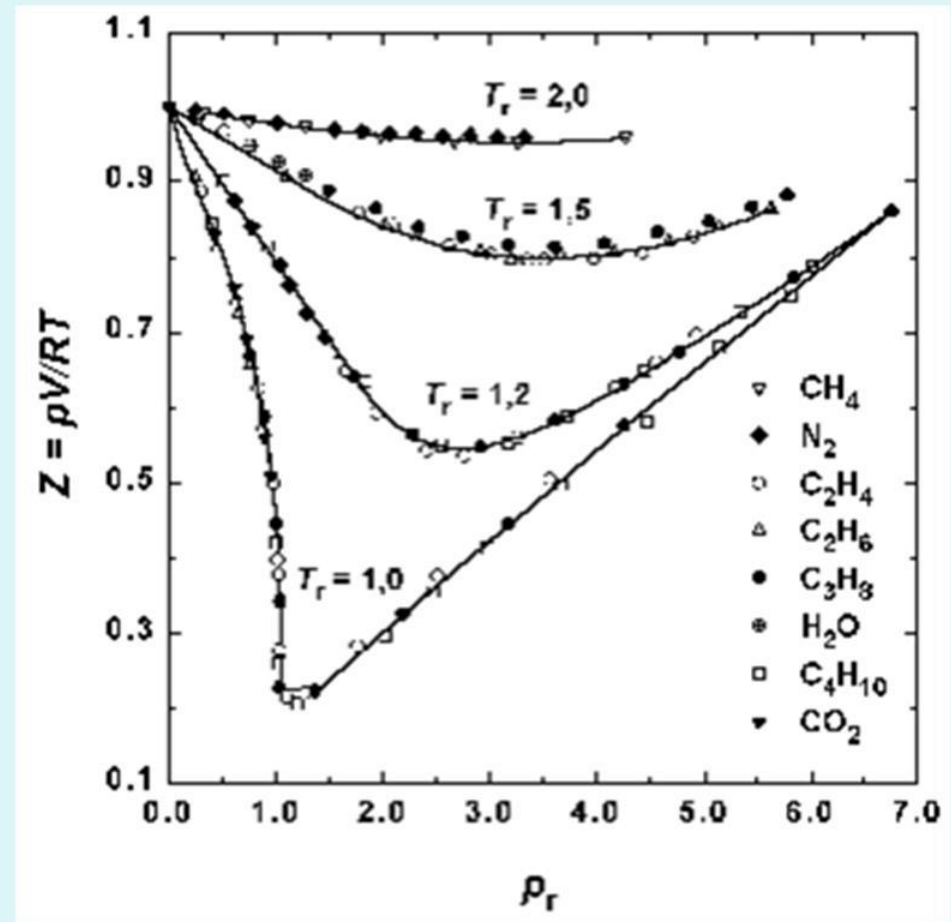
$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$$

Не как у ид. газа



$$Z_k = \mu \frac{p_k v_k}{R_\mu T_k} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Вещество	$Z_k$	Вещество	$Z_k$
Гелий	0,320	Ксенон	0,278
Водород	0,330	Вода	0,224
Азот	0,293	Бензин	0,267
Аргон	0,292	Уксусная кислота	0,200
Кислород	0,293	Метиловый спирт	0,219
Двуокись углерода	0,288		



## Уравнение Клапейрона - Клаузиуса

$$T = const \text{ и } p = const \quad \varphi \rightarrow \min \Rightarrow d\varphi = 0; \quad d^2\varphi < 0$$

$$\varphi_1(p + dp, T + dT) = \varphi_2(p + dp, T + dT)$$

$$\varphi(p + dp, T + dT) = \varphi(p, T) + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\varphi = h - Ts \quad d\varphi = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T dp = -sdT + vdp$$

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T = v; \quad \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p = -s$$

$$p = const$$

$$T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1 = r$$

$$\varphi(p + dp, T + dT) = \varphi(p, T) + vdp - sdT$$

$$\varphi_1(p, T) + v_1 dp - s_1 dT = \varphi_2(p, T) + v_2 dp - s_2 dT$$

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T(v'' - v')}$$

# Термодинамика реального газа

## Лекция 8

# Термодинамика воды и пара

*Пар теплее воды, ибо содержит в себе  
еще и огонь, который возгонял его вверх*

*Аристотель*

Степень сухости. Удельный объем, энтальпия и энтропия жидкости, влажного, сухого и перегретого пара

Сверхкритическая область состояний пара. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара.  $Ts$ - диаграмма для пара.  $hs$ - диаграмма водяного пара.

Анализ процессов изменения состояния водяного пара. Расчет процессов изменения состояния водяного пара по таблицам и диаграммам.

# $p$ - $v$ - $T$ - диаграмма

$$T_K = 647.15 \text{ К}$$

$$p_K = 22.129 \text{ МПа}$$

$$v_K = 0.00317 \text{ м}^3/\text{кг}$$

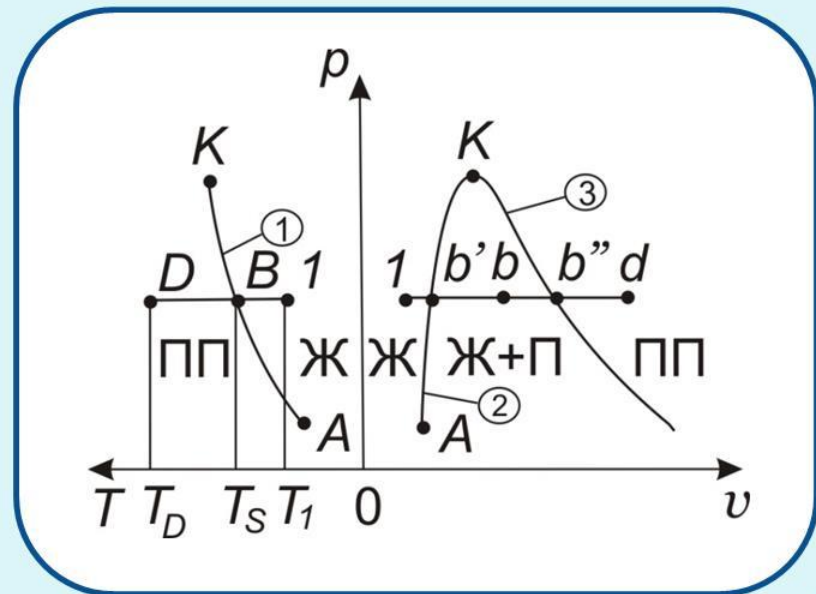
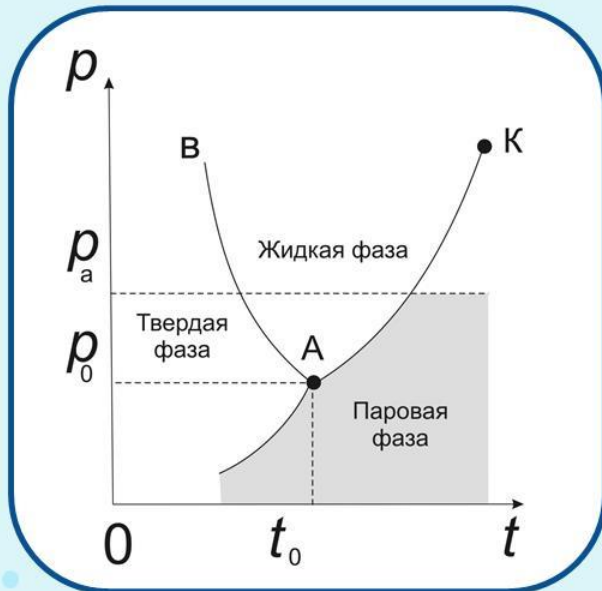
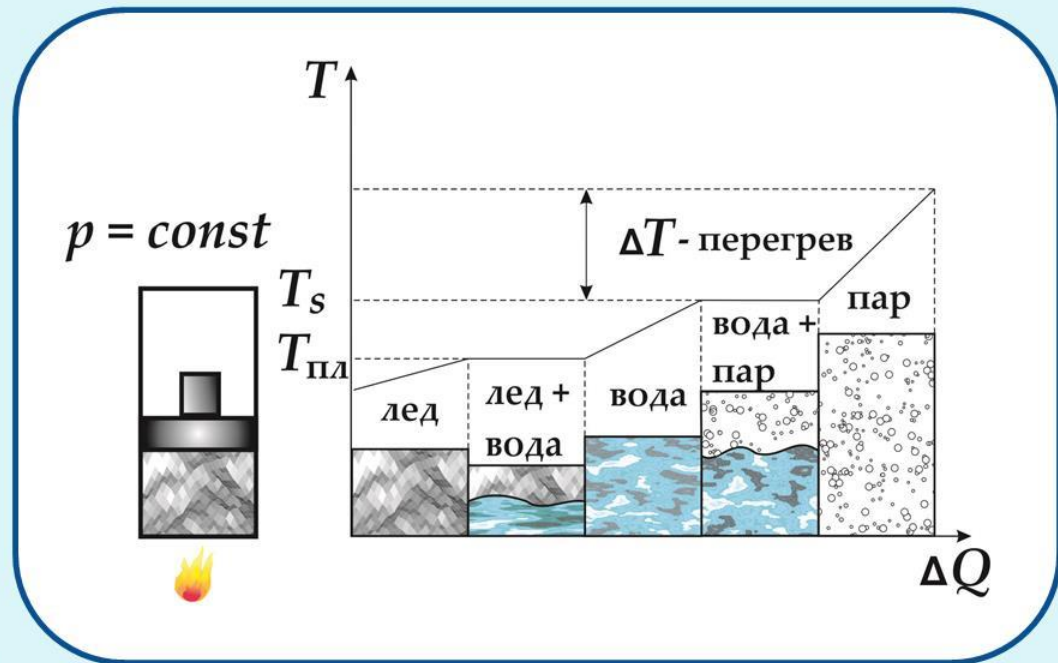
$$T_a = 273.16 \text{ К}$$

$$p_a = 610.8 \text{ Па}$$

$$v_a = 0.00010001 \text{ м}^3/\text{кг}$$

$$p_s = 0.1 \text{ МПа (1 бар)}$$

$$T_s = 372.79 \text{ К (99.64}^\circ\text{C)}$$



Экспериментально более или менее точно некоторые параметры:

$$v', r, t_s, p_s, \left( \frac{\partial p_s}{\partial t_s} \right), \dots$$

Остальные по соотношениям (дифференциальные связи, уравнение Клапейрона – Клаузиуса...)

За 0 для внутренней энергии принята  $u_a$ .  $h_a = u_a + p_a v_a = p_a v_a$

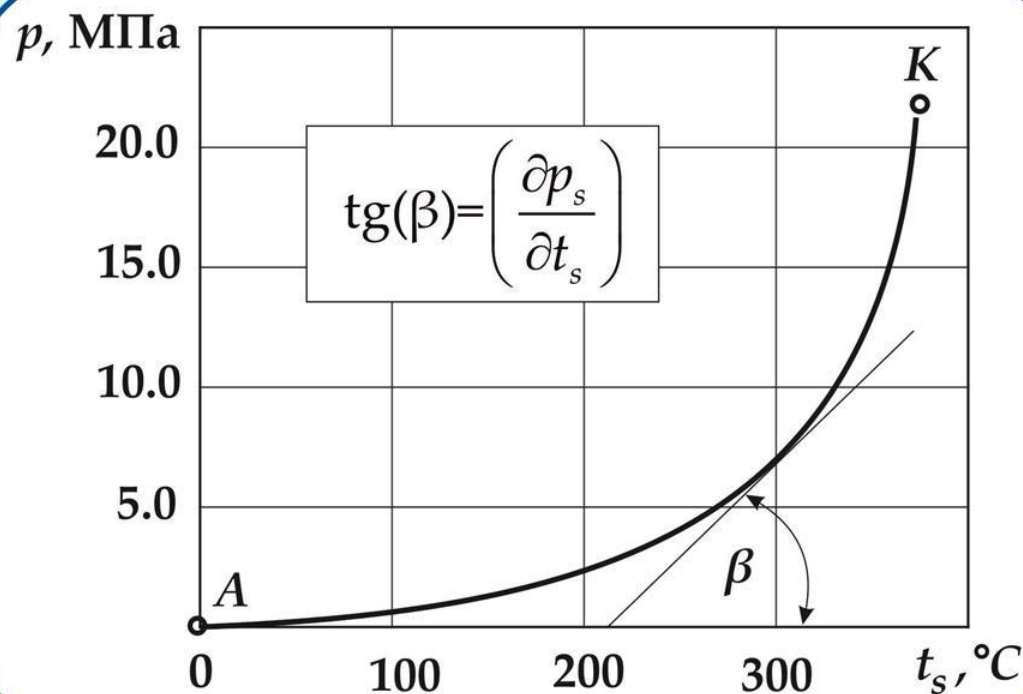
$$c_p(p, T) = c_{p0}(T) - T \int_0^p \left( \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp$$

$$c_v(p, T) = c_{v\infty}(T) + T \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv$$

( $p \rightarrow 0, v \rightarrow \infty$ )

$$v'' = v' + \frac{r}{T \left( \frac{\partial p_s}{\partial t_s} \right)}$$

$$s'' - s' = \int_{KB}^{CHH} \frac{\delta q}{T} = \frac{r}{T_s}$$

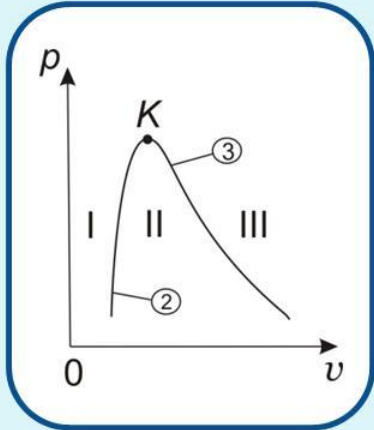




# Степень сухости

$$\psi = n - r + 2$$

$$T_1 = T_2; \quad p_1 = p_2; \quad \varphi_1 = \varphi_2$$



$$M = M_{\text{KB}} + M_{\text{ЧП}}$$

$$V = V_{\text{KB}} + V_{\text{ЧП}}$$

$$H = H_{\text{KB}} + H_{\text{ЧП}}$$

$$S = S_{\text{KB}} + S_{\text{ЧП}}$$

$$M = M_{\text{KB}} + M_{\text{ЧП}}$$

$$V = v M; \quad V_{\text{KB}} = v' M_{\text{KB}}; \quad V_{\text{ЧП}} = v'' M_{\text{ЧП}}$$

$$H = h M; \quad H_{\text{KB}} = h' M_{\text{KB}}; \quad H_{\text{ЧП}} = h'' M_{\text{ЧП}}$$

$$S = s M; \quad S_{\text{KB}} = s' M_{\text{KB}}; \quad S_{\text{ЧП}} = s'' M_{\text{ЧП}}$$

$$v = v'' \cdot x + (1 - x) \cdot v' = v' + (v'' - v') \cdot x,$$

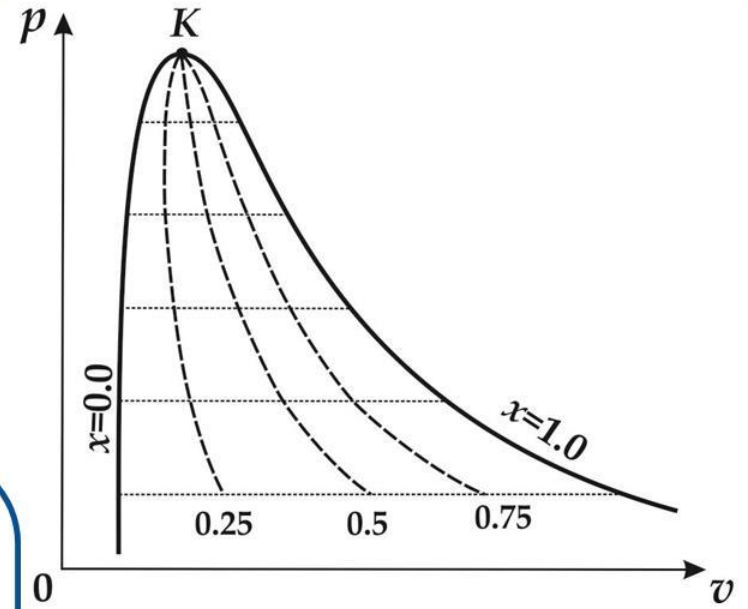
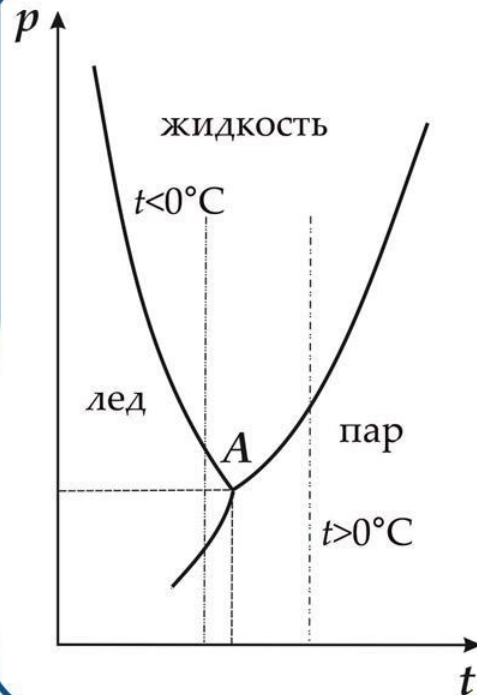
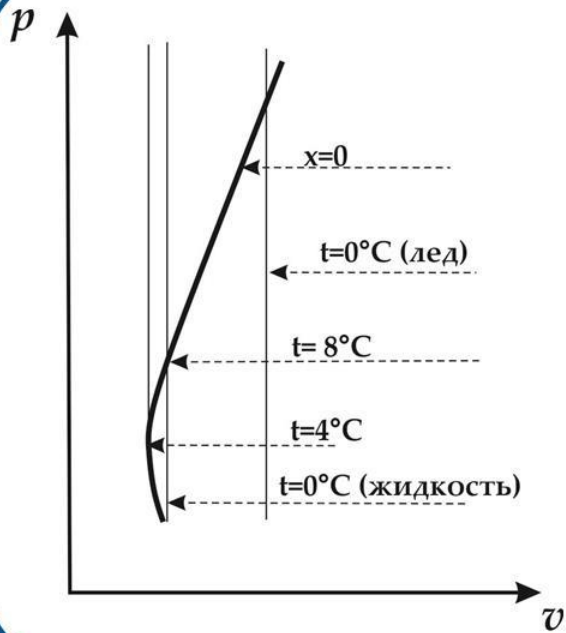
$$h = h'' \cdot x + (1 - x) \cdot h' = h' + (h'' - h') \cdot x = h' + r \cdot x,$$

$$s = s'' \cdot x + (1 - x) \cdot s' = s' + (s'' - s') \cdot x = s' + \frac{r}{T_s} \cdot x,$$

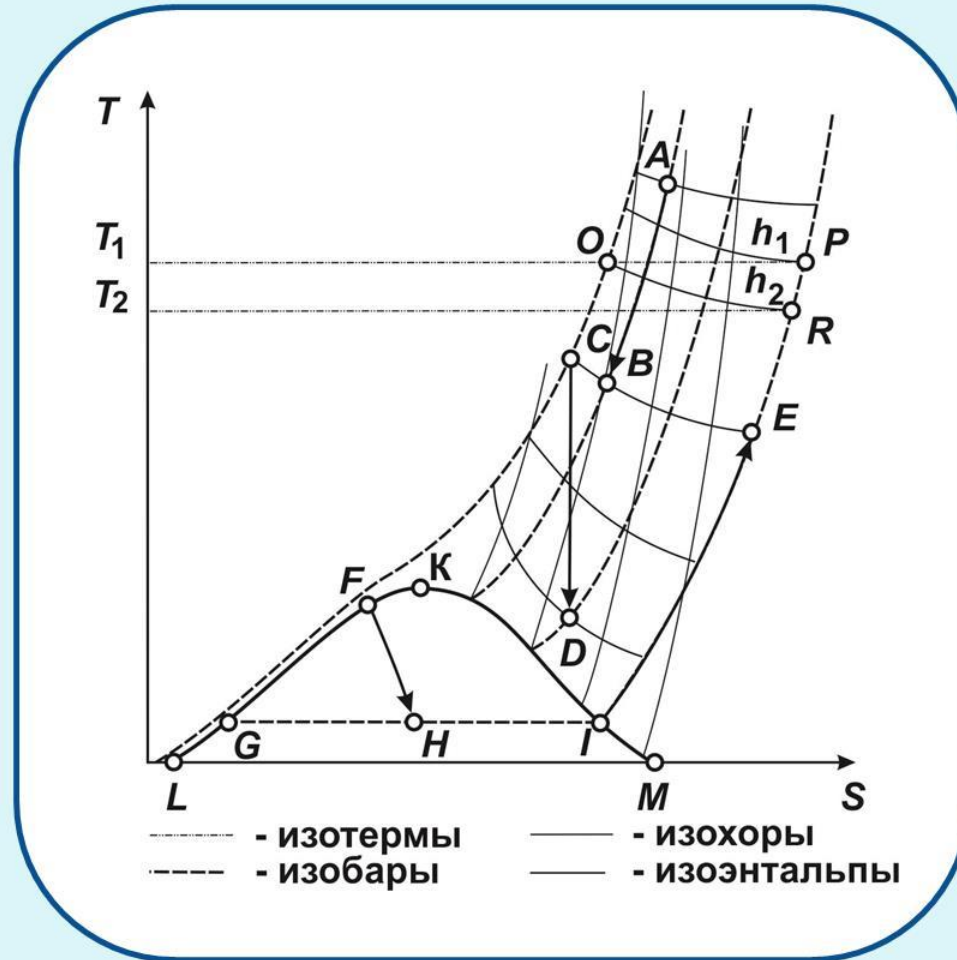
$$x = \frac{M_{\text{ЧП}}}{M_{\text{ЧП}} + M_{\text{KB}}} = \frac{v - v'}{v'' - v'} = \frac{h - h'}{h'' - h'} = \frac{s - s'}{s'' - s'}$$

# Особенности фазовых диаграмм воды.

## Построение линий постоянной степени сухости

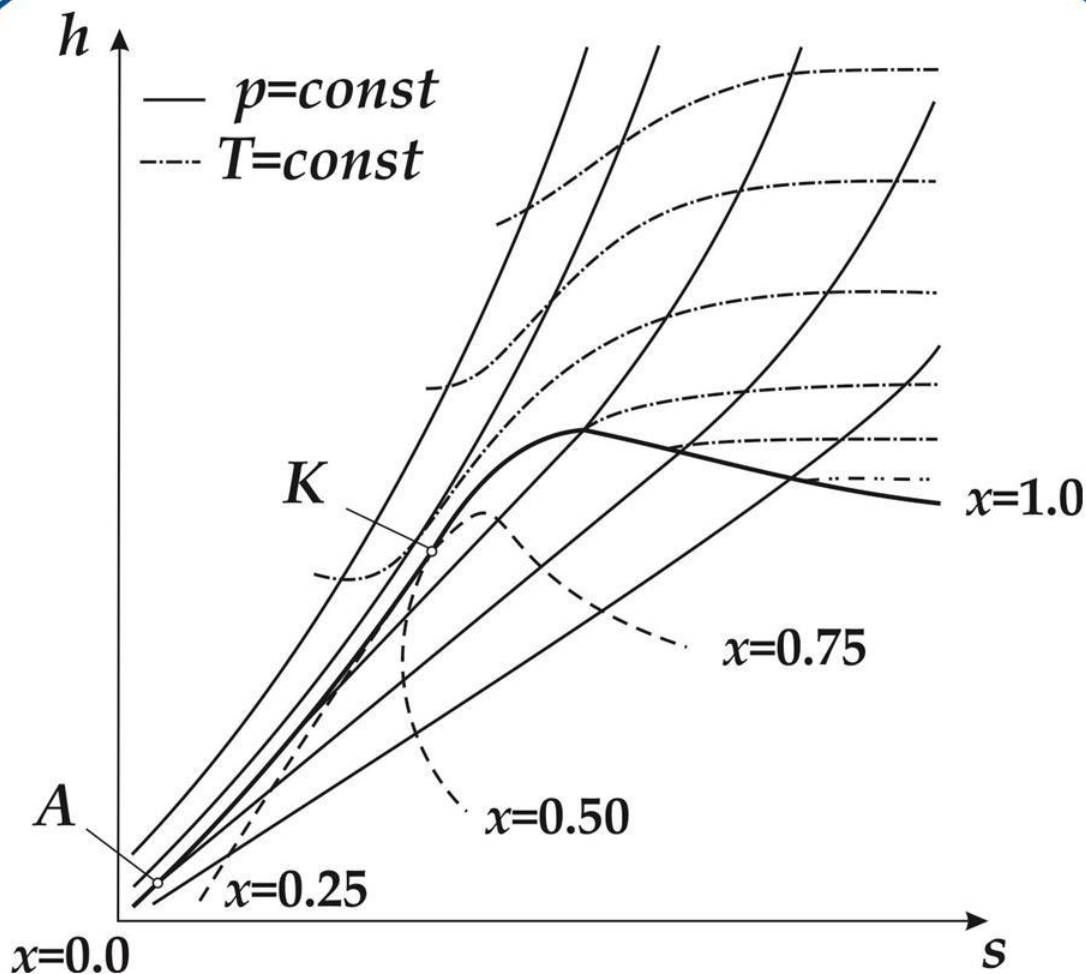


$Ts$  – диаграмма для области «выше» области насыщения



## *hs* – диаграмма

Молье Рихард (Mollier) (1863—1935), немецкий теплотехник. В 1897—1933 профессор Высшей технической школы в Дрездене. Исследовал свойства водяного пара. Составил таблицы термодинамических свойств водяного пара и *h s*-диаграмму. 1906 в Берлине была издана его книга "Новые таблицы и диаграммы для водяного пара".

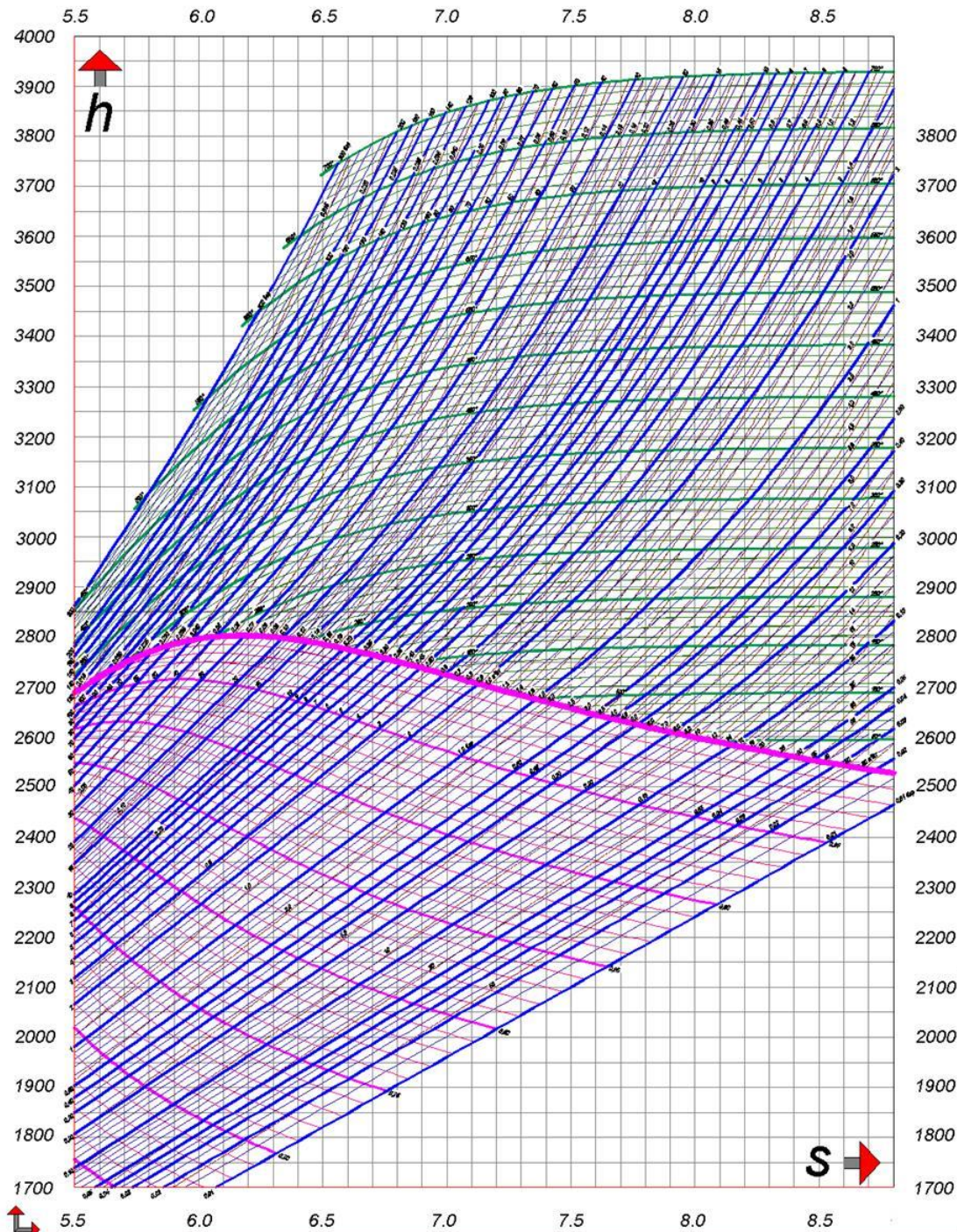


$$h = h' + r \cdot x,$$

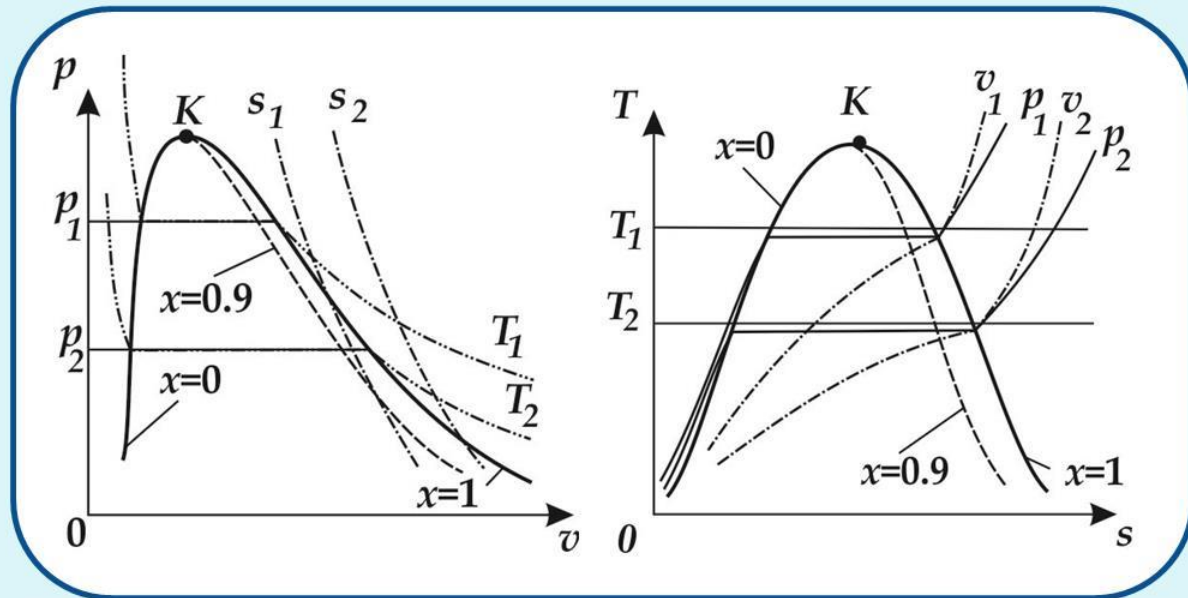
$$s = s' + \frac{r}{T_s} \cdot x,$$

$$x = \frac{s - s'}{s'' - s'}$$

# h, s - диаграмма воды и водяного пара



Теплота, затраченная на превращение 1 кг жидкости в состоянии насыщения (кипения) в сухой насыщенный пар при постоянном давлении (температуре), называется **удельной теплотой парообразования** и обозначается буквой  $r$ , она может быть определена экспериментально.



$$r = u'' - u' + P(v'' - v') = h'' - h'$$

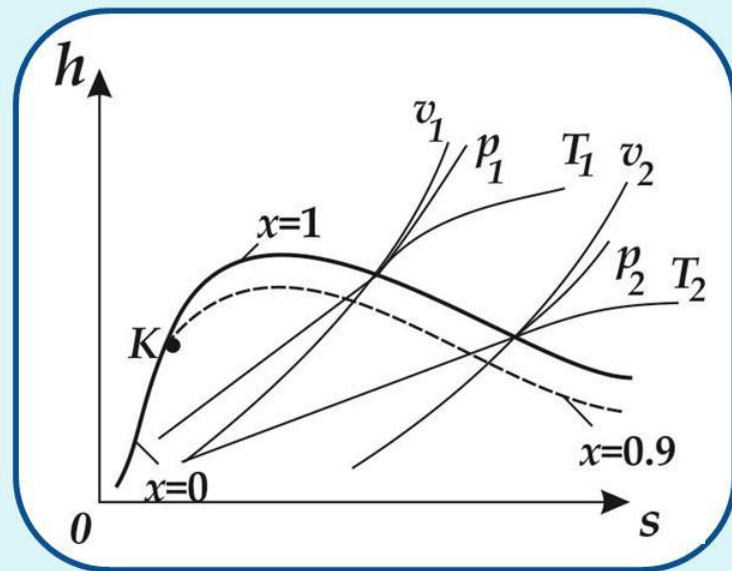
### внутренняя теплота парообразования

$$\rho = u'' - u'$$

Работа изменения объема при парообразовании называется **внешней теплотой парообразования** и обозначается буквой  $\Psi$ :

$$\Psi = p(v'' - v')$$

$$r = \rho + \Psi$$



## Расчет обратимых процессов пара

Рассчитываются параметры начальной и конечной точек (состояний) процесса, теплоту и работу (работы) процесса.

- Аналитический способ (по таблицам)
- Графический (по диаграммам)
- графоаналитический

Далее напомним – параметры кипящей воды имеют «'»  
параметры сухого насыщенного пара имеют «''»

## Термодинамические свойства воды и водяного пара в состоянии насыщения (по температуре)

$t_s$	$p$	$v'$	$v''$	$h'$	$h''$	$r$	$s'$	$s''$
°С	кПа	м <sup>3</sup> /кг	м <sup>3</sup> /кг	кДж/кг	кДж/кг	кДж/кг	кДж/(кг·К)	кДж/(кг·К)
0	0,6108	0,0010002	206,32	-0,04	2501,0	2501,0	-0,0002	9,1565
1	0,6566	0,0010002	192,61	4,17	2502,8	2498,6	0,0152	9,1298
2	0,7054	0,0010001	179,94	8,39	2504,7	2496,3	0,0306	9,1035
3	0,7575	0,0010001	168,17	12,60	2506,5	2493,9	0,0459	9,0773
4	0,8129	0,0010000	157,27	16,80	2508,3	2491,5	0,0611	9,0514
5	0,8718	0,0010000	147,17	21,01	2510,2	2489,2	0,0762	9,0258
6	0,9346	0,0010000	137,768	25,21	2512,0	2486,8	0,0913	9,0003
7	1,0012	0,0010001	129,061	29,41	2513,9	2484,5	0,1063	8,9751
8	1,0721	0,0010001	120,952	33,60	2515,7	2482,1	0,1213	8,9501
9	1,1473	0,0010002	113,423	37,80	2517,5	2479,7	0,1362	8,9254
10	1,2271	0,0010003	106,419	41,99	2519,4	2477,4	0,1510	8,9009
11	1,3118	0,0010003	99,896	46,19	2521,2	2475,0	0,1658	8,8766
12	1,4015	0,0010004	93,828	50,38	2523,0	2472,6	0,1805	8,8525
13	1,4967	0,0010006	88,165	54,57	2524,9	2470,2	0,1952	8,8286



**Термодинамические свойства воды и водяного пара в состоянии насыщения (по давлению)**

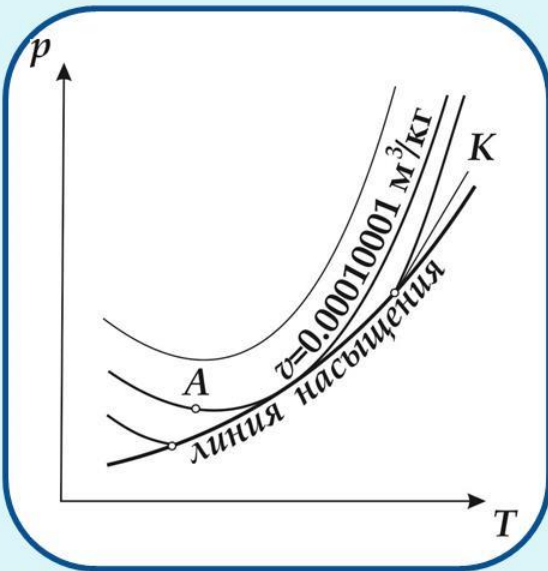
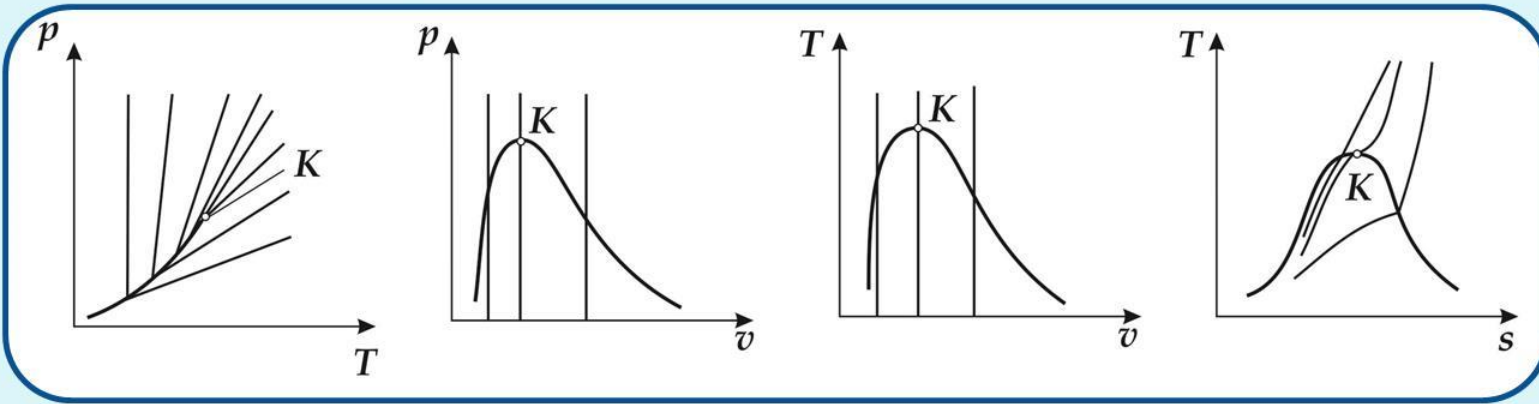
$p$	$t_s$	$v'$	$v''$	$h'$	$h''$	$z$	$s'$	$s''$
кПа	°С	м <sup>3</sup> /кг	м <sup>3</sup> /кг	кДж/кг	кДж/кг	кДж/кг	кДж/(кг·К)	кДж/(кг·К)
1	13,034	0,0010006	87,982	54,71	2525,0	2470,3	0,1956	8,8278
1,5	17,511	0,0010012	67,006	73,45	2533,2	2459,8	0,2606	8,7236
2,0	19,029	0,0010015	61,229	79,80	2535,9	2456,1	0,2824	8,6892
2,2	20,431	0,0010018	56,392	85,67	2538,5	2452,8	0,3024	8,6578
2,4	21,094	0,0010020	54,256	88,44	2539,7	2451,3	0,3119	8,6431
2,5	21,735	0,0010021	52,282	91,12	2540,9	2449,8	0,3210	8,6290
2,6	22,953	0,0010024	48,745	96,21	2543,1	2446,9	0,3382	8,6024
2,8	24,098	0,0010027	45,668	101,00	2545,2	2444,2	0,3543	8,5776
3,0	25,178	0,0010029	42,967	105,51	2547,2	2441,7	0,3695	8,5545
3,2	26,200	0,0010032	40,575	109,78	2549,0	2439,2	0,3838	8,5327
3,4	26,692	0,0010033	39,480	111,84	2549,9	2438,1	0,3907	8,5224
3,5	27,172	0,0010035	38,443	113,84	2550,8	2437,0	0,3973	8,5123
3,6	28,097	0,0010037	36,530	117,71	2552,5	2434,8	0,4102	8,4930
3,8	28,981	0,0010040	34,803	121,41	2554,1	2432,7	0,4224	8,4747
4,0	29,828	0,0010043	33,237	124,94	2555,6	2430,7	0,4341	8,4573
4,2	30,640	0,0010045	31,810	128,34	2557,1	2428,8	0,4453	8,4407
4,4	31,034	0,0010046	31,142	129,98	2557,8	2427,8	0,4507	8,4327
4,5	31,420	0,0010048	30,503	131,60	2558,5	2426,9	0,4560	8,4249

## Термодинамические свойства воды и перегретого пара

	$p = 1 \text{ кПа}$			$p = 2 \text{ кПа}$			$p = 3 \text{ кПа}$			$p = 4 \text{ кПа}$		
$t$	$v$	$h$	$s$	$v$	$h$	$s$	$v$	$h$	$s$	$v$	$h$	$s$
$^{\circ}\text{C}$	$\text{м}^3/\text{кг}$	$\text{кДж}/\text{кг}$	$\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\text{м}^3/\text{кг}$	$\text{кДж}/\text{кг}$	$\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\text{м}^3/\text{кг}$	$\text{кДж}/\text{кг}$	$\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$\text{м}^3/\text{кг}$	$\text{кДж}/\text{кг}$	$\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
0	0,00102	0,0	-0,001	0,001	0,0	-0,0010	0,001	0,0	-0,0001	0,0010	0,0	-0,0001
10	130,60	2519,5	8,995	0,0010002	42,0	0,1510	0,0010002	42,0	0,1510	0,0010002	42,0	0,1510
20	135,23	2538,1	9,060	67,58	2537,8	8,7396	0,0010017	83,9	0,2963	0,0010017	83,9	0,2963
30	139,85	2556,8	9,1230	69,90	2556,5	8,8024	46,58	2556,3	8,6145	34,92	2556,0	8,4810
40	144,47	2575,5	9,1837	72,21	2575,3	8,8632	48,13	2575,0	8,6755	36,08	2574,8	8,5421

	$p = 1,5 \text{ МПа}$			$p = 2 \text{ МПа}$			$p = 2,5 \text{ МПа}$			$p = 3 \text{ МПа}$		
$t$	$v$	$h$	$s$	$v$	$h$	$s$	$v$	$h$	$s$	$v$	$h$	$s$
150	0,0010901	632,8	1,8405	0,0010897	633,1	1,8399	0,0010894	633,4	1,8394	0,0010890	633,7	1,8388
160	0,0011016	676,0	1,9414	0,0011012	676,3	1,9408	0,0011008	676,6	1,9402	0,0011005	676,9	1,9396
170	0,0011139	719,5	2,0407	0,0011135	719,8	2,0401	0,0011131	720,1	2,0395	0,0011127	720,3	2,0388
180	0,0011271	763,4	2,1386	0,0011266	763,6	2,1379	0,0011262	763,9	2,1372	0,0011258	764,1	2,1366
190	0,0011413	807,6	2,2352	0,0011408	807,9	2,2345	0,0011403	808,1	2,2338	0,0011399	808,3	2,2330
200	0,1324	2795,3	6,4522	0,0011560	852,6	2,3300	0,0011555	852,8	2,3292	0,0011550	853,0	2,3284
210	0,1366	2822,9	6,5099	0,0011725	897,8	2,4245	0,0011719	898,0	2,4237	0,0011714	898,1	2,4228
220	0,1406	2849,2	6,5639	0,1021	2820,4	6,3842	0,0011897	943,7	2,5175	0,0011891	943,9	2,5166
230	0,1445	2874,7	6,6150	0,1053	2849,0	6,4416	0,08164	2820,4	6,2927	0,0012084	990,3	2,6098
240	0,1483	2899,3	6,6635	0,1084	2876,3	6,4953	0,08439	2851,0	6,3529	0,06818	2823,0	6,2245
250	0,1520	2923,4	6,7100	0,1115	2902,5	6,5460	0,08701	2879,9	6,4087	0,07058	2855,2	6,2867
260	0,1556	2947,0	6,7546	0,1144	2927,9	6,5941	0,08953	2907,5	6,4610	0,07286	2885,5	6,3440
270	0,1592	2970,2	6,7977	0,1172	2952,7	6,6401	0,09197	2934,1	6,5104	0,07504	2914,2	6,3974

# Изохорный процесс

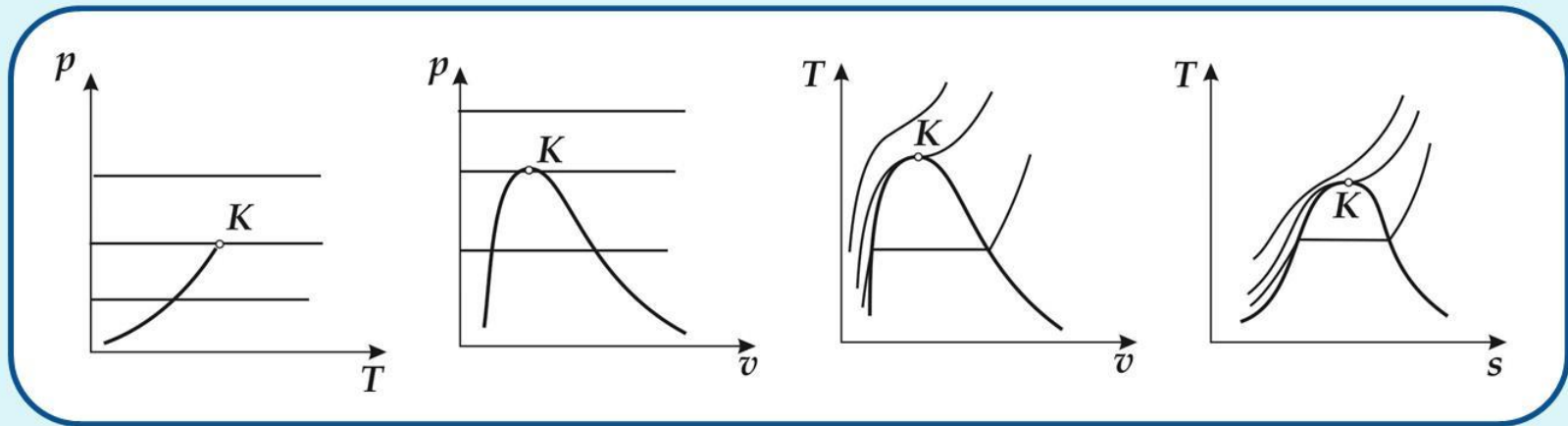


$$\Delta w_{v12} = 0$$

$$\Delta l_{v12} = -v(p_2 - p_1) = v(p_1 - p_2)$$

$$\Delta q_{v12} = u_2 - u_1 = (h_2 - p_2 v) - (h_1 - p_1 v) = (h_2 - h_1) - v(p_2 - p_1)$$

# Изобарный процесс



Жидкость:

$$v < v'$$

$$t < t_s$$

$$s < s'$$

$$h < h'$$

Перегретый пар:

$$v > v''$$

$$t > t_s$$

$$s > s''$$

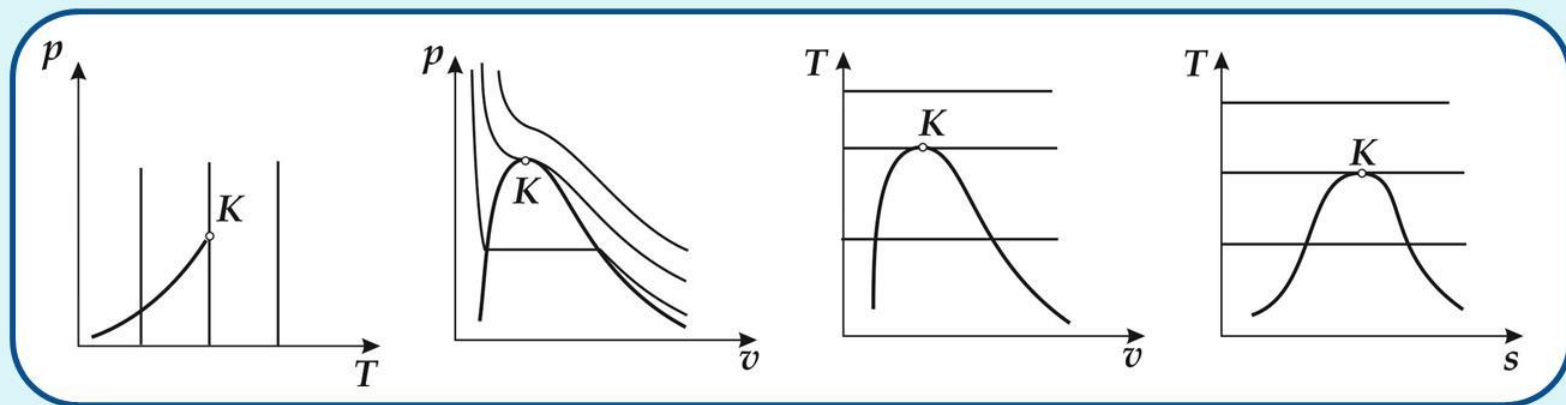
$$h > h''$$

$$\Delta w_{p12} = p(v_2 - v_1)$$

$$\Delta l_{p12} = 0$$

$$\Delta q_{p12} = h_2 - h_1$$

## Изотермический процесс



Жидкость:

$$v < v'$$

$$p > p_s$$

Перегретый пар:

$$v > v''$$

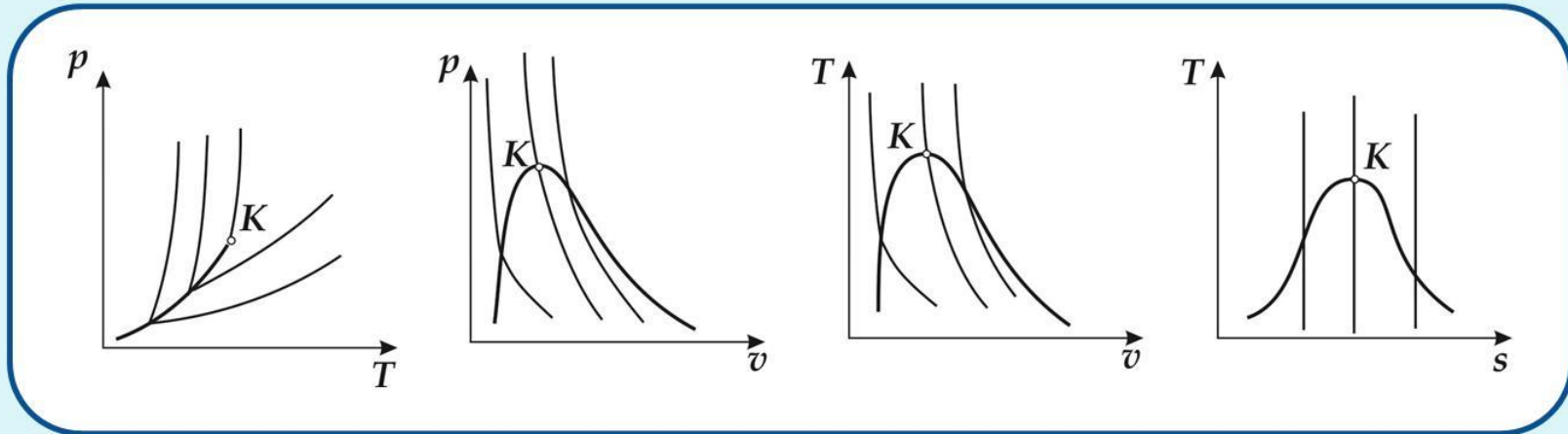
$$p < p_s$$

$$\Delta q_{T12} = T(s_2 - s_1)$$

$$\Delta w_{p12} = \Delta q_{T12} - (u_2 - u_1)$$

$$\Delta l_{p12} = \Delta q_{T12} - (h_2 - h_1)$$

## Адиабатный процесс



Жидкость:  $s < s'$

Перегретый пар:  $s > s''$

$$\Delta q_{A12} = 0$$

$$\Delta w_{A12} = -(u_2 - u_1)$$

$$\Delta l_{A12} = -(h_2 - h_1)$$

$$pv^{1.035+0.1x} = const, \quad 0.7 < x \leq 1$$

$$pv^{1.33} = const, \quad x > 1$$

Лекция 9 (первый час)

**Термодинамика воды и пара.  
Другие уравнения состояния реального газа**

Расчет процессов изменения состояния водяного пара на примерах. Уравнения состояния реальных газов. Теория ассоциации молекул и уравнение состояния водяного пара. Метод определения калорических функций газов по уравнению состояния. Зависимость теплоемкости  $C_p$  от давления.

## УТОЧНИМ

Как уже отмечалось молекулы реальных газов могут двигаться в действительности не во всем объеме сосуда, так как часть объёма занята самими молекулами. Кажется:

$$v = v_{\text{реальный}} - v_{\text{всех молекул}}$$

Однако из молекулярной статистики средняя длина свободного пути или числа столкновений в секунду какой-нибудь молекулы надо **диаметр ее увеличенным 2**, а все остальные молекулы представить в виде точек. Или наоборот, считать выбранную молекулу за точку, а диаметр всех остальных молекул увеличить вдвое.

Характер движения и результаты подсчёта останутся неизменными. Получается, что точечной молекуле осталось для движения пространство, объем которого меньше объема сосуда на величину, в 8 раз большую объема всех молекул, так как объем молекулы при удвоении диаметра увеличивается в восемь раз.

Однако строго произведенный расчет показывает, что на самом деле уменьшение объема составляет **не восьмикратный** объем молекул, а **лишь учетверенный**. Но и последнее утверждение правильно лишь приблизительно. Обозначим в общем случае эту величину, пропорциональную объему, занимаемому молекулами, через  $b$  :

$$b = 4 \cdot v_{\text{всех молекул}}$$



Уравнение Дитеричи:

$$\left( p \cdot e^{\frac{a}{vRT}} \right) (v - b) = RT$$

очень точно выполняется вблизи критической точки и является наилучшим уравнением состояния, содержащим две постоянных, но оно становится неверно при высоких значениях плотности, когда  $v$  становится меньше или сравнимым с  $b$ .

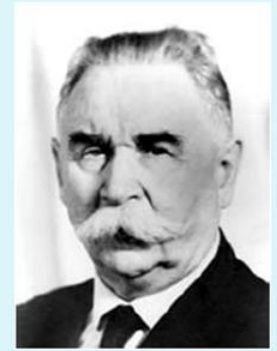
Одним из точных уравнений состояния для газов до давления порядка 250 бар является уравнение состояния Битти-Бриджмена:

$$pv^2 = RT \left( 1 - \frac{C}{vT^2} \right) \left( v + B_0 - \frac{bB_0}{v} \right) - A_0 \left( 1 - \frac{a}{v} \right)$$

Значения пяти эмпирических параметров  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $a$ ,  $b$  и  $C$  определены для большинства газов.

Однако при очень больших давлениях уравнение Битти—Бриджмена выполняется неудовлетворительно.

Вукалович Михаил Петрович (1898—1969) — советский физик, доктор технических наук, профессор, лауреат Сталинской и Ленинской премий, основатель российской школы теоретического и экспериментального исследования физических свойств веществ.

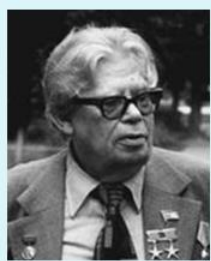


Профессор **М.П.Вукалович** дал теоретическое уравнение состояния вещества, в котором он учел помимо влияния сил взаимодействия и объема самих молекул также ассоциацию молекул, заключающуюся в объединении одиночных молекул в двойные, тройные и тому подобные сложные соединения. Если считаться с подобной ассоциацией молекул реального газа, то такой газ является неоднородным газом, а смесью газов, состоящей из одиночных, двойных, тройных молекул и т.д.

Уравнение состояния подобного реального газа Вукаловича-Новикова для перегретого водяного пара:

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

где  $a$  и  $b$  - постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса, равные  $a = 620 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{кг}^2$ ;  $b = 0,0009 \text{ м} / \text{кг}$ ;  $c$  - константа, равная  $405000 \text{ м}^3/\text{кг}$ ;  $m = 1,968$  - величина, определяющая свойства двойной молекулы.



**Николай Николаевич Боголюбов** (8 (21) августа 1909, Нижний Новгород — 13 февраля 1992, Москва) — советский математик и физик-теоретик, академик РАН (1991), академик АН СССР (1953) и АН УССР (1948), основатель научных школ по нелинейной механике и теоретической физике.



**МАЙЕР Джозеф Эдвард** (р. 5.II 1904) - американский физик-теоретик и химик, член Национальной АН.

Значительный шаг в направлении создания уравнения состояния реального газа был сделан американским физиком **Дж. Майером** и советским математиком **Н.Н. Боголюбовым** в 1937–48 гг.

Независимо друг от друга они методом статистической физики показали, что в наиболее общем виде уравнение реального газа выглядит следующим образом

$$pv = RT \left( 1 - \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{k}{k+1} \cdot \frac{b_k}{v^k} \right)$$

$b_k$  – вириальные коэффициенты (функции только температуры)

Вириал  $G$  для множества  $N$  точечных частиц в механике определяется как:

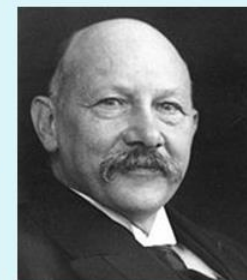
$$G = \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \cdot \mathbf{r}_k,$$

где  $\mathbf{p}_k$  и  $\mathbf{r}_k$  — импульсы и вектора координат для  $k$ -й частицы.

Выражение «вириал» происходит от латинских слов «vis», «viris» — «сила» или «энергия». Оно было введено Клаузиусом в 1870 году.

Вириальное разложение было впервые использовано в 1901 году Камерлинг-Оннесом как обобщение закона идеального газа.

**Хейке Камерлинг-Оннес** (нидерл. **Heike Kamerlingh Onnes**; 1853—1926) — голландский физик и химик, лауреат Нобелевской премии по физике 1913 года.



Объяснило многое и пик изобарной теплоемкости при  $p > p_k$  как диссоциацию и ассоциацию объединений молекул.

