

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВ

В.М. Игнатенко

При давлениях газа существенно меньших критического давления, и температурах существенно больших критической температуры, можно считать, что газ находится в идеально газовом состоянии и использовать для расчетов уравнение состояния Менделеева-Клайперона

$$p \cdot v = R \cdot T. \quad (1)$$

Теплоемкость идеального газа c_p считается не зависящей от давления, т.е. является функцией температуры $c_p^{ид} = f(T)$.

$$c_p^{ид} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3. \quad (2)$$

Формулы для расчета термических и калорических параметров идеального газа имеют простую форму (например, энтальпия идеального газа $i^{ид} = c_p^{ид} \cdot T$ - является функцией только температуры), поэтому использование уравнения состояния Менделеева-Клайперона, в тех случаях, когда обеспечивается приемлемая точность расчетов, является удобным.

Однако свойства реального газа значительно отличаются от свойств идеального, поэтому использование уравнения (1) ограничено.

Существует значительное количество (более ста) уравнений состояния для определения термодинамических свойств реальных газов. Начиная с простых уравнений состояния Дюпре (1864), Гирна (1865), Ван-дер-Ваальса (1873), были получены уравнения, которые позволяли определять термодинамические свойства газов все с большей

точностью. Уравнения состояния в вириальной форме — Тиссена (1885), Камерлинг-Оннеса (1901) и др. содержат коэффициенты (*вириальные коэффициенты*), которые зависят только от температуры. Уравнения состояния в вириальной форме записываются либо относительно удельного объема (3), либо давления (4)

$$z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots, \quad (3)$$

$$z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} = 1 + B' \cdot p + C' \cdot p^2 + D' \cdot p^3 + \dots. \quad (4)$$

Использование уравнений состояния Битти-Бриджмена, Загорученко, Редлиха-Квонга и др. возможно, если известны значения индивидуальных коэффициентов компонентов газовой смеси и коэффициентов, учитывающих взаимодействие компонентов.

Большое распространение вследствие простоты и физической наглядности получило уравнение *Ван-дер-Ваальса*

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = R \cdot T. \quad (5)$$

Константы уравнения *Ван-дер-Ваальса* определяются, как правило, по известным критическим параметрам из условий

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{кр}} = -\frac{R \cdot T}{(v - b)^2} + \frac{2 \cdot a}{v^3} = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{кр}} = \frac{2 \cdot R \cdot T}{(v - b)^3} - \frac{6 \cdot a}{v^4} = 0 \quad (7)$$

Совместное решение этих уравнений дает

$$v_{кр} = 3 \cdot b; \quad p_{кр} = \frac{a}{27 \cdot b^2}; \quad T_{кр} = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot R \cdot b}.$$

Тогда критический коэффициент сжимаемости

$$z_{кр} = \frac{p_{кр} \cdot v_{кр}}{R \cdot T_{кр}} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (8)$$

Значение $z_{кр}$ для реальных газов заметно меньше (0,27-0,3), чем получается из уравнения *Ван-дер-Ваальса*. Как и другие простые уравнения состояния с двумя индивидуальными параметрами уравнение *Ван-дер-Ваальса* является неточным. В практических расчетах данное уравнение, как правило, не используется, но имеет принципиальное значение, потому что:

1) уравнение было получено из модельных представлений о свойствах реальных газов и жидкостей, а не явилось результатом эмпирического подбора функции $f(p, v, T)$;

2) на основе этого уравнения построено много других уравнений состояния;

3) с помощью уравнения *Ван-дер-Ваальса* впервые удалось описать явление перехода газа в жидкость и проанализировать критические явления. В этом отношении уравнение *Ван-дер-Ваальса* имеет преимущество перед более точными уравнениями в вириальной форме.

Причиной недостаточной точности уравнения Ван-дер-Ваальс считал ассоциацию молекул в газовой фазе, которую не удастся описать, учитывая зависимость параметров a и b от объема и температуры, без использования дополнительных постоянных. Выяснилось, что ни одно из уравнений состояния, содержащих менее 5 индивидуальных постоянных, не оказалось достаточно точным для описания реальных газов в широком диапазоне p , V , T , и все эти уравнения оказались непригодными в области конденсации газов.