

Интернет-журнал «Науковедение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 8, №2 (2016) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol8-2>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/104TVN216.pdf>

DOI: 10.15862/104TVN216 (<http://dx.doi.org/10.15862/104TVN216>)

Статья опубликована 10.05.2016.

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Кочетков А.В., Федотов П.В. Необходимые дополнения к теории реальных газов // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 8, №2 (2016) <http://naukovedenie.ru/PDF/104TVN216.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/104TVN216

**УДК 533**

**Кочетков Андрей Викторович<sup>1</sup>**

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия, Пермь  
Доктор технических наук, профессор  
E-mail: [soni.81@mail.ru](mailto:soni.81@mail.ru)

**Федотов Петр Викторович**

ООО «Научно-исследовательский центр технического регулирования», Россия, Саратов  
Инженер  
E-mail: [klk50@mail.ru](mailto:klk50@mail.ru)

## **Необходимые дополнения к теории реальных газов**

**Аннотация.** Показано, что в разъяснении механизмов передачи тепла в газах решающее значение имеет механизм лучистого обмена между атомами (молекулами) газа. Молекулы газов обмениваются энергией не только за счет упругих ударов, но и за счет актов излучения и поглощения фотонов. Внутренняя энергия газа составляет не только кинетическая энергия молекул, как это следует из МКТ, но и энергия фотонов, поглощенных молекулами. Средние скорости молекул, рассчитанные исходя из теории идеальных газов, завышены, т.к. не учитывает, что кинетическая энергия молекул газа – это только часть внутренней энергии газа. Остальная часть – это энергия тепловых фотонов. Процесс теплопередачи в газах осуществляется двумя путями: передачей кинетической энергии при соударениях и поглощением вторичных фотонов, излученных молекулами газа. Фотоны, поглощенные молекулами излучаются не только спонтанно, как это следует из литературы, но и вынужденно при соударениях молекул. Причем, чем выше плотность газа, тем большее влияние получает вынужденное излучение тепловых фотонов. При небольших плотностях газов наблюдается линейное повышение теплопроводности газа по мере увеличения плотности. Это объясняется линейным повышением количества столкновений молекул газа в единицу времени по мере повышения плотности.

**Ключевые слова:** теория реальных газов; лучистый теплообмен; теория Ван дер Ваальса; вириальные уравнения Камерлинг-Оннеса; теплопроводность; плотность; давление; температура; теплоемкость; кинетическая энергия молекул

---

<sup>1</sup> 410022, г. Саратов, ул. Азина, д. 38 «В», кв. 4

## Введение. О механизмах теплопроводности газов

Необходимость дополнительных объяснений о механизмах теплопроводности газа следует из того, что современные теории не могут объяснить поведение этой функции. Состоящий в том, что графики функции теплопроводности, имеют два различных участка: почти горизонтальный и резко поднимающийся вверх. Причем первый участок только кажется горизонтальным, из-за малого масштаба графиков. В действительности он тоже наклонный, теплопроводность всюду повышается с увеличением плотности, но угол наклона при не высоких плотностях небольшой и резко возрастает, когда плотность достигает некоторого предела.

## Обсуждение проблемы

Это означает, что причин повышения теплопроводности газов, по крайней мере, две. Причем первая причина работает в области не высоких плотностей, а вторая в области высокой плотности газа. Соответственно и механизмов, объясняющих такое поведение должно быть, как минимум, два.

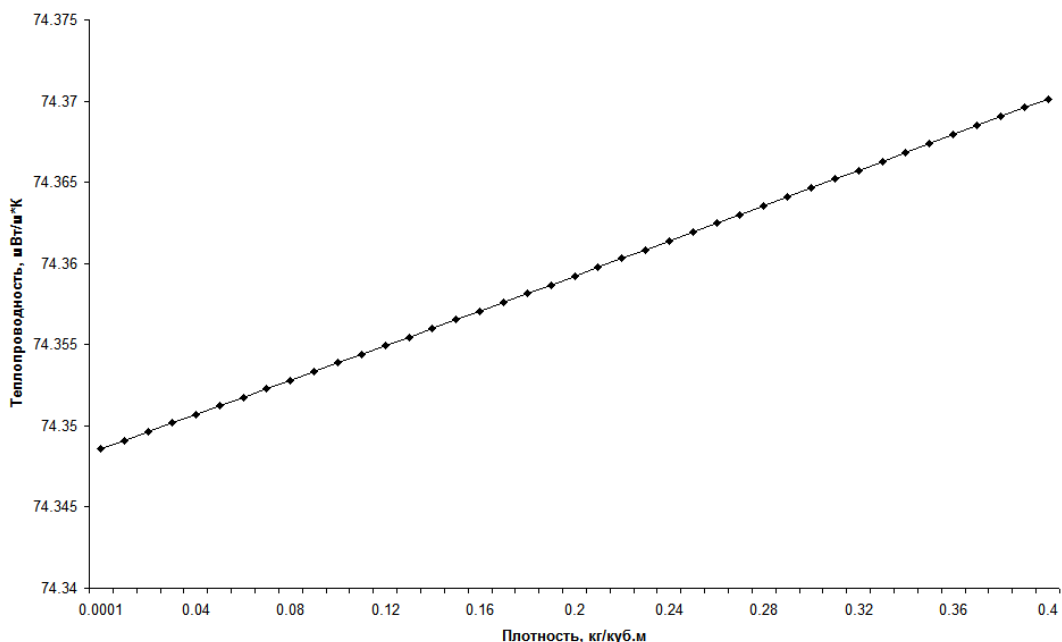
Скорее всего в области низких и средних плотностей работает первый механизм, а с некоторого предела подключается второй. Возможно постоянно работают оба, но различается степень влияния. Причем, на первом этапе (при низких плотностях) существенно влияние первого механизма, а влияние второго исчезающе мало. На втором этапе – наоборот, на первый план выходит второй механизм, а влияние первого снижается.

Объяснения теплопроводности газов имеются во всех современных теориях, что в теории идеальных газов (МКТ), что в теориях реальных газов: теории Ван дер Ваальса, решеточной модели (Камерлинг-Оннеса) и некоторых др. Все объяснения обоснованы в книге Ж. Фурье, книге «Аналитическая теория теплоты» 1822 г. [1].

В своей работе Фурье основывается на МКТ, т.е. теплопередача осуществляется только за счет передачи энергии молекул при столкновениях. Согласно этой теории, теплопередача не зависит от плотности или давления, а только от температуры. В самом деле, при увеличении плотности уменьшается длина свободного пробега молекул, соответственно, учащаются столкновения, и увеличивается скорость передачи тепла от молекулы к молекуле. Но при этом удлиняется цепочка, необходимая для передачи тепла от одной стенки до другой, и тоже пропорционально плотности. Так, что эти два механизма полностью компенсируют друг друга, в результате, теплопередача не должна зависеть от плотности, о чем и сообщают все учебники [например, 8, с. 708; 9, с. 386; 11, с. 345]. Ясно, что такое объяснение прямо противоречит экспериментальным данным.

Продолжим рассматривать графики реальной теплопроводности, чтобы изучить характеристики возможных механизмов теплопроводности.

На рис. 1 приведен график зависимости теплопроводности гелия при 100 К, в диапазоне от 0,0001 до 0,4 кг/м<sup>3</sup>.



**Рисунок 1.** Зависимость теплопроводности гелия от плотности при 100 К (по данным [10])

Линия на рис. 1 идеальная прямая с уравнением функциональной зависимости:

$$\lambda(\rho, T) = a_0(T) \rho + a_1(T), \tag{1}$$

где:  $\lambda(\rho, T)$  – коэффициент теплопроводности,  $a_0(T)$  - коэффициент первого порядка,  $a_1(T)$  – свободный член.

Аналогично проходят графики функций  $\lambda(\rho, T)$  в диапазоне температур от 100 К до 1000 К. Значения коэффициентов приведены в таблице 1.

**Таблица 1**

**Значения коэффициентов уравнения функциональной зависимости**

	100 К	200 К	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К	1000 К
$a_0$	0,0005	0,0008	0,0011	0,0014	0,0016	0,0018	0,002	0,0021	0,0023	0,0024
$a_1$	74,348	118,14	155,87	189,98	221,89	252,24	281,33	309,37	336,49	362,7

По таблице 1 легко увидеть, что коэффициенты зависят от температуры. С коэффициентом  $a_1(T)$  все понятно, это член который следует из теории теплоемкости Фурье. Т.е., тепло, передаваемое посредством передачи энергии при упругих ударах молекул газа. Как и следует из теории Фурье, этот коэффициент зависит только от температуры и не зависит от плотности газа. С другим коэффициентом сложнее. Необходимы новые гипотезы, т.к. существующие модели не могут описать подобного.

Такие гипотезы есть. Первая, высказана авторами в статье [6], из этой статьи следует, что молекулы газов обмениваются энергией не только за счет упругих ударов, но и за счет актов излучения и поглощения фотонов. Тогда следует признать, что внутренняя энергия газа составляет не только кинетическая энергия молекул, как это следует из МКТ, но и энергия фотонов поглощенных молекулами. Средние скорости молекул рассчитанные, исходя из теории идеальных газов, завышены, т.к. не учитывает, что кинетическая энергия молекул газа – это только часть внутренней энергии газа.

Остальная часть – это энергия тепловых фотонов. С одной стороны, данная гипотеза противоречит изложению в учебниках по атомной физике, согласно которым электрон может

находиться исключительно на стационарных орбитах [11, с. 65]. Надо признать, что «стационарные орбиты» - это некоторое идиоматическое выражение, характеризующие то, что электрон может находиться на стационарной орбите очень большое время (по атомным масштабам). Согласно современной литературе время существования электрона на стационарной (возбужденной) орбите порядка  $10^{-8}$  с [4, с. 44]. За это время электрон в атоме водорода успевает сделать порядка  $10^8$  оборотов вокруг ядра.

То, что электрон в атоме может существовать и не на стационарных орбитах, подтверждается данными о поглощении газами теплового излучения с энергиями, не совпадающими с энергией стационарных состояний [2].

Принято считать, что газы практически прозрачны для излучения в ИК диапазоне. Строго говоря, рассеяние инфракрасных волн в газах, хотя и мало, но не нулевое. В действительности ослабление в области ИК-волн и видимого света определяется по формуле [2]:

$$\Gamma_r = \frac{8\pi^3}{3N_M\lambda^4}(n^2 - 1)^2, \quad (2)$$

где:  $N_M$  - число молекул в единице объема (концентрация);  $n$  - коэффициент преломления газа,  $\lambda$  - длина волны.

С учетом того, что коэффициент преломления газов ( $n$ ) также зависит от концентрации, на этом принципе основаны рефрактометрические анализаторы концентрации газов [3]. Получаем, что рассеяние волн в газах, зависит от двух параметров: концентрации<sup>2</sup> и длины волны.

Атомы и молекулы газов не просто рассеивают, а переизлучают ЭМВ, «Поскольку размеры молекул малы по сравнению с длиной волны, они переизлучают энергию как элементарные излучатели» [2].

Чтобы излучить рассеянную волну, атом или молекула, для начала должны ее поглотить. Поглотив волну (фотон) с частотой, не совпадающей с одной из резонансных, атом практически сразу излучает его. В данном случае нужно говорить не о том, что электрон не может существовать на не стационарных орбитах, а о том, что существование на не стационарных орбитах электрона ограничено периодом в несколько колебаний (как максимум), а, скорее всего, в пределах одного колебания (оборота). Это время порядка  $10^{-16}$  с. Что в 100 млн. раз меньше времени существования электрона на стационарных орбитах. Время хотя и исчезающе малое, но все-таки не нулевое.

Первый постулат Бора необходимо перефразировать: электрон при поглощении фотона может переходить на любую орбиту.

Существовать длительное время порядка  $10^{-8}$  с, совершая миллионы оборотов, он может только на стационарных орбитах. Если частота поглощенного фотона не соответствует резонансным частотам, то электрон может находиться на нестационарной орбите не более  $10^{-16}$  с или не более нескольких оборотов.

Лучистый перенос тепла хорошо известен в науке и достаточно хорошо отражен в литературе, но модели лучистого переноса в современной литературе применяются для объяснения теплопередачи в вакууме и теплопередачи между стенками ящика, содержащего

---

<sup>2</sup> Заметим, что и это свойство газов зависит от концентрации атомов (молекул) в газах (прим. авт.).

газ, а молекулы газа считаются исключительно мешающим фактором, рассеивающими и поглощающими тепловые фотоны.

В нашей гипотезе молекулы газа не просто рассеивают тепловое излучение, а непосредственно участвуют в процессе лучистого переноса. А именно, отражается механизм лучистого переноса между молекулами газа.

Вторая гипотеза, необходимая для описания механизма теплопередачи фотонами – это гипотеза А.А. Крушева [7, с. 19] о вынужденном излучении фотонов, согласно которой фотоны, поглощенные молекулами газа вынужденно излучаются при столкновениях молекул.

### **Обсуждение результатов**

Эти две гипотезы хорошо объясняют поведение функции теплопередачи при низких плотностях газов.

Пока плотность газа слишком мала, столкновения молекул редкие и не имеют сильного влияния на процесс теплопередачи. По мере повышения плотности соударения случаются чаще, и появляется все большее количество вторичных (вынужденных) фотонов. Т.к. фотоны имеют скорости намного выше скоростей молекул, то перенос тепла осуществляется быстрее, и теплопроводность возрастает. Из-за того, что при увеличении плотности количество ударов растет линейно (при постоянной температуре) линейно растет и теплопроводность в зависимости от плотности газа.

Линейная зависимость количества ударов от плотности объясняется тем, что при постоянной температуре скорости молекул постоянны, а при увеличении плотности линейно сокращается длина свободного пробега. Поэтому время между двумя последовательными ударами одной молекулы сокращается линейно, а количество ударов в единицу времени линейно возрастает.

Описанный выше механизм объясняет повышение теплопередачи в зависимости только от плотности при постоянной температуре. Кроме повышения теплопроводности при повышении плотности при постоянной температуре, теплопередача повышается и с повышением температуры, при постоянной плотности. В этом случае реализуется два механизма, механизм, описанный в теории Фурье (МКТ), и фотонный механизм, описанный в данной статье. При повышении температуры увеличивается скорость молекул и при постоянной плотности, хотя и сохраняется длина свободного пробега, но с повышением скорости молекулы скорость передачи энергии увеличивается.

Подтверждением сказанного может служить факт, что при увеличении плотности снижается теплоемкость газа (рис. 2).

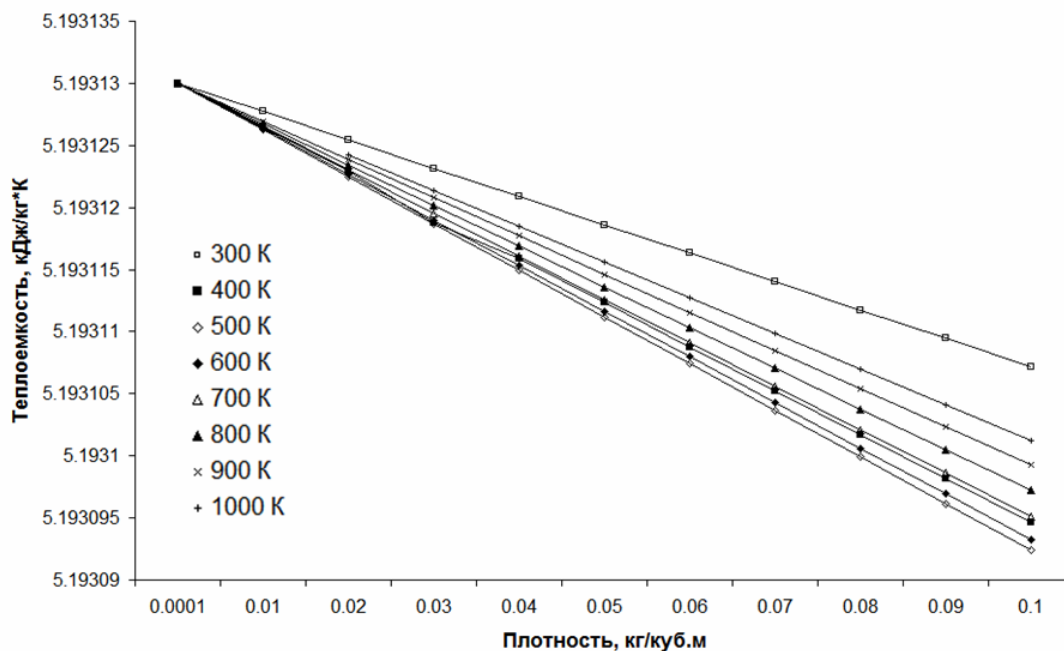


Рисунок 2. Теплоемкость гелия при малых плотностях по данным [12]

При этом функция теплоемкости газов сложная и зависит от многих параметров в отличие от теплопроводности.

Поэтому аппроксимировать ее простыми полиномами наподобие теплопередачи не получается. Например, на рис. 2 приведены графики теплоемкости в диапазоне температур 300 ... 1000 К, в котором теплоемкость гелия понижается. А в диапазоне 100 ... 200 К теплоемкость, наоборот, повышается.

Это поведение становится понятным, если рассмотреть график второго вириального коэффициента для гелия рис. 3.

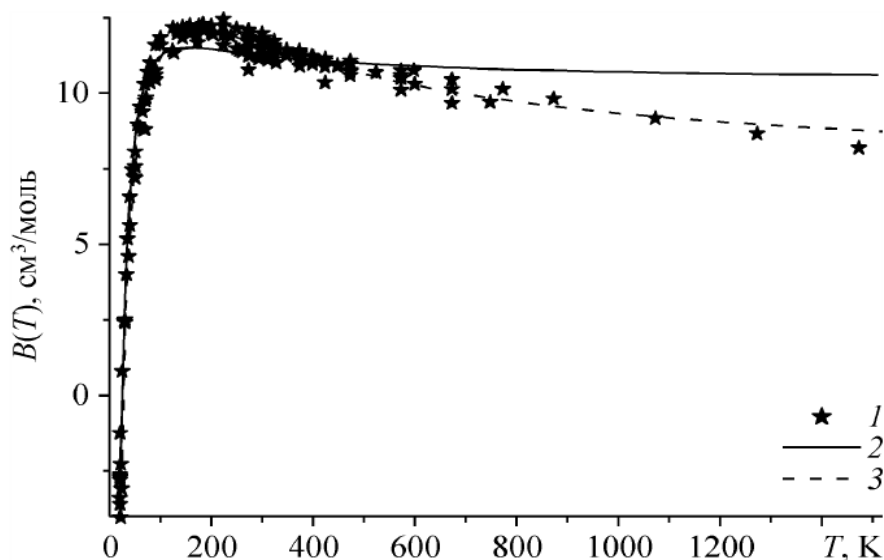


Рисунок 3. Второй вириальный коэффициент для гелия (1 – экспериментальные данные, 2, 3 – расчет по различным методикам) [5]

Оказывается, что именно в диапазоне от 100 К до 250 К второй вириальный коэффициент имеет максимум.

Как сказано в статье «Уточнение перечня базовых параметров термодинамического состояния газа», значение второго вириального коэффициента гласит о количестве связанных молекул.

Образование многоатомных молекул вносит существенные коррективы в значение теплоемкости газа, поэтому в данном диапазоне температур теплоемкость гелия ведет себя аномально.

### Выводы

1. Молекулы газов обмениваются энергией не только за счет упругих ударов, но и за счет актов излучения и поглощения фотонов.
2. Внутренняя энергия газа составляет не только кинетическая энергия молекул, как это следует из МКТ, но и энергия фотонов, поглощенных молекулами.
3. Средние скорости молекул, рассчитанные исходя из теории идеальных газов, завышены, т.к. не учитывает, что кинетическая энергия молекул газа – это только часть внутренней энергии газа. Остальная часть – это энергия тепловых фотонов.
4. Процесс теплопередачи в газах осуществляется двумя путями: передачей кинетической энергии при соударениях (МКТ) и поглощением вторичных фотонов, излученных молекулами газа.
5. Фотоны, поглощенные молекулами излучаются не только спонтанно, как это следует из литературы, но и вынужденно при соударениях молекул. Причем, чем выше плотность газа, тем большее влияние получает вынужденное излучение тепловых фотонов.
6. При небольших плотностях газов наблюдается линейное повышение теплопроводности газа по мере увеличения плотности. Это объясняется линейным повышением количества столкновений молекул газа в единицу времени по мере повышения плотности. И соответственно, увеличением вторичных фотонов излученных вынужденно.
7. Сказанное в п. 1–5 позволяет интерпретировать эмпирические данные, что теплопроводность газа при малых плотностях и постоянной температуре подчиняется уравнению первой степени зависимости от плотности. Причем постоянный (свободный) член объясняется молекулярно-кинетической теорией газов, а член при первой степени плотности характеризует обменно-фотонный механизм теплопередачи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fourier Joseph. Théorie analytique de la chaleur. — Paris: Firmin Didot Père et Fils, 1822.
2. Грудинская Г.П. Распространение радиоволн. - М.: Высшая школа. 1975. - 280 с.
3. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. - Л.: Химия. 1983. - 352 с.
4. Иродов И.Е. Квантовая физика. Основные законы. - М.: Лаборатория базовых знаний. 2001. - 272 с.
5. Каплун А.Б., Кидяров Б.И., Мешалкин А.Б., Шишкин А.В. Термическое уравнение состояния реальных газов для широкой области параметров состояния, включая критическую область // Теплофизика и аэромеханика, 2008, том 15, №3. - С. 383–393.
6. Кочетков А.В., Федотов П.В. Об излучении атомов и молекул. // Техническое регулирование в транспортном строительстве, №4 (18), 2016 [Электронный ресурс]. URL: [http://trts.esrae.ru/pdf/2016/4\(18\)/7.doc](http://trts.esrae.ru/pdf/2016/4(18)/7.doc).
7. Крушев А.А. и др. Анализ квантовых механизмов в термодинамике, при формировании интенсивностей спектров, эволюции нуклидов в Метагалактике / А.А. Крушев, Д.А. Крушев, Д.А. Крушев, Н.И. Славщик, П.А. Крушев. - Минск: Четыре четверти. 2010. - 60 с.
8. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Том 2 Квантовая механика, квантовая статистика и физическая кинетика. - М.: Наука. 1971. - 936 с.
9. Савельев И. В. Курс общей физики. Том I Механика, колебания и волны, молекулярная физика. - М.: Наука. 1970.
10. Свойства и процессы рабочих тел и материалов атомной энергетики - Интерактивный справочник Александрова А.А., Орлова К.А., Очкова В.Ф. [Электронный ресурс]. URL: <http://twf.mpei.ac.ru/tthb/npp/>.
11. Сивухин Д.В. Общий курс физики Атомная физика. Т. V. ч. 1. - М.: Наука. 1986. - 426 с.
12. Термодинамические свойства гелия / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, Г.А. Спиридонов, В.А. Цымарный. - М.: Изд-во стандартов. 1984. - 320 с.



**Kochetkov Andrey Viktorovich**

Perm national research polytechnical university, Russia, Perm  
E-mail: [soni.81@mail.ru](mailto:soni.81@mail.ru)

**Fedotov Petr Viktorovich**

JSC Research Center of Technical Regulation, Russia, Saratov  
E-mail: [klk50@mail.ru](mailto:klk50@mail.ru)

## **Necessary additions to the theory of real gases**

**Abstract.** It is shown that in an explanation of mechanisms of transfer of heat in gases crucial importance has the mechanism of a radiant exchange between atoms (molecules) of gas. Molecules of gases exchange energy not only at the expense of elastic blows, but also at the expense of acts of radiation and absorption of photons. Internal energy of gas makes not only kinetic energy of molecules as it follows from MKT, but also energy of the photons absorbed by molecules. The average velocities of the molecules calculated proceeding from the theory of ideal gases are overestimated since doesn't consider that kinetic energy of molecules of gas is only part of internal energy of gas. Other part is an energy of thermal photons. Process of a heat transfer in gases is carried out in two ways: transfer of kinetic energy at impacts and absorption of the secondary photons radiated by gas molecules. The photons absorbed by molecules are radiated not only spontaneously as it follows from literature, but also forcedly at impacts of molecules. And, the gas density is higher, the greater influence receives the compelled radiation of thermal photons. At the small density of gases linear increase of heat conductivity of gas in process of increase in density is observed. It is explained by linear increase of number of collisions of molecules of gas in unit of time in process of increase of density.

**Keywords:** theory of real gases; radiant heat exchange; Van der Waals's theory; virialny equations of Kamerling-Onnesa; heat conductivity; density; pressure; temperature; thermal capacity; the kinetic energy of the molecules

## REFERENCES

1. Fourier Joseph. Théorie analytique de la chaleur. — Paris: Firmin Didot Père et Fils, 1822.
2. Grudinskaya G.P. Rasprostranenie radiovoln. - M.: Vysshaya shkola. 1975. - 280 s.
3. Ioffe B.V. Refraktometricheskie metody khimii. - L.: Khimiya. 1983. - 352 c.
4. Irodov I.E. Kvantovaya fizika. Osnovnye zakony. - M.: Laboratoriya bazovykh znaniy. 2001. - 272 s.
5. Kaplun A.B., Kidyarov B.I., Meshalkin A.B., Shishkin A.V Termicheskoe uravnenie sostoyaniya real'nykh gazov dlya shirokoy oblasti parametrov sostoyaniya, vklyuchaya kriticheskuyu oblast' // Teplofizika i aeromekhanika, 2008, tom 15, №3. - S. 383–393.
6. Kochetkov A.V., Fedotov P.V. Ob izluchenii atomov i molekul. // Tekhnicheskoe regulirovanie v transportnom stroitel'stve, №4 (18), 2016 [Elektronnyy resurs]. URL: [http://trts.esrae.ru/pdf/2016/4\(18\)/7.doc](http://trts.esrae.ru/pdf/2016/4(18)/7.doc).
7. Krushev A.A. i dr. Analiz kvantovykh mekhanizmov v termodinamike, pri formirovanii intensivnostey spektrov, evolyutsii nuklidov v Metagalaktike / A.A. Krushev, D.A. Krushev, N.I. Slavshchik, P.A. Krushev. - Minsk: Chetyre chetverti. 2010. - 60 s.
8. Levich V.G., Vdovin Yu.A., Myamlin V.A. Kurs teoreticheskoy fiziki. Tom 2 Kvantovaya mekhanika, kvantovaya statistika i fizicheskaya kinetika. - M.: Nauka. 1971. - 936 s.
9. Savel'ev I. V. Kurs obshchey fiziki. Tom I Mekhanika, kolebaniya i volny, molekulyarnaya fizika. - M.: Nauka. 1970.
10. Svoystva i protsessy rabochikh tel i materialov atomnoy energetiki - Interaktivnyy spravochnik Aleksandrova A.A., Orlova K.A., Ochkova V.F. [Elektronnyy resurs]. URL: <http://tw.mpei.ac.ru/tthb/npp/>.
11. Sivukhin D.V. Obshchiy kurs fiziki Atomnaya fizika. T. V. ch. 1. - M.: Nauka. 1986. - 426 s.
12. Termodinamicheskie svoystva geliya / V.V. Sychev, A.A. Vasserman, A.D. Kozlov, G.A. Spiridonov, V.A. Tsymarnyy. - M.: Izd-vo standartov. 1984. - 320 s.