

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/103TVN216.pdf>

DOI: 10.15862/103TVN216 (<http://dx.doi.org/10.15862/103TVN216>)

Статья опубликована 10.05.2016.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Кочетков А.В., Федотов П.В. Уточнение перечня базовых параметров термодинамического состояния газа // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 8, №2 (2016) <http://naukovedenie.ru/PDF/103TVN216.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/103TVN216

УДК 533

Кочетков Андрей Викторович

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия, Пермь¹
Доктор технических наук, профессор
E-mail: soni.81@mail.ru

Федотов Петр Викторович

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

Уточнение перечня базовых параметров термодинамического состояния газа

Аннотация. Показано, что в молекулярной теории реальных газов необходимо отказаться от такого параметра, как давление. Вместо него необходимо внести параметр плотности газа или концентрация атомов (молекул).

В газах при различных давлениях наблюдаются процессы образования молекул разной степени сложности, чем выше давление, тем более сложные молекулы образуются. При очень высоких давлениях (большой плотности) атомы газов объединяются в единую «молекулу», занимающую весь объем, отведенный газу.

Теория реальных газов Ван дер Ваальса и вириальные уравнения Камерлинг-Оннеса являются не противоречащими друг другу, а дополняющими друг друга. Необходимо их объединение.

В разъяснении механизмов передачи тепла в газах решающее значение имеет механизм лучистого обмена между атомами (молекулами) газа. Данные экспериментов говорят о том, что при низких давлениях спектры соответствуют излучениям отдельных атомов (линейчатые). При повышении давления спектры переходят в полосатые, соответствующие излучениям молекул, при дальнейшем повышении давления полосы спектров расширяются, и при самых высоких давлениях переходят в непрерывный спектр, соответствующий излучению тел, а не газов.

Коэффициенты теории газов показывают меру образования молекул из отдельных атомов. Надо различать понятия валентных молекул, принятое в химии, характеризующее

¹ 410022, г. Саратов, ул. Азина, д. 38 «В», кв. 4

химическую активность элементов при нормальных условиях и физические молекулы, образующиеся при повышенных давлениях и распадающиеся при понижении давления.

Ключевые слова: теория реальных газов; термодинамические параметры; лучистый теплообмен; теория Ван дер Ваальса и вириальные уравнения Камерлинг-Оннеса; теплообмен; плотность; давление

Введение

Реальный газ не описывается уравнением Менделеева–Клапейрона для идеальных газов. Поэтому, в связи с потребностями практики, предпринималось много попыток составить уравнение состояния реальных газов.

Наиболее известные уравнения для реальных газов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наиболее известные уравнения для реальных газов

Уравнение	Уравнение
Ван-дер-Ваальса (1873)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$
Дитеричи (1898)	$p = \frac{RTe^{-a/RTV}}{V-b}$
Бертло (1900)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$
Вириальное (Камерлинг-Оннес) (1901)	$p = \frac{RT}{V} \left\{ 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right\}$
Битти-Бриджмена (1927)	$p = \frac{(1-\gamma)RT(V+\beta) - \alpha}{V^2}, \text{ где}$ $\alpha = a_0 \left(1 + \frac{a}{V} \right), \quad \beta = b_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right), \quad \gamma = \frac{c_0}{VT^2}$
Редлиха — Квонга (1949)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5}V(V+b)},$

Причем, некоторые уравнения являются уточнением уравнения Ван-дер-Ваальса (Дитеричи и Бертло), а уравнения Битти-Бриджмена и Редлиха — Квонга являются эмпирическими без физического обоснования.

При этом Редлих в своей статье пишет, что уравнение не имеет теоретического обоснования, а является удачной эмпирической модификацией ранее известных уравнений [1].

Большое количество уравнений связано с тем, что ни одно уравнение не описывает поведение реальных газов при всех возможных условиях (температурах и давлениях). Каждое уравнение имеет области, в которых оно лучше других описывает состояние газа. Но в других условиях то же самое уравнение имеет большие отклонения от экспериментальных данных.

На практике в виде прямых расчетов применяется только уравнение Ван дер Ваальса ввиду его простоты. Для остальных уравнений обычно применяются либо диаграммы, либо таблицы вычисленных значений.

Значение уравнения Ван дер Ваальса не только в том, что оно является самым простым, но оно еще имеет ясный и простой физический смысл.

«Несмотря на то, что уравнение Ван дер Ваальса является приближенным уравнением, оно достаточно хорошо отвечает свойствам реальных веществ, так что основные положения теории Ван-дер-Ваальса сохраняют силу и по настоящее время, подвергнувшись в современных теориях лишь некоторым уточнениям и дополнениям» [14, с. 59].

«Уже указывалось, что современная теория уравнения состояния реальных газов базируется на принципиальных положениях теории Ван дер Ваальса и развивает эти положения далее, причем, располагая мощным математическим аппаратом статистической механики, она получает возможность производить все расчеты не приближенно, но вполне точно» [14, с. 60].

В приведенной цитате явно указывается, что для точных расчетов на основе физических моделей используется аппарат статистической механики. Дело в том, что термодинамика наука феноменологическая, получать экспериментальные данные состояния газов при различных термодинамических параметрах и аппроксимировать наиболее подходящим уравнением термодинамики можно даже не имея никаких представлений о внутренних механизмах протекающих в газах процессов. Именно так и поступали авторы газовых законов: Лавуазье, Бойль, Мариот и др.

Постановка проблемы

Если пытаться вникать в суть происходящих в газах процессов, то неизбежно необходим математический аппарат, учитывающий взаимодействие составляющих газы молекул и атомов. Именно таким аппаратом и является статистическая физика.

Но в статистической физике свои проблемы.

«Точный теоретический расчет статистической суммы газов или жидкостей с произвольным гамильтонианом (2.6) - задача, которая лежит далеко за пределами возможностей современной статистической физики». [16] И хотя, «можно сделать ряд разумных и достаточно хороших приближений, которые позволяют оценить статистическую сумму (2.1) и конфигурационный интеграл (2.8) для реальных газов, состоящих из валентно насыщенных молекул» [16]. Задача все еще далека от завершения.

Не последнюю роль в сложившихся трудностях, лежащих перед исследователями реальных газов играет разумный выбор начальных параметров.

Проведем методический анализ применяемых в теории газов начальных параметров.

В настоящее время в научной и учебной литературе используются следующие термодинамические параметры: P (давление), V (объем) и T (температура). Если температура и объем не вызывают никаких сомнений, то давление, как термодинамический параметр вызывает определенные вопросы.

Существует мнение, что «наиболее удобной мерой неидеальности является *фактор сжимаемости* $Z = pV_m/RT$, поскольку для идеального газа $Z = 1$ при любых условиях» [16].

Например, предлагается: «Термическое уравнение состояния реального газа можно представить в форме:

$$pv = zRT, \quad (1)$$

где z – коэффициент сжимаемости, являющийся сложной функцией температуры и плотности (или давления)» [12].

В качестве параметра для определения термодинамического состояния системы газов сжимаемость не очень подходит, т.к. имеет сложную зависимость от давления и температуры.

Любые объяснения, почему и от чего зависит сжимаемость газов, определяется принятой моделью строения газов. В [12] приводится вид функции сжимаемости для всех реальных газов (рис. 2), 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.

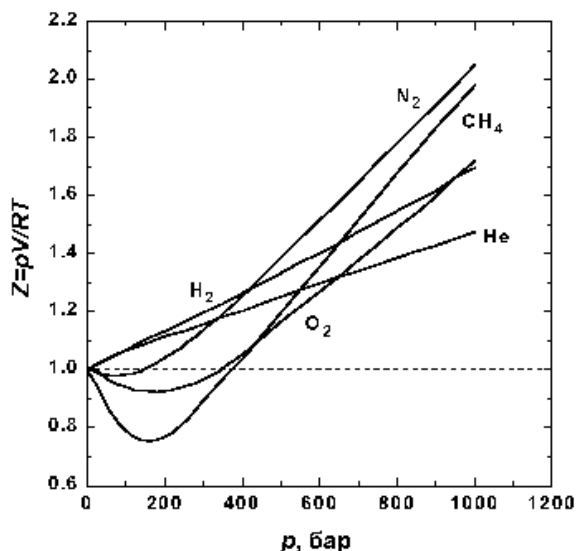


Рисунок 1. Зависимость фактора сжимаемости некоторых газов от давления при 298 К [16]

Поскольку для идеального газа при любых параметрах $z = 1$ этот график наглядно представляет отличие удельного объема (плотности) реального и идеального газов при одинаковых параметрах» [12].

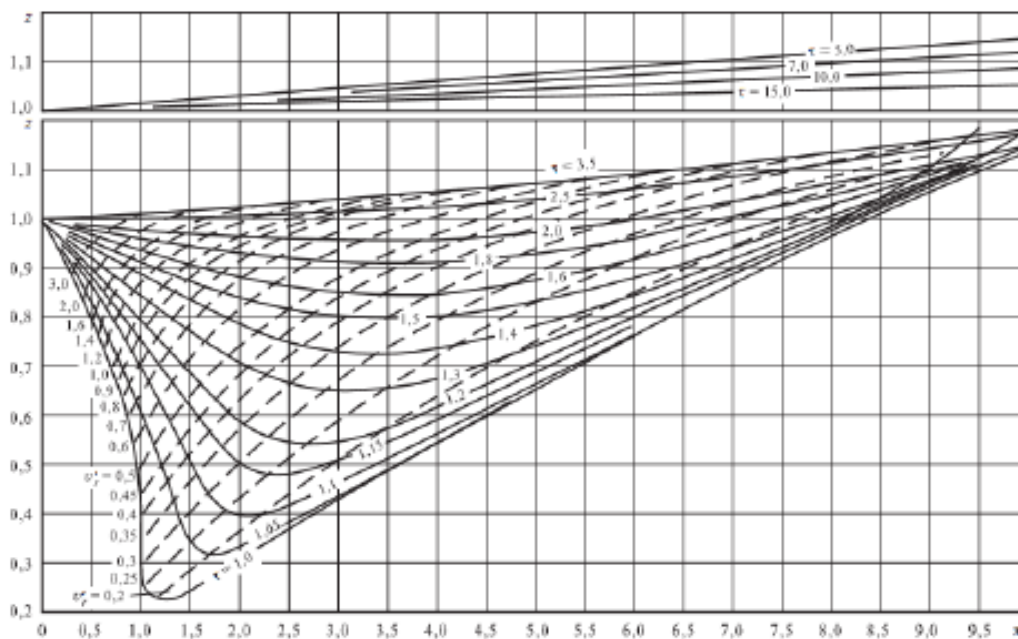


Рисунок 2. Функция зависимости сжимаемости реальных газов от давления и температуры [12]

Метод решения

Сжимаемость газов не может быть непосредственно измерена в процессе рабочего цикла термодинамической системы, а только в ходе специально проводимых экспериментов. Сжимаемость газов в действительности представляет собой не одну кривую, а семейство кривых при разных температурах и одном и том же давлении, либо при одинаковой температуре, но разных давлениях, сжимаемость газа разная.

В практической работе сжимаемость газов не измеряют, а рассчитывают по соответствующим расчетным формулам, согласно официально признанным методикам. Поэтому, сжимаемость газов может и хорошо характеризует неидеальность газов, но не может быть принята в качестве начального параметра в теории реальных газов.

Посмотрим, что еще может послужить заменой давления, как начального параметра. Для этого надо обратить внимание на параметры, которые используются в статистической теории газов. Анализ литературы показывает, что все статистические модели реальных газов строятся с использованием такого параметра как концентрация.

Концентрация – это количество атомов (молекул) в единице объема. И это совсем не удивительно, т.к. именно концентрация определяет средние расстояния между молекулами газа, а значит и потенциальные силы дальнего действия молекул. Например, по теории Ван дер Ваальса или любой другой. После установления законов поведения статистической системы в зависимости от концентрации, переходят к обычным термодинамическим характеристикам: P , V и T .

Применение давления как термодинамического параметра совершенно оправдано в теории идеальных газов, в которой атомы взаимодействуют только при абсолютно упругих столкновениях во время хаотического теплового движения. Согласно теории идеальных газов связь между давлением и плотностью газа очень проста [19, с. 701]:

$$P = N k T, \quad (2)$$

здесь P – давление, МПа; N – концентрация ($1/m^3$); T – температура.

При постоянной температуре зависимость между концентрацией и давлением линейная:

$$P = \text{const} * N. \quad (3)$$

Концентрация N равна количеству молекул в единице объема. Концентрация связана с плотностью простым соотношением:

$$\rho = N * m, \quad (4)$$

где: ρ – плотность, N – концентрация, m - масса молекулы.

В теории идеальных газов давление газов линейно пропорционально плотности газа.

Для реальных газов это никогда не так. В теории реальных газов учитываются силы взаимодействия потенциального характера. «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)» [22].

Это приводит к тому, что плотность реальных будет нелинейная и простой заменой концентрации на давление в объеме, как это спокойно делается в теории идеальных газов, не обойтись.

Традиция определения параметров газа от давления идет с тех пор, когда в науке было неизвестно, что газы состоят из атомов [17], и поэтому ученые не могли оперировать понятиями концентрации атомов в газах.

Продолжение этой ставшей привычной практики считаем не целесообразным.

Тем более, как сказано выше, в теории реальных газов напрямую говорится о значении концентрации, но в окончательных уравнениях переходят к давлению, «по старинке».

На рис. 3 приведен графики изменения плотности гелия в зависимости от давления. Жирной линией проведена теоретическая прямая, исходя из модели идеального газа.

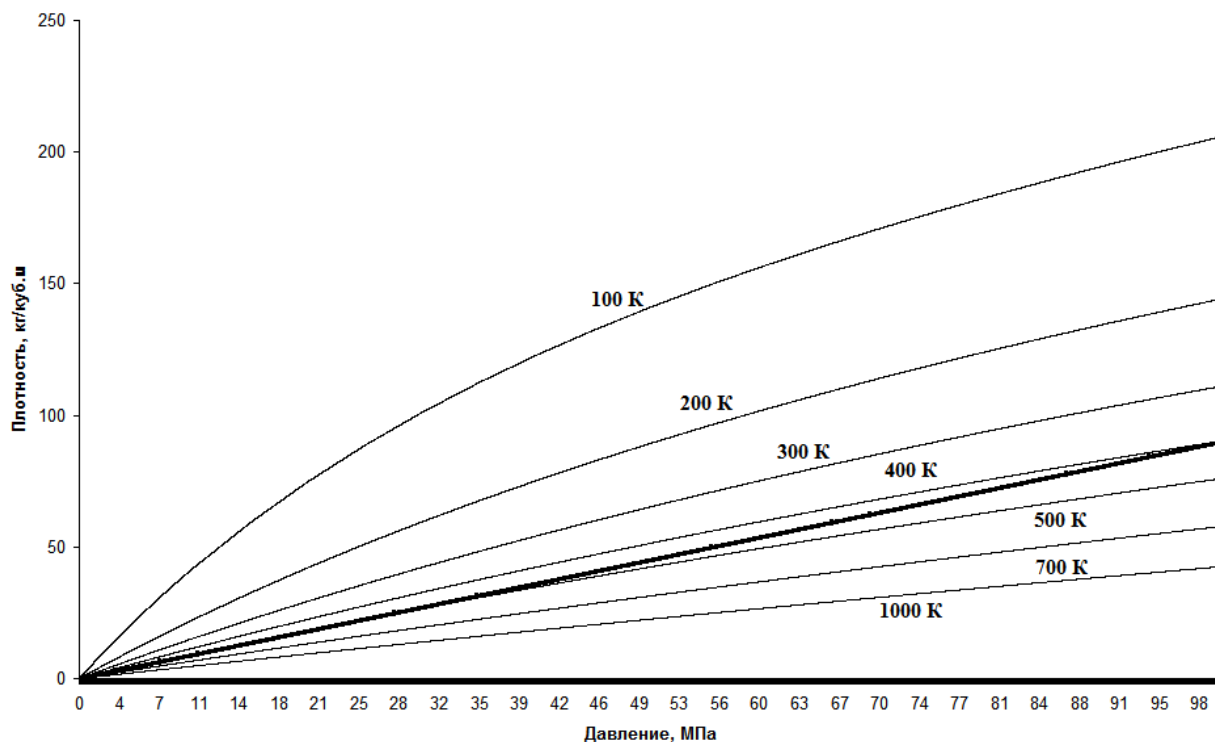


Рисунок 3. Зависимость плотности гелия от давления, по данным [21]

Из рис. 3 видно, что функция для гелия не только не совпадает с теоретическим видом, но зависимость плотности от давления не линейная.

Мы выбрали гелий, не только потому, что характеристики этого газа хорошо изучены, но в первую очередь потому, что гелий самый химически инертный газ. В силу своей инертности он не расположен образовывать соединения в молекулы и прочие агрегации. По своим химическим свойствам гелий наиболее близок к идеальному газу.

При обсуждении сжимаемости в качестве начального параметра мы говорили, что основной недостаток сжимаемости как параметра – это не прямые измерения, а расчетные значения. В отличие от сжимаемости плотность газов может измеряться непосредственно, как в неподвижных газах (в резервуарах). В проточных трубопроводах существуют несколько типов плотномеров для жидкостей и для газов. Хотя плотномеры дороже манометров, но выигрыш в практических применениях может быть ощутимым.

Исходя из современных теорий реальных газов, представляется более логичным определять свойства газов в зависимости не от давления, а от плотности. В первую очередь потому, что все модели статистической физики строятся именно на понятии концентрации, а не на понятии давления.

Во-вторых, потому, что именно плотность наиболее близка к понятию концентрации и одно легко переводится в другое.

В-третьих, даже если какая-либо характеристика газа (теплоемкость, теплопроводность и т.д.) линейно зависит от плотности, в соответствии с моделями статистической теории газов, то перевод значений этих свойств в зависимость от давления будет вносить дополнительную нелинейность, зависимости плотности от давления. Тем более, если зависимость функции нелинейная.

В качестве примера рассмотрим графики динамической вязкости гелия.

На рис. 4 приведены графики зависимостей теплоемкости гелия от давления, в диапазоне температур от 100 К до 1000 К (по данным [20]).

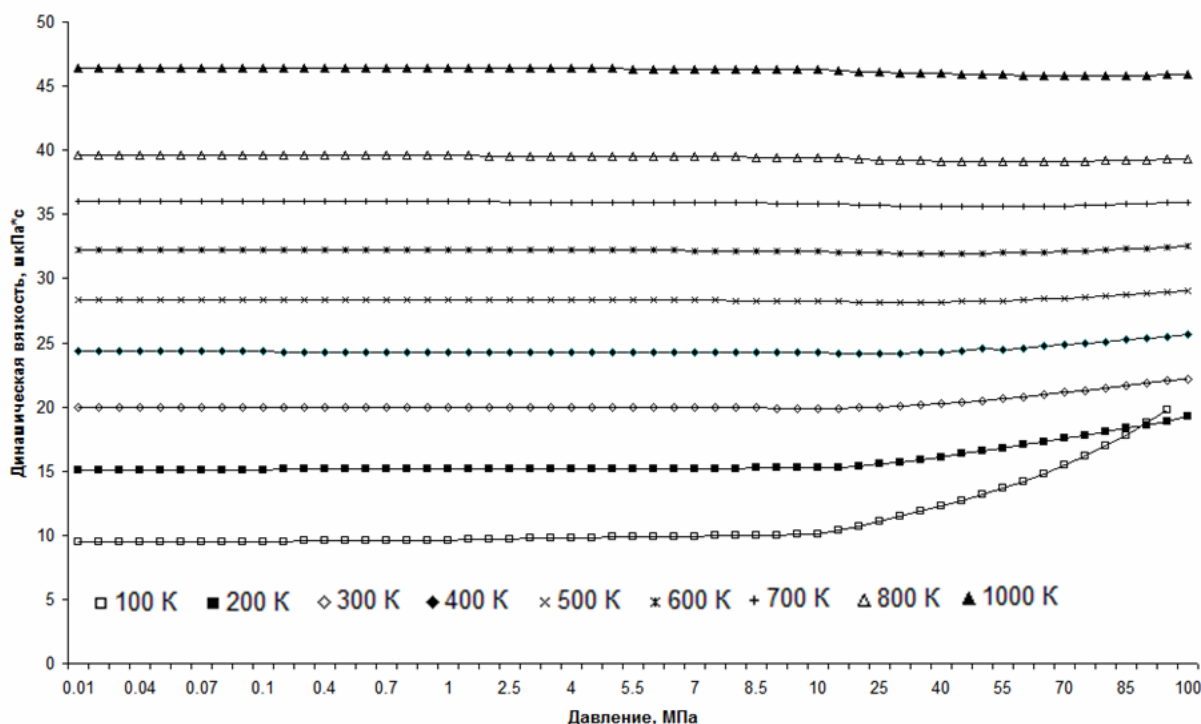


Рисунок 4. Зависимость динамической вязкости гелия от давления (по данным [20])

Приведем для сравнения графики зависимости динамической вязкости от плотности газа (рис. 5 (по данным [20])).

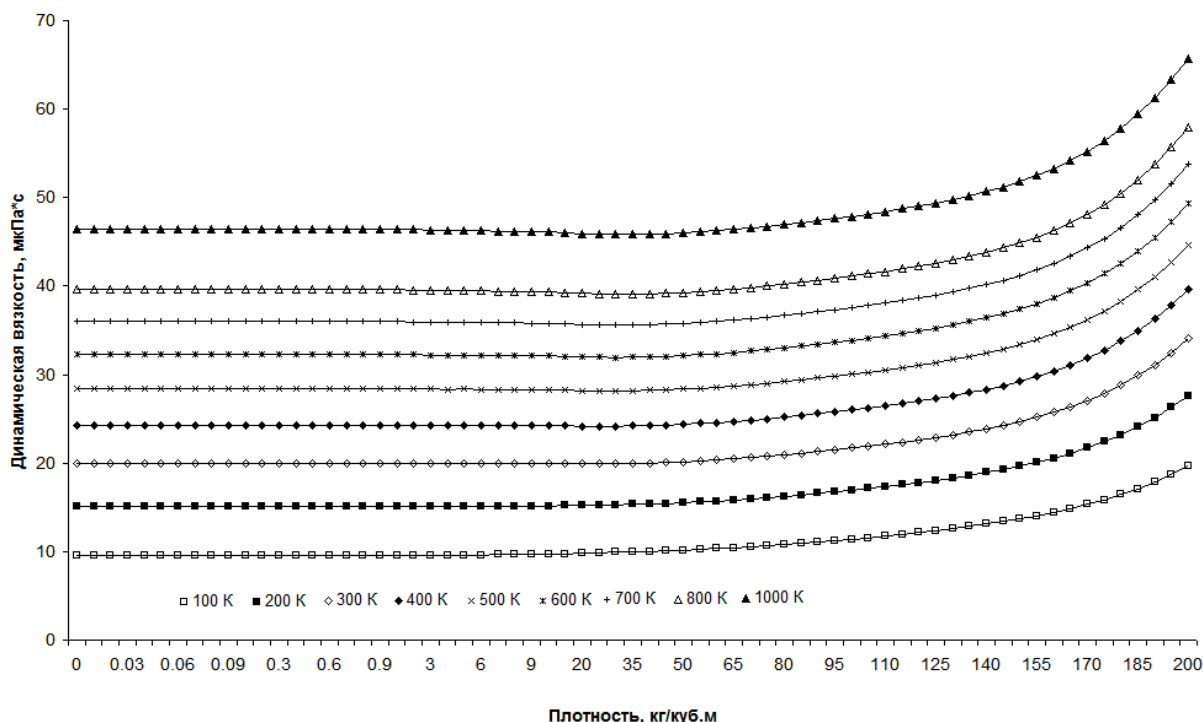


Рисунок 5. Зависимость динамической вязкости гелия от плотности газа (по данным [20])

Из приведенных графиков хорошо видна разница в представлениях одного и того же свойства газа в зависимости от различных параметров.

Можно сказать, что графики зависимости динамической вязкости от плотности выглядят проще, чем зависимость динамической вязкости от давления именно по причине нелинейности зависимости концентрации от давления.

Графики вязкости от давления меняют свое направление изменения. Причем при низких температурах так быстро, что линии даже пересекаются. Если при низких температурах (нижние линии на рис. 3) в условиях высокого давления поднимаются вверх, при средних температурах – горизонтальные, а при высоких температурах (верхние линии) немного, примерно на 2%, опускаются вниз.

На графиках же зависимости от плотности – все линии почти параллельны на всем протяжении и совершенно не меняют своего поведения.

То, что графики в зависимости от плотности (концентрации) выглядят проще, это не самое важное. Главное - это гносеологическое значение такого перехода к другому параметру.

В настоящее время нелинейности, возникающие от нелинейности плотностей при различных давлениях, компенсируют либо введением дополнительных нелинейных коэффициентов, либо дополнительных нелинейных членов. Зачастую, наиболее удачным оказывается комбинированный способ. Примеры именно таких удачных комбинаций и приведены в таблице 1.

Но если с уравнениями Дитеричи, Бергло, Битти-Бриджмена, Редлиха-Квонга все понятно, по сути они являются улучшениями уравнения Ван дер Ваальса, ничего не меняя по сути в теории Ван дер Ваальса, причем улучшения состоят в введении в уравнение дополнительных нелинейных коэффициентов, но с использованием коэффициентов Ван дер Ваальса (a и b), характеризующих размеры молекул и потенциальные силы взаимодействия.

Особняком стоит уравнение Камерлинг-Оннеса. Собственно, с работы Камерлинг-Оннеса началось развитие, т.н. *решеточной модели газа*.

Причем то, что Камерлинг-Оннес впервые вместо конечных формул во всех предыдущих теориях перешел к бесконечному ряду, не является главным отличительным признаком вириального уравнения.

«Поведение реального газа можно описать с высокой точностью с помощью *вириального уравнения* (или *уравнения с вириальными коэффициентами*). Идея состоит в отказе от минимального числа параметров и использовании бесконечных рядов - разложений по степеням $1/V$:

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right) \quad (5)$$

Коэффициенты B_2, B_3, \dots (которые зависят от температуры и природы рассматриваемого газа, но не зависят от плотности и давления) называются соответственно вторым, третьим, ... *вириальными коэффициентами*. Первый вириальный коэффициент равен 1. Второй вириальный коэффициент обычно более важен, чем последующие, поскольку для большинства случаев $B_2/V_m \gg B_3/V_m^2 \gg \dots$.

Уравнение состояния в виде бесконечного ряда (6) было предложено Тиссенем в 1885 г. Однако основное развитие вириальное уравнение получило в 1901 г. в работе Камерлинг-Оннеса, который рассмотрел несколько вариантов этого уравнения и предложил называть его коэффициенты вириальными» [16].

Уравнение состояния в виде бесконечного ряда не является чем-то особо новым, в физике многие уравнения применяются в виде бесконечных рядов, только потому, что именно бесконечный ряд позволяет наиболее точно аппроксимировать любую функцию с любой точностью. Именно это свойство бесконечных рядов позволило исследовать Камерлинг-Оннесу несколько вариантов подобных рядов, и окончательный вид уравнения просто оказался наилучшим.

«Если подходить в вириальному уравнению только как к эмпирическому уравнению состояния, то оно имеет ряд недостатков. Например, как показывают экспериментальные данные, сходимость ряда не очень хорошая, особенно в области высокой плотности. Кроме того, при высоких плотностях для удовлетворительного описания экспериментальных данных необходимо использовать большое число членов ряда, а для этого нужно экспериментально определять большое число вириальных коэффициентов. Более того, часто тот же набор экспериментальных данных можно более точно описать с помощью других эмпирических уравнений с меньшим числом параметров.

Настоящая отличительная черта вириального уравнения в другом, «исключительная важность вириального уравнения состояния заключается в том, что это единственное из известных уравнений состояния, имеющее строгую теоретическую основу². Как будет показано в главе 2, каждый вириальный коэффициент можно выразить через силы межмолекулярного взаимодействия. Так, второй вириальный коэффициент отражает парные взаимодействия, третий – тройные и т.д. Таким образом, вириальное уравнение состояния позволяет объяснить свойства газа с позиции межмолекулярных взаимодействий» [16].

² Кроме уравнения Ван дер Ваальса (прим. авт.).

«Следует отметить, что *вычисление вириальных коэффициентов газовых смесей* в настоящее время не имеет серьезного теоретического обоснования и проводится по полуэмпирическим формулам» [15]. «Статистическая физика дает формулы для вычисления вириальных коэффициентов, если известен потенциал взаимодействия между молекулами газа. Таким образом, проблема отыскания потенциала взаимодействия и невозможность *вычисления старших вириальных коэффициентов* делают ограниченным применение уравнения состояния в вириальной форме» [23, с. 105].

Обсуждение результатов

Самое главное, «при использовании вириального уравнения следует помнить, что число членов в нем бесконечно, и если применяется разложение с конечным числом членов, как это практически и бывает, то коэффициенты такого разложения не являются, строго говоря, вириальными коэффициентами.

Разница между вторым коэффициентом полинома низкого порядка и действительным вторым вириальным коэффициентом, который требуется знать, обычно очень мала, так как последний является определяющим членом ряда. Однако это не относится к третьему и четвертому коэффициентам в конечном разложении; они могут очень сильно отличаться от третьего и четвертого вириальных коэффициентов» [18, с. 78].

У вириального уравнения есть еще один недостаток, который слабо отражается в литературе. Этот недостаток состоит в том, что вириальные коэффициенты отражают только парные, тройные и т.д. связи. «Это справедливо тогда, когда отношение радиуса сил взаимодействия к среднему расстоянию между частицами (отношение пропорционально плотности N/V) является малым (по сравнению с единицей) параметром и поэтому допустимо само разложение внутренних параметров системы по степеням этого параметра. В системах с «далекими» силами взаимодействия между частицами (например, в плазме), где каждая частица взаимодействует с совокупностью других частиц, вириальная форма уравнения невозможна» [13, с. 32].

Вириальные коэффициенты второй, третьей, четвертой и т.д., уравнения состояния, например, гелия, описывают состояние, когда образуются молекул He_2 , He_3 , He_4 и т.д. В отличие от обычных химических связей, эти молекулы образуются только при повышении давления, и распадаются, как только давление снижается.

Кажется, что это противоречит сведениям из химии, но это кажущееся противоречие. Т.к., якобы одноатомность гелия устанавливается не напрямую, а из косвенных признаков, а существенное значение второго вириального коэффициента указывает, что и при н.у. количество атомов гелия связанных в молекулы He_2 в газе, не малое.

Сказанное полностью подтверждают и исследования спектров газов при различных давлениях. Так, еще Бунзен и Кирхгофф заметили, что если подавать водород в бунзеновскую горелку с давлением не менее 2 атм., то спектр пламени будет непрерывным, а не линейчатым как положено для атомов. Спектр водородного пламени становится линейчатым, соответствующим для атомов, при давлениях существенно ниже, чем 2 атм.

Более обширное исследование спектров различных газов при различных давлениях в гейслеровских трубках предприняли немецкие исследователи Плюккер, Вюльнер и Цольнер в период с 1854 по 1879 гг. [2-11]. Их исследования показали, что спектры при низких давлениях линейчатые, соответствующие спектрам отдельных атомов.

При повышении давления спектры переходят в полосатые (молекулярные), при дальнейшем повышении давления, полосы постепенно расширяются, и при высоких

давлениях переходят в непрерывный спектр, соответствующий непрерывному телу, типа твердого тела. Вюльнеру принадлежит идея, что при разных плотностях в газах наблюдается процесс изомеризации, а различные изомеры, образующиеся при различных плотностях газов, дают различные спектры [7]³.

Уравнение Камерлинг-Оннеса, как практическая реализация модели решеточного газа, является необходимым дополнением к теории Ван дер Ваальса. Рассматривать его надо не как альтернативу, а именно как дополнение.

Ошибка в альтернативном рассмотрении теорий Камерлинг-Оннеса и Ван дер Ваальса в том, что эти две теории описывают различные свойства молекул газов. Теория Ван дер Ваальса вводит конечные размеры молекул и потенциальные силы взаимодействия (ван-дер-ваальсовские силы), а решеточная модель вириального уравнения описывает объединения атомов в молекулы при подходящих термодинамических условиях.

В обоих случаях важно отметить два момента. Во-первых, в обе модели первоначально строятся, используя концентрации, которая коррелирует с плотностью, но никак не с давлением. И только в окончательном виде переходят к давлениям.

Во-вторых, кроме нелинейностей связанных с взаимодействием посредством ван-дер-ваальсовых сил и статистическим характером образования молекул, также нелинейным, в окончательные уравнения вносятся дополнительные (методические) нелинейности связанные с нелинейной зависимостью плотности от давления.

Существенным, опять же является не давление, а **плотность** газа.

Попытки же противопоставить две теории приводят только к тому, что либо вириальные коэффициенты приходится подбирать таким образом, чтобы в них неявным образом учитывались параметры Ван дер Ваальса (a и b), либо параметры Ван дер Ваальса необходимо подбирать такие, чтобы в них опять же в неявном виде содержались вириальные связи. Такое положение еще больше запутывает ситуацию, как в одной теории, так и в другой.

Из всего вышеизложенного следует, что в теории реальных газов, необходимо отказаться от давления, как параметра характеризующего состояние термодинамической системы газов, и перейти к такому параметру как плотность газов.

Перейдем к новым возможностям, которые предоставляет новый подход к теории реальных газов. Для этого рассмотрим поведение таких термодинамических функций, как теплоемкость и теплопередача газов, при различных давлениях и плотностях.

На рис. 3 и 4 уже приведены сравнительные графики функций зависимостей динамической вязкости гелия от давления (рис. 3) и в зависимости от плотности (рис. 4).

В зависимости от давления функция динамической вязкости сложная, и не совсем понятная, а в зависимости от плотности простая и понятная.

При повышении плотности до определенного предела, динамическая вязкость практически остается постоянной, а затем повышается по параболе. Причем чем при любых температурах, параболическая зависимость почти одинаковая. Параболы практически параллельны друг другу.

Приведем для сравнения графики функции теплопроводности в зависимости от давления (рис. 5) и плотности (рис. 6) при различных температурах.

³ Вюльнер А. О постепенном превращении зонного спектра азота в линейный спектр [6] (пер. авт.).

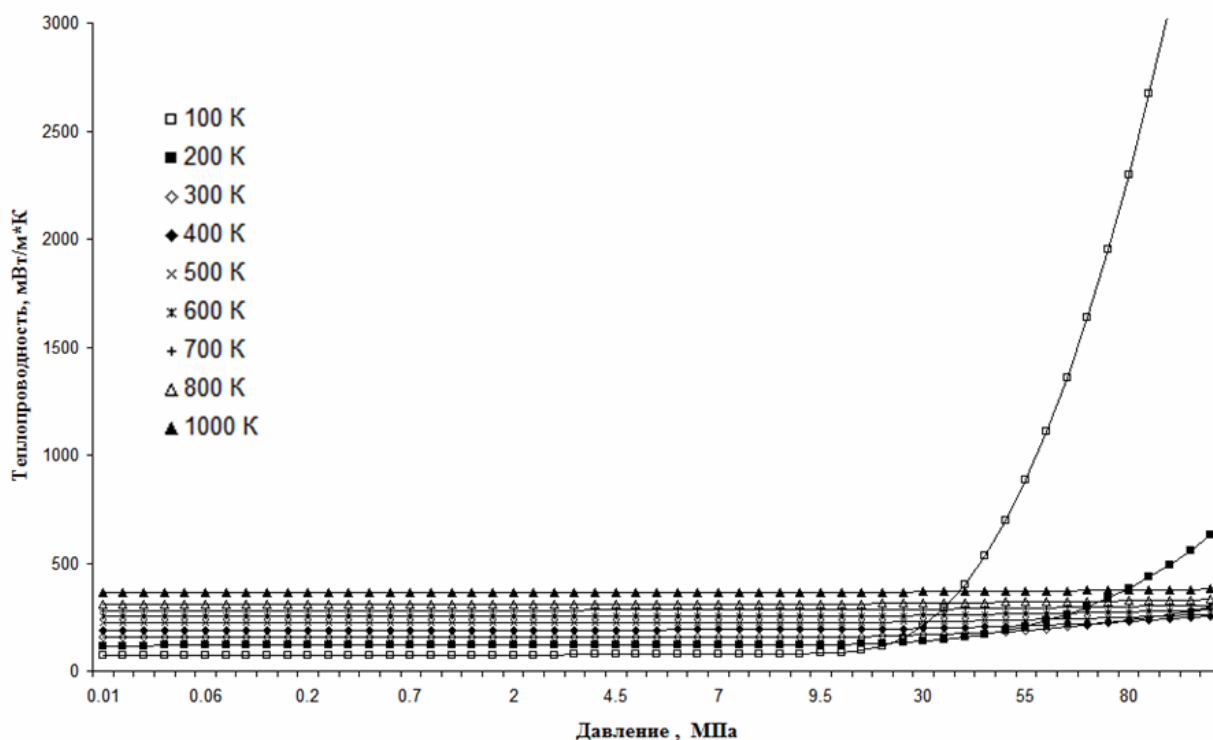


Рисунок 5. Зависимость теплопроводности гелия от давления (по данным [20])

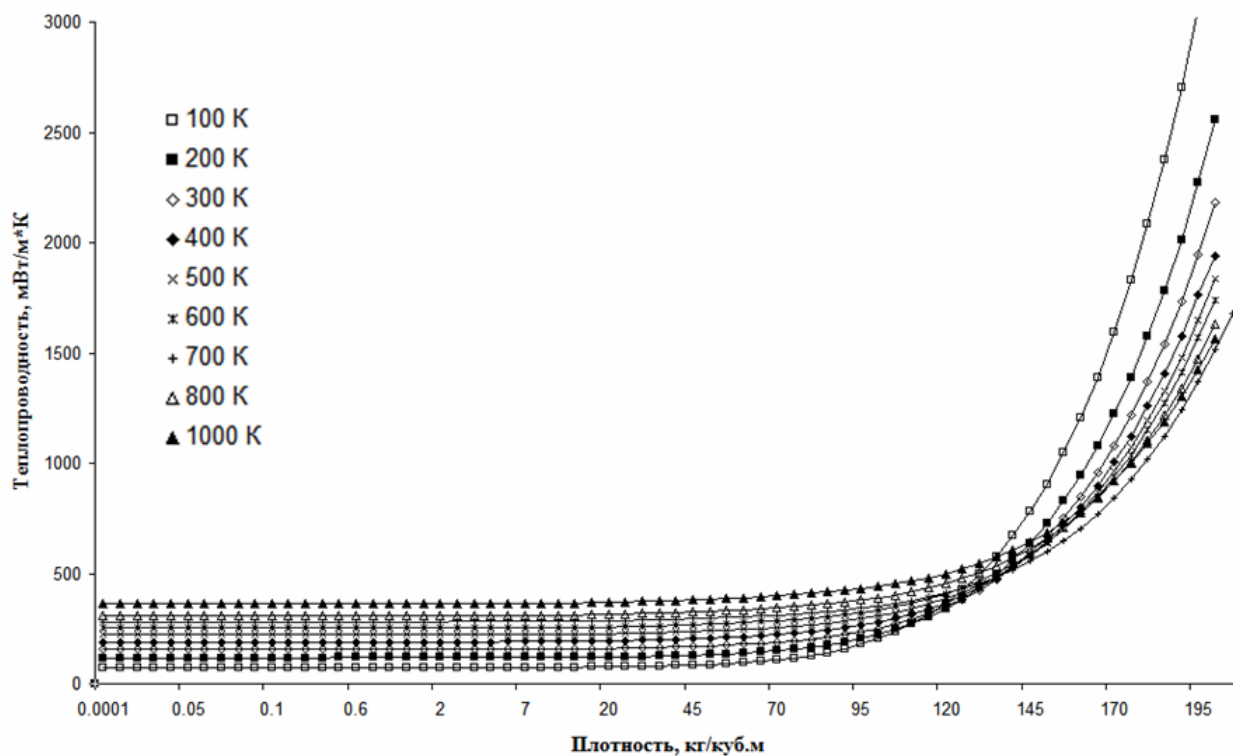


Рисунок 6. Зависимость теплопроводности гелия от плотности (по данным [20])

На приведенных графиках видно, что ситуация внешне напоминает графики динамической вязкости, но с некоторыми отличиями.

Но важны не внешние отличия графиков, а возможности, которые предоставляют различные представления одних и тех же термодинамических функций. Уже сказано, что

основным недостатком имеющихся уравнений состояния является то, что нет ни одного уравнения, которое бы описывало состояние газов во всем диапазоне термодинамических параметров. Поэтому сравним возможности составления подобного уравнения для функции теплопередачи гелия в зависимости от давления и плотности.

Если попытаться аппроксимировать приведенные графики полиномами шестого порядка

$$c_p = a_1(T) \rho^6 + a_2(T) \rho^5 + a_3(T) \rho^4 + a_4(T) \rho^3 + a_5(T) \rho^2 + a_6(T) \rho + a_7(T), \quad (6)$$

где: ρ – плотность газа, $a_i(T)$ – коэффициенты, зависящие только от температуры, то, как приведено в таблице 2, функция теплопроводности идеально аппроксимируется полиномом в зависимости от плотности и, плохо в зависимости от давления.

Таблица 2

Достоверность аппроксимации

Температура	Достоверность аппроксимации ¹⁾ , R ² % в зависимости от	
	давления	плотности
100 К	99,92	100
200 К	99,98	100
300 К	99,99	100
400 К	99,94	100
500 К	99,89	100
600 К	99,86	100
700 К	99,85	100
800 К	99,83	100
900 К	99,84	100
1000 К	99,82	100

1) погрешность достоверности аппроксимации менее 0,01%

Приведенные в таблице 2 цифры говорят сами за себя. Уравнение аппроксимации теплопроводности в зависимости от давления, совпадает с экспериментальными данными с некоторой погрешностью, около 1%, а уравнение аппроксимации теплопроводности в зависимости от плотности совпадает с данными опытов, с погрешностью менее 0,01%. Эти различия в погрешности как раз и говорят о внесении дополнительных нелинейностей при пересчете плотности в давление.

Аппроксимацию полиномом шестой степени мы также выбрали не случайно. Т.к. уравнение Ван дер Ваальса и все его модификации содержат члены объема в степени не выше второй (V^2). В свою очередь, т.к. объем это третья степень размера:

$$V = a^3, \quad (7)$$

где a – характерный объем, занимаемый молекулой газа⁴.

Отсюда следует, что:

$$V^2 = a^6. \quad (8)$$

Причем в последних формулах a - это размер условного куба, занимаемого одной молекулой, другими словами, объем, внутри которого молекула не встречается с другими

⁴ Не путать с решетчатой моделью газа (прим. авт.).

молекулами, то с полным правом можно назвать a – средней величиной длины свободного пробега.

Выводы

1. В теории реальных газов, необходимо отказаться от рассмотрения давления, как параметра характеризующего состояние термодинамической системы газов, и перейти к такому параметру как плотность газов.

2. В газах при различных давлениях наблюдаются процессы образования молекул разной степени сложности, чем выше давление, тем более сложные молекулы образуются. При очень высоких давлениях (большой плотности) атомы газов объединяются в единую «молекулу», занимающую весь объем, отведенный газу.

3. Предыдущий вывод подтверждается спектроскопическими исследованиями газов при различных давлениях. Данные экспериментов говорят о том, что при низких давлениях спектры соответствуют излучениям отдельных атомов (линейчатые). При повышении давления спектры переходят в полосатые, соответствующие излучениям молекул, при дальнейшем повышении давления полосы спектров расширяются, и при самых высоких давлениях переходят в непрерывный спектр, соответствующий излучению тел, а не газов.

4. Вириальные коэффициенты теории газов показывают меру образования молекул из отдельных атомов. Так, второй вириальный коэффициент показывает, сколько процентов отдельных атомов объединены в двухатомные молекулы. Третий показывает, сколько атомов объединены в трехатомные, и т.д.

5. Надо различать понятия валентных молекул, принятое в химии, характеризующее химическую активность элементов при н.у. и физические молекулы, образующиеся при повышенных давлениях и распадающиеся при понижении давления.

6. Несмотря на принятые в химии утверждения, что гелий химически абсолютно инертен, тем не менее, существенное влияние второго вириального коэффициента говорит об образовании соединений двух атомов гелия в молекулу He_2 , даже при н.у.

7. Искусственное разделение в теории реальных газов решеточной модели газа и теории Ван дер Ваальса приводит к запутыванию ситуации. Т.к. эти две теории не противоречат друг другу, а дополняют. Теория Ван дер Ваальса учитывает такие свойства молекул газа, как объем молекул и потенциальное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы силы), а вириальное уравнение решеточной модели учитывает соединение атомов газа в молекулы при подходящих термодинамических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Redlich O. On the Three-Parameter Representation of the Equation of State // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 1975. Т. 14, №3. S. 257-260.
2. Plücker. Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung in gasverdünnten Räumen / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CVII, p. 77.
3. Plücker. Constitution d. elektr. Spectra verschied. Gase u. Dämpfe / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CVII, pp. 497, 638.
4. Plücker. Recurrente Ströme u. ihre Anwend, zur Darstell, v. Gasspectren / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CXVI, 27.

5. A. Wüllner. Ueber das Spectrum des Sauerstoffs / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 8, p. 253.
6. A. Wüllner. Ueber allmähliche Ueberführung des Bandenspectrums des Stickstoffs in ein Linienspcctrum / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 8, p. 590.
7. A. Wüllner. Ueber die Spectra des Wasserstoffs und des Acetylens / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 14, p. 355.
8. A. Wüllner. Ueber den Einfluss der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 34, p. 647.
9. A. Wüllner. Ueber den allmählichen Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen. /Annalen der Physik und Chemie, des Bandes / 38, p. 619.
10. A. Wüllner. Ueber die Beziehung zwischen Brechungs-Exponenten des Lichts und Körperdichte; / der Annalen der Phjsik und Chemie des Bandes CXXXIII, p. 1.
11. P. Zöllner Einige Satze aus der theoretischen Photometrie. / Annalen der Physik und Chemie, des Bandes CXXVIII, p. 46.
12. Александров А.А. Термодинамические основы циклов теплоэнергетических установок. - М.: Издательство МЭИ, 2004.
13. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа. 1991. - 376 с.
14. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. - М.-Л.: Гос. Энергетическое изд-во. 1948. - 340 с.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 1. Кн. 1. - М.: Наука. 1978. - 496 с.
16. Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Реальные газы гл. 1. Электронный учебник. Кафедра Физической химии МГУ [Электронный ресурс]. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/realgases/welcome.html>.
17. Кочетков А.В., Федотов П.В. О догматах веры в естественных и точных науках // Новая наука: современное состояние и пути развития. Стерлитамак: РИЦ АМИ, 2015. 240 с.
18. 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.
19. Савельев И.В. Курс общей физики. Том I Механика, колебания и волны, молекулярная физика. - М.: Наука, 1970, 432 с.
20. Свойства и процессы рабочих тел и материалов атомной энергетики - Интерактивный справочник Александрова А.А., Орлова К.А., Очкова В.Ф. [Электронный ресурс]. URL: <http://twt.mpei.ac.ru/tthb/npp/>.
21. Термодинамические свойства гелия / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, Г.А. Спиридонов, В.А. Цымарный; ГСССД. - М.: Изд-во стандартов. 1984. - 320 с.
22. Чухин И.М. Техническая термодинамика. Ч. 1. Электронный учебник. ИГЭУ кафедра ТОТ [Электронный ресурс]. URL: <http://ispu.ru/files/u2/boo>.
23. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. - М.: Энергия. 1977. - 248 с.

Kochetkov Andrey Viktorovich

Perm national research polytechnical university, Russia, Perm
E-mail: soni.81@mail.ru

Fedotov Petr Viktorovich

JSC Research Center of Technical Regulation, Russia, Saratov
E-mail: klk50@mail.ru

Specification of the list of basic parameters thermodynamic condition of gas

Abstract. It is shown that in the molecular theory of real gases it is necessary to refuse such parameter as pressure. Instead of it is necessary to bring the parameter of density of gas or concentration of atoms (molecules).

In gases with various pressure processes of formation of molecules of different degree of complexity are observed, than pressure is higher, especially difficult molecules are formed. With very high pressures (big density) atoms of gases unite in the uniform "molecule" occupying all volume allocated for gas.

The theory of real gases of Van der Waals and the virialny equations of Kamerling-Onnesa are not contradicting each other, and supplementing each other. Their association is necessary.

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. These experiments indicate that at low pressures the corresponding emission spectra of individual atoms (the line spectra). When the spectra of pressure moving in striped corresponding emissions of molecules with further increase in spectrum bands pressure expand, and at the highest pressures turn into a continuous spectrum corresponding to radiation of bodies, rather than gas.

Coefficients of the theory of gases show a measure of formation of molecules from separate atoms. It is necessary to distinguish concepts of valent molecules, accepted in chemistry, characterizing chemical activity of elements under normal conditions and the physical molecules which are formed at elevated pressures and breaking up at pressure decline.

Keywords: theory of real gases; thermodynamic parameters; radiant heat exchange; Van der Waals's theory and virialny equations of Kamerling-Onnesa; heat exchange; density; pressure

REFERENCES

1. Redlich O. On the Three-Parameter Representation of the Equation of State // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 1975. T. 14, №3. S. 257-260.
2. Plücker. Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung in gasverdünnten Räumen / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CVII, p. 77.
3. Plücker. Constitution d. elektr. Spectra verschied. Gase u. Dämpfe / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CVII, pp. 497, 638.
4. Plücker. Recurrente Ströme u. ihre Anwend, zur Darstell, v. Gasspectren / Annalen der Physik und Chemie des Bandes CXVI, 27.
5. A. Wüllner. Ueber das Spectrum des Sauerstoffs / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 8, p. 253.

6. A. Wüllner. Ueber allmähliche Ueberführung des Bandenspectrums des Stickstoffs in ein Linienspcctrum / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 8, p. 590.
7. A. Wüllner. Ueber die Spectra des Wasserstoffs und des Acetylens / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 14, p. 355.
8. A. Wüllner. Ueber den Einfluss der Dicke und Helligkeit der strahlenden Schicht auf das Aussehen des Spectrums / Annalen der Physik und Chemie des Bandes 34, p. 647.
9. A. Wüllner. Ueber den allmählichen Uebergang der Gasspectra in ihre verschiedenen Formen. /Annalen der Physik und Chemie, des Bandes / 38, p. 619.
10. A. Wüllner. Ueber die Beziehung zwischen Brechungs-Exponenten des Lichts und Körperdichte; / der Annalen der Phjsik und Chemie des Bandes CXXXIII, p. 1.
11. P. Zöllner Einige Satze aus der theoretischen Photometrie. / Annalen der Physik und Chemie, des Bandes CXXVIII, p. 46.
12. Aleksandrov A.A. Termodinamicheskie osnovy tsiklov teploenergeticheskikh ustanovok. - M.: Izdatel'stvo MEI, 2004.
13. Bazarov I.P. Termodinamika. M.: Vysshaya shkola. 1991. - 376 s.
14. Vukalovich M.P., Novikov I.I. Uravneniya sostoyaniya real'nykh gazov. - M.-L.: Gos. Energeticheskoe izd-vo. 1948. - 340 s.
15. Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnik / L.V. Gurvich, I.V. Veyts, V.A. Medvedev i dr. T. 1. Kn. 1. - M.: Nauka. 1978. - 496 s.
16. Eremin V.V., Kargov S.I., Kuz'menko N.E. Real'nye gazy gl. 1. Elektronnyy uchebnyk. Kafedra Fizicheskoy khimii MGU [Elektronnyy resurs]. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/realgases/welcome.html>.
17. Kochetkov A.V., Fedotov P.V. O dogmatakh very v estestvennykh i tochnykh naukakh // Novaya nauka: sovremennoe sostoyanie i puti razvitiya. Sterlitamak: RITs AMI, 2015. 240 s.
18. 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.
19. Savel'ev I.V. Kurs obshchey fiziki. Tom I Mekhanika, kolebaniya i volny, molekulyarnaya fizika. - M.: Nauka, 1970, 432 s.
20. Svoystva i protsessy rabochikh tel i materialov atomnoy energetiki - Interaktivnyy spravochnik Aleksandrova A.A., Orlova K.A., Ochkova V.F. [Elektronnyy resurs]. URL: <http://twt.mpei.ac.ru/tthb/npp/>.
21. Termodinamicheskie svoystva geliya / V.V. Sychev, A.A. Vasserman, A.D. Kozlov, G.A. Spiridonov, V.A. Tsymarnyy; GSSSD. - M.: Izd-vo standartov. 1984. - 320 s.
22. Chukhin I.M. Tekhnicheskaya termodinamika. Ch. 1. Elektronnyy uchebnyk. IGEU kafedra TOT [Elektronnyy resurs]. URL: <http://ispu.ru/files/u2/boo>.
23. Shpil'rayn E.E., Kessel'man P.M. Osnovy teorii teplofizicheskikh svoystv veshchestv. - M.: Energiya. 1977. - 248 s.