

Интернет-журнал «Наукоедение» ISSN 2223-5167 <https://naukovedenie.ru/>

Том 9, №5 (2017) <https://naukovedenie.ru/vol9-5.php>

URL статьи: <https://naukovedenie.ru/PDF/28TVN517.pdf>

Статья опубликована 08.10.2017

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Федотов П.В., Кочетков А.В. Уравнения состояния в молекулярно-фотонной теории газа // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 9, №5 (2017) <https://naukovedenie.ru/PDF/28TVN517.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

**УДК 533**

**Федотов Петр Викторович**

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

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

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

## Уравнения состояния в молекулярно-фотонной теории газа

**Аннотация.** Выведено уравнение состояния газа в рамках молекулярно-фотонной теории (МФТ), предложенной авторами в предыдущих статьях. Полученное уравнение четвертой степени повышает точность определения параметров газовой системы, по сравнению с известным уравнением Ван-дер-Ваальса. Отклонение от экспериментальных данных уравнения молекулярно-фотонной теории (МФТ), для всех приведенных в таблице веществ, меньше, чем уравнения молекулярно-механической теории (Ван-дер-Ваальса). Повышение точности особенно заметно на примерах водяного пара, аммиака и углеводородов, для которых отклонение уравнения МФТ в три-четыре раза меньше, чем отклонение уравнения Ван-дер-Ваальса.

**Ключевые слова:** идеальный газ; реальные газы; молекулярно-кинетическая теория (МКТ); уравнения идеального газа; уравнения реального газа; уравнение Клайперона-Менделеева; уравнение Ван-дер-Ваальса

### Введение

В настоящее время в научной и учебной литературе принято считать, что основное уравнение идеального газа – это уравнение Клайперона-Менделеева. «Газ, состояние которого описывается уравнением Клайперона-Менделеева

$$pV = RT, \quad (1)$$

---

<sup>1</sup> 410022, г. Саратов, ул. Барнаульская, д. 2«б», кв. 6

где:  $p$  – давление,  $V$  – молярный объем,  $T$  – абсолютная температура (для одного моля газа), называется идеальным газом» [2, с. 52].

При этом уравнения Шарля, Гей-Люссака и Бойля-Мариотта считаются частными случаями уравнения Клайперона-Менделеева, т. к. легко могут быть получены из общего уравнения [12].

Отметим, что любое отклонение от модели молекулярно-кинетической теории (МКТ) рассматривается, как имеющее отношение к реальным газам. «Любой реальный газ становится идеальным в пределе высоких температур и низких плотностей» [1, с. 25]. «В феноменологической термодинамике ограничиваются формальным определением; идеальные газы есть гипотетические (реально не существующие) газы, подчиняющиеся уравнению Клапейрона» [1, с. 29].

На наш взгляд такое разделение на «идеальный газ» и «реальные газы», установленное фактически административно, можно считать неправомерными [5, 6].

В физике термин «идеализация» применяется в смысле «упрощение». Например, «идеальные механизмы» означают «механизмы без трения». Именно таким административным образом уравнения Ван-дер-Ваальса попали в разряд «реальных газов».

«Предпринималось много попыток для учета отклонений свойств реальных газов от свойств идеального газа путем введения различных поправок в уравнение состояния идеального газа. Наибольшее распространение вследствие простоты и физической наглядности получило уравнение Ван-дер-Ваальса<sup>2</sup> (1873)» [3].

Для одного моля газа уравнение Ван-дер-Ваальса выглядит следующим образом:

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

где:  $p$  – давление,  $V$  – молярный объем,  $T$  – абсолютная температура,  $a$  – поправка, учитывающая силы притяжения между молекулами,  $b$  – поправка, учитывающая конечные размеры (собственный объем) молекул газа.

### Постановка проблемы

Разберемся с уравнением Ван-дер-Ваальса подробнее.

Уравнение (2) отличается от уравнения (1) наличием двух членов, это член  $a/V^2$ , который называется внутреннее или молекулярное давление и постоянная  $b$ . Физический смысл постоянных Ван-дер-Ваальса разъяснен выше.

Различия уравнений (1) и (2) в том, что в уравнении Ван-дер-Ваальса, в отличие от уравнения Клайперона-Менделеева, учитываются два фактора: это конечные размеры молекул и наличие притяжения между молекулами (потенциальную энергию взаимодействия). При этом все остальные свойства молекул газов полностью игнорируются.

---

<sup>2</sup> Вопреки распространенному сейчас мнению, Ван-дер-Ваальс не придумал свое знаменитое уравнение, а вывел его исходя из модельных представлений. Так коэффициент  $b$ , учитывающий собственный объем (конечные размеры), частиц газа впервые ввел Дюпре в 1864 г. А коэффициент, учитывающий потенциальные взаимодействия впервые ввел Гирн в 1865 г. Заслуга Ван-дер-Ваальса в том, что он не просто вывел свое уравнение, а дал интерпретацию введенных поправочных коэффициентов, названных его именем, на основе объективной модели газа (прим. авт.).

Как уже сказано выше, к идеальным газам стоит относить все модели гипотетических газов, в целях упрощения игнорирующие некоторые свойства газов. Ясно, что подобные упрощения приводят к ограничениям практического применения упрощенных моделей: «Строго говоря, для каждого газа вследствие индивидуальных свойств его молекул должно быть свое собственное уравнение состояния. Нельзя, следовательно, слишком многого ожидать от уравнения состояния, не учитывающего многих индивидуальных свойств газов!» [9, с. 376].

Добавим, что уравнение Ван-дер-Ваальса не только игнорирует индивидуальные свойства газов, но также не учитывает и многие общие свойства газов. Но именно упрощения позволяют строить, пусть и ограниченные, но ясные модели физики. Тем не менее, многочисленные упрощения позволяют отнести уравнение Ван-дер-Ваальса не к теории реальных газов, а к теории идеального газа, понимая под словом «идеальный газ» упрощенную модель газов.

Согласно методике, предложенной в [6] уравнение Клайперона-Менделеева стоит относить к уравнению состояния *кинетической* модели идеального газа. А уравнение Ван-дер-Ваальса – к механической (кинетически-потенциальной) модели идеального газа. На основании того, что согласно начальным постулатам газ Клайперона имеет только кинетическую энергию частиц, а газ Ван-дер-Ваальса – и кинетическую и потенциальную.

Есть еще необходимые изменения, которые необходимо внести в теорию газов при переходе от кинетической (Клаузиуса) к механической модели (Ван-дер-Ваальса). Дело в том, что так называемые константы  $a$ ,  $b$  и  $R$ , на самом деле не постоянные, а переменные. Для этого представим уравнение (2) в другом виде.

Умножив левую и правую части этого уравнения на  $V^2$  и раскрыв скобки, приведем его к виду:

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

Отсюда следует, что уравнение Ван-дер-Ваальса имеет три корня, причем при  $T > T_{кр}$  имеется только один вещественный корень и два комплексных. А при  $T < T_{кр}$  уравнение Ван-дер-Ваальса имеет три различных вещественных корня. А при  $T = T_{кр}$  вещественные корни уравнения сливаются. Следовательно, для критического состояния уравнение (3) имеет вид:

$$(V - V_{кр})^3 = 0$$

или

$$V^3 - 3V^2V_{кр} + 3VV_{кр}^2 - V_{кр}^3 = 0. \quad (4)$$

Из сравнения уравнений (3) и (4) имеем:

$$3V_{кр} = b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}}, \quad 3V_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}}, \quad V_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}}. \quad (5)$$

Равенства (5) являются системой трех уравнений с тремя неизвестными  $a$ ,  $b$  и  $R$ , получим:

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

Соотношения (6) показывают, что для каждого реального газа необходимо вычислять его индивидуальную газовую постоянную  $R$ , которая отличается от молярной газовой постоянной  $kN_m$ , «причем оказывается, что индивидуальная газовая постоянная меньше, чем

молярная. Поскольку газовая постоянная пропорциональна числу молекул в моле, заключаем, что в критическом состоянии происходит уменьшение структурных единиц, образующих газовую постоянную, т. е. молекулы объединяются в комплексы. При удалении от критического состояния эти комплексы распадаются и индивидуальная газовая постоянная становится равной молярной.

Поэтому достаточно далеко от критического состояния в качестве постоянной  $R$  можно брать молярную газовую постоянную. При анализе явлений вблизи критического состояния необходимо пользоваться значением индивидуальной газовой постоянной» [8, с. 244].

Причем, вид соотношений (6) явно зависит от вида уравнения состояния, т. е. если вместо уравнения Ван-дер-Ваальса возьмем любое другое уравнение состояния, то вид соотношений, связывающих эмпирические константы и критические параметры будут другими. Т. о. поправочные коэффициенты в уравнении состояния, будь то уравнение Ван-дер-Ваальса либо любое другое, индивидуальны для каждого газа.

Ученые неоднократно пытались улучшить уравнение Ван-дер-Ваальса, одну такую вполне удачную попытку предпринял Конрад Дитеричи. В отличие от других исследователей Дитеричи не просто эмпирически подбирал форму уравнения, а теоретически обосновал необходимость внесения изменений в уравнение Ван-дер-Ваальса.

«Дитеричи указал, что, выясняя зависимость внутреннего давления от плотности, надо число «притягивающих молекул», распределенных внутри объема, считать пропорциональным объемной плотности, но число «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, следует считать пропорциональным поверхностной, а не объемной плотности. Это верно, если разумеется под «слоем притягиваемых молекул» поверхностный мономолекулярный слой, т. е. слой, толщина которого не превышает диаметра молекулы. Таким образом, вместо  $a/v^2$  для внутреннего давления получается  $a/v^{5/3}$ .

Ван-дер-Вальсову объемную поправку Дитеричи оставил без изменения и придал уравнению состояния следующий вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^{5/3}}\right)(v - b) = RT \quad (7)$$

Форма изотерм, вычерченных по этому уравнению, мало отличается от изотерм, вычерченных по уравнению Ван-дер-Вальса» [9].

В других случаях, когда авторы не обосновывают вносимые изменения, а эмпирически подбирают выгодные изменения, то вместо члена внутреннего давления  $a/V^2$ , подставляют член внутреннего давления в виде  $a/[V(V-b)]$ . В таком виде член внутреннего давления присутствует в уравнениях Барнера-Адлера, Ли-Эрбара-Эдмистера и др.

«Чтобы получить совпадение с данными опыта и сохранить в то же время форму уравнения Ван-дер-Вальса, необходимо в различных интервалах температур и плотности пользоваться различными численными значениями величин  $a$  и  $b$ . Приходится, следовательно, признать, что эти величины являются функциями температуры и объема. Выполненное Ван-Лааром обстоятельное исследование этого вопроса показывает, что зависимость  $a$  и  $b$  от температуры и объема весьма сложна. Поэтому большого практического значения уравнение Ван-дер-Вальса не имеет. Главная его ценность в том, что качественно оно не теряет смысла при переходе к жидкому состоянию и приближенно отражает в весьма простой форме много важных закономерностей» [10, с. 447].

Но зависимость коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $R$  от давления, точнее от плотности, может быть и удастся как-то объяснить в рамках чисто механической модели газов, то зависимость тех же параметров от температуры в рамках механической модели не удастся объяснить никак.

Это говорит о недостаточности только механической модели газов и необходимости продолжения исследований в данном научном направлении.

### Предложение авторов

Зависимость эмпирических параметров в уравнении состояния газов от температуры можно объяснить в рамках молекулярно-фотонной теории, предложенной в [7].

Тепловые фотоны, излучаемые молекулами газа, механически воздействуют на молекулы противоположно действию внешнего давления. При этом количество тепловых фотонов зависит от плотности газа и количества фотонов (плотности излучения), а сила их воздействия на молекулы зависит от температуры [7].

Число столкновений между собой молекул газа равно:

$$\eta = \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \omega \bar{v}$$

здесь:  $n$  – концентрация молекул,  $\sigma$  – эффективное сечение молекул,  $\bar{v}$  – среднестатистическая скорость молекул.

Энергия фотонов, испускаемых молекулами газа, согласно закону Стефана, пропорционально четвертой степени абсолютной температуры [11, с. 251]:

$$R = \sigma T^4$$

Согласно [7] количество фотонов пропорционально количеству ударов  $\eta$ , т. к. удары молекулы испытывают, как со стороны других молекул, так и со стороны фотонов, излученных другими молекулами (индуцированное излучение), то давление, оказываемое на молекулы газа молекулярно-фотонным газом пропорционально  $\eta^2$ :

$$p_\phi \approx \eta^2 * \sigma T^4 = \left( \frac{1}{\sqrt{2}} n^2 \omega \bar{v} \right)^2 * \sigma T^4$$

Можно записать уравнение фотонного давления для одного моля газа в виде:

$$p_\phi = c n^4 T^4 = \frac{c T^4}{V^4} \tag{8}$$

здесь:  $c$  – эмпирическая константа авторов для каждого конкретного газа,  $n$  – концентрация молекул газа,  $V$  – мольный объем газа,  $T$  – абсолютная температура.

Подставляя (8) в (2) получим уравнение состояния молекулярно-фотонной теории газов:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} - \frac{c T^4}{V^4} \right) (V - b) = RT \tag{9}$$

Умножая обе части уравнения (9) на  $V^4$  и, раскрыв скобки, получим:

$$V^5 - \left( \frac{RT}{p} + b \right) V^4 + \frac{a}{p} V^3 - \frac{ab}{p} V^2 - \frac{c T^4}{p} + \frac{cb T^4}{p} = 0$$

Полученное уравнение пятого порядка имеет пять корней, в критической точке все корни совпадают. В этом случае:

$$(V - V_{кр})^5 = 0$$

или

$$V^5 - 5V^4V_{кр} + 10V^3V_{кр}^2 - 10V^2V_{кр}^3 + 5VV_{кр}^4 - V_{кр}^5 = 0 \quad (10)$$

Из сравнения (9) и (10) получим:

$$5V_{кр} = \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} + b, \quad 10V_{кр}^2 = \frac{a}{P_{кр}}, \quad 10V_{кр}^3 = \frac{ab}{P_{кр}}, \quad V_{кр}^5 = \frac{cT_{кр}^4}{P_{кр}}(1-b) \quad (11)$$

Соотношения (11) – это система четырех уравнений с четырьмя неизвестными:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $R$ . Решая систему уравнений (11) получим:

$$a = 10V_{кр}^2 P_{кр}, \quad b = V_{кр}, \quad c = \frac{V_{кр}^5}{T_{кр}^4(1-V_{кр})}, \quad R = \frac{4V_{кр}P_{кр}}{T_{кр}} \quad (12)$$

Одним из критериев проверки уравнений состояния служит соотношение:

$$\frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} \quad (13)$$

Для уравнения Клайперона-Менделеева соотношение (13) всегда равно 1. Для уравнения Ван-дер-Ваальса для всех газов согласно литературе [4, с. 203] соотношение (13) равно 0,375.

Для уравнения (9), как легко видеть из (12), оно равно 0,25.

Оценим критические параметры и отклонения от экспериментальных данных некоторых веществ (таблица).

**Таблица**

**Критические параметры и отклонения  
от экспериментальных данных некоторых веществ**

Вещество	$P_{кр}$ , Мпа [12, с. 246]	$V_{кр}$ , см <sup>3</sup> /моль [12, с. 246]	$T_{кр}$ , К [12, с. 246]	$\frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$	Отклонение:	
					Уравнение Ван-дер-Ваальса	Уравнение МФТ (9)
Гелий	0,22899	57,8	5,2	0,3063	-0,0687	0,0563
Неон	2,72159	41,7	44,43	0,3074	-0,0676	0,0574
Аргон	4,8636	75,2	150,71	0,292	-0,08297	0,042
Криптон	5,4989	92,2	209,38	0,2914	-0,8361	0,0414
Ксенон	5,84037	119,5	289,74	0,2899	-0,0851	0,06987
Водород	1,29696	61,8	33	0,2923	-0,0827	0,04228
Азот	3,39844	90,1	126,25	0,29186	-0,0831	0,0419
Кислород	5,08044	78	154,78	0,30809	-0,0669	0,05809
Озон	5,5323	89,4	261,05	0,22799	-0,147	-0,022
Хлор	7,7108	124	417,15	0,2758	-0,9918	0,02582
Вода	22,128	56	647,3	0,230373	-0,1446	-0,01963
Аммиак	11,277	72,48	405,5	0,24257	-0,1324	-0,00743
Метан	4,6407	99	190,7	0,28991	-0,08509	0,03991
Этан	4,94466	148	305,3	0,28845	-0,08655	0,03845
Этилен	5,1169	124	282	0,27076	-0,10424	0,020757
Ацетилен	6,2416	113	309	0,27467	-0,10033	0,02467
Пропан	4,25565	200	368,8	0,277718	-0,09728	0,027718
Пропилен	4,62042	181	365	0,275719	-0,09928	0,025719

Вещество	$P_{кр}$ , Мпа [12, с. 246]	$V_{кр}$ , см <sup>3</sup> /моль [12, с. 246]	$T_{кр}$ , К [12, с. 246]	$\frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$	Отклонение:	
					Уравнение Ван-дер-Ваальса	Уравнение МФТ (9)
Бутан	3,79969	255	426,2	0,273573	-0,10143	0,023573
Изобутан	3,6477	263	408,1	0,282883	-0,09212	0,032883

### Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что отклонения от экспериментальных данных уравнения молекулярно-фотонной теории (МФТ) для всех приведенных в таблице веществ всегда меньше, чем для уравнений молекулярно-механической теории (Ван-дер-Ваальса).

Повышение точности особенно заметно на примерах водяного пара, аммиака и углеводородов, для которых отклонение уравнения МФТ в три-четыре раза меньше, чем отклонение уравнения Ван-дер-Ваальса.

### Выводы

1. Выведенное уравнение состояния молекулярно-фотонной теории газов четвертой степени обладает большей точностью приближения к эмпирическим данным, полученным в результате экспериментов.
2. Главное достоинство представленного уравнения в том, что оно выведено теоретически, а не просто введено эмпирически как близкие аналоги, без обоснований вводимых коэффициентов и самого вида уравнения.
3. Снижение отклонений от эмпирических данных показывает, что выбранное направление улучшения теории газов обосновано и перспективно.
4. Т. к., совпадение с эмпирическими данными нельзя признать идеальным, значит необходимо продолжать работу в данном научном направлении.
5. Для продолжения теоретических разработок и модернизации полученного уравнения состояния молекулярно-фотонной теории газов придется определять и теоретически обосновывать дополнительные факторы и параметры различной природы, влияющие на поведение газа [14].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белоконь Н. И. Основные принципы термодинамики. – М.: Недра, 1968. – 110 с.
2. Герасимов Я. И. Древинг В. П., Еремин Е. Н. и др. Курс физической химии в двух томах. Т.1. – М.: Химия, 1964. – 624 с.
3. Уравнение Ван-дер-Ваальса // Еремин В. В., Каргов С. И., Кузьменко Н. Е. Реальные газы. Интернет-учебник. – М.: Химический факультет МГУ, каф. Физхимии. 1998. Интернет-источник: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/realgases/chap1%283%29.html#3>.
4. Зисман Г. А., Тодес О. М. Курс общей физики в 3-х томах. Том 1. Механика, молекулярная физика, колебания и волны. – М.: Наука. 1974. – 336 с.
5. Кочетков А. В., Федотов П. В. Расширение понятия «идеальный газ» // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». Том 9, № 4 (2017) <http://naukovedenie.ru/PDF/29TVN417.pdf>.
6. Кочетков А. В., Федотов П. В. Полная классификация моделей идеального газа // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». Том 9, № 5 (2017) <https://naukovedenie.ru/PDF/01TVN517.pdf>.
7. Кочетков А. В., Федотов П. В. Интерпретация опытных данных по сжимаемости газов при различных условиях. Атомно-фотонный газ // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». Том 8, № 2 (2016) <http://naukovedenie.ru/PDF/130TVN216.pdf>.
8. Матвеев А. Н. Молекулярная физика. – М.: Высшая школа, 1981. – 400 с.
9. Поль Р. В. Механика, акустика и учение о теплоте. – М.: Из-во Технико-теоретической лит-ры, 1957. – 484 с.
10. Путилов К. А. Курс физики. В трех томах. Том I. Механика. Акустика. Молекулярная физика. Термодинамика. – М.: Физматгиз. 1963. – 560 с.
11. Савельев И. В. Курс общей физики. Том 3. Оптика, атомная физика, физика атомного ядра и элементарных частиц. – М.: Наука, 1970. – 573 с.
12. Таблицы физических величин. Справочник. Под. ред. акад. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
13. Законы идеальных газов // Чухин И. М. Техническая термодинамика. Ч. 1. Интернет-учебник ИГЭУ кафедра ТОТ. Интернет-источник: [http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1\\_19-06/ttd4-1-0.htm](http://ispu.ru/files/u2/book2/TD1_19-06/ttd4-1-0.htm).
14. Kochetkov A. V. and Fedotov P. V. About the Molecular and Photon Theory of Gases. Pet Petro Chem Eng J 2017, 1(4): 000124.



**Fedotov Petr Viktorovich**

JSC research center of technical regulation, Russia, Saratov  
E-mail: klk50@mail.ru

**Kochetkov Andrey Viktorovich**

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

## **The state equations in the molecular and photon theory of gas**

**Abstract.** The equation of state of gas within the framework of the molecular-photon theory (ITF) proposed by the authors in previous articles is derived. The obtained equation of the fourth degree increases the accuracy of determining the parameters of the gas system, in comparison with the well-known van der Waals equation. The deviation from the experimental data of the equation of the molecular-photon theory (ITF), for all substances listed in the Table, is less than the equations of the molecular-mechanical theory (van der Waals). But, especially, the increase in accuracy is noticeable in the examples of water vapor, ammonia and hydrocarbons, for which the ITF equation segregation is three to four times smaller than the deviation of the van der Waals equation.

**Keywords:** ideal gas; real gases; molecular kinetic theory; ideal gas equations; real gas equations; the Cliperon-Mendeleev equation; the van der Waals equation