



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

É. É. Shpil'rain, Изменение неидеальности пара вдоль линии насыщения, *TVT*, 1966, Volume 4, Issue 3, 450–451

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.83

January 21, 2025, 11:15:18



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 533.21. : 536.423.15

**ИЗМЕНЕНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ ПАРА ВДОЛЬ ЛИНИИ
НАСЫЩЕНИЯ**

Э. Э. Штильрайн

В ряде термодинамических задач зачастую возникает вопрос об оценке степени неидеальности сухого насыщенного пара, причем обычно принимается, что с понижением температуры насыщения пар все более приближается по свойствам к идеальному газу. Однако убедительных доказательств этому утверждению не приводится. Более того, то, что при понижении температуры насыщения возрастает абсолютная величина второго вириального коэффициента, порождает некоторые сомнения в справедливости указанного утверждения. Приводимый ниже термодинамический анализ призван рассеять эти сомнения.

Рассмотрим область параметров, где поведение насыщенного пара можно описать уравнением состояния в вириальной форме с одним лишь вторым коэффициентом B

$$v''(T) = v_{ид}(p_s, T) + B(T). \quad (1)$$

Здесь $v''(T)$ — удельный объем насыщенного пара при температуре T ; $v_{ид}(p_s, T)$ — удельный объем идеального газа при температуре T и соответствующем давлении насыщенных паров p_s ; $B(T)$ — второй вириальный коэффициент при температуре T . Очевидно, что в этом случае степень неидеальности газа можно охарактеризовать отношением $B(T)/v''(T)$, а ее изменение с температурой удобно определить, вычислив производную

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{B(T)}{v''(T)} \right] = \left[v''(T) \frac{dB}{dT} - B(T) \frac{dv''}{dT} \right] [v''(T)]^{-2} \quad (2)$$

и оценив ее знак.

Для изменения объема вдоль линии насыщения можно записать

$$\frac{dv''}{dT} = \left(\frac{\partial v''}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v''}{\partial p} \right)_T \frac{dp_s}{dT} \quad (3)$$

или с учетом (1)

$$\frac{dv''}{dT} = \left(\frac{\partial v_{ид}}{\partial T} \right)_p + \frac{dB}{dT} + \left(\frac{\partial v_{ид}}{\partial p} \right)_T \frac{dp_s}{dT}. \quad (4)$$

Тогда числитель правой части уравнения (2), обозначаемый далее X , запишется так:

$$X = [v_{ид}(p_s, T) + B] \frac{dB}{dT} - B \left[\left(\frac{\partial v_{ид}}{\partial T} \right)_p + \frac{dB}{dT} + \left(\frac{\partial v_{ид}}{\partial p} \right)_T \frac{dp_s}{dT} \right]$$

или

$$X = v_{ид}(p_s, T) \frac{dB}{dT} - B(T) \left[\left(\frac{\partial v_{ид}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial v_{ид}}{\partial p} \right)_T \frac{dp_s}{dT} \right]. \quad (5)$$

С учетом смысла производных $(\partial v_{ид}/\partial T)_p$ и $(\partial v_{ид}/\partial p)_T$ уравнение (5) после ряда преобразований можно привести к виду

$$X = v_{ид}(p_s, T) B(T) \left[\frac{1}{B} \frac{dB}{dT} - \frac{1}{T} + \frac{d \ln p_s}{dT} \right]. \quad (6)$$

Поскольку в области температур ниже критической $B(T) < 0$, $\frac{1}{B} \frac{dB}{dT} < 0$,

а $d \ln p_s / dT > 0$, знак X может быть определен лишь в результате оценки величин, входящих в квадратные скобки. С этой целью в качестве первого приближения можно принять для B выражение, следующее из уравнения ван-дер-Ваальса

$$B = b - \frac{a}{RT}, \quad (7)$$

а для $d \ln p_s / dT$ — упрощенное уравнение Клапейрона — Клаузиуса

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\mu r}{\mu RT^2}. \quad (8)$$

В уравнениях (7) и (8) a и b — ван-дер-ваальсовские постоянные; μr — мольная теплота парообразования.

На основании (7) нетрудно получить

$$\frac{1}{B} \frac{dB}{dT} = -\frac{1}{T} \frac{1}{(1 - T/T_B)} \quad (9)$$

где T_B — температура Бойля, равная для ван-дер-ваальсовского газа

$$T_B = -\frac{a}{Rb} = 3,375 T_{кр}. \quad (10)$$

Для оценки величины (8) можно воспользоваться правилом Трутона, в соответствии с которым

$$\frac{\mu r}{T_{н.к}} \approx 21, \quad (11)$$

если μr выражено в ккал/кмоль, а $T_{н.к}$ — в °К. Тогда

$$\frac{d \ln p_s}{dT} = 10,5 \left(\frac{T_{н.к}}{T} \right) \frac{1}{T}, \quad (12)$$

где $T_{н.к}$ — температура нормального кипения.

Итак, с учетом сделанных допущений

$$X = \frac{v_{нд}(p_s, T) B(T)}{T} \left\{ - \left[\frac{1}{1 - T/3,375 T_{кр}} \right] - 1 + 10,5 \frac{T_{н.к}}{T} \right\}. \quad (13)$$

При $T \approx T_{н.к}$ в скобках получается величина + 8,4.

Таким образом, последний, положительный член в уравнении (13) настолько превалирует над двумя другими отрицательными, что общий знак этого выражения вряд ли может измениться, если даже подвергнуть уточнению выражение для $\frac{1}{B} \frac{dB}{dT}$ и $d \ln p_s / dT$.

Следовательно, можно считать доказанным, что во всех случаях величина X , а значит, и производная $(d/dT)[B(T)/v''(T)]$ окажется отрицательной. Это означает (с учетом того, что $B(T)/v''(T) < 0$), что с ростом температуры отклонения пара от идеальности будут возрастать.

Научно-исследовательский
институт высоких температур

Поступило в редакцию
8 XII 1965

УДК 536.422.4:546.36

О ПРОДУКТАХ ИСПАРЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ЦЕЗИЯ

А. Г. Ефимова, А. В. Гусаров, Л. Н. Горюхов

В работе [1] сообщалось об обнаружении в масс-спектре пара над перекисью цезия ионов Cs_2O^+ (массовое число 282) и $Cs_2O_2^+$ (массовое число 330). Такой вывод был сделан на основании измерения массовых чисел ионов по показаниям измерителя напряженности магнитного поля. При дальнейшем исследовании нами было подтверждено наличие в масс-спектре ионов Cs_2O^+ . Однако было обнаружено, что использованный нами измеритель имел систематическую погрешность в области боль-