



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Э. Э. Шпильрайн, Изменение неидеальности пара вдоль  
линии насыщения, *ТВТ*, 1966, том 4, выпуск 3, 450–451

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.220.255.141

9 ноября 2024 г., 01:23:23



**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;  $\mu r$  — 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  $\mu r$  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-