# P-V-T СООТНОШЕНИЯ

Механическое состояние вещества в отличие от термодинамического можно описать при наличии известных величин давления, температуры и объема. Эти три параметра связаны между собой уравнением состояния , поэтому только два из них являются независимыми. Уравнение состояния соответствующего вида может применяться для оценки многих важных свойств чистых веществ и их смесей. Например, для прогнозирования плотности жидкой и паровой фаз, давления пара, критических свойств смесей, равновесия “жидкость-пар”, отклонений энтальпии и энтропии от идеального состояния.

В настоящее время не существует такого уравнения состояния, которое было бы применимо для оценки этих свойств любого органического вещества. На данный момент известно более 150 эмпирических уравнений состояния. Они получены на основе обработки экспериментальных P-V-T-данных, сведений по эффекту Джоуля-Томпсона или данных о теплоемкости реальных газов при различных температурах и давлениях. По степени сложности вся совокупность уравнений состояний может быть разделена на некоторые группы. В данном пособии рассматриваются в сопоставлении уравнения состояния каждой группы, широко применяемые при массовых расчетах. Приводятся также сведения, представляющие исторический интерес.

Начало исследований, посвященных изучению количественных соотношений между давлением, объемом и температурой, положено экспериментами Бойля (1662 г.), в результате которых он пришел к выводу, что при данной температуре объем газа обратно пропорционален его давлению.

Количественное выражение температурного воздействия было установлено Шарлем и Гей-Люссаком (1802 г.), которые обнаружили линейный характер этого отношения.

В 1801 г. Дальтон сформулировал закон парциальных давлений, согласно которому в смеси каждый газ ведет себя так, как если бы он один занимал весь объем. При этом общее давление смеси равно сумме парциальных давлений компонентов.

Парциальным давлением компонента называется то давление, которое оказывал бы газ, входящий в смесь, если бы из нее были удалены остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры.

В 1822 г. Каньяр де ля Тур открыл критическое состояние вещества.

В 1834 г. Клапейрон объединил законы Шарля и Бойля и впервые сформулировал закон идеальных газов.

Еще на первоначальном этапе исследований было обнаружено, что закон идеальных газов зачастую дает лишь приблизительное описание реального газа. Эти отклонения объяснялись тем, что молекулы имеют конечный объем и между ними существуют силы межмолекулярного взаимодействия.

В 1873 г. Ван-дер-Ваальс предложил уравнение, в котором количественно учтены оба этих фактора, определены условия сосуществования жидкой и паровой фаз и критическое состояние системы. Уравнение Ван-дер-Ваальса положено в основу многих современных уравнений состояния.

1880 г. - Амага сформулировал закон, который гласит, что объем смеси компонентов представляет собой сумму объемов этих компонентов, каждый из которых находится при температуре и давлении смеси.

1901 г. - Льюис ввел понятие фугитивности.

1927 г. - Урселл вывел, используя методы статистической механики, вириальное уравнение состояния.

В 50-х гг. XX столетия началось активное внедрение принципа соответственных состояний в практику прогнозирования многих свойств органических соединений. Развитие теории по вопросам описания свойств газов и жидкостей продолжается.

## Идеальный газ

Понятие “идеальный газ” характеризует чисто гипотетическое состояние вещества. P-V-T соотношение для одного моля идеального газа описывается уравнением Менделеева-Клапейрона:

. (4.1)

Изотермы идеального газа в системе координат P-V представляют собой гиперболы, что иллюстрируется примером 4.1.

Пример 4.1

Для идеального газа показать зависимость P-V-T при температуре 500, 657 и 1170 К и объеме 100-3000 см3/ моль.

Решение

При 500 К и 100 см3/ моль имеем: = 82,06·500/100 = 410 атм.

При выражении давления в физических атмосферах, температуры в К, объема в см3/моль R = 82,06 (см3·атм)/(моль·К).

Фрагмент результатов расчета приведен в табл. 4.1 и на рис. 4.1.

Таблица 4.1

### Давление идеального газа при T, К

|  |  |
| --- | --- |
| V, см3/моль | P, атм при температуре Т, К |
| 500 К | 657 К | 1170 К |
| 700 | 59 | 77 | 137 |
| 800 | 51 | 67 | 120 |
| 900 | 46 | 60 | 107 |
| 1000 | 41 | 54 | 96 |
| 2000 | 21 | 27 | 48 |

Рис. 4.1. P-V соотношения идеального газа

## Реальное состояние вещества

Степень отклонения свойств веществ, находящихся в реальном состоянии, от свойств идеального газа зависит от температуры и давления системы, а также от природы вещества. При высоких давлениях плотность паровой фазы может значительно превышать плотность жидкой фазы. Так, при 1500 МПа и 338 К плотность газообразного водорода составляет 130 кг/м3, тогда как плотность жидкого водорода равна 70 кг/м3, а твердого - 80 кг/м3. При плотности 1500 кг/м3 и температуре, превышающей критическую, фактический молярный объем азота в 16 раз больше молярного объема, рассчитанного по уравнению для идеальных газов.

Реальные газы отличаются от идеальных также характером изменения их теплофизических свойств. Теплоемкость идеального газа не зависит от давления, но на реальные газы это правило не распространяется. Вблизи критической точки многие свойства реальных газов изменяются аномально.

Силы, действующие между молекулами, а следовательно, и характер P-V-T функции, определяются тем, какими атомами представлена молекула, их взаимным расположением, а также размерами и формой самой молекулы. На молекулы действуют одновременно силы притяжения и отталкивания. Действие сил притяжения проявляется сильнее с увеличением расстояния между ними, отталкивания - с его уменьшением. Силы притяжения ведут к проявлению давления большей величины, чем давление, создаваемое кинетической энергией молекул, в то время как силы отталкивания уменьшают эффективный объем, доступный для молекулярного движения.

По электрическим свойствам молекулы можно подразделить:

* на электронейтральные, симметричные и, как правило, неполярные;
* асимметричные и, следовательно, обладающие дипольными, квадрупольными и пр. моментами, а значит, являющиеся полярными;
* обладающие остаточным зарядом, который может вызвать молекулярную ассоциацию и образование водородных связей.

Силы межмолекулярного взаимодействия проявляются между всеми молекулами, но наиболее сильными они оказываются при участии полярных молекул и, тем более, в случае молекул, склонных к ассоциации.

В настоящее время разработаны достаточно надежные подходы к прогнозированию свойств неполярных веществ. Для полярных веществ, особенно склонных к ассоциации, предложены приемы прогнозирования, обладающие меньшей универсальностью. Многие из них рассмотрены в данном пособии.

Изотермы реального газа в системе координат P-V существенно отличаются от гиперболы, особенно в области критической точки.

## Критическое состояние вещества

Первые наблюдения над изменениями характеристик веществ, происходящими в критическом (жидкость-пар) состоянии, были проведены при нагревании жидкостей в запаянных стеклянных трубках. Метод экспериментального определения критических температур по исчезновению мениска в ампуле в настоящее время реализован А.Г. Назмутдиновым на кафедре ТО и НХС СамГТУ.

В общем случае критическое состояние может характеризовать не только равновесие “жидкость-пар”, а и состояние, например, двухфазной системы, в котором сосуществующие в равновесии несмешивающиеся жидкости становятся тождественными по всем своим свойствам. Для решения задач, рассматриваемых в данном пособии, важно парожидкостное равновесие.

Параметры системы, представленной индивидуальным веществом и находящейся в критическом состоянии (давление , температура , объем ), называются критическими свойствами этого вещества. При температурах выше сосуществование рассматриваемых фаз в равновесии невозможно, система превращается в гомогенную. В этом смысле критическое состояние является предельным случаем двухфазного равновесия.

В критическом состоянии поверхностное (межфазное) натяжение на границе раздела сосуществующих фаз равно нулю, поэтому вблизи критического состояния легко образуются системы, состоящие из множества капель или пузырьков (эмульсии, аэрозоли, пены). Вблизи критического состояния резко возрастает величина флуктуаций плотности (в случае чистых веществ) и концентраций компонентов (в многокомпонентных системах), что приводит к значительному изменению ряда физических свойств вещества. Наличие флуктуаций плотности приводит к оптической неоднородности системы, к рассеянию света. Это явление носит название критической опалесценции. Рассеяние света служит источником сведений о величине и характере флуктуаций в критической области.

При приближении к критическому состоянию свойства сосуществующих фаз (плотность, теплоемкость и др.) изменяются резко, но без скачка. Поэтому критическое состояние наблюдается лишь при равновесии изотропных (isos - греч., равный; tropos- греч., свойство), т.е. равных во всех направлениях фаз (жидких или газовых) или кристаллических фаз с одинаковым типом решетки. Независимо от природы сосуществующих фаз (типа двухфазного равновесия) и числа компонентов в критическом состоянии система имеет вариантность на 2 меньше, чем в обычном гомогенном состоянии, т.е. число степеней свободы равно нулю.

В чистых веществах (однокомпонентных системах) критическое состояние всегда имеет место для равновесия “жидкость-пар”, если вещество при критических параметрах стабильно. На диаграмме состояния критическому состоянию отвечает конечная точка кривой равновесия, называемая критической точкой. Изотермы на диаграммах P-V (рис. 4.2, 4.3) при температурах ниже представляют собой ломаные линии. При критической температуре изотерма является плавной кривой, имеющей точку перегиба с горизонтальной касательной. Выше ни при каких давлениях невозможно сосуществование жидкости в равновесии с паром.

Критическая температура чистого (индивидуального) вещества может быть определена как максимальная температура, при которой жидкая и паровая фазы еще могут сосуществовать в равновесии. Давление паров при этой температуре называется критическим давлением, а объем, отнесенный к одному молю или другой единице массы вещества, - критическим молярным или удельным объемом соответственно.

Упрощенное представление о критической точке может быть получено на основе рассмотрения кинетической обстановки в жидкой фазе. Потенциальная энергия взаимного притяжения молекул, обусловливающая существование жидкой фазы, уравновешивается в какой-то степени кинетической энергией молекул. Последняя стремится хаотически рассеять все частицы жидкости. Таким образом, давление паров есть результат того, что некоторые из молекул жидкости имеют достаточно высокую кинетическую энергию, чтобы вырваться из поля действия сил сцепления жидкости. С увеличением температуры жидкости кинетическая энергия молекул возрастает, силы же сцепления меняются незначительно. Температура, при которой средняя молекулярная кинетическая энергия становится равной потенциальной энергии притяжения, называется критической, так как при более высоком значении температуры существование жидкой фазы становится невозможным.

Математическим критерием критического состояния являются равенства

; (4.2)

, (4.3)

из которых следует, что критическая температура () - это точка перегиба изотермы на плоскости P-V при критических давлении и объеме. Согласно этим уравнениям, в критическом состоянии давление в системе не изменяется при изотермическом изменении объема. Слабая зависимость давления от объема может сохраняться в значительном интервале температур вдали от критической точки. Иногда критическое состояние наблюдается в равновесии двух кристаллических модификаций, параметры которых сближаются с ростом давления и температуры и становятся идентичными в критической точке.

В двойных системах, как и в чистых веществах, равновесное сосуществование жидкой и паровой фаз всегда заканчивается критическим состоянием. Для некоторых систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов существуют, кроме того, критические состояния как предельные случаи равновесного сосуществования двух жидких или двух кристаллических фаз (твердых растворов). В некоторых случаях возможное в принципе критическое состояние может не реализоваться, если на рассматриваемое двухфазное равновесие накладывается равновесие других фаз. Например, при понижении температуры или повышении давления начинается кристаллизация одной или обеих жидких фаз.

Равновесие “жидкость-газ” для смесей на плоской диаграмме состояния в координатах “давление-состав” изображается изотермами, которые состоят из кривых конденсации и кривых кипения. Эти кривые замыкаются в критических точках, геометрическое место которых является проекцией пространственной критической кривой в данной системе координат. Критическая кривая заканчивается в критических точках чистых компонентов. По мере повышения температуры область двухфазного состояния системы уменьшается, стягиваясь при в точку, совпадающую с критической точкой более летучего компонента.

Равновесие “жидкость-жидкость” может заканчиваться верхней критической точкой смешения (растворимости) или нижней критической точкой смешения (растворимости), в зависимости от того, увеличивается или уменьшается взаимная растворимость компонентов с повышением температуры. В общем случае система может иметь обе критические точки; пограничная кривая, отделяющая область гомогенного состояния системы при любых составах от области ее расслаивания на две жидкие фазы, имеет вид замкнутого овала.

В двойных системах с ограниченной взаимной растворимостью газов наблюдается критическое состояние для равновесия “газ-газ”. Экспериментально обнаружены только нижние критические точки смешения газов, хотя в принципе возможно существование и верхних критических точек. Критическое состояние газов бывает двух типов. Первый обнаружен в смесях, одним из компонентов которых является гелий. Расслаивание газовой смеси начинается в критической точке менее летучего компонента. По мере повышения температуры интервал составов, соответствующих двухфазному состоянию газовой смеси, сужается, а давление повышается. Вся критическая кривая расположена при более высоких давлениях и температурах, чем кривые равновесия “жидкость-пар”. В случае критического состояния второго типа расслаивание газовой смеси начинается при температуре, для которой еще наблюдается равновесие “жидкость-пар”, т.е. при температуре ниже критической точки менее летучего компонента. Изотерма равновесия “жидкость-газ” соприкасается с изотермой равновесия “газ-газ” в точке, которая является двойной критической точкой.

Критические кривые могут иметь особые точки, в которых термодинамическое поведение системы отличается от поведения в остальных точках критической кривой. Особыми точками являются, например, критические точки равновесия “жидкость-пар” в случае бесконечно разбавленных растворов. Их особенность состоит в том, что в пределах xi – >0 значения некоторых свойств системы зависят от пути подхода к этому пределу. Например, парциальный молярный объем растворителя равен молярному объему чистого растворителя только в том случае, если переход xi– >0 происходит при давлениях и температурах, которые являются критическими параметрами для чистого растворителя. Вдали от критической точки парциальный молярный объем растворителя в бесконечно разбавленном растворе при любых температурах и давлениях не равен молярному объему чистого растворителя. Критическая точка азеотропной смеси и точки минимума и максимума на критической кривой также считаются особыми.

В многокомпонентных системах возможны двухфазные равновесия различных типов, оканчивающиеся критическим состоянием. В тройных системах критические точки образуют критическую поверхность с несколькими особыми точками. Наиболее важно появление критических точек высшего порядка, в которых сливаются критические кривые равновесий “жидкость-пар” (в присутствии второй жидкой фазы) и “жидкость-жидкость” (в присутствии газовой фазы).

Основные положения классической теории критического состояния были сформулированы Дж. Гиббсом и Л.Д. Ландау. Современная теория позволяет предсказать поведение вещества в критическом состоянии по известным свойствам двухфазного состояния. Изучение критического состояния имеет важное практическое значение. Многие технологические процессы протекают в области, близкой к критическому состоянию, или в закритической области параметров. Очевидно, что для проектирования и эксплуатации подобных производств необходимо четко представлять особенности критического состояния.

Установление понятия о критическом состоянии сыграло большую роль в технике сжижения газов. Стали тривиальными примеры, относящиеся к истории получения в жидком состоянии таких газов, как водород (tc = –239,90 С), гелий (–267,9 0 С), неон (–228,7 0 С) и др.

## Аналитические уравнения состояния

Аналитические уравнения состояния представляют собой алгебраические соотношения между давлением, температурой и молярным объемом. Любое из многочисленных уравнений состояния должно удовлетворять критерию термодинамической устойчивости в критической точке (уравнения 4.2 и 4.3). Кроме того, любое уравнение состояния должно сводиться к закону идеального газа при давлении, стремящемся к нулю.

# Уравнение Ван-дер-Ваальса

Не будет преувеличением утверждение, что уравнение Ван-дер-Ваальса является наиболее известным из всех существующих на данный момент. Оно впервые сформулировано автором в 1873 г. в диссертации “О непрерывности газообразных и жидких состояний” [4].

Математические выражения, относящиеся к уравнению Ван-дер-Ваальса и широко встречающиеся в литературе, приведены ниже.

Стандартный вид уравнения:

; (4.4)

. (4.5)

Уравнение в виде полинома:

; (4.6)

. (4.7)

Вириальный вид уравнения:

 (4.8)

Приведенный вид уравнения:

, (4.9)

где ; ; .

Параметры, выраженные через критические свойства и полученные из условий (4.2) и (4.3), равны:

; (4.10)

, (4.11)

a - параметр, учитывающий действие сил притяжения, b - отталкивания. Последний параметр, называемый эффективным молекулярным объемом, согласно теоретическим расчетам Ван-дер-Ваальса должен в четыре раза превышать действительный объем молекул.

Результаты расчетов, выполненных с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса, отличаются невысокой степенью точности и лишь в редких случаях превосходят средний уровень. В этой связи была проделана большая работа в целях усовершенствования данного уравнения путем установления соотношения его параметров с некоторыми другими свойствами помимо параметров критического состояния, а именно с точкой кипения, плотностью, коэффициентом термического расширения и пр. Тем не менее, до настоящего времени из всех известных модификаций уравнения предпочтение отдается его оригинальной редакции. Несмотря на относительную простоту, уравнение Ван-дер-Ваальса позволяет передать сложность взаимоотношений рассматриваемых параметров - давления, температуры, объема. Для иллюстрации сказанного в примере 4.2 избраны три изотермы: одна из них существенно выше критической температуры, вторая близка к ней, а третья проходит через различные области P-V-T пространства - ненасыщенной жидкости, смеси жидкости и пара, область газообразного состояния вещества.

Пример 4.2

Для изобутилбензола с использованием уравнения состояния Ван-дер-Ваальса показать зависимость P от V при 500, 657, 1170 К и объеме 100-3000 см3/ моль. Критические температура и давление равны 650 К и 31 атм соответственно.

Решение

1. Вычислим характеристические константы уравнения:

a = 27·82,062·6502/(64·31) = 3,87·107 (см6·атм)/моль2;

b = 82,06·650/(8·31) = 215 см3/моль.

2. Для заданных температур и дискретных значений молярных объемов вычислим значения давлений. Для 500 К и 1000 см3/моль имеем:

Р = 82,06·500/(1000–215)–3,87·107/10002 = 14 атм.

Результаты расчета приведены в табл. 4.2 и на рис. 4.2.

Таблица 4.2

### Давление изобутилбензола при 500, 657 и 1170 К, вычисленное

### по уравнению Ван-дер-Ваальса

|  |  |
| --- | --- |
| V, см3/моль | P, атм при температуре Т, К |
| 500 К | 657 К | 1170 К |
| 100 | -4227 | -4339 | -4705 |
| 200 | -3703 | -4561 | -7367 |
| 300 | 53 | 204 | 699 |
| 400 | -20 | 50 | 277 |
| 600 | -1 | 33 | 142 |
| 800 | 10 | 32 | 104 |
| 900 | 12 | 31 | 92 |
| 1000 | 14 | 30 | 84 |
| 2000 | 13 | 21 | 44 |
| 3000 | 10 | 15 | 30 |

Р и с. 4.2. Сопоставление изотерм Ван-дер-Ваальса (В-д-В)

для изобутилбензола с изотермами идеального газа (ид. газ)

Анализ результатов, представленных на рис. 4.2, показывает, что изотермы реального газа имеют достаточно сложный вид. В области температур существенно выше критической вид изотермы для изобутилбензола близок к гиперболическому, так же как и для идеального газа. При температуре, ненамного превосходящей критическую, изотерма не имеет точки перегиба, но меняет свою кривизну. Область ниже критической температуры характеризуется наличием на изотерме экстремумов и резким изменением давления в диапазоне малых молярных объемов. В области больших молярных объемов вид изотермы для изобутилбензола совпадает с видом изотермы для идеального газа, рассчитанной по уравнению Ван-дер-Ваальса, только в области высоких значений мольного объема.