

В. И. Недоступ

Внутренние и термические составляющие термодинамических свойств реального газа

(Представлено академиком НАН Украины Г. Л. Камаловым)

Рассмотрены вопросы представления термодинамических свойств — энтальпии, внутренней энергии, свободной энергии Гиббса и Гельмгольца в виде суммы внутреннего и термического составляющих, как это принято для давления. Показаны особенности проявления внутренних и термических составляющих свойств на термодинамической поверхности. Определены требования к уравнению состояния с точки зрения описания особенностей термодинамической поверхности, связанных с проявлениями термических и внутренних составляющих свойств.

Как известно (А. А. Брандт, Ч.2, 1922), давление может быть представлено в виде суммы двух составляющих — термического P_t и внутреннего P_i :

$$P = P_t + P_i. \quad (1)$$

Определение внутреннего давления $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ и соответственно термического $-P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ вытекает из термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (2)$$

В современных работах внутреннее давление жидкости рассчитывают также по уравнению (2) и связывают его со структурой жидкости, с теплотой фазовых переходов и с другими характеристиками, определяемыми межмолекулярным взаимодействием [1]. Многоконстантные эмпирические уравнения состояния, теоретические уравнения, приведенные через функции распределения, не позволяют в явном виде представить внутреннюю и термическую составляющие давления. Уравнение (1) содержится в уравнении состояния Ван дер Ваальса и его модификациях [2].

Наиболее характерным результатом существования внутренней и термической части свойства является наличие на термодинамической поверхности реального газа так называемых идеальных кривых — геометрических мест точек, где свойство реального газа совпадает со свойством идеального. Это относится, в частности, и к кривой, где реально-газовая часть термического давления равна и противоположна по знаку внутреннему, к так называемой кривой идеального газа (известны также кривые ZENÓ, Бачинского и др.) [3], в точках которой $PV = RT$ или

$$\Delta PV = (P_t + P_i)V - RT = 0. \quad (3)$$

Здесь и в дальнейшем Δ обозначает реально-газовую (конфигурационную) часть свойства, определяемую межмолекулярным взаимодействием.

Положение кривой идеального газа на термодинамической поверхности и ее конфигурацию обеспечивают закономерности поведения термического и внутреннего давлений. Эти закономерности и соотношения между ними могут быть учтены с помощью введения в уравнение (1) вспомогательной функции, по сути, определяющей зависимость $T(\rho)$ на идеальной кривой [4]:

$$\theta = -\frac{P_i V}{P_t V / RT - 1}. \quad (4)$$

Очевидно, что с учетом формулы (3) на кривой идеального газа $-P_i = \Delta P_t$ и $\theta = RT_{\text{к.и.г}}(\rho)$, следовательно:

$$PV = RT + \Delta P_t V \left(1 - \frac{\theta}{RT}\right), \quad (5)$$

$$PV = -P_i V \left(1 - \frac{RT}{\theta}\right). \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) представляют собой эквивалентные структурные формы уравнения состояния с введенной в него кривой идеального газа. Из формул (5), (6) непосредственно следуют уравнения связи термического и внутреннего давлений с измеряемым для изохоры малой кривизны, пересекающей кривую идеального газа в точке $\Delta PV = 0$:

$$\Delta P_t = T \frac{\Delta P}{T - T_{\text{к.и.г}}(\rho)}, \quad (7)$$

$$P_i = -T_{\text{к.и.г}}(\rho) \frac{\Delta P}{T - T_{\text{к.и.г}}(\rho)}. \quad (8)$$

Здесь важно отметить, что уравнение (7) есть дифференциальное соотношение $T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, записанное в конечных разностях для изохоры, пересекающей кривую идеального газа.

Выражение (8) не имеет очевидной связи с соотношением $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$, однако уравнение Ван дер Ваальса, содержащее в явном виде термическое и внутреннее давления, подтверждает его. Если термическое давление вандерваальсового газа описывается формулой

$$P_T = \frac{RT\rho}{1 - b\rho}, \quad (9)$$

а зависимость $T_{\text{к.и.г}}(\rho)$, как было показано Бачинским [5], — прямолинейна, то

$$T_{\text{к.и.г}}(\rho) = \frac{a}{Rb}(1 - b\rho), \quad (10)$$

где $a/(Rb) = T_B$ — температура Бойля, определяемая условием $B = 0$ (B — второй вириальный коэффициент). Отсюда из выражения (8) следует, что

$$P_i = -a\rho^2. \quad (11)$$

Прямолинейность кривой идеального газа, наблюдаемая у реальных газов в большом интервале плотностей [3], накладывает жесткие условия на взаимосвязь термического и внутреннего давлений, определяемую соотношением (4). При этом обнаружено, что замена ван-дерваальсовой радиальной функции распределения $g(\sigma) \sim 1/(1 - b\rho)$ современными формами сохраняет линейную зависимость температуры от плотности $T_{к.и.г}(\rho)$. Справедливо и обратное утверждение: введение точной зависимости $g(\sigma)$ в термическое давление уравнения Ван дер Ваальса (9) при сохранении прямолинейности кривой идеального газа приводит к той же зависимости для внутреннего давления $P_i \sim a\rho^2$. Поэтому различные модификации уравнения Ван дер Ваальса, сделанные без учета прямолинейности кривой идеального газа, не могут повысить точность описания свойств в широком диапазоне параметров.

Далее покажем, как применить полученные результаты к другим термодинамическим свойствам. Из уравнения Гиббса–Гельмгольца

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (12)$$

учитывая, что $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P_i$, а $\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P$, следует, что внутренняя энергия есть действительно внутренняя составляющая свободной энергии Гельмгольца:

$$\Delta F_i = \Delta U, \quad (13)$$

а термическая часть, согласно уравнению (2), описывается соотношением

$$\Delta F_t = T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -T \Delta S. \quad (14)$$

Для свободной энергии Гиббса используем такую запись:

$$\Delta \Phi = \Delta F + \Delta PV = \Delta U + \Delta P_i V - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V + \Delta P_t V, \quad (15)$$

$$\Delta \Phi_i = \Delta U - \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial V} \right)_T V, \quad (16)$$

$$\Delta \Phi_t = T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial T} \right)_V V = -T \Delta S + P_t V. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) следуют значения внутренней и термической энтальпии

$$\Delta H_i = \Delta U - \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial V} \right)_T V, \quad (18)$$

$$\Delta H_t = T \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial T} \right)_V V, \quad (19)$$

т. е. внутренняя энергия и ее производная и для энтальпии является внутренней составляющей; ΔH_i — внутренняя составляющая свободной энергии Гиббса, а $\Delta P_t V$ — термическая часть энтальпии.

Аналогично функции (4) введем для кривой $\Delta F = 0$ вспомогательную функцию θ_F , имеющую тот же смысл, что и в (4), т. е. зависимость $T(\rho)$ на кривой $\Delta F = 0$:

$$\theta_F = -\frac{\Delta F_i}{\Delta F_t/RT}, \quad (20)$$

т. е. при $\Delta F = 0$, $\Delta F_i = \Delta F_t$, $\theta_F = RT_{\Delta F}(\rho)$, где $T_{\Delta F}(\rho)$ зависимость температуры от плотности на идеальной кривой свободной энергии Гельмгольца. С помощью введенной функции получим выражения для термической и внутренней составляющих ΔF :

$$\Delta F_t = T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = \frac{RT \Delta F}{RT - \theta_F}, \quad (21)$$

$$\Delta F_i = \Delta U = -\frac{\theta_F \Delta F}{RT - \theta_F}, \quad (22)$$

где ΔF_t — уравнение, аналогичное (16), представленное в конечных разностях.

Подобно тому, как это было сделано для давления, выпишем выражения для термической и внутренней составляющих энтальпии и внутренней энергии через функции θ .

$$\Delta H_t = T \left(\frac{\partial \Delta P}{\partial T} \right)_V = \frac{T \Delta H}{T - T_{\Delta H}(\rho)}, \quad (23)$$

$$\Delta H_i = \Delta U + \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial V} \right)_T = -\frac{T_{\Delta H}(\rho) \Delta H}{T - T_{\Delta H}(\rho)}. \quad (24)$$

Существование кривой $\Delta U = 0$ также обеспечивается соотношением между термической и внутренней составляющими внутренней энергии, которые по аналогии с выражениями (23), (24) представим в виде:

$$\Delta U_t = \frac{T \Delta U}{T - T_{\Delta U}(\rho)}, \quad \Delta U_i = -\frac{T_{\Delta U}(\rho) \Delta U}{T - T_{\Delta U}(\rho)}, \quad (25)$$

При $T = 0$ термические составляющие свойства стремятся к нулю, а конфигурационные свойства стремятся к внутренним. Представим себе непрерывную экстраполяцию термодинамической поверхности гомогенной системы реального газа в температуру, равную нулю, без учета скачков свойств, вызванных фазовыми переходами. Состояние системы на так называемой холодной изотерме, являющейся метастабильной, переохлажденной до 0 К жидкостью, определяется только межмолекулярным взаимодействием. Свойства на этой кривой обозначаются индексом x — $U_x(\rho_K)$ и $P_x(\rho_K)$, где $P_x = -dU_x/dV_x$.

Утверждение, что термические свойства определяются отталкиванием, внутренние — притяжением, является условным. Такое деление выполняется для уравнений состояния вандерваальсового типа и для теории возмущений, опирающейся на модель твердых сфер. По-видимому, в общем случае правильно говорить о преимущественном вкладе отталкивания в термическое давление, а о преимущественном вкладе притяжения во внутреннее давление и т. д.

Расчеты показали, что для реальных газов зависимость термических свойств от плотности подобна зависимости соответствующих термодинамических свойств твердых сфер: свойства монотонно возрастают с ростом плотности. Для реальных газов и жидкостей

обнаруживается зависимость от температуры, полностью учитывающаяся в теориях возмущений зависимостью от температуры диаметра твердых сфер. Это относится как к термическому давлению, так и к термической составляющей свободной энергии Гельмгольца: $T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = -T \Delta S$, где монотонный рост предопределен самим содержанием энтропии и т. д.

Внутренние составляющие свойств обнаруживают экстремумы, перемены знака, так как существенно более чувствительны к деталям межмолекулярного взаимодействия. Например, по данным акустических измерений [6], молекулярно-динамических экспериментов [7] и расчетов на основании ячеечных теорий [8, 9] внутреннее давление имеет максимумы, которые с понижением температуры растут и смещаются в область высоких плотностей.

Наличие максимумов P_i связано с идеальной кривой $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_T = 0$ на термодинамической поверхности. Кроме этого, в области более высоких параметров расположена кривая инверсии внутреннего давления (кривая Джоуля), где $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -P_i = 0$. До этой кривой внутреннее давление было отрицательным, так как является растягивающим.

Все идеальные кривые, отражающие перечисленные выше особенности термических и внутренних составляющих термодинамических свойств реального газа, на своем продолжении в $T = 0$ входят в соответствующие точки холодной изотермы. Кривые $\Delta U = 0$ и $\Delta F = 0$ входят в точку $U_x = 0$, $P_i = 0$, в точку $P_x = 0$, $\left(\frac{\partial P_i}{\partial V} \right)_T = 0$, в точку $\frac{d^2 U_x}{dV_x^2} = 0$ и др.

Таким образом, идеальные кривые являются продолжением нулей холодной изотермы, которые, в свою очередь, определяются нулями межмолекулярного взаимодействия. Предложенные рассуждения позволяют получить полезные рекомендации в первую очередь для разработки так называемых широкодиапазонных уравнений состояния, охватывающих всю область термодинамической поверхности (от $T = 0$ до $\rho = 0$) и высоких температур, и давлений.

1. *Moelni V.* Internal pressure of sodium, potassium and rubidium fluids at difference temperatures // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – **55**, No 12. – P. 5673–5680.
2. *Недоступ В. И., Галькевич Е. П.* Расчет термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. – Киев: Наук. думка, 1986. – 196 с.
3. *Недоступ В. И.* Использование кривой идеального газа для термодинамических исследований // Журн. физ. химии – 1970. – **44**, № 1. – С. 9–12.
4. *Бурштейн А. И., Векслер Л. С., Шохирев Н. В.* О происхождении и положении экстремумов межмолекулярного взаимодействия в простых жидкостях // Журн. структур. химии. – 1977. – **18**, № 3. – С. 477–496.
5. *Бачинский А. И.* Избранные труды. – Москва: Изд-во АН СССР, 1960. – 274 с.
6. *Dzida M.* Heat capacity and internal pressure of cyclopentanol at pressures up to 100 MPa determined by the acoustic method // Acta phys. pol. A. – 2008. – **114**, No 6. – P. 75–80.
7. *Gonarshadi E., Morsali A., Mansoori S.* A molecular dynamic study on the role of attractive and repulsive energy, internal pressure and structure of dense fluid // Chem. Phys. – 2007. – **331**, No 1. – P. 332–338.
8. *Бурштейн А. И.* Внутреннее давление в простых жидкостях // Журн. физ. химии. – 1974. – **48**, № 11. – С. 2639–2646.
9. *Недоступ В. И.* Внутреннее давление и уравнение состояния жидкости // Там же. – 1983. – **57**, № 6. – С. 1554–1555.

Физико-химический институт
им. А. В. Богатского НАН Украины, Одесса

Поступило в редакцию 10.08.2012

В. І. Недоступ

**Внутрішні і термічні складові термодинамічних властивостей
реального газу**

Розглянуто питання зображення термодинамічних властивостей — ентальпії, внутрішньої енергії, вільної енергії Гіббса і Гельмгольца у вигляді суми внутрішнього і термічного складових, як це прийнято для тиску. Показано особливості прояву внутрішніх і термічних складових властивостей на термодинамічній поверхні. Визначено вимоги до рівняння стану з точки зору описування особливостей термодинамічної поверхні, зв'язаних з проявами внутрішніх та термічних складових властивостей.

V. I. Nedostup

**Internal and thermal constituents of the thermodynamic properties of
real gases**

The problem of representation of the thermodynamic properties — enthalpy, internal energy, the Gibbs and Helmholtz free energies as the sum of the internal and thermal components, as is customary for the pressure, is discussed. Specific features of a manifestation of internal and thermal properties on the thermodynamic surface are indicated. The requirements to the equation of state for the description of details of a thermodynamic surface associated with the manifestation of internal and thermal properties are presented.