

УДК 534.2

*И. С. Верещагина*

**ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ  
В НЕИДЕАЛЬНОМ ГАЗЕ И СКОРОСТЬ ЗВУКА  
НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ**

108

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия  
Поступила в редакцию 31.01.2022 г.  
Принята к публикации 13.02.2022 г.

**Для цитирования:** *Верещагина И. С.* Основные термодинамические параметры в неидеальном газе и скорость звука на основе различных уравнений состояния // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. Сер. Физико-математические и технические науки. 2022. №1. С. 108–121.

*Выводятся явные соотношения для термодинамических величин и уравнения адиабаты для газа, описываемого уравнением состояния самого общего вида. Для наиболее известных уравнений состояния приведены явные формулы. В качестве примера исследован характер поведения скорости звука как функции температуры и давления для газа Ван дер Ваальса и проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Анализ показал, что полученные формулы значительно лучше описывают скорость звука в широком диапазоне давлений и температур.*

**Ключевые слова:** термодинамика, газ Ван дер Ваальса, уравнение состояния, неидеальный газ

**Введение**

Нелинейность исходных эволюционных уравнений и уравнений состояния в динамике жидкостей и газов приводит к появлению специфических нелинейных эффектов, таких как генерация шума потоком, появление турбулентности, искажение профиля движущегося возмущения, в том числе формирование ударной волны и самофокусировка акустического пучка. Особенности проявления этих и других нелинейных эффектов, наблюдаемых при распространении возмущений, зависят от нелинейных свойств среды. Этим определяется значимость выбора уравнения состояния для корректного замыкания системы уравнений гидродинамики. Вопрос о правильности выбора уравнений состояния становится особенно актуальным при описании возмущений в среде, находящейся вблизи критического состояния или вблизи области фазового перехода, а также при учете физических эффектов, связанных с нелинейностью среды и распространением звуко-



вых волн. Для правильного описания нужно не только правильно выбрать уравнение состояния, но и получить основные термодинамические величины. Явные выражения для основных термодинамических величин для идеального газа и газа Ван дер Ваальса можно найти в [1], для вириального разложения с ошибкой — в [2]. Некоторые общие формулы для термодинамических величин для газов с общим уравнением состояния приведены в книге [3].

Эти вопросы остаются актуальными при рассмотрении реальных сред. Построению моделей с неидеальными уравнениями состояния посвящена работа [4]. Обобщается основанная на частицах модель гидродинамики с непрерывными скоростями для моделирования жидкостей с исключенными объемными эффектами. В работе [5] рассматривается слабо и сильно неидеальная плазма. В обоих случаях уравнения состояния водородной и пылевой плазмы изучались на основе эффективных потенциалов.

Хорошо известно, что скорость звука в идеальном газе не зависит от давления. Учет поправок газа на неидеальность [6] показывает, что соответствие аналитических результатов и эксперимента становится лучше, однако поправки позволяют сделать описание более точным только в узком диапазоне параметров. В данной работе анализируется выбор уравнения состояния для неидеальной среды, что приобретает важность при распространении акустических волн в жидкостях, плазме, атмосфере. Представлено явное соотношение, с помощью которого можно найти зависимости скорости звука от температуры и давления в явном или параметрическом виде для газа, описываемого уравнением состояния самого общего вида. Построены соответствующие зависимости с использованием наиболее известных уравнений состояния, проведены сравнения с экспериментальными данными, показано, что полученные зависимости лучше отвечают эксперименту, чем приведенные ранее.

### **Уравнения состояния и термодинамические величины для неидеального газа**

Для полного описания физических процессов на основе системы газо- и гидродинамики используют термическое и калорическое уравнения состояния, определяющие соответственно зависимость давления и внутренней энергии термодинамической системы от температуры и плотности. Равновесные внутренние параметры, характеризующие состояние системы, являются функциями внешних параметров и температуры. Соотношения, определяющие зависимость внутренних параметров системы от внешних, традиционно называют уравнениями состояния. Общее число уравнений состояния термодинамической системы равно числу ее термодинамических степеней свободы, то есть числу независимых параметров, характеризующих равновесное состояние системы. Калорическое и каждое из термических уравнений состояния являются независимыми. Однако они могут быть связаны некоторым дифференциальным соотношением. Если рассматривается



простая система, то есть система с постоянным числом частиц, равновесное состояние которой определяется только одним внешним параметром (обычно плотность  $\rho$ ) и температурой  $T$ , термическое и калорическое уравнения имеют вид

$$P = P(\rho, T), \quad E = E(\rho, T).$$

Для простых систем справедливо следующее дифференциальное уравнение связи:

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + P. \quad (1)$$

110

В рамках термодинамики вывести уравнения состояния нельзя. Исторически первоначально они устанавливались из опыта. Первым самым простым и самым известным термическим уравнением состояния стало уравнение состояния для идеального газа — уравнение Клайперона — Менделеева:

$$PV = \mu R_0 T, \quad \text{где } \mu = \frac{m}{M}.$$

Ему соответствует калорическое уравнение вида

$$E = \int C_V dT,$$

где  $C_V$  — теплоемкость газа при постоянном объеме. Но это уравнение удовлетворительно описывает поведение реальных газов в очень узком диапазоне изменения внешних параметров — давления и температуры. Это связано прежде всего с тем, что уравнение для идеального газа не учитывает внутреннюю структуру молекул и наличие сил взаимодействия между ними.

Для реальных газов были предприняты многочисленные попытки подобрать эмпирические уравнения состояния, которые бы лучше описывали поведение систем.

Первым и самым известным является эмпирическое уравнение состояния Ван дер Ваальса, которое для одного моля вещества имеет вид

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = R_0 T, \quad (2)$$

где  $a$  и  $b$  — феноменологические константы, не зависящие от температуры и давления и различные для разных веществ.

Но и уравнение Ван дер Ваальса также недостаточно хорошо в количественном отношении описывало поведение реальных систем. Это привело к многочисленным попыткам подобрать более точные уравнения состояния. Из простых уравнений с двумя эмпирическими параметрами неплохие результаты дают первое и второе уравнения Дитеричи

$$P(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right), \quad \left( P + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = R_0 T \quad (3)$$



и уравнение Бергло

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = R_0T. \quad (4)$$

Существуют уравнения состояния, использующие пять индивидуальных постоянных. Наиболее удачным оказалось уравнение Битти – Бриджмена [7]

$$\left[\left(P + \frac{A}{V^2}\right)\left(1 - \frac{a}{V}\right)\right] \cdot \frac{V^2}{V + B\left(1 - \frac{b}{V}\right)} = R_0T\left(1 - \frac{c}{VT^3}\right).$$

В течение некоторого времени именно оно применялось для составления справочных таблиц для реальных газов в широком диапазоне изменения давления, объема и температуры. «Индивидуальными» константы в эмпирических уравнениях состояния названы потому, что для разных сред они имеют различные (индивидуальные) значения. В настоящее время при составлении наиболее точных справочных таблиц свойств реальных газов и для вычисления термодинамических функций газов используют уравнение Бенедикта – Вебба – Рубина с одиннадцатью индивидуальными параметрами

$$\frac{PV}{R_0T} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{C^4}{T_r^3V_r^3} \left(\beta + \frac{\sigma}{V_r^2}\right) \exp\left(-\frac{\sigma}{V_r^2}\right),$$

где

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}, \quad C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} - \frac{c_3}{T_r^2}, \quad D = d_1 + \frac{d_2}{T_r},$$

$$V_r = \frac{V}{V_{kr}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{kr}}.$$

Здесь  $V_{kr}$  и  $T_{kr}$  – критические объем и температура.

Для реальных газов к настоящему моменту предложено более 150 эмпирических термических уравнений состояния.

Каммерлинг-Оннес и Кизом первыми предложили в качестве уравнения состояния использовать разложения по степеням  $V^{-1}$  или  $P$ :

$$PV = R_0T \left[ 1 + B_2(T) \left(\frac{N}{V}\right) + B_3(T) \left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \right], \quad (5)$$

где  $B(T)$  – вириальные коэффициенты. Использование вириальных уравнений состояния позволило достичь хорошего согласия с экспериментом, однако еще более важно то, что разложение по степеням  $V^{-1}$  получило надежное теоретическое обоснование. Указанное обоснование было получено в рамках статистической физики, более общей по сравнению с термодинамикой.



Здесь мы рассмотрим методику получения термодинамических соотношений для неидеального газа, описываемого уравнением состояния в виде

$$P(T, V_1) = \frac{R_0 T}{V_1 - b} - \bar{P}(T, V_1), \quad (6)$$

где  $P$  – давление газа,  $\bar{P}$  – добавка, учитывающая отклонение уравнения состояния от уравнения состояния идеального газа,  $V_1 = \frac{V}{\mu}$  – молярный объем,  $V$  – объем газа,  $\mu$  – количество вещества,  $R_0$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура газа,  $b$  – эмпирическая константа уравнения состояния.

Любое уравнение состояния можно представить в виде (6). Это наиболее общий вид уравнения состояния неидеального газа. Например, уравнению состояния идеального газа соответствует случай  $b = 0$  и  $\bar{P} = 0$ . А для уравнения Ван дер Ваальса  $\bar{P} = \frac{a}{V_1^2}$ .

Уравнением связи для уравнения состояния в форме (6) и калорического уравнения состояния  $E = E(V_1, T)$  является уравнение

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V_1} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_1},$$

где  $E$  – внутренняя энергия. Представим ее в виде

$$E = E_0 + E'.$$

$E_0 = \frac{f}{2} N_A k T$  – внутренняя энергия полу идеального газа, а  $E'$  – добавка, учитывающая энергию взаимодействия молекул,  $f$  – число степеней свободы. Подставляя это выражение в уравнение связи, получим выражение для добавки энергии:

$$E' = \int_{\infty}^{V_1} \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_1} - P \right) dV_1 = T^2 \int_{\infty}^{V_1} \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T} \right)_{V_1} dV_1 = T^2 \int_{\infty}^{V_1} \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\bar{P}}{T} \right)_{V_1} dV_1.$$

Пределы интегрирования выбираем так, чтобы  $E' \rightarrow 0$  при  $V_1 \rightarrow \infty$ .

Для внутренней энергии получаем соотношение

$$E = E_0 + T^2 \int_{\infty}^{V_1} \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{\bar{P}}{T} \right)_{V_1} dV_1. \quad (7)$$

Из (7) можно сделать вывод, что если  $P$  пропорциональна температуре  $T$ , то внутренняя энергия совпадает с внутренней энергией идеального газа.



Зная внутреннюю энергию, можно найти выражение для теплоемкости газа при постоянном молярном объеме:

$$C_{V_1} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V_1} = C_{V_1}^0 + T \int_{\infty}^{V_1} \left( \frac{\partial^2 \bar{P}}{\partial T^2} \right) dV_1, \quad (8)$$

$$C_{V_1}^0 = \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{V_1} = \frac{f}{2} N_A k, \quad f - \text{число степеней свободы.}$$

Из (8) следует, что теплоемкость газа при постоянном молярном объеме совпадает с теплоемкостью идеального газа, когда зависимость  $\bar{P}$  от температуры  $T$  является линейной.

Для разности теплоемкостей  $C_p$  и  $C_{V_1}$  получим соотношение вида

$$C_p - C_{V_1} = -T \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right)_{V_1}^2 \left( \frac{\partial V_1}{\partial P} \right)_T = R_0 \frac{\left( 1 + \frac{V_1 - b}{R_0} \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right)_{V_1} \right)^2}{1 - \frac{(V_1 - b)^2}{R_0 T} \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial V_1} \right)_T}.$$

Можно вычислить энтропию неидеального газа, используя соотношение  $C_{V_1} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V_1}$ , уравнение состояния газа (6) и выражение для теплоемкости (8). Здесь  $S$  – энтропия одного моля вещества,  $V_1$  – молярный объем. Для вычисления проинтегрируем соотношение для теплоемкости по температуре. И, учитывая соотношение

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{P}}{\partial T^2} \right)_{V_1} = \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left( \frac{R_0 T}{(V_1 - b)} + \bar{P} \right)_{V_1},$$

для энтропии получим:

$$S = S_0 + R_0 \ln(V_1 - b) + C_{V_1}^0 \ln T + \int_{\infty}^{V_1} \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right)_{V_1} dV_1. \quad (9)$$

Если  $\bar{P}$  не зависит от температуры  $T$ , формула для энтропии совпадает с выражением для энтропии идеального газа. Соотношение (9) обобщает известные выражения для энтропии идеального газа и газа Ван дер Ваальса.

Теперь можно получить уравнение адиабаты в общем виде. Для адиабатического процесса  $S = S_0 = \text{const}$ . Учитывая это, из соотношения (9) получаем уравнение адиабаты в форме

$$T(V_1 - b)^{\gamma-1} \exp \left( \frac{1}{C_{V_1}^0} \int_{\infty}^{V_1} \left( \frac{\partial \bar{P}}{\partial T} \right)_{V_1} dV_1 \right) = \text{const}, \quad (10)$$

где  $\gamma = \frac{R_0}{C_{V_1}^0}$  – постоянная адиабаты для полуйдеального газа.



Выражение (10) обобщает уже известные уравнения адиабаты для идеального газа ( $b = 0$  и  $\bar{P} = 0$ ):

$$TV_1^{\gamma-1} = const.$$

Или, если подставить  $T$  из уравнения состояния, получаем в форме:

$$PV_1^\gamma = const.$$

А для газа Ван дер Ваальса  $\left(\bar{P} = -\frac{a}{V_1^2}\right)$ :

$$T(V_1 - b)^{\gamma-1} = const, \text{ или } \left(P - \frac{a}{V_1^2}\right)(V_1 - b)^\gamma = const.$$

Соотношение (10) не совпадает с уравнением адиабаты, приведенным в [3], которое является формально правильным, но не позволяет получить ничего, кроме адиабаты идеального газа.

Используя алгебраические соотношения, можно получить остальные термодинамические потенциалы, такие как:

$$F = E - TS \text{ — свободная энергия (Гельмгольца);}$$

$G = E - TS + PV_1$  — термодинамический потенциал (свободная энергия Гиббса);

$\Omega = E - TS - \nu N$  — большой термодинамический потенциал ( $\nu$  — химический потенциал);

$$H = E + PV_1 \text{ — энтальпия.}$$

В качестве примера приведем выражение для свободной энергии:

$$F = F_0 - R_0 T \ln(V_1 - b) - C_{V_1}^0 T \ln T - \int_{\infty}^{V_1} \bar{P} dV_1.$$

Рассмотрим частные случаи. Все полученные формулы справедливы для уравнения состояния общего вида в форме (6). Используя их, можно получить выражения для термодинамических потенциалов, уравнение адиабаты и соотношение для теплоемкости при постоянном молярном объеме для идеального газа и известных уравнений состояния. Легко заметить, что для идеального газа случай  $b = 0$  и  $\bar{P} = 0$ , получаем известные соотношения. Рассмотрим другие случаи.

$$\text{Газ Ван дер Ваальса } \left(\bar{P} = -\frac{a}{V_1^2}\right)$$

Запишем уравнение состояния газа Ван дер Ваальса в виде (6), соответствующем общему виду уравнения состояния неидеального газа:

$$P = \frac{R_0 T}{(V_1 - b)} - \frac{a}{V_1^2}. \quad (11)$$



В силу принятого при выводе уравнения Ван дер Ваальса механизма молекулярного взаимодействия оно хорошо описывает поведение реального газа только при малых давлениях и высоких температурах, в остальных случаях уравнение Ван дер Ваальса может дать только качественно правильную характеристику реального газа.

Для внутренней энергии из (7) получаем:

$$E = E_0 - \frac{a}{V_1} = \frac{f}{2} N_A k T - \frac{a}{V_1}.$$

Последнее уравнение показывает, что внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса зависит не только от температуры, как для идеального газа, но и от молекулярного объема.

Аналогично для энтропии из (9) получаем:

$$S = S_0 + R_0 \ln(V_1 - b) + C_{V_1}^0 \ln T.$$

Соответственно, уравнение адиабаты принимает вид

$$T(V_1 - b)^{\gamma-1} = const, \text{ или } \left( P + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b)^\gamma = const.$$

Свободная энергия Гельмгольца:

$$F = F_0 - R_0 T \ln(V_1 - b) - C_{V_1}^0 T \ln T - \frac{a}{V_1}.$$

Теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_{V_1} = C_{V_1}^0 = \left( \frac{\partial E_0}{\partial T} \right)_{V_1}.$$

Эти соотношения совпадают с известными выражениями для внутренней энергии, энтропии и адиабаты [1] и при  $a, b = 0$  переходят в соответствующие соотношения для идеального газа.

$$\text{Газ Берглю } \left( \bar{P} = -\frac{a}{V_1^2 T} \right)$$

Уравнение состояния газа Берглю в виде (6):

$$P = \frac{R_0 T}{(V_1 - b)} - \frac{a}{V_1^2 T}.$$

Уравнение состояния Берглю справедливо для газов или паров при давлениях не выше 5–6 атм и  $T > T_{kr}$  (например, для аргона  $T_{kr} = 151$  К, для водорода  $T_{kr} = 33$  К, для углекислого газа  $T_{kr} = 304$  К) и не применимо в критической области и при переходе к конденсированному состоянию. Используя полученные выше формулы, для термодинамических параметров газа Берглю получаем следующие соотношения.



Внутренняя энергия:

$$E = E_0 - \frac{2a}{V_1 T}.$$

Энтропия:

$$S = S_0 + R_0 \ln(V_1 - b) + C_{V_1}^0 \ln T - \frac{a}{V_1 T^2}.$$

Уравнение адиабаты:

$$T(V_1 - b)^{\gamma-1} \exp\left(-\frac{(\gamma-1)a}{R_0 V_1 T^2}\right) = \text{const.}$$

Свободная энергия:

$$F = E_0 - R_0 T \ln(V_1 - b) - C_{V_1}^0 T \ln T - \frac{a}{V_1 T^2}.$$

Теплоемкость газа при постоянном объеме:

$$C_{V_1} = C_{V_1}^0 + \frac{2a}{V_1 T^2}.$$

В отличие от идеального газа и газа Ван дер Ваальса, теплоемкость газа Бертелло зависит от температуры и от молярного объема.

Аналогичные соотношения можно получить и для других уравнений состояния, но интегралы для них в явном виде или не берутся, или имеют громоздкий вид. Например, для уравнения Дитеричи термодинамические функции выражаются через функции Эйри.

$$\text{Вириальное разложение } b = 0, \quad \bar{P} = R_0 T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n(T)}{V_1^{n+1}}$$

Уравнение состояния вириального разложения имеет вид

$$P = \frac{R_0 T}{V_1} + R_0 T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_n(T)}{V_1^{n+1}}. \quad (12)$$

Внутренняя энергия:

$$E = E_0 - R_0 T^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B'_n(T)}{n V_1^n}.$$

Полученное выражение для внутренней энергии совпадает с приведенным в [2].

Энтропия:

$$S = S_0 + R_0 \ln(V_1 - b) + C_{V_1}^0 \ln T - R_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{n V_1^n} \frac{d}{dT} (T B_n(T)) \right).$$



Уравнение адиабаты:

$$T(V_1 - b)^{\gamma-1} \exp\left(-(\gamma-1) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{nV_1^n} \frac{d}{dT}(TB_n(T))\right)\right) = const.$$

Свободная энергия Гельмгольца:

$$F = F_0 - R_0 T \ln(V_1 - b) - C_{V_1}^0 T \ln T - \frac{a}{V_1 T^2}.$$

Теплоемкость газа при постоянном объеме:

$$C_{V_1} = C_{V_1}^0 - R_0 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{nV_1^n} \frac{d}{dT}(T^2 B_n'(T))\right).$$

117

Уравнение состояния в виде (12) при  $B_n(T) = 0$  переходит в уравнение состояния идеального газа. Этому же требованию должны удовлетворять все соотношения для вириального разложения. Выражение для энтропии и свободной энергии, приведенное в [2], при  $B_n(T) = 0$  не переходит в выражение для энтропии идеального газа, что говорит о его неточности. Полученные нами соотношения для энтропии и для свободной энергии переходят в соответствующие уравнения для идеального газа.

### Скорость звука в неидеальном газе

Первые расчеты скорости звука в воздухе были сделаны еще Ньютоном, который в теоретических расчетах использовал идею изотермичности процесса распространения звука. Но при сравнении рассчитанной им скорости звука в воздухе при нормальных температуре и давлении результат отличался от экспериментальных значений на 20 %. Экспериментальное значение скорости звука оказалось больше. Лаплас указал на необходимость учитывать тот факт, что процесс распространения звука в воздухе является адиабатическим. Использование формулы, полученной Лапласом  $c^2 = \frac{\gamma P_0}{\rho_0}$  для идеального газа, дает совпадение с экспериментом.

Зависимость скорости звука для реальных газов от параметров среды усложняется. Характер распространения звука зависит от длины волны. Нужно учитывать молекулярную природу газа, если длина ультразвуковых волн становится очень маленькой. Точные измерения скорости ультразвука в газах привели к открытию нового явления. Было обнаружено, что в многоатомных газах при достаточно высоких ультразвуковых частотах скорость ультразвука претерпевает изменения, для таких газов имеет место дисперсия ультразвука. Одновременно с увеличением скорости ультразвука увеличивается его поглощение [8 –



10]. Расчеты скорости звука для неидеальных газов показывают [6], что получаемое значение в определенном диапазоне температуры и давления лучше согласуется с экспериментом, чем для идеального газа. Однако формулы, полученные в [6], справедливы только при малых давлениях.

Используем хорошо известное соотношение для квадрата адиабатической скорости звука

$$c^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s.$$

118

Перейдем к молярному объему  $V_1 = \frac{V}{\nu} = \frac{M}{\rho}$ , где  $V$  – объем,  $\nu$  – число молей,  $M$  – молярная масса вещества.

$$c^2 = -\frac{V_1^2}{M} \left( \frac{\partial P}{\partial V_1} \right)_s.$$

От переменных  $(V_1, S)$  перейдем к переменным  $(V_1, T)$  с помощью метода якобианов:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V_1} \right)_s = \left( \frac{\partial P}{\partial V_1} \right)_T - \frac{T}{C_{V_1}} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_1} \left( \frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_T$$

и воспользуемся соотношением Максвелла:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_1}.$$

Получаем для квадрата адиабатической скорости:

$$c^2 = \frac{V_1^2}{M} \left( \frac{T}{C_{V_1}} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V_1}^2 - \left( \frac{\partial P}{\partial V_1} \right)_T \right). \quad (13)$$

В формуле (13) скорость звука зависит от температуры и молекулярного объема, которые связаны термическим уравнением состояния  $P = P(V_1, T)$ . Чтобы исключить молекулярный объем  $V_1$ , можно рассматривать эти два уравнения как параметрически заданные:  $c = c(V_1, T)$ ;  $P = P(V_1, T)$ . Это позволит исследовать зависимости скорости звука в среде от температуры или давления с помощью Maple.

Для идеального газа из (13) получаем формулу Лапласа для скорости звука.

Для уравнения состояния газа Ван дер Ваальса (11) для квадрата скорости звука из (13) получаем:

$$c^2 = \frac{\gamma R_0 V_1^2 T}{\mu (V_1 - b)^2} - \frac{2a}{\mu V_1}. \quad (14)$$



Из уравнения состояния Ван дер Ваальса, выразив температуру и подставив в (14), получим зависимость скорости звука в газе Ван дер Ваальса от давления:

$$c^2 = \frac{\gamma R_0 V_1^2 P}{\mu (V_1 - b)^2} - \frac{a}{M} \left( \frac{\gamma}{V_1 - b} - \frac{2}{V_1} \right). \quad (15)$$

Ниже (рис. 1–3) представлены графики, построенные по формуле (15), символом «+» показаны экспериментальные данные из [11].

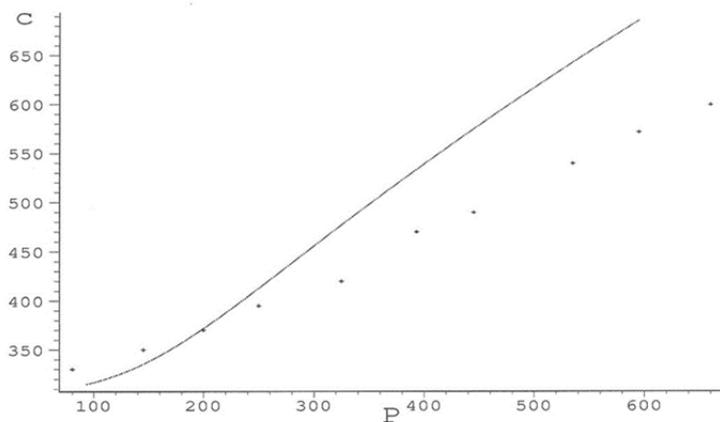


Рис. 1. Зависимость скорости звука от давления для аргона (скорость звука  $c$  вычислена в м/с, давление  $P$  в атм) при  $T_0 = 273$  К

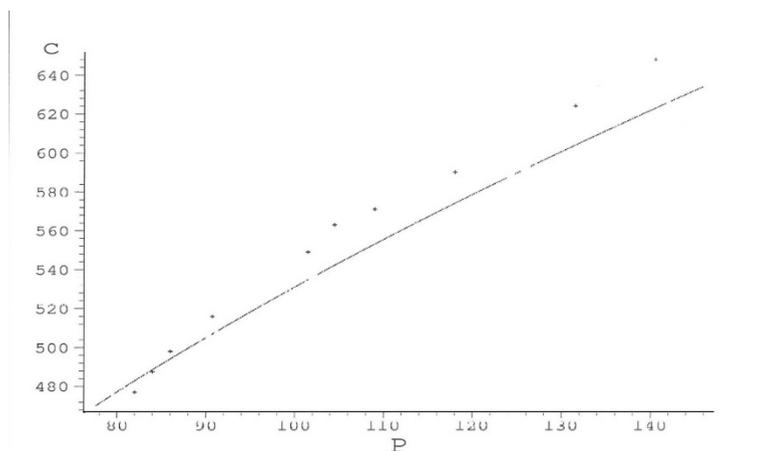


Рис. 2. Зависимость скорости звука от давления для этана (скорость звука  $c$  вычислена в м/с, давление  $P$  в атм), при  $T_0 = 273$  К

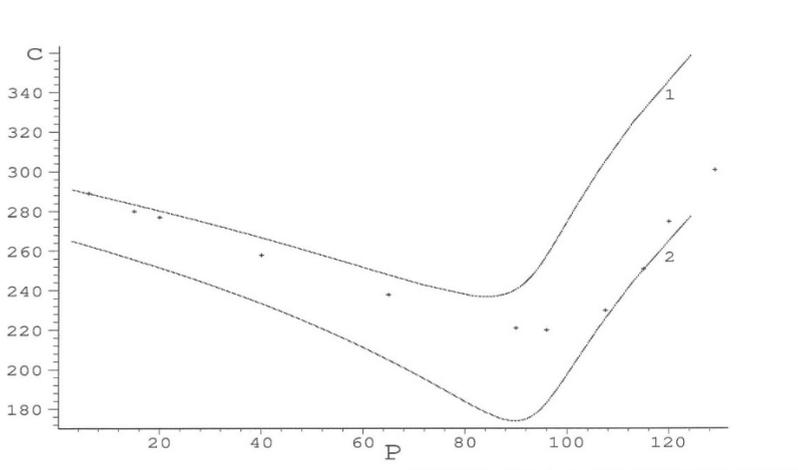


Рис. 3. Зависимость скорости звука от давления для углекислого газа (скорость звука  $c$  вычислена в м/с, а давление  $P$  в атм), при  $T_0 = 323,8$  К

На рисунках 1 и 2 показано, что наши расчеты дают хорошее согласие с экспериментальными данными вплоть до давлений в несколько сот атмосфер.

На рисунке 3 первой кривой соответствует постоянная адиабаты  $\gamma = 7/5$ , что отвечает возбуждению трех поступательных и одной колебательной степеней свободы. Второй кривой соответствует постоянная адиабаты  $\gamma = 7/6$ , что отвечает возбуждению всех степеней свободы: поступательных, вращательных и колебательных. Отметим, что первая кривая лучше соответствует эксперименту в области малых давлений, а вторая — в области больших давлений. Это может объясняться тем, что при больших давлениях столкновения между молекулами происходят чаще, что повышает эффективность возбуждения внутренних степеней свободы. Это, в свою очередь, будет проявляться как убывь постоянной адиабаты  $\gamma$ .

Аналогичные формулы получены для газов с уравнениями состояния в форме Бертелло, Дитеричи, вириального разложения и др. Следует также отметить, что сравнение теоретических результатов для вириального разложения и экспериментальных данных по зависимости скорости звука в различных газах от давления при различных температурах позволяет, в принципе, установить температурную зависимость вириальных коэффициентов.

При подготовке статьи использованы разработки Д.А. Верещагина, кандидата физико-математических наук, доцента Калининградского государственного университета (ныне БФУ им. И. Канта).

#### Список литературы

1. Щеголев И.Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. М., 1996.
2. *Studies in statistical mechanics* / ed. by J. de Boer and G.E. Uhlenbeck. 1972. Vol. 2.



3. Пригожин И., Кондепуди В. Современная термодинамика. М., 2002.
4. Tuzel E., Ihle Th., Kröll D. Constructing thermodynamically consistent models with a non-ideal equation of state // Mathematics and Computers in Simulation. 2006. Vol. 72, iss. 2–6, 9. P. 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.matcom.2006.05.033>.
5. Gabdullin M. T., Ramazanov T. S., Muratov M. M. et al. Structural Characteristics and Equation of State of the Complex Plasmas // Contrib. Plasma Phys. 2015. Vol. 55, iss. 5, P. 366–372. <https://doi.org/10.1002/ctpp.201400090>.
6. Leble S., Perelomova A., Ku'smirek-Ochrymiuk M. Nonlinear parameters and sound speed in acoustics and its evaluation for real gases and liquid // Hydroacoustics. 2001. Vol. 4. P. 139–142.
7. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М., 1991.
8. Красильников В.А. Звуковые и ультразвуковые волны. М., 1960.
9. Flugge S. Encyclopedia of Physics. Vol. XI/1. Acoustics I. Berlin ; Gottingen ; Heidelberg, 1961.
10. Таблицы физических величин : справочник / под ред. И.К. Кикоина. М., 1976.

#### Об авторе

Ирина Сергеевна Верещагина — канд. физ.-мат. наук, доц., Балтийский государственный университет им. И. Канта, Калининград, Россия.  
E-mail: ver\_is@mail.ru

*I. S. Vereshchagina*

### BASIC THERMODYNAMIC PARAMETERS IN A NON-IDEAL GAS AND THE SPEED OF SOUND BASED ON VARIOUS EQUATIONS OF STATE

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

Received 31 January 2022

Accepted 13 February 2022

**To cite this article:** Vereshchagina I.S. 2022, Basic thermodynamic parameters in a non-ideal gas and the speed of sound based on various equations of state, *Vestnik of Immanuel Kant Baltic Federal University. Series: Physical-mathematical and technical sciences*, № 1. P. 108–121.

*The paper derives explicit relations for thermodynamic quantities and the adiabatic equation for a gas described by the equation of state of the most general form. Explicit formulas are given for the most known equations of state. As an example, the nature of the behavior of the speed of sound as a function of temperature and pressure for the Van der Waals gas is investigated and the obtained results are compared with experimental data. The analysis showed that the obtained formulas describe the speed of sound much better in a wide range of pressures and temperatures.*

**Keywords:** thermodynamics, Van der Waals gas, equation of state, imperfect gas

#### The author

Dr Irina S. Vereshchagina, Associate Professor, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia.

E-mail: ver\_is@mail.ru