

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР**

**КУЙБЫШЕВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ имени академика С. П. КОРОЛЕВА**

# **ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**

**Утверждено  
редакционно-издательским  
советом института  
в качестве методических указаний  
к лабораторной работе**

**КУЙБЫШЕВ 1984**

УДК 621.1:536.7.08 (075)

В методических указаниях даны теоретические основы исследования процесса изотермического сжатия углекислого газа и метод лабораторного исследования этого процесса.

Лабораторная работа предназначена для студентов I, 2, 3-го факультетов КуАИ, изучающих курс "Техническая термодинамика".

Составители: Натан Дмитриевич К о л ы ш е в,  
Алла Дмитриевна К л е н и н а

Рецензент А.А.Ж и р н о в

#### ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Редактор Т.К.К р е т и н и н а  
Техн.редактор Н.М.К а л е н ю к  
Корректор М.В.П а в л о в а

Подписано в печать 13.12.84. Формат 60х84 1/16.  
Бумага оберточная белая. Печать оперативная.  
Усл.п.л. 0,69. Уч.-изд.л. 0,6. Т. 500 экз.  
Заказ 5633 Бесплатно.

Куйбышевский ордена Трудового Красного Знамени авиационный институт имени академика С.П.Королева, г.Куйбышев, ул.Молодогвардейская, 151.

Областная тип. им.В.П.Мяги, г.Куйбышев, ул.Венцека, 60.

Ц е л ь р а б о т ы: наблюдение фазовых переходов и изучение закономерностей изменения состояния реальных веществ при изотермическом сжатии в области докритических и закритических температур.

З а д а ч и:

1. Провести изотермическое сжатие углекислого газа при различных температурах.

2. Обработать опытные данные и получить численные значения удельных объемов при разных давлениях.

3. Построить изотермы углекислого газа в координатах  $p, v$ . Сравнить их с изотермами идеального газа и с изотермами, построенными по уравнению Ван-дер-Ваальса.

4. Оценить относительную погрешность в определении давления.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для идеального газа справедливо уравнение состояния, имеющее вид

$$pV = m \frac{R_{\mu}}{\mu} T, \quad (1)$$

где  $p$  - абсолютное давление, Па ( $\frac{H}{M^2}$ );  $V$  - объем, занимаемый газом,  $m^3$ ;  $m$  - масса газа, кг;  $R_{\mu}$  - универсальная газовая постоянная, одинаковая для килограмм-моля любого газа и равная 8314,3 Дж/кмоль·К;  $\mu$  - масса килограмм-моля газа, кг/кмоль;  $T$  - термодинамическая температура газа, К.

Если обозначить через  $R = \frac{R_{\mu}}{\mu}$  удельную газовую постоянную, то уравнение (1) для 1 кг массы газа можно записать как

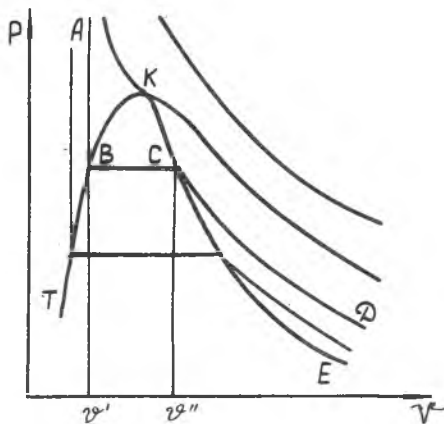
$$p v = RT, \quad (2)$$

где  $v = \frac{V}{m}$  - удельный объем газа,  $m^3/\text{кг}$ .

Уравнения идеального газа получены в предположении, что между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия и объем, занимаемый молекулами, исчезающе мал по сравнению с объемом газа.

Реальные газы отклоняются от уравнений Менделеева-Клапейрона (1), (2) и тем значительно, чем больше их плотность.

На рис. I приведена характерная для реальных веществ диаграмма,



Р и с. I. Фазовая  $p, v$ -диаграмма

включающая область конденсации (парообразования) - фазового перехода газа-пара в жидкость. Область фазового перехода ограничена нижней ТК и верхней КЕ пограничными кривыми. Верхней границей двухфазной области является точка К, называемая критической точкой. Параметры вещества в этом состоянии называются критическими. При температурах ниже критической изотерма реального газа представляет собой некоторую ломаную линию ABCD, имеющую прямолинейный участок BC.

Изотермы идеального газа согласно уравнению (2) в диаграмме изображаются в

виде гиперболы, нигде не имеющей прямолинейного участка.

Поскольку теория идеальных газов не может объяснить фазовые превращения газа и жидкости, она не в состоянии установить и границы области фазовых переходов и, в частности, параметры критической точки.

Из вышесказанного, свойства реальных газов не только в количественном, но и в качественном отношении существенно отличаются от свойств идеальных газов, поэтому все результаты, вытекающие из теории идеальных газов, нужно рассматривать как приближенные, справедливые для реальных газов лишь при очень малых их плотностях.

Отличие свойств реальных газов от идеальных заставило ученых разрабатывать новые уравнения состояния, которые давали бы возможность рассчитывать некоторые свойства газов для разных условий, не прибегая к эксперименту. Было предложено значительное число различных уравнений состояния реальных газов, но ни одно из них не решает проблему для общего случая.

Одной из первых попыток аналитически описать свойства реальных газов является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$\left(\rho + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad (3)$$

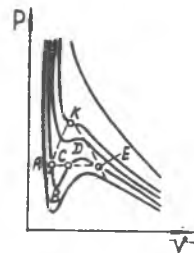
где  $a$  и  $b$  - постоянные для данного газа.

Уравнение (3) отличается от уравнения (2) тем, что вместо величины давления  $\rho$  в нем фигурирует сумма  $\left(\rho + \frac{a}{v^2}\right)$ , а вместо удельного объема  $v$  - разность  $(v-b)$ . Согласно уравнению Клапейрона (2) при  $\rho \rightarrow \infty$  при постоянной температуре удельный объем идеального газа стремится к нулю. Из уравнения Ван-дер-Ваальса (3) следует, что при  $\rho \rightarrow \infty$  удельный объем газа стремится к  $b$ . Следовательно, величину  $b$  можно интерпретировать как объем, занимаемый собственно молекулами газа. Эта величина принимается постоянной, не зависящей от внешнего давления, а изменяющаяся часть удельного объема равна  $(v-b)$ . На основе несложных качественных молекулярно-кинетических соображений Ван-дер-Ваальс показал, что силы взаимного молекулярного притяжения обратно пропорциональны квадрату величины удельного объема  $v$ ; следовательно, член  $\frac{a}{v^2}$  учитывает взаимодействие молекул газа. Как известно из физики, силы взаимного притяжения молекул приводят к появлению внутреннего давления в газах и жидкостях; следовательно, величину  $\frac{a}{v^2}$  можно рассматривать как внутреннее давление в газе  $\rho_{вн} = \frac{a}{v^2}$ . Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса учитывает наличие межмолекулярного взаимодействия в газах и собственный объем молекул.

На рис. 2 в  $\rho, v$ -диаграмме изображены изотермы веществ, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса (3).

В закритической области изотермы на рис. 2 качественно соответствуют изотермам реального газа (см. рис. 1).

В докритической области изотермы, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса, вместо прямолинейного участка, соответствующего фазовому переходу "газ-жидкость", имеют волнообразный участок с максимумом и минимумом. Практически для особо чистых веществ возможно осуществление процесса на участке кривой АВ и ДЕ. В первом случае имеют место неустойчивые состояния перегретой жидкости, а во втором - переохлажденного пара. Процесс же на участке кривой ВД осуществлен



Р и с .2. Изотермы веществ, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса

быть не может, так как это противоречит условию термодинамической устойчивости, согласно которому для однородного вещества частная производная  $(\partial p / \partial v)_T$  не может быть больше нуля.

Как видно из рис.2, в критической точке изотермы  $T_{кр} = const$  имеет горизонтальную касательную и перегиб, т.е. в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{кр} = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^{кр} = 0 \quad (4)$$

Вычислив по уравнению Ван-дер-Ваальса производные (4) и приравняв их нулю, получим значения постоянных  $a$  и  $b$  при известных критических параметрах газа:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{кр}^2}{p_{кр}} \quad \text{или} \quad a = 27b^2 p_{кр} \quad (5)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{R T_{кр}}{p_{кр}} \quad (6)$$

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса только качественно отражает поведение веществ и для точных расчетов, особенно в двухфазной области, не пригодно.

Термодинамические свойства углекислого газа  $CO_2$  достаточно хорошо изучены (см.табл.1 и 2), именно для углекислоты были впервые получены полностью пограничные кривые и выяснен смысл критической температуры. Одними из первых работ в этой области были работы Д.И.Менделеева и Эндрюса (Англия).

## ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Схема экспериментальной установки представлена на рис.3. Углекислый газ находится в толстостенном стеклянном капилляре 3, выдерживающем давление 70-10,0 мПа. К капилляру снизу припаяна стеклянная колба 8 с отверстием 9, через которое поступает ртуть, сжимающая находящийся в капилляре углекислый газ.

Ртуть залита в толстостенный стальной сосуд 10, выдерживающий высокое давление, причем уровень ее всегда выше отверстия 9.

Передача давления на ртуть осуществляется с помощью масла, которое заполняет пространство над ртутью в сосуде. Сжатие масла производится прессом 7, соединенным с сосудом 10 трубкой, имеющей вентиль 6.

Давление масла (и одновременно углекислоты в капилляре) измеряется образцовым манометром 5.

Для обеспечения изотермичности углекислоты капилляр 3 помещен в резервуар 2, через который непрерывно протекает вода. Вода в него может подаваться из водопровода или из термостата TC-15; переключающий кран II смонтирован на стенде.

Из термостата TC-15 подается вода комнатной или более высокой температуры. Заданная температура воды поддерживается с помощью специального регулятора термостата с высокой точностью (до  $\pm 0,05\text{K}$ ).

Процесс сжатия углекислоты в капилляре 3 и происходящая при этом конденсация хорошо видны, так как резервуар 2 изготовлен из оргстекла.

Удельный объем  $\bar{v}$  углекислого газа, находящегося в капилляре 3, измеряется в условных единицах  $\ell$  с помощью шкалы 4 с миллиметровыми делениями :

$$\bar{v} = \frac{V}{m} \quad \text{или} \quad \bar{v} = \frac{f\ell}{m},$$

где  $V$  - объем капилляра, заполненный углекислым газом;

$m$  - масса газа;

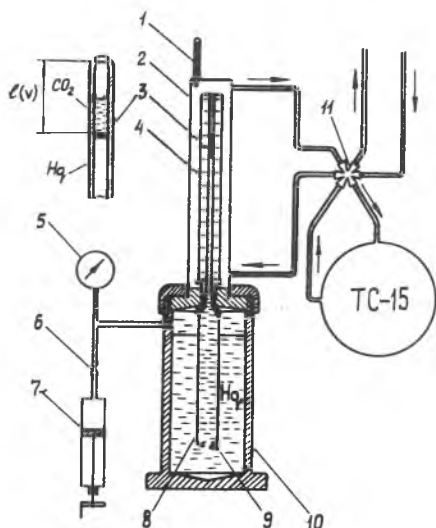
$f$  - площадь сечения капилляра;

$\ell$  - длина капилляра, занятого газом.

Во время эксперимента масса газа в капилляре сохраняется неизменной ввиду его герметичности. Площадь сечения капилляра одинакова по всей его длине. Тогда удельный объем газа

$$\bar{v} = K\ell,$$

где  $K$  - величина, постоянная для данной установки;



Р и с. 3. Схема экспериментальной установки

Т а б л и ц а I  
Термодинамические свойства углекислого газа в состоянии насыщения

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$	Удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$	
		$v'$	$v''$
0,0	3,4817	0,0010770	0,010388
1,0	3,5747	0,0010838	0,010010
2,0	3,6697	0,0010908	0,009698
3,0	3,7664	0,0010981	0,009387
4,0	3,8651	0,0011056	0,009078
5,0	3,9657	0,0011133	0,008789
6,0	4,0683	0,0011213	0,008499
7,0	4,1729	0,0011297	0,008223
8,0	4,2795	0,0011384	0,007947
9,0	4,3881	0,0011476	0,007681
10,0	4,4988	0,0011571	0,007430
11,0	4,6117	0,0011670	0,007173
12,0	4,7267	0,0011773	0,006932
13,0	4,8439	0,0011882	0,006697
14,0	4,9633	0,0011998	0,006472
15,0	5,0850	0,0012120	0,006230
16,0	5,2090	0,0012249	0,006016
17,0	5,3354	0,0012387	0,005798
18,0	5,4641	0,0012533	0,005583
19,0	5,5952	0,0012689	0,005367
20,0	5,7289	0,0012858	0,005157
21,0	5,8650	0,0013045	0,004948
22,0	6,0037	0,0013248	0,004744
23,0	6,1450	0,0013473	0,004535
24,0	6,2889	0,0013725	0,004329
25,0	6,4356	0,0014010	0,004125
26,0	6,5849	0,0014341	0,003902
27,0	6,7371	0,0014736	0,003671
28,0	6,8922	0,0015225	0,003439
29,0	7,0502	0,0015876	0,003200
30,0	7,2111	0,0016866	0,002944
31,05 *	7,3834 *	0,002137 *	0,002137 *

\* Параметры критической точки



Термодинамические свойства углекислого газа в однофазной области.  
Удельный объем  $v, \text{ м}^3/\text{кг}$

$t, ^\circ\text{C}$	Д а л е н и е $p, \text{ МПа}$										
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	
0	0,5126	0,2545	0,1685	0,12549	0,09967	0,08245	0,07015	0,06091	0,05372	0,04796	
10	0,5316	0,2643	0,1751	0,13050	0,10373	0,08590	0,07374	0,06368	0,05613	0,05018	
20	0,5510	0,2740	0,1816	0,13548	0,10777	0,08930	0,07610	0,06620	0,05850	0,05233	
30	0,5698	0,2836	0,1881	0,14043	0,11178	0,09258	0,07904	0,06880	0,06084	0,05447	
40	0,5889	0,2933	0,1947	0,14535	0,11577	0,09603	0,08195	0,07137	0,06315	0,05657	
50	0,6083	0,3028	0,2011	0,15026	0,11972	0,09937	0,08483	0,07393	0,06544	0,05865	
60	0,6272	0,3125	0,2076	0,15514	0,12367	0,10269	0,08770	0,07646	0,06771	0,06071	
$t, ^\circ\text{C}$	Д а в л е н и е $p, \text{ МПа}$										
	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	
0	0,03066	0,02192	0,01660	0,012960	0,010234	0,0010695	0,0010643	0,0010595	0,0010550	0,0010508	
10	0,03225	0,02324	0,01779	0,014088	0,011382	0,009265	0,007488	0,0061480	0,0051390	0,004305	
20	0,03381	0,02451	0,01889	0,015113	0,012370	0,010268	0,008576	0,007146	0,005846	0,004780	
30	0,03532	0,02573	0,01994	0,01606	0,013265	0,011138	0,009454	0,008071	0,006995	0,005852	
40	0,03682	0,02591	0,02096	0,01697	0,014098	0,011930	0,010226	0,008843	0,007690	0,006705	
50	0,03827	0,02807	0,02194	0,01783	0,014885	0,012668	0,010931	0,009528	0,008370	0,007391	
60	0,03971	0,02921	0,02288	0,01866	0,015652	0,013365	0,011589	0,010160	0,008984	0,007996	



2. Заполнить цилиндр пресса поршневого манометра трансформаторным маслом. Для этого вывернуть вентиль масляного сосуда и, вращая против часовой стрелки штурвал, перемещать поршень винтового пресса 7. Вентиль масляного сосуда закрыть.

3. Открыть вентили образцового манометра и ртутного резервуара. Увеличивая давление при помощи пресса (штурвал пресса 7 медленно вращать по часовой стрелке), произвести сжатие углекислого газа так, чтобы ртуть появилась в капилляре 3.

4. В резервуаре 2 необходимо подать из термостата воду с температурой  $t < t_{кр}$  °C. Для этого установить положение крана II на подачу воды из термостата, при выключенных нагревателях термостата включить его электродвигатель.

5. По термометру I наблюдать установление постоянного температурного режима в резервуаре 2.

6. Измерить по барометру атмосферное давление В.

7. Измерить по шкале 4 длину капилляра  $l_{max}$ , соответствующую объему газа, равному нулю.

8. После установления в полости резервуара 2 постоянной температуры  $t$  прессом 7 медленно привести мениск ртути к отметке  $l_0 = 100$  мм.

9. В равновесном состоянии газа измерить образцовым манометром 5 давление  $p_{изд}$ , соответствующее удельному объему газа в условных единицах с отметкой по шкале 4  $l_0 = 100$  мм.

10. Задаваясь новыми значениями  $l_0$  (ориентировочные данные см. в протоколе эксперимента), повторить операции, изложенные в пп.8 и 9, чтобы зафиксировать ряд равновесных состояний при изотермическом сжатии углекислого газа.

При сжатии в области докритических температур следует отметить начало и конец процесса конденсации. Этот процесс хорошо наблюдается визуально и сопровождается изменением объема углекислого газа при неизменном давлении.

### П р е д у п р е ж д е н и е

При сжатии температура углекислого газа несколько повышается, поэтому после каждого изменения давления нужно выждать 1-2 мин для того, чтобы температура газа вновь стала равна температуре воды в резервуаре 2. За это время давление и объем углекислого газа немного изменятся, поэтому измерять их нужно после установ-

ления постоянного температурного режима. Температуру воды в резервуаре 2 нужно записать до и после опыта. Если показания термометра будут различаться, то для обработки результатов измерений берется среднее значение. Предельное давление углекислого газа (жидкости) определяется прочностью капилляра 3. На шкале образцового манометра 5 это давление обозначено красной чертой (приблизительно  $80 \text{ кг/см}^2$ ).

11. Уменьшить давление так, чтобы объем углекислого газа стал приблизительно равен первоначальному. Для этого штурвал пресса 7 медленно вращать против часовой стрелки.

12. Включить нагреватели термостата и с помощью специального регулятора установить температуру опыта выше критической (приблизительно  $35-40^\circ\text{C}$ ).

13. Повторить эксперимент (пп.8-11).

14. Выключить нагреватели и электродвигатель термостата.

15. Открыть вентиль масляного сосуда поршневого манометра. Вращая по часовой стрелке штурвал пресса 7, перекачать масло в сосуд.

16. Закрыть все вентили поршневого манометра.

17. Результаты измерений записать в протокол.

#### ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Давление углекислого газа в мПа

$$P = B + P_{изб},$$

где  $B$  - атмосферное давление, мПа;  $P_{изб}$  - избыточное давление, рассчитанное по показаниям образцового манометра, в мПа

$$735,6 \text{ мм рт.ст.} = 1 \text{ кг/см}^2 = 98100 \text{ Н/м}^2 (\text{Па}) = 0,0981 \text{ мПа}$$

2. Удельный объем углекислого газа в  $\text{м}^3/\text{кг}$

$$v = K \ell,$$

где  $\ell$  - длина капилляра, занятого газом,  $\ell = \ell_{\text{max}} - \ell_0$ , мм,

$K$  - величина, постоянная для данного прибора.

Величина  $K$  определяется из начальных условий в  $\text{м}^3/\text{кг} \cdot \text{мм}$

$$K = \frac{v_{\text{нач}}}{\ell_{\text{нач}}},$$

где  $\ell_{\text{нач}}$  - длина капилляра, занятого газом, при  $\ell_0 = 100$  мм.

Значение  $v_{\text{нач}}$  берется из табл.2 по начальным измерениям давле-

ния  $\rho$  и температуры  $t$  для каждой из изотерм. В дальнейшем используется среднее значение  $K$ .

3. Давление идеального углекислого газа (расчет ведется для изотерм с  $T < T_{кр}$  и  $T > T_{кр}$ )

$$\rho = \left( \frac{RT}{V} \right) 10^{-6} \text{ нПа},$$

где  $R$  - газовая постоянная углекислого газа,  $R = 188,916 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$ ;  
 $T$  - абсолютная температура газа,  $\text{К}$ ;  
 $V$  - удельный объем газа,  $\text{м}^3/\text{кг}$  (задаются экспериментальными значениями);

4. Давление углекислого газа, рассчитанное по уравнению Ван-дер-Ваальса (расчет ведется для изотермы с  $T < T_{кр}$ ),

$$\rho = \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) 10^{-6} \text{ нПа},$$

где  $V$  - удельный объем газа,  $\text{м}^3/\text{кг}$  (задаются экспериментальными значениями);

$R$  - газовая постоянная,  $R = 188,916 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}$ ;  
 $T$  - абсолютная температура газа,  $\text{К}$ ;

$$a = 27b^2 p_{кр} \text{ н}\cdot\text{м}^2/\text{кг}^2;$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Здесь  $p_{кр}$  - критическое давление углекислого газа,  $p_{кр} = 7,3834 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  
 $T_{кр}$  - абсолютная критическая температура углекислого газа,  
 $T_{кр} = 304,21 \text{ К}$ .

5. Сравнить при одинаковых удельных объемах газа измеренные значения давлений  $\rho$  с найденными из табл. I и 2. Вычислить относительную величину расхождений между ними:

$$\delta_{\rho} = \frac{p_{\text{табл}} - p_{\text{эсп}}}{p_{\text{табл}}} \cdot 100\%.$$

6. Построить в  $\rho, V$ -координатах кривые экспериментальных изотерм, а также изотерм, рассчитанных по уравнениям Ван-дер-Ваальса и идеального газа.

## СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

I. Протокол эксперимента со схемой установки.

2. Графическое изображение изотерм углекислого газа в  $p, V$ -координатах (экспериментальные, расчетные и табличные).
3. Расчет относительной величины расхождений экспериментальных и табличных давлений.
4. Описание фазовых состояний углекислого газа при изотермическом сжатии в области докритических и закритических температур.
5. Выводы по работе..

### Л и т е р а т у р а

1. Болгарский А.В., Мухачев Г.А., Щукин В.К. Термодинамика и теплопередача.-М.:Высшая школа, 1975, с.103-109.
2. Вукалович М.П., Новиков И.И. Термодинамика.-М.:Машиностроение, 1972, с.165-167, 193-197, 222-240.
3. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика.-М.:Энергия, 1968, с.125-127, 159-182, 200-202.
4. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, 1965.