

## АНАЛІЗ РІВНЯНЬ СТАНУ РЕАЛЬНОГО ГАЗУ НА ОСНОВІ ПОНЯТТЯ ПОДІЛУ ДЕФОРМАЦІЇ НА ВІЛЬНУ ТА ПРУЖНУ

*Встановлено, що в загальному випадку рівняння стану дійсного газу тотожні конститутивним рівнянням об'ємної деформації деформованого матеріалу. На цій підставі застосовано фундаментальне поняття механіки деформування про поділ деформації на вільну та пружну. В результаті рівняння об'ємної деформації зведено до вигляду узагальнення закону ідеального газу. Виявлено особливості газоподібного стану порівняно з твердим і рідким. Зокрема, розкрито континуальний фізичний зміст ідеального газу та універсальної газової сталості. Побудовано двопараметричні вирази для коефіцієнта стисливості за довільного агрегатного стану, які розкривають фізичний зміст відповідних експериментальних даних і узгоджуються з уявленнями молекулярно-кінетичної теорії газів.*

**Вступ.** У нафто- та газодобувній, хімічній промисловості, газовому трубопроводному постійно зростає потреба в щораз точніших стандартизованих методиках розрахунку параметрів стану різних газів на основі обмеженої кількості експериментальних даних [1, 2, 8–13]. Проблема побудови та дослідження рівнянь стану газів включає два підходи – теоретико-аналітичний та експериментально-синтетичний. Обидва доповнюють один одного: мета першого – спираючись на загальні факти (що стосуються усіх газів), побудувати відповідні загальні вирази рівнянь стану, мета другого – спираючись на конкретні експериментальні дані (що стосуються певного газу на певній множині параметрів стану), побудувати відповідні часткові та наближені рівняння стану. Тому прикладний експериментально-синтетичний напрямок весь час залишається актуальним. Реальний газ описують наближеним виразом для коефіцієнта стисливості  $Z$ , який характеризує відхилення стану цього газу від ідеального ( $Z = 1$ ). Як правило (зокрема, при розробці стандартів), застосовують інтерполяційні вирази на основі табличних експериментальних значень, натомість суто теоретичні (точні) узагальнення закону ідеального газу (такі, як віріальне рівняння) не використовують як не вдалі. Це означає, що питання побудови загальних рівнянь стану реального газу, які слугували би вихідними для довільних конкретних рівнянь, залишається відкритим.

У рамках газової термодинаміки закон ідеального газу обґрунтовують та узагальнюють на підставі певних моделей міжмолекулярної взаємодії. Проте це не є єдиним можливим підходом. Цілком природно застосувати континуальний підхід, який є основним теоретичним підходом механіки деформованого середовища. По-перше, оскільки і шуканий результат – рівняння стану реального газу, і орієнтир – закон ідеального газу, є континуальними співвідношеннями. Та другим і найважливішим аргументом є те, що, застосовуючи континуальний підхід, можемо скористатися вихідною (точною!) системою рівнянь стану газу [7]

$$p = -U_{,v}, \quad T = U_{,s}, \quad (1)$$

де  $p, v, T, s$  – відповідно тиск, питомий об'єм, температура і питома ентропія;  $U(v, s)$  – питома внутрішня енергія<sup>1</sup>. На першому кроці аналізу рів-

<sup>1</sup> Тут розглядаються лише питомі величини, оскільки так чи інакше рівняння стану, зокрема закон ідеального газу, записують власне через питомі величини. Відповідно отримані співвідношення та висновки не стосуються рівноважних сумішей фаз, а кожної фази окремо. Наприклад, не йдеться про об'єм або ентропію суміші фаз, а про питомий об'єм та питому ентропію кожної фази окремо.

нянь стану газів покажемо, що система рівнянь (1) є частковим випадком системи рівнянь стану деформівного середовища і, зокрема, тотожна конститутивним рівнянням об'ємної деформації ізотропного матеріалу.

**Рівняння стану термодинамічної деформівної речовини.** Характерною рисою газів є їх напружений стан – усебічний стиск, що свідчить про відсутність розривної та зсувної міцності. Відповідно деформація газу – усебічний стиск або розширення, є об'ємною. Надалі об'ємну деформацію називатимемо дилатацією, подібно, як в нелінійній теорії пружності [4]. Розіб'ємо конститутивні рівняння деформівного матеріалу на рівняння дилатації та зсувної деформації. Нехай  $\mathcal{U}(\mathbf{C}, s, s_0)$  – питома (віднесена до маси) внутрішня енергія деформівного матеріалу,  $\mathbf{C}$  – міра деформації Коші,  $s$  – змінне поточне значення питомої ентропії,  $s_0$  – її фіксоване початкове значення, що відповідає початковому недеформованому стану при  $\mathbf{C} = \mathbf{I}$ , де  $\mathbf{I}$  – одиничний тензор. Як правило, фіксовані початкові значення не вказують, але, оскільки будемо застосовувати поняття поділу накопиченої деформації на вільну і пружну, це необхідно зробити. З потенціалу стану випливають такі рівняння стану для тензора напружень  $\mathbf{T}$  та температури  $T$  [6]:

$$\mathbf{T} = 2\rho\mathbf{F} \cdot \mathcal{U}_{,\mathbf{C}} \cdot \mathbf{F}^T, \quad T = \mathcal{U}_{,s}. \quad (2)$$

Тут  $\rho$  – поточна густина. Тензори  $\mathbf{F}$  та  $\mathbf{F}^T$  – так званий градієнт деформації та його транспонента, так що  $\mathbf{C} \equiv \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}$ . Симетричний тензор  $\mathcal{U}_{,\mathbf{C}}$  – похідна від потенціалу стану за мірою деформації [6], скаляр  $\mathcal{U}_{,s}$  – така ж похідна за ентропією,  $T$  – абсолютна температура. Оскільки поточні напруження  $\mathbf{T}$  відповідають поточній деформації  $\mathbf{C}$ , то недеформований стан є одночасно ненапруженим, тобто  $\mathbf{T}(\mathbf{I}, s_0, s_0) = 0$ .

Замість тензора  $\mathbf{F}$  введемо два інші: кульовий  $D\mathbf{I}$  та тензор  $\mathbf{G} \equiv \mathbf{F}/D$  з одиничним детермінантом. Тут  $D \equiv \det \mathbf{F}/3$  – міра накопиченої дилатації, так що  $D = \rho_0/\rho = v/v_0$ , де  $\rho_0$  – початкова густина. Обернені до густини величини  $v_0 \equiv \rho_0^{-1}$ ,  $v \equiv \rho^{-1}$  означають відповідно початковий та поточний питомий об'єм (об'єм одиниці маси). Накопичена дилатація відсутня, якщо  $D = 1$ . Якщо ж  $0 < D < 1$ , то маємо накопичений стиск, а коли  $D > 1$ , маємо розширення. Оскільки  $\mathbf{F} = D\mathbf{I} \cdot \mathbf{G}$ , то  $\mathbf{C} = D^2\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ , де тензор  $\mathbf{S} \equiv \mathbf{G}^T \cdot \mathbf{G}$  характеризує накопичену зсувну деформацію. Згідно з правилами диференціювання за зв'язаним тензорним аргументом [6] отримаємо вирази для частинних похідних від потенціалу стану

$$\mathcal{U}_{,D} = 2D^{-1}\mathcal{U}_{,\mathbf{C}} : \mathbf{C}, \quad \mathcal{U}_{,\mathbf{S}} = D^2(\mathcal{U}_{,\mathbf{C}} - \mathcal{U}_{,\mathbf{C}} : \mathbf{C}\mathbf{C}^{-1}/3). \quad (3)$$

Звідси маємо  $\mathcal{U}_{,\mathbf{C}} = D^{-2}\mathcal{U}_{,\mathbf{S}} + D\mathcal{U}_{,D}\mathbf{C}^{-1}/6$ . Підставляючи у рівняння (2) цей вираз похідної  $\mathcal{U}_{,\mathbf{C}}$ , для тензора напружень отримаємо

$$\mathbf{T}(D, \mathbf{S}, s, s_0) = -p(D, \mathbf{S}, s, s_0)\mathbf{I} + 2\rho\mathbf{G} \cdot \mathcal{U}_{,\mathbf{S}} \cdot \mathbf{G}^T. \quad (4)$$

Тут перший доданок – це тензор усебічного розтягу, додатний скаляр  $p$  означає тиск, тобто від'ємний усебічний розтяг. Другий доданок подаємо у вигляді співвідношення тензорної подібності

$$2\rho\mathbf{G} \cdot \mathcal{U}_{,\mathbf{S}} \cdot \mathbf{G}^T \equiv 2\rho\mathbf{G}^{-1} \cdot (\mathcal{U}_{,\mathbf{S}} \cdot \mathbf{S}) \cdot \mathbf{G}.$$

Тензор у дужках – девіатор з огляду на другу рівність з формул (2), відповідно й уся права частина – теж девіатор, оскільки однакові інваріанти по-

дібних тензорів рівні між собою. Таким чином, єдине визначальне рівняння для тензора напружень розпадається на два окремих рівняння для кульової та девіаторної частин. Підставляючи вираз  $D = v/v_0$  у формулу (3), остаточно отримаємо

$$p = -\text{Sp } \mathbf{T} = -\mathcal{U}_{,v}, \quad \text{Dev } \mathbf{T} = 2\rho\mathbf{G} \cdot \mathcal{U}_{,\mathbf{S}}(v, \mathbf{S}, s, s_0) \cdot \mathbf{G}^T. \quad (5)$$

Тут  $p$  – тиск, а залежність внутрішньої енергії від базисних параметрів має вигляд  $\mathcal{U} = \mathcal{U}(v/v_0, \mathbf{S}, s, s_0)$ . Неважко переконатися, що насправді потенціал стану не залежить від початкового значення питомого об'єму. Дійсно, з принципу початкової незалежності випливає, що для пари довільних різних початкових значень питомого об'єму  $v_{01} \neq v_{02}$  виконується рівність  $\mathcal{U}(v/v_{01}, \mathbf{S}, s, s_0) = \mathcal{U}(v/v_{02}, \mathbf{S}, s, s_0)$ , з якої й випливає, що  $\mathcal{U} = \mathcal{U}(v, \mathbf{S}, s, s_0)$ . Перше з рівнянь (5) тотожне першому з рівнянь системи (1). Отже, воно, подібно до визначального рівняння для температури, стосується довільних матеріалів. Система (5) разом з рівнянням для температури (2) охоплює всі агрегатні стани речовини, а не лише тверді матеріали чи гази окремо.

Розклад єдиного рівняння на два окремих (5) в механіці деформівного тіла не застосовується, оскільки є зайвим математичним ускладненням. Проте він має важливе значення, коли йдеться про подібність і відмінність твердого, рідкого та газоподібного агрегатних станів речовини. Так, рідини мають низьку зсувну міцність порівняно з твердими матеріалами, а гази, крім того, мають незначну міцність на розтяг. Тому єдиний напружений стан, можливий у газах, – це тиск  $\mathbf{T}_{\text{gas}} = -p\mathbf{I}$ . З другої із формул (5) випливає, що  $\text{Dev } \mathbf{T} \equiv 0 \Leftrightarrow \mathcal{U}_{,\mathbf{S}} \equiv 0$ , тобто, якщо матеріал не утримує зсувних напруження, то його стан не залежить від зсувної деформації, і навпаки. Тому до таких матеріалів стосується лише перша з формул (5). Якщо твердий матеріал є ізотропним, то об'ємна деформація не викликає зсувних напружень:  $p(\mathbf{1}, \mathbf{S}, s, s_0) \equiv 0$ , а зсувна – об'ємних:  $\text{Dev } \mathbf{T}(D, \mathbf{S}, s, s_0) \equiv 0$ . Тоді система (5) зводиться до такого ж вигляду, що й для газів. З принципу початкової незалежності випливає, що функція внутрішньої енергії газу не залежить від деформації:  $\mathcal{U}_{\text{gas}} = \mathcal{U}(v, s, s_0) \Rightarrow \mathcal{U}_{\text{gas}} = \mathcal{U}(v, s)$ . Таким чином, отримали загальну систему рівнянь стану газів із загальної системи рівнянь стану деформівного середовища.

**Поділ дилатації на вільну та пружну.** Поділ деформації на вільну, не зв'язану з напруженнями, та пружну – фундаментальний факт механіки деформівного тіла, що явно чи неявно використовується в її різних методах, насамперед, коли йдеться про вимірювання (контроль) напружень. Достатньо вказати такі методи, як руйнівний, рентгенівський чи нейтронний контроль напружень, коли накопичені напруження розраховують на основі вимірної накопиченої пружної деформації [3, 5, 14]. В загальному випадку, без врахування факту поділу деформації на вільну та пружну, неможливо створити повноцінну та загальну теорію неруйнівного контролю напружень. Факт поділу дилатації на вільну і пружну закладений в системі рівнянь (5). Застосовуючи умову відсутності тиску до рівняння (5), отримаємо неявне конститутивне рівняння для питомого об'єму вільного стану:

$$p(v, s) = 0 \quad \Rightarrow \quad \tilde{v} \equiv v|_{p=0} = \tilde{v}(s),$$

з якого, своєю чергою, випливає рівняння для вільної дилатації при переході від одного вільного стану  $\tilde{\mathbf{N}}_1\{s_1\}$  до іншого:

$$\tilde{\mathbf{N}}_2\{s_2\} : \tilde{D}_{12} = \tilde{D}(s_1, s_2) = \tilde{v}(s_2)/\tilde{v}(s_1) = \tilde{v}_2/\tilde{v}_1.$$

Оскільки вільна дилатація спричинена зміною ентропії, то пружна деформація відбувається за сталої ентропії. Наприклад при переході від вільного стану  $\tilde{N}_1\{s_1\}$  до стиснутого  $N_1\{v_1, s_1\}$  відбувається пружна дилатація

$$\hat{D}_1 = D|_{s=s_1} = v_1/\tilde{v}_1.$$

Розіб'ємо дилатацію  $D_{12} = v_2/v_1$  на переході з одного стиснутого стану  $N_1\{v_1, s_1\}$  у стан  $N_2\{v_2, s_2\}$  на послідовність

– пружного розвантаження  $\hat{D}_1^{-1}$ ,

– вільної дилатації  $\tilde{D}_{12}$ :

$$D_{12} = v_2/v_1 = \hat{D}_1^{-1}\tilde{D}_{12}\hat{D}_2 = (\tilde{v}_1/v_1)(\tilde{v}_2/\tilde{v}_1)(v_2/\tilde{v}_2) = \tilde{D}_{12}\hat{D}_{12},$$

– пружного навантаження

$$\hat{D}_2 = D|_{s=s_2} = v_2/\tilde{v}_2.$$

Тут  $\hat{D}_{12} \equiv \hat{D}_1^{-1}\hat{D}_2$  – пружна дилатація, що характеризує перехід з напруженого стану  $N_2^*\{v_1^* = \hat{D}_1\tilde{v}_2, s_2\}$  у стан  $N_2$ . Тоді вільна дилатація  $\tilde{D}_{12}$  характеризує дилатацію за будь-якого сталого значення накопиченої пружної дилатації:

$$\tilde{D}_{12} = \tilde{v}_2/\tilde{v}_1 = v_1^*/v_1 = (\hat{D}_1\tilde{v}_2)/(\hat{D}_1\tilde{v}_1) = D_{12}|_{\hat{D}=\hat{D}_1=\text{const}}.$$

Цей наслідок випливає з комутативності мір вільної та пружної дилатації. В рамках лінійної теорії малої деформації такий висновок справджується для вільної деформації довільного походження: будь-яка деформація за сталої накопиченої пружної деформації є вільною. У загальному випадку це не стосується суперпозиції вільної та пружної деформацій, оскільки тензори їх мір не є комутативними. Таким чином, щоб спостерігати вільну дилатацію, нема потреби розвантажувати тіло. Це має важливе значення для дослідження газів, оскільки їх ненапружений стан практично недосяжний. Недосяжність вільного стану газів не означає, що такий стан позбавлений фізичного змісту. Зазначимо, що фізика віддавна працює з фізичними величинами з недосяжними граничними значеннями (згадаймо хоча б абсолютний нуль температури). Для газів  $0 < \hat{D} < 1$ , де нульове значення відповідає стиснутій в точку матерії. Разом з тим, розглядаючи вільну дилатацію за ненульового тиску, втрачаємо її чистий енергетичний зміст, протилежний до такого ж змісту пружної деформації: за нульового тиску на вільній дилатації не виконується робота:  $\delta A = p dv = 0$ , тоді як на пружній деформації нема теплообміну:  $\delta Q = T ds = 0$ .

Тепер інформацію про поділ деформації внесемо у рівняння стану (5), як це роблять у загальному випадку деформівного тіла. Для цього перейдемо до відповідного пружного подання внутрішньої енергії  $\mathcal{U} = \mathcal{U}(\hat{D}, s)$  і введемо внутрішню енергію вільного стану

$$\tilde{\mathcal{U}}(s) \equiv \mathcal{U}(\hat{D}, s)|_{\hat{D}=1} = \lim_{\hat{D} \rightarrow 1} \mathcal{U}(\hat{D}, s)$$

та потенціал пружної дилатації

$$W(\hat{D}, s) \equiv \mathcal{U}(\hat{D}, s) - \tilde{\mathcal{U}}(s).$$

Враховуючи, що  $\hat{D} = v/\tilde{v}(s)$ , замість системи (5) отримаємо систему

$$p(\hat{D}, s) = -\hat{W}_{,\hat{D}}/\tilde{v}, \quad T = \tilde{T} + \hat{\Theta}, \quad \tilde{T}(s) \equiv T(\hat{D}, s)|_{\hat{D}=1} = \tilde{\mathcal{U}}_{,s},$$

$$\hat{\Theta}(\hat{D}, s) \equiv T - \tilde{T} = \hat{W}_{,s} - \tilde{\omega}(s) \hat{D} \hat{W}_{,\hat{D}}, \quad \tilde{\omega}(s) \equiv \tilde{v}'(s)/v(s) = [\ln \tilde{v}(s)]'.$$

Тут  $\tilde{T}$  – температура вільного стану,  $\hat{\Theta}$  – п'єзоэффект, а  $\tilde{\omega}$  – модуль вільної дилатації, частковий випадок модуля вільної дисторсії [6]. Перепишемо ці рівняння у вигляді системи рівнянь для складових температури:

$$\begin{aligned} T(\hat{D}, s) &= \tilde{T}(s) + \hat{\Theta}_0(\hat{D}, s) + \hat{\Theta}_1(\hat{D}, s), \\ \tilde{T} &= \tilde{\mathcal{U}}_{,s}, \quad \hat{\Theta}_0 \equiv \hat{W}_{,s}, \quad \hat{\Theta}_1 = -\tilde{\omega}(s) \hat{D} \hat{W}_{,\hat{D}} = \tilde{\omega}(s) p v. \end{aligned} \quad (6)$$

Перше з рівнянь (6) показує, що температура стисливої матерії включає три складові: температуру вільного стану та два температурні п'єзоэффекти –  $\hat{\Theta}_0$ , зумовлений залежністю потенціалу пружності від ентропії, та  $\hat{\Theta}_1$ , зумовлений тиском. Кожна зі складових температури має простий енергетичний зміст, якщо розглянути приріст внутрішньої енергії

$$d\mathcal{U} = d\tilde{\mathcal{U}} + d\hat{W} = \delta Q - \delta A,$$

де  $\delta Q = T ds$  – тепло, отримане матеріалом,  $\delta A = p dv$  – виконана ним робота розширення. Під час вільної дилатації маємо

$$d\tilde{\mathcal{U}} = \tilde{T} ds, \quad d\hat{W} = \hat{\Theta}_0 ds, \quad \delta A = \hat{\Theta}_1 ds.$$

Надалі п'єзоэффект  $\hat{\Theta}_1$  називатимемо основним, а  $\hat{\Theta}_0$  – додатковим (це стане зрозумілим далі).

**Умови наближення реального газу до ідеального.** Оскільки закон ідеального газу і досі залишається відправною точкою побудови законів реальних газів, то аналіз реальних газів природно розпочати з аналізу умов, коли *реальний газ наближається до ідеального*. З відомих експериментальних графіків ізотерм коефіцієнта стисливості  $Z \equiv (pv)/(RT)$  випливає, що таке наближення відбувається при безмежному розширенні. При цьому  $s, v \rightarrow \infty$ , і рівняння стану (1), записані в цих базисних параметрах стану, перестають бути інформативними. Очевидно, що це і є причиною відсутності належного термодинамічного аналізу безмежного розширення. Інакшу ситуацію маємо із системою (6), записаною через параметри пружної та вільної дилатацій. В цьому випадку умова  $v = \hat{D} \tilde{v}(s) \rightarrow \infty$  виконується для довільних значень  $\hat{D}$ , якщо  $\tilde{v}(s) \rightarrow \infty$ . Характеристикою безмежного розширення з умовою  $Y = \text{const}$ , де  $Y$  – певна фізична величина, вважатимемо модуль розширення  $\omega_Y(s) \equiv v^{-1} (dv/ds) \Big|_{Y=\text{const}}$ . Виходитимемо з очевидного постулату про безмежне розширення: *при безмежному розширенні внутрішня енергія не зростає до безмежності* (інакше будь-яка кількість безмежно розширюваного газу викачала би всю енергію з оточення, тобто з усього Всесвіту). Звідси випливає, що для кожного безмежного розширення  $\mathcal{U} \rightarrow \mathcal{U}_\infty < \infty$  (граничні значення довільних величин позначатимемо значком безмежності у нижньому індексі). Розширення за умови  $\mathcal{U} = \text{const}$  назвемо ізоенергетичним. З умови  $d\mathcal{U} = T ds - p dv = 0$  випливає, що модуль ізоенергетичного розширення  $\omega_{\mathcal{U}} = T/(pv)$ . Можливість ізотемпературного безмежного розширення не суперечить загальновідомим експериментальним даним. Тому таке розширення прямує до ізоенергетичного, а довільне безмежне розширення також прямує до ізотемпературного, тобто  $T \rightarrow T_\infty < \infty$ . Функція  $\mathcal{U}_\infty(T_\infty)$  характеризує граничну залежність внутрішньої енергії від температури. Іншими словами, з безмежним розширенням точнішим стає закон

Джоуля. Зазначимо, що ізоенергетичне розширення не може бути одночасно ізотемпературним, оскільки в останньому випадку газ (як і тверде тіло чи рідина) виконує більшу роботу, ніж отримує тепла:  $dU = Tds - pdv < 0$ , звідки випливає, що  $\omega_T > \omega_M$ . Тому для реальних газів закон Джоуля завжди наближений.

З огляду на те, що  $\tilde{T} > 0$ , з постулату про ізоенергетичне розширення випливає, що внутрішня енергія вільного стану монотонно прямує до свого обмеженого максимуму:

$$\tilde{U}(s) \rightarrow \tilde{U}_\infty + 0 = \max \tilde{U}(s) < \infty.$$

Натомість  $\tilde{T}(s) \rightarrow +0 = \min \tilde{T}(s)$ . Отже, залежність  $\tilde{T}(s)$  не є монотонною, оскільки в щільному стані (тверде тіло, рідина) вільна температура монотонно зростає з ростом ентропії. Потенціал пружної дилатації також прямує до обмежених значень:

$$\hat{W} \rightarrow \hat{W}_\infty = U_\infty(T_\infty) - \hat{U}_\infty < \infty.$$

При вільному розширенні

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \hat{W}(\hat{D}, s) = \hat{W}_\infty(\hat{D}) < \infty.$$

Відповідно тоді маємо

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \Theta_0(\hat{D}, s) = \lim_{s \rightarrow \infty} \hat{W}_{,s}(\hat{D}, s) = 0, \quad \lim_{s \rightarrow \infty} [T(\hat{D}, s) - \Theta_1(\hat{D}, s)] = 0.$$

Таким чином, довели, що вільне розширення наближається до ізоенергетичного, а, отже, кожне безмежне розширення наближається до вільного. При вільному розширенні твердого чи рідкого матеріалу він отримує більше тепла, ніж видає роботи:  $dU > 0$ . Тому модуль вільного розширення менший, ніж модулі ізоенергетичного та ізотемпературного розширень:

$$\omega_{\hat{D}} = \tilde{\omega} < \omega_M < \omega_T.$$

Вільне розширення не може бути ані ізотемпературним, ані ізоенергетичним. Далі з формул (6) випливає, що на вільному розширенні добуток  $pv$  прямує до граничного значення  $(pv)_\infty$ , залежного від накопиченої пружної дилатації, а

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{\omega}(s) = \omega_\infty = T_\infty / (pv)_\infty = \lim_{s \rightarrow \infty} \omega_M(s),$$

де  $\omega_\infty = \lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{\omega}(s) = T_\infty / (pv)_\infty = R^{-1} \neq \infty$  – граничне значення модуля довільного безмежного розширення (тут  $R$  – газова стала). Таким чином, довели,

що з безмежним розширенням *реальний газ наближається до ідеального і разом з тим не може бути ідеальним в жодній області зміни базисних параметрів*. Цей висновок повністю підтверджується відомими експериментальними даними про розподіл коефіцієнта стисливості. Звернемо увагу на два важливі висновки, що підтверджують можливість застосування до газів поняття поділу деформації на вільну і пружну. По-перше, температура газів є близькою до п'єзоефекту, тобто має пружну природу. Другий висновок – в рідині чи твердому матеріалі в щільних фазах температура є близькою до температури вільного стану, тобто має вільну природу. Висновок про різну природу температури газів і щільних фаз повністю узгоджується з теоретичними моделями фізики. Крім того, маємо пояснення відомого факту про відсутність газів з аномальною тепловою поведінкою. Для аномальної поведінки газу необхідно, щоб

$$\tilde{\omega}(s) < 0 \Rightarrow \Theta_1 < 0 \Rightarrow T < 0,$$

що, звісно, неможливо. Надалі випадок аномальної поведінки не розглядатимемо (для стислості викладу).

**«T - s»-формула коефіцієнта стисливості.** З системи (6) випливає точний вираз для коефіцієнта стисливості:

$$Z \equiv (pv)/(RT) = (\hat{\Theta}_1/T)/(R\tilde{\omega}) = (1 - [\tilde{T} + \hat{\Theta}_0]/T)/(R\tilde{\omega}). \quad (7)$$

За будь-яких умов  $|\hat{\Theta}_0| < \min(\tilde{T}, \hat{\Theta}_1)$ , більше того, в газах, як випливає з попереднього аналізу,  $|\hat{\Theta}_0| \ll \hat{\Theta}_1 \approx T$ , а в твердих тілах і рідинах  $|\hat{\Theta}_0| \ll \tilde{T} \approx T$ . Тому можна знехтувати додатковим п'єзоефектом у виразі (7), в результаті чого отримуємо наближену «T - s»-формулу для коефіцієнта стисливості

$$Z \approx Z_T(T, s) = (1 - \tilde{T}(s)/T)/(R\tilde{\omega}(s)). \quad (8)$$

Оскільки додатковий п'єзоефект від'ємний, то  $Z_T < Z$ . Відносна похибка формули (8) дорівнює відношенню додаткового п'єзоефекту до основного:  $\hat{\Theta}_0/\hat{\Theta}_1$ . Це відношення є набагато меншим від одиниці як при малому пружному стисненні, коли  $\hat{D} \approx 1$  (тверді матеріали й рідини), так і при великому, коли  $\hat{D} \approx 0$  (гази). Таким чином, істотна похибка можлива в проміжній зоні, коли здійснюється перехід зі щільного стану в газоподібний чи навпаки. Поведінка залежності (8) визначається двома ентропійними функціями вільного стану:  $\tilde{T}(s)$  і  $\tilde{\omega}(s)$ . У газах їх неможливо виміряти безпосередньо, але можна розрахувати за даними вимірювань двох ізотемпературних ентропійних залежностей коефіцієнта стисливості  $Z_{1,2} \equiv Z(T_{1,2}, s)$ , використовуючи наближені формули, що випливають з рівняння (8):

$$\tilde{T}(s) \approx T_1 T_2 (Z_2 - Z_1) / (Z_2 T_2 - Z_1 T_1), \quad \tilde{\omega}(s) \approx (T_i - \tilde{T}) / (R Z_i T_i), \quad i = 1, 2. \quad (9)$$

Відомо, що вільна температура твердих матеріалів і рідин зростає з ростом ентропії, у той час у газів, як показано вище, вона спадає до нуля. Порівняння властивостей вільного розширення з ізоенергетичним та ізотемпературним, а також порівняння пружного стиснення з ізохорним нагріванням показують, що модуль вільної деформації  $\tilde{\omega}(s)$  – монотонно зростаюча функція (рис. 1). Порівняння його значень у рідин і твердих тіл, з одного боку, та газів, з іншого боку, вказує на значний ріст. Оскільки питомий об'єм речовини значно зростає з кипінням, то саме тоді відбувається й істотний ріст модуля вільної деформації, тоді як в усталених фазах його зміна є порівняно незначною. Знаючи характер зміни функцій  $\tilde{T}(s)$  і  $\tilde{\omega}(s)$ , легко пояснити дві особливості ізотерм коефіцієнта стисливості, під які «підганяють» уточнені рівняння стану реальних газів, починаючи від рівняння Ван-дер-Ваальса. Перша з них – ріст коефіцієнта з ростом температури, хоча з означення слід очікувати протилежної залежності. Друга – різна поведінка ізотерм при високих і низьких температурах. З формул (8) і (6) випливає перший закон ентропійних ізотерм коефіцієнта стисливості – закон температурної монотонності:

*за фіксованого вільного стану (тобто за фіксованих значень ентропії та відповідно вільної температури і модуля вільного розширення) з ростом температури зростає й основний п'єзоефект, внаслідок чого зростає коефіцієнт стисливості.*

Тому його ентропійні ізотерми не перетинаються і з ростом температури прямують до граничної ізотерми  $Z_{\max}(s) = Z|_{T=\infty} = (R\tilde{\omega})^{-1}$  (рис. 2). Це означає, що з ростом температури вільне та ізотермічне розширення зближуються. Традиційно карти коефіцієнта стисливості зображають баричними ізотермами  $Z \equiv Z(T, p)$ . За різної температури однаковою значенням тиску відповідають різні значення ентропії. Але, якщо залежності  $\tilde{T}(s)$  та  $\tilde{\omega}(s)$  неістотні, то й баричні ізотерми не перетинаються. Власне це спостері-

гаємо в області газів. І навпаки, в області істотної залежності функцій вільного стану від ентропії бачимо, що баричні ізотерми перетинаються.

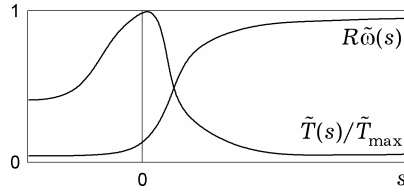


Рис. 1

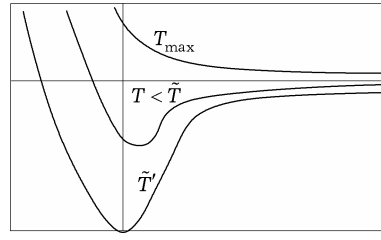


Рис. 2

Друга особливість ізотерм – наявність мінімумів за низьких температур та їх відсутність – за високих. З формули для частинної похідної від виразу (8):  $Z_{T,s} = -[\tilde{T}' + (T - \tilde{T})(\tilde{\omega}'/\tilde{\omega})]/(R\tilde{\omega}T)$ , випливає, що екстремуми  $Z_T$  можливі за умови  $\tilde{T}'/(T - \tilde{T}) \leq 0$ . Оскільки до досягнення екстремуму похідна  $Z_{T,s}$  від'ємна, то перший екстремум – мінімум. Таким чином, отримуємо другий закон ентропійної ізотерми коефіцієнта стисливості – закон перших мінімумів:

*за від'ємних значень (які можуть досягатися в твердій чи рідкій фазах) ізотерма коефіцієнта стисливості має мінімум на ділянці зростання вільної температури, а за додатних значень навпаки – на ділянці спадання вільної температури. На ізотермі  $Z_{T_{\min}}(s) \equiv Z_T|_{T=\max \tilde{T}(s)}$  мінімальне значення коефіцієнта стисливості дорівнює нулеві і досягається воно в точці максимального значення вільної температури (рис. 2). З ростом температури значення мінімуму та ентропії, за якої він досягається, монотонно зростають (що впливає з першого закону).*

На баричних ізотермах цей закон знову ж таки дещо спотворюється внаслідок неоднозначного зв'язку між коефіцієнтом стисливості та тиском.

«**p - v**»-формула коефіцієнта стисливості. Якщо у формулі (7) температуру замінити наближеним виразом  $T \approx \tilde{T} + pv\tilde{\omega}$ , знехтувавши додатковим п'єзоэффектом, то отримаємо ще одну наближену формулу для коефіцієнта стисливості

$$Z \approx Z_{pv}(pv, s) = [\tilde{T}(s)/pv + \tilde{\omega}(s)]/R. \quad (10)$$

Відносна похибка цієї формули дорівнює  $\hat{\Theta}_0/(\tilde{T} + \hat{\Theta}_1)$ , а, отже, суттєво нижча в області проміжних і щільних станів. Окрім того, ця формула стійка (на відміну від формули (8)) в цій же області. Тому саме формулу (9) доцільно використовувати для експериментального визначення ентропійних функцій вільного стану. На основі формули (9) також можна побудувати вираз, зручний для розрахунку коефіцієнта стисливості, з урахуванням того, що політропа  $pv = \text{const}$  має коефіцієнт розширення  $\tilde{\omega}(1 + \hat{\Theta}_{0,\hat{D}}/\hat{\Theta}_{1,\hat{D}}) \approx \tilde{\omega}$ . Тому її наближено можна прийняти за вільну дилатацію. З огляду на це з формули (9) можна вилучити ентропію, замінивши її на міру дилатації  $D_{pv}$  на політропі  $pv = \text{const}$ :

$$s = s(\tilde{v}) = s(\tilde{D}) \approx s(D_{pv}) = s(v/v_0)|_{pv=p_0v_0}.$$

Тоді відповідно отримаємо нову наближену формулу для коефіцієнта стисливості

$$Z \approx Z_{pv}^*(p, v, v_0|_{s_0}) = [\tilde{T}(D_{pv})/pv + \tilde{\omega}(D_{pv})]/R, \quad (11)$$



в якій всі змінні визначаються через тиск і питомий об'єм. Параметрами цієї формули служать початкові значення питомого об'єму, виміряні вздовж певної (нульової) адіабати  $s_0$  на всіх політропах, вздовж яких розраховується значення коефіцієнта стисливості.

**Висновки.** Отже, в рамках континуального підходу розв'язано ключові завдання, що стоять перед теоретичним аналізом рівнянь стану газів. Найголовніше з них – точні рівняння стану у вигляді узагальнення закону ідеального газу (6) і (7). При цьому використано не припущення, а два достеменних загальних факти. Перший полягає в тому, що газ є частковим випадком деформівного континууму. Цей факт відображає система рівнянь газів (1), яка тотожна системі рівнянь об'ємної деформації деформівного середовища (2)–(5). На підставі цього факту застосовано другий, в розглядваному випадку – ключовий: поділ накопиченої деформації на пружну і вільну [6]. Підкреслимо, що обидва факти виходять за рамки теорії газів. Це цілком закономірно, оскільки рівняння стану реального газу охоплюють не лише газоподібний стан, а й інші агрегатні стани. До отриманих рівнянь, які фактично стосуються деформівного середовища взагалі, застосовано закон ідеального газу – єдиний загальний факт, що стосується лише газоподібного стану. На цій підставі виявлено особливості рівнянь стану власне реального газу. Насамперед встановлено, що температура газів, з одного боку, та температура рідин і твердих матеріалів – з іншого боку, мають різну природу, а газова стала дорівнює граничному значенню оберненого модуля розширення газу.

Недоліком отриманих точних формул є неможливість їх безпосереднього експериментального дослідження в області газоподібного стану. Цю проблему вирішують наближені формули: більш стійка і точніша формула (10), а також формула (8). Зазначимо, що обидві формули підкреслюють ключове значення ентропійної залежності коефіцієнта стисливості, знехтуваної в його означенні та у всіх формулах його наближеного розрахунку. Можна припустити, що пружною адіабатичною деформацією неможливо змінити агрегатний стан. Тоді показниками такого стану є ентропія або густина вільного стану, у той же час ані тиск, ані температура такими показниками не є. І, нарешті, вирішено прикладне завдання теоретичного аналізу – отримано загальні вирази (8), (11) для спрощення експериментальної побудови розрахункових формул коефіцієнта стисливості. Для конкретизації цих формул необхідно визначити дві одновимірні функції вільного стану, тоді як для конкретизації тих чи інших вживаних загальних формул достатньо визначити декілька числових параметрів. Тому на перший погляд отримані формули виглядають більш складними. Проте числові «константи» відомих формул залежать від області зміни параметрів стану. Як правило, з розширенням області зміни параметрів стану необхідно змінювати значення числових «констант» для досягнення найкращої точності на розширеній області. При цьому точність на попередній, вузьчій області зміни, як правило, не покращується, а часто й погіршується. Інколи залежність числових «констант» від області зміни стану настільки суттєва, що на різних областях будують різні рівняння стану (для одного і того ж газу). Це означає, що насправді числові «константи» загальних рівнянь стану є багатовимірними функціями, залежними від значень параметрів стану. В отриманих формулах одновимірні функції вільного стану не залежать від області зміни параметрів стану, отже, ці формули є набагато простішими від традиційних.

1. Белов Г. В. Уравнения состояния реального газа на основе потенциала Леннард-Джонса // Мат. моделирование. – 2008. – 20, № 12. – С. 55–75.
2. Динков В. А., Галуллин З. Т., Подкопаев А. П. Расчет коэффициентов сжимаемости углеводородных газов и их смесей. – Москва: Недра, 1984. – 117 с.
3. Кир'ян В. І., Осадчук В. А., Николішин М. М. Механіка руйнування зварних з'єднань металоконструкцій. – Львів: СПОЛОМ, 2007. – 320 с.

4. Победра Б. Е., Георгиевский Д. В. Основы механики сплошной среды: Курс лекций. – Москва: Физматлит, 2006. – 272 с.
5. Подстригач Я. С., Осадчук В. А., Марголин А. М. Остаточные напряжения, длительная прочность и надежность стеклоконструкций. – Киев: Наук. думка, 1991. – 296 с.
6. Прокопович І. Б. Принципи незалежності в рівняннях стану деформівного матеріалу // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2009. – **52**, № 3. – С. 90–102.  
Te same: Prokopovych I. B. Independence principles in the equations of state of a deformable material // J. Math. Sci. – 2010. – **171**, No. 4. – P. 534–547.
7. Сивухин Д. В. Общий курс физики. – Москва: Наука, 1990. – Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. – 592 с.
8. Фогельсон Р. Л., Лихачов Е. Р. Уравнения состояния реального газа // Журн. техн. физики. – 2004. – **74**, № 7. – С. 129–130.
9. Abe R. Critical compressibility factor of two-dimensional lattice gas // Progr. Theor. Phys. – 1989. – **81**, No. 5. – P. 990–996.
10. Adel M. Elsharkawy, Yousef S. Kh. S. Hashem, Abbas A. Alikhan Compressibility factor for gas condensates // Energy & Fuels. – 2001. – **15**, No. 4. – P. 807–816.
11. Bahadori A., Vuthaluru H. B. Rapid estimation of carbon dioxide compressibility factor using simple predictive tool // SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 18–20 October 2010, Brisbane, Queensland, Australia. – Society of Petroleum Engineers, 2010 – P. 124–139.
12. Jeffrey L. Savidge. Compressibility of natural gas // 78th Int. School for Hydrocarbon Measurement (Class 1040). – CEESI, 2003.
13. Navid Azizi, R. Behbahani, M. A. Isazadeh. An efficient correlation for calculating compressibility factor of natural gases // J. Natur. Gas Chem. – 2010. – **19**, No. 6. – P. 642–645.
14. Osadchuk V. A., Kushnir R. M., Prokopovich I. B. On the optimal design of polarization-maintaining optical fibers // Pattern Recogn. and Image Anal. – 1994. – **4**, No. 3. – P. 367–370.

#### **АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ ПОНЯТИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА СВОБОДНУЮ И УПРУГУЮ**

*Установлено, что в общем случае уравнения состояния действительного газа тождественны конститутивным уравнениям объемной деформации деформируемого материала. На этом основании применено фундаментальное понятие механики деформирования о разделении деформации на свободную и упругую. В результате уравнение объемной деформации сведено к виду обобщения закона идеального газа. Выявлены особенности газообразного состояния по сравнению с твердым и жидким. В частности, раскрыт континуальный физический смысл идеального газа и универсальной газовой постоянной. Построены двухпараметрические выражения для коэффициента сжимаемости при произвольном агрегатном состоянии, раскрывающие физический смысл соответствующих экспериментальных данных и согласующиеся с представлениями молекулярно-кинетической теории газов.*

#### **ANALYSIS OF EQUATIONS OF STATE FOR REAL GAS BASED THE NOTION OF SEPARATION OF DEFORMATION TO FREE AND ELASTIC ONE**

*It is shown that the equations of state of real gas are identical to the constitutive equations of volume strain for deformable material in general. On this basis, the fundamental concept of mechanics of deformation about separation of deformation on free and elastic is applied. As a result, the volume strain equation is reduced to the form of generalization of the ideal gas law. The peculiarities of the gaseous state, compared with solid and liquid one are established. In particular, the continuum physical meaning of ideal gas, and the universal gas constant are developed. The biparametric expressions for the compressibility factor for an arbitrary aggregative state, which reveal the physical meaning of the corresponding experimental data and coordinate with the molecular-kinetic concepts of theory of gases, are constructed.*

Ін-т прикл. проблем механіки і математики  
ім. Я. С. Підстригача НАН України, Львів

Одержано  
17.02.11