

*ОБ ОДНОМ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА***А.И. ГАВРИЛОВ***Кубанский государственный технологический университет,
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2*

Предложено феноменологическое уравнение состояния для реального газа. Аналитическое условие равновесия фаз основывается на сравнительном анализе с экспериментальными данными.

Ключевые слова: уравнение состояния реального газа, аналитическая аппроксимация, фазовое равновесие.

Проблема установления удобного для практического применения уравнения состояния реального газа имеет длинную историю и остается актуальной до настоящего времени. На пути ее решения имеется множество сложнейших проблем, поскольку необходимо включить в рассмотрение и возможные фазовые превращения, и поведение в окрестности критической точки (см., например, [1], [2]). Не смотря на принципиальную возможность применения методов статистической механики, существуют два важных аспекта, не позволяющих получить удовлетворительный результат. Первый связан с априорным введением в теорию модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия, второй – с медленной сходимостью вириального разложения при приближении к критической точке. В этой связи в инженерных и научных расчетах по-прежнему широко используются феноменологические уравнения состояния, сформулированные на основе анализа экспериментальных данных. Множество подобных соотношений [3], обладающих определенными достоинствами и недостатками, применяется для анализа термодинамических процессов, происходящих в различных экспериментальных условиях. Основным критерием удобства применения феноменологических уравнений является небольшое количество используемых в них подгоночных параметров (обычно, не более двух). Следует отметить, что ни одно уравнение, предложенное до настоящего времени, не описывает

удовлетворительно область фазового равновесия: для этого используются дополнительные соображения, подобные условию Максвелла.

В данной работе, с учетом эффективности теории подобия, предлагается однопараметрическое уравнение состояния для простых веществ в газообразной и жидкой фазах, являющееся результатом анализа экспериментальных данных [4]. Единственным параметром уравнения является приведенный фактор сжатия $Z_c = P_c V_c / (RT_c)$, где индексом отмечены критические параметры данного газа. Приведенная форма уравнения имеет вид

$$P = \frac{T}{(V - a)Z_c} \exp\left(-\frac{C}{TV^m}\right). \quad (1)$$

В формуле (1) имеется в виду молярный объем, а все термодинамические параметры являются безразмерными, т.е. получены делением размерных величин на соответствующие критические значения. Величины C и m являются фиксированными постоянными для данного вещества; они находятся из уравнений

$$C = -\ln[Z_c(1 - \frac{1}{C})], \quad m = -\{\ln[Z_c(1 - \frac{1}{C})] - 1\}^{-1}, \quad (2)$$

а параметр a является функцией температуры; его значение для критической температуры –

$$a_c = -\{\ln[Z_c(1 - a_c)]\}^{-1}. \quad (3)$$

В газовой области, для произвольной температуры, вполне удовлетворительной является приближенная зависимость

$$a(T) = a_c \cdot T, \quad (4)$$

Однако на кривой фазового равновесия со стороны жидкости следует использовать более точные аппроксимации (см. ниже), поскольку при малых объемах небольшая вариация параметра приводит к значительным колебаниям расчетного давления насыщенного пара.

Рассмотрим применение уравнения (1) в частном случае углекислого газа, для которого $Z_c = 0,2745$. Тогда вычисления по формулам (2), (3) дают,

$C = 1,9906$, $a_c = 0,5023$, $m = 1,0094$. Применение формулы (1) с этими значениями и использование зависимости (4), приводит к удовлетворительным результатам для всей газовой области. Заметим также, что возникает возможность установить вид кривой Бойля и провести сопоставление теории со значением температуры Бойля (для CO_2 $T_B = 2,35$).

Как известно, кривая Бойля находится из условия $\left(\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right)_T = 0$. Используя формулу (1), получаем уравнение кривой -

$$T = \frac{Cm(V-a)}{aV^m}. \quad (5)$$

Температуре Бойля соответствует максимум функции (5) относительно изменения объема. Приравнявая нулю производную, находим

$$V_B = \frac{am}{m-1}, \quad T_B = \frac{C}{a^m} \left(1 - \frac{1}{m}\right)^{m-1} = 2,35,$$

откуда $a = 0,8122$, $V_B = 87,22$, $P_B = 0,09816$ и, что особенно важно, $\left(\frac{PVZ_c}{T}\right) = 1$,

в полном согласии со смыслом температуры Бойля.

Рассмотрим теперь вопрос об описании области фазового равновесия. Для уравнения (1), также как и для уравнения Ван дер Ваальса, необходимо выработать дополнительные условия нахождения минимального и максимального объемов для данного давления насыщенных паров. Прежде всего заметим, что изотермы уравнения (1) имеют перегиб в критической точке при $T=1$ и минимум вблизи точки равновесия с жидкостью при $T < 1$. Точка минимума для данной температуры находится из условия $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, причем необходимо выбирать меньшее значение корня уравнения

$$V - a = \frac{TV^{m+1}}{mC}, \quad (6)$$

следующего из условия экстремума.

В двухфазной области следует использовать более точное приближение для температурной зависимости параметра a . Хорошее соответствие для давления насыщенного пара можно получить, используя формулу

$$a = a_c T \exp\left(\frac{k(b-T)(1-T)^n}{T^m}\right). \quad (7)$$

Для углекислого газа $k=1, n=0,5, b=0,72$.

Значения объемов, соответствующих минимуму давления для различных температур ($T < 1$) образуют кривую, заканчивающуюся в критической точке. Эта кривая подобна кривой фазового равновесия со стороны жидкости, но не совпадает с ней, так как объемы, найденные по формуле (6) отличаются от объемов фазового равновесия. В таблице 1 сопоставлены соответствующие значения для различных температур (V_n экспериментальное значение на кривой сосуществования, а V - объем, найденный по формуле (6)).

Таблица 1

T	V	V_n
0,7119	0,6507	0,3969
0,7561	0,6694	0,4142
0,7890	0,6852	0,4296
0,8219	0,7032	0,4474
0,8547	0,7240	0,4689
0,8876	0,7489	0,4956
0,9205	0,7801	0,5298
0,9369	0,7992	0,5527
0,9534	0,8225	0,5817
0,9698	0,8519	0,6220
0,9862	0,8948	0,6922
1,0000	1,0000	1,0000

Подобие объемов хорошо описывается формулой $V_n = V \exp[-\alpha \left(\frac{1}{T} - 1\right)^n]$. (8)

Для углекислого газа $\alpha = 0,58, n = 0,176$.

Следовательно, алгоритм описания двухфазной области состоит в следующем: сначала по формуле (6) находятся для разных температур экстремальные объемы, затем по формуле (8) – объемы на кривой сосуществования и, наконец, по формуле (1) с учетом (7) давление насыщенного пара P_n . Этому же давлению соответствует объем на кривой

сосуществования «газ-пар». Он также удовлетворяет уравнению (1) и, следовательно, может быть найден из уравнения

$$\ln\left(\frac{V_2 - a}{V_n - a}\right) = -\frac{C}{T}\left(\frac{1}{V_2^m} - \frac{1}{V_n^m}\right). \quad (9)$$

Во всем диапазоне изменения объема $V \in [V_n, V_2]$ давление следует считать неизменным и равным давлению насыщенного пара. Например, для температуры $T = 0,7890$, $a = 0,3851$, $P_n = 0,1737$, $V_n = 0,4296$, $V_2 = 14,31$.

Из сказанного выше следует, что уравнение состояния (1) может применяться в широком диапазоне изменения термодинамических параметров, в том числе и для двухфазных областей. Аналитические зависимости для давления насыщенного пара позволяют, помимо прочего, воспользоваться уравнением Клапейрона-Клаузиуса и установить зависимость от термодинамических параметров скрытой теплоты фазового превращения.

Следует также подчеркнуть отличие уравнения (1) от известных приведенных форм уравнений состояния. В нем через фактор сжатия учитываются индивидуальные свойства вещества, т.е. изотермы, например, будут различаться для разных газов, также как температуры Бойля, давления насыщенных паров и т.д. даже в безразмерных уравнениях. Этот факт находится в согласии с экспериментальными данными. Параметр a рассматривается в предлагаемом уравнении как переменная величина, что позволяет добиться не только качественного, но и удовлетворительного количественного согласия с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1. М.: Мир, 1978.- 408 с.
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.- 422 с.
3. Эткинс П. Физическая химия. Т.1. М.: Мир, 1980.- 582 с.

4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.- 720 с.

REFERENCES

1. Balesku R. Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mekhanika. T.1. М.: Mir,1978.- 408 s.
2. Stenli G. Fazovye perekhody i kriticheskie yavleniya. М.: Mir,1973.-422 s.
3. Etkins P. Fizicheskaya khimiya. T.1. М.: Mir, 1980.- 582 s.
4. Vargaftik N.B. Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey. М.: Nauka, 1972.- 720 s.

ABOUT SINGLE EQUATION OF STATE FOR REAL GAS

A.I. GAVRILOV

*Kuban State Technological University,
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072*

It's proposing the phenomenological state equation for the real gas. The analytic condition of phase equilibrium is analysing on the bases of comparison with experimental dates.

Key words: state equation, real gas, analytic approximation, phase equilibrium.