

ТЕПЛОТЕХНИКА

М. П. ВУКАЛОВИЧ и И. И. НОВИКОВ

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком М. В. Кирпичевым 2 IV 1939)

Наукой давно (уже более ста лет) поставлена задача: исходя из представлений о строении вещества, найти уравнение состояния газообразных, жидких и твердых тел. Эта задача поныне не решена. Ее практическое значение для технических расчетов чрезвычайно велико. Настоящая работа ставит своей задачей нахождение рационального уравнения состояния газообразных тел путем применения методов химического равновесия к явлениям, имеющим место в реальном газе, и выяснения влияния процессов ассоциации и диссоциации на параметры, характеризующие газовое состояние.

Под ассоциацией газовых молекул мы будем понимать простое механическое скопление двух или большего числа молекул в одну сложную частицу, приобретающую роль и значение самостоятельной газовой частицы, но имеющую при этом только некоторые свойства одной большой молекулы. Иначе говоря, мы полагаем, что при этом объединении не происходит перегруппировки атомов в простых одиночных молекулах, и каждая из них сохраняет свои индивидуальные свойства. Всякий газ, молекулы которого ассоциируют между собой, следует рассматривать поэтому, как смесь нескольких газов, частицами которых являются группы соответственно из 2, 3, 4 и более одиночных молекул. Для упрощения расчетов предположим, что вследствие ассоциации образуются преимущественно группы из двух простых (одиночных) молекул, так называемые двойные молекулы или пары. Тогда наш газ будет представлять собой смесь двух газов—газа I, состоящего из одиночных или простых молекул, и газа II, частицами которого являются двойные молекулы. Дальнейшая задача состоит в том, чтобы найти уравнение состояния для этой смеси газов. К каждому из этих газов мы можем применить какое-либо из уравнений состояния, например простейшее из всех, уравнение Клапейрона. Применение этого уравнения будет означать, что мы рассматриваем каждый из этих газов как идеальный, пренебрегая взаимодействием его частиц. Допущенная этим предположением для упрощения расчетов ошибка, после того, как будет найдено уравнение состояния для этой идеальной смеси, будет исправлена внесением соответствующих поправок на объем и давление аналогично тому, как это было сделано Ван-дер-Ваальсом.

Предположим, что взят 1 граммоль газа. Тогда в нем имеется N_1 одиночных молекул, образующих газ I, и N_2 двойных молекул, составляющих газ II, причем $N_1 + 2N_2 = N$, где N —число Авогадро, обозначающее число одиночных молекул в одном моле газа при отсутствии ассо-

циации. Применим закон Клапейрона для газов I и II, тогда для газа I: $p_1 v = \frac{N_1}{N} RT$; для газа II: $p_2 v = \frac{N_2}{N} RT$. Складывая эти равенства по-членно, получим: $(p_1 + p_2) v = \frac{N_1 + N_2}{N} RT$; по закону Дальтона $p_1 + p_2 = p$, поэтому $p v = \frac{N_1 + N_2}{N} RT$; преобразуем теперь выражение $\frac{N_1 + N_2}{N}$ след. образом: $\frac{N_1 + N_2}{N} = \frac{N_1 + N_2 + N_2 - N_2}{N} = \frac{N_1 + 2N_2 - N_2}{N} = \frac{N - N_2}{N} = 1 - \frac{N_2}{N}$,

тогда
$$p v = \frac{N_1 + N_2}{N} RT = R \left(1 - \frac{N_2}{N} \right) T$$

или, обозначая
$$R \left(1 - \frac{N_2}{N} \right) = R',$$

получаем
$$p v = R \left(1 - \frac{N_2}{N} \right) T = R' T.$$

Итак, уравнение состояния для «идеального» ассоциирующего газа найдено. Оно имеет вид $p v = R' T$ и отличается от уравнения Клапейрона тем, что величина R' во-первых, меньшая, чем R , а во-вторых, переменная, зависящая очевидно от параметров состояния.

Установим теперь зависимость R' от параметров. С этой целью рассмотрим внимательнее те процессы, которые протекают во всяком ассоциирующем газе, в котором, как мы предположили раньше, образуются только двойные молекулы и который поэтому представляет собой смесь двух газов I и II. Между обоими этими газами идет своеобразное взаимодействие, заключающееся в распаде двойных молекул на простые и в обратном объединении простых молекул в пары, причем если система находится в равновесии, то убыль двойных молекул в точности компенсируется образованием новых пар из одиночных молекул. Этот процесс вполне аналогичен химической реакции типа $I + I \rightleftharpoons II$, состоящей в том, что молекулы газа I, соединяясь между собой, образуют молекулы газа II, а молекулы газа II обратно распадаются на молекулы газа I. Применим к этому процессу общий термодинамический закон, описывающий ход химических реакций подобного типа, закон

действующих масс: $\prod K_i^{\nu_i} = c \cdot p^{-\sum \nu_i} T^{\frac{\sum \nu_i C p_i}{k}} e^{-\frac{\sum \nu_i U_{0i}}{kT}}$, где K_i — концентрация i -го участника реакции, $C p_i$ — теплоемкость при $p = \text{const}$, рассчитанная на 1 молекулу, U_{0i} — энергия равновесия атомов в молекуле газа или тепло-та образования ее, $k = \frac{R}{N}$ — постоянная Больцмана, c — константа, ν_i — число граммолей i -го вещества, участвующего в реакции. Оно имеет отрицательный знак для начальных продуктов реакции и положительный, — для конечных.

В процессе, который символически был представлен реакцией $I + I \rightleftharpoons II$, два моля газа I, ассоциируя, образуют один моль газа II и наоборот, поэтому $\nu_1 = -2$ и $\nu_2 = 1$ и закон действующих масс принимает вид:

$$k_1^{-2} k_2 = c \cdot p^{-(-2+1)} T^{\frac{-2 C p_1 + C p_2}{k}} e^{-\frac{-2 U_{01} + U_{02}}{kT}}$$

или

$$\frac{k_2}{k_1^2} = c \cdot p \cdot T^{\frac{-2 C p_1 + C p_2}{k}} e^{-\frac{-2 U_{01} + U_{02}}{kT}} \quad (1)$$

Кроме уравнения (1) из определения концентрации вытекает еще одно урав-

нение: $k_1 + k_2 = 1 \dots (2)$, т. е. сумма концентраций всех веществ, участвующих в реакции, равна единице. Из этих уравнений (1) и (2) могут быть найдены величины концентраций k_1 и k_2 , если нам известны значения C_{p_2} и U_{02} , т. е. теплоемкость и энергия равновесия двойной молекулы, входящие в выражение закона действующих масс. Поэтому мы ставим сейчас перед собой задачу определения C_{p_2} и U_{02} и с этой целью обращаемся к выяснению механизма образования двойных молекул. Мы предполагаем, что основной причиной образования пар является Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между одиночными молекулами и что именно энергия этого взаимодействия является энергией, связывающей две простые молекулы в пару. Известно, что при обычных условиях не слишком низких температур энергия Ван-дер-Ваальсова взаимодействия меньше kT , т. е. достаточно мала (здесь kT есть средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну степень свободы).

Отсюда, т. е. из малой величины энергии связи, мы приходим к выводу, что при образовании двойной молекулы из 2 простых не происходит перегруппировки атомов в этих молекулах и что следовательно пару можно рассматривать как простую механическую совокупность двух одиночных молекул, каждая из которых сохраняет свои индивидуальные свойства. Помимо этого из слабой связи двух одиночных молекул, образующих пару, следует, что вращение такой двойной молекулы, как целого, вокруг какой-нибудь из трех возможных осей ничего не вносит в величину теплоемкости ее, так как энергия этого вращения имеет тот же порядок, что и энергия связи, т. е. значительно меньше kT . Поэтому энергией этих вращений мы во всех дальнейших расчетах пренебрегаем. Мы говорили уже, что простые одиночные молекулы, входя в состав двойной, сохраняют все виды своих движений, хотя и не реализуют их полностью, т. е. не все те движения, которые возможны в простой молекуле, реализуются тогда, когда эта простая молекула входит в состав пары.

Рассмотрим, как реализуются в такой простой молекуле, входящей в состав пары, вращения ее вокруг собственного центра тяжести. Предположим, что двойная молекула находится в таком состоянии, когда вращения простых молекул, составляющих ее, еще не возбуждены и могут быть вызваны только в будущем путем соударения с другими молекулами. Так как энергия, развивающаяся при соударении, имеет порядок kT , т. е. значительно превышает энергию связи, то соударение нашей двойной молекулы с другими будет чрезвычайно опасным для ее существования, и в большинстве случаев такое соударение будет вызывать распад нашей двойной молекулы. Нужно очень «удачное» столкновение, чтобы возбудить вращение простых молекул, образующих пару без разрушения самой пары. Поэтому мы вправе предположить, что в двойной молекуле вращения простых молекул, составляющих ее, по всей вероятности полностью или частично отсутствуют, т. е. что в среднем не все вращения простых молекул в паре реализуются. Часть их теряется, причем доля этих потерянных вращений зависит от строения и симметрии молекул и становится очевидно, тем больше, чем симметричнее эти последние. Число потерянных степеней вращения одиночных молекул, обозначаемое через m , может быть равным нулю или принимать целые значения: 1, 2, 3. Так, для одноатомных газов, где вращение молекул вообще отсутствует, $m = 0$; для двухатомных, трехатомных и многоатомных палочкообразных молекул (где атомы располагаются вдоль прямой, как у CO_2) можно ожидать, что $m = 1$; для крайне симметричных молекул типа CH_4 , бензола и других $m = 3$; для молекул промежуточного типа, в частности и водяного пара, $m = 2$.

Заметим однако, что точнее числу m следует задавать не целые, но дробные значения, близкие и всегда меньшие 1, 2, 3. Причина этого заключается в том, что потерянные вращения простых молекул теряются не це-

ликом и частично оказывают свое действие. В том же направлении действуют: вращение двойной молекулы, как целого, и колебания простых молекул, составляющих ее, относительно друг друга, которыми мы пренебрегали. Следовательно число вращений простых молекул, входящих в пару, равно не шести (по три вращения на каждую простую молекулу), но лишь $2(3-m) = 6-2m$. Что же касается колебательных движений атомов в простых молекулах, то относительно их мы предположим, что они сохраняются полностью. Сделанных предположений уже достаточно, чтобы подсчитать теплоемкость Cp_2 двойной молекулы и энергию равновесия U_{02} ее атомов. В самом деле, при подсчете теплоемкости мы должны учесть, что двойная молекула имеет на $3+2m$ степеней свободы меньше по сравнению с двумя одиночными (три степени свободы за счет поступательного движения и $2m$ потерянных вращений одиночными молекулами, входящими в состав пары).

Следовательно согласно кинетической теории теплоемкость пары будет на $\frac{3+2m}{2}k$ меньше удвоенной теплоемкости одиночной молекулы, т. е. $Cv_2 = 2Cv_1 - \frac{3+2m}{2}k$. Учитывая зависимость $Cp = Cv + k$ для одной молекулы, находим, что $Cp_2 = Cv_2 + k = 2Cv_1 - \frac{3+2m}{2}k + k$ или, заменяя Cv_1 через Cp_1 , получим:

$$Cp_2 = 2(Cp_1 - k) - \frac{3+2m}{2}k + k = 2Cp_1 - \frac{3+2m}{2}k - k = 2Cp_1 - \frac{5+2m}{2}k.$$

Что касается энергии равновесия U_{02} , то в соответствии со схемой строения нашей двойной молекулы мы находим, что $U_{02} = 2U_{01} + U_{012}$, где U_{012} — энергия равновесия Ван-дер-Ваальсова взаимодействия двух простых молекул, входящих в пару, а U_{01} — энергия равновесия атомов в простой молекуле.

Подставляя найденные значения для Cp_2 и U_{02} в выражение закона действующих масс, получаем:

$$\frac{k_2}{k_1^2} = c \cdot p \cdot T^{\frac{-2Cp_1 + Cp_2 - \frac{5+2m}{2}k}{k}} e^{-\frac{-2U_{01} + 2U_{01} - U_{012}}{kT}}.$$

Произведя сокращения и воспользовавшись соотношением $U_{012} \ll kT$,

получим окончательно $\frac{k_2}{k_1^2} = c \cdot p \cdot T^{-\frac{5+2m}{2}}$.

Заменяв теперь k_1 и k_2 через $k_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ и $k_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$, получим:

$$\frac{N_2}{N_1^2} (N_1 + N_2) = c \cdot p \cdot T^{-\frac{5+2m}{2}}.$$

Уравнение состояния для смеси идеальных газов I и II имеет вид

$$pv = \frac{N_1 + N_2}{N} RT, \quad \text{откуда} \quad p = \frac{N_1 + N_2}{N} RT \cdot \frac{1}{v}.$$

Подставив найденное значение p в уравнение $\frac{N_2}{N_1^2} (N_1 + N_2) = c \cdot p \cdot T^{-\frac{5+2m}{2}}$,

$$\text{получим} \quad \frac{N_2}{N_1^2} = \frac{c \cdot R}{N} \frac{1}{T \frac{3+2m}{2}} \cdot \frac{1}{v}.$$

Обозначим $c \cdot R \cdot T^{-\frac{3+2m}{2}} \cdot \frac{1}{v} = \alpha$. Решая полученные уравнения для

N_1 и N_2 в предположении, что α мало, найдем путем разложения в ряд: $N_1 = N(1 - 2\alpha + 8\alpha^2 \dots)$ и $N_2 = N(\alpha - 4\alpha^2 \dots)$.

Подставляя значения N_1 и N_2 в уравнение $pv = \frac{N_1 + N_2}{N} RT$, получим $pv = RT(1 - \alpha + 4\alpha^2 \dots)$,

где
$$\alpha = c \cdot R \cdot T^{-\frac{3+2m}{2}} \cdot \frac{1}{v}.$$

Полученное уравнение состояния есть уравнение для идеального ассоциирующего газа, т. е. для такого газа, в котором силовое взаимодействие молекул вызывает лишь ассоциацию газовых молекул, но не приводит к поправкам на давление и объем. Для того, чтобы учесть эти последние, следует считать в первом приближении, что для каждого из наших газов применимо уравнение Ван-дер-Ваальса. Тогда уравнение состояния для реального ассоциирующего газа по аналогии напишется следующим образом:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{N_1 + N_2}{N} RT$$

или

$$pv = \frac{\frac{N_1 + N_2}{N} RT}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{v};$$

заменяя

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{v}} \text{ через } 1 + \frac{b}{v},$$

получим $pv = \frac{N_1 + N_2}{N} RT \left(1 + \frac{b}{v}\right) - \frac{a}{v}$, но $N_1 + N_2 = N(1 - \alpha + 4\alpha^2 \dots)$

или
$$N_1 + N_2 = N \left(1 - f_1(T) \frac{1}{v} - f_2(T) \frac{1}{v^2} \dots\right);$$

подставляя значение $N_1 + N_2$, получим выражение для уравнения состояния реальных газов в следующей окончательной форме:

$$pv = RT \left[1 - A(T) \frac{1}{v} - B(T) \frac{1}{v^2} \dots\right],$$

где

$$A = \frac{a}{RT} + \frac{c \cdot R}{T^{\frac{3+2m}{2}}} - b; \quad B = \frac{b \cdot c \cdot R}{T^{\frac{3+2m}{2}}}.$$

Проведенные расчеты показывают, что учет двойных молекул дает уже хорошее совпадение с опытом. Так например, для водяного пара в пределах давлений до 225 атм и температур от температуры насыщения до 550° максимальные расхождения вблизи насыщения при высоких давлениях (выше 100 ата) составляют не более 4%. Для двухатомных газов и воздуха расхождения не превосходят 1—2%. Для составления более точного уравнения состояния следует учесть не только двойные молекулы, но и более крупные группы их. Так например, учитывая помимо двойных и тройные молекулы и выполняя все преобразования подобно тому, как это было сделано ранее, видим, что уравнение состояния реальных газов имеет прежнюю форму $pv = RT \left[1 - A(T) \frac{1}{v} - B(T) \frac{1}{v^2} \dots\right]$, коэффициенты же A и B имеют следующие значения:

$$A = \frac{a}{RT} + \frac{cR}{T^{\frac{3+2m_1}{2}}} - b,$$

$$B = \frac{bcR}{T^{\frac{3+2m_1}{2}}} + 4 \left(1 - \frac{K}{T^{\frac{3m_2-4m_1}{2}}} \right) \left(\frac{cR}{T^{\frac{3+2m_1}{2}}} \frac{1}{v} \right)^2,$$

где m_1 или равно m_2 или более его.

Произведенные по этому уравнению расчеты для водяного пара дают полное совпадение значений объема во всех областях давлений и температур с таблицами Кноблауха, Молье, Коха, а также третьими международными «скелетными» таблицами. Для двухатомных же газов и воздуха точность расчетных данных достигается уже учетом образования двойных молекул. Следует отметить, что в настоящей работе все рассуждения и расчеты сознательно проведены по пути применения наиболее простых закономерностей и в частности закона действующих масс, выведенного из простейшего уравнения состояния идеальных газов. Возможно было бы провести все рассуждения по более строгому и точному пути. Такой более строгий с теоретической точки зрения подход, не внося ничего принципиально нового в предлагаемый авторами метод, чрезвычайно осложнил бы расчеты, сделав их мало доступными для повседневного использования в технике. Вместе с тем, как указывалось выше, проведенные просчеты показывают, что нужная для самых тщательных технических расчетов точность (до пятого десятичного знака) достигается и при примененных упрощенных закономерностях.

Следует также отметить известную работу М. Борна, К. Фукса, Мейера и др., напечатанную в июньском номере английского журнала «Известия Королевского общества» в 1938 г.: «Статистическая механика конденсирующихся систем». Исходя из тех же основных предпосылок, что и мы, авторы ведут свой расчет однако по более точному и строгому, но вместе с тем несравненно более сложному и трудному математическому пути, указываемому статистической механикой. В конце концов они приходят к уравнению, имеющему вид бесконечного ряда по степеням

объема $pv = RT \left[1 - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\nu}{\nu+1} \frac{\beta_{\nu}}{v^{\nu}} \right]$, где коэффициенты β_{ν} являются

некоторыми неопределенными функциями температуры, представляемыми так называемыми несводимыми интегралами силовых функций. Нетрудно видеть, что наше уравнение имеет тот же вид и форму, что и уравнение Борна, но только с той разницей, что в нашем уравнении коэффициенты A и B представляют собой известные нам функции от температуры, тогда как в уравнении Борна они неопределенны.

Высказанная нами теория ассоциации позволила также выяснить и решить вопрос о теплоемкости реальных газов. Работы эти в ближайшее время будут опубликованы в последующих статьях.

Поступило
2 IV 1939.