

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. З. КАЗАВЧИНСКИЙ

**ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ ВИРИАЛЬНОЙ
ФОРМЫ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 27 I 1954)

Анализ структуры термодинамической поверхности реального газа, проведенный на основании опытных значений p, v, T для многих реальных газов, дает возможность обобщить результаты некоторых исследований⁽¹⁻³⁾, проведенных в данном направлении, которые сводятся к следующему:

1. Термодинамическая поверхность реального газа по своим изохорным сечениям близка к линейчатой поверхности, превращаясь в нее при больших приведенных температурах порядка $\tau > 3$.

2. Кривизна изохорных сечений при умеренных и низких приведенных температурах меняет знак при переходе от объемов больше критического объема v_k к объемам меньше критического, практически обращаясь в нуль на критической изохоре. В связи с этим уравнение термодинамической поверхности в безразмерных координатах $p v / RT_k$, $\tau = T / T_k$, $\varphi = v / v_k$ в общем виде может быть записано следующим образом:

$$\frac{pv}{RT_k} = k\pi\varphi = \alpha_1\tau + \alpha_0 + \theta, \quad (1)$$

где $k = p_k v_k / RT_k$; $\pi = p / p_k$; α_1 и α_0 — функции приведенного объема φ ; θ — функция τ и φ , характеризующая искривление изохорных сечений и обращающаяся в нуль при $\tau \rightarrow \infty$ при всех значениях φ , а также при $\varphi = 1$ при всех значениях τ . С другой стороны, если рассматривать уравнение (1) как практическое приближение к уравнению состояния реального газа Боголюбова — Мейера^(4,5), то правая часть уравнения (1) должна выражаться полиномом от $1/\varphi$, коэффициенты которого представляют собой функции от температуры, иными словами, правая часть уравнения (1) из вышеуказанных соображений должна быть представлена в общеизвестной вириальной форме.

Исследования показали, что наилучшее удовлетворение опытным данным в широком диапазоне изменения параметров получается, если взять вириальную форму уравнения по Каммерлинг-Оннесу⁽⁶⁾, где в полиноме от $1/\varphi$, содержащем 5 членов, опущены нечетные степени $1/\varphi$ за исключением первой. Отсюда следует, что функции α_0 и α_1 , а также функции приведенного объема φ , скрытые в криволинейной части уравнения θ , должны выражаться полиномами от $1/\varphi$, содержащими не больше 5 членов в указанных выше степенях.

Чтобы получить в явном виде уравнение (1) и дать способ определения его постоянных, расчленим действительную термодинамическую поверхность на линейчатую поверхность, которую будем

называть предельно-критической, и на ее дополнение, которое назовем Δ -поверхностью, в результате чего можно написать:

$$\frac{pv}{RT_k} = \left(\frac{pv}{RT_k} \right)_l + \Delta. \quad (2)$$

Предельно-критическая поверхность представляет собой линейчатую поверхность, имеющую такую же линейную часть, как и действительная поверхность, и общую с ней критическую изотерму; отсюда следует, что уравнение этой поверхности может быть записано в виде

$$\left(\frac{pv}{RT_k} \right)_l = \alpha_1(\tau - 1) + \left[1 + \frac{a_1}{\varphi} + \frac{a_2}{\varphi^2} + \frac{a_4}{\varphi^4} + \frac{a_6}{\varphi^6} + \frac{a_8}{\varphi^8} \right], \quad (3)$$

где выражение в квадратных скобках представляет собой правую часть уравнения критической изотермы в координатах pv/RT_k , φ . Используя критические условия и точку Бойля на критической изотерме, получаем для определения 5 постоянных a_i критической изотермы следующую систему из 5 уравнений:

$$\text{I. } \pi = F(\varphi)_{\tau=1} = 1. \quad \text{II. } \left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi} \right)_{\tau=1} = 0. \quad \text{III. } \left(\frac{\partial^2 \pi}{\partial \varphi^2} \right)_{\tau=1} = 0 \quad \text{при } \varphi = 1.$$

$$\text{IV. } \left[\frac{\partial (\pi \varphi)}{\partial \varphi} \right]_{\tau=1} = 0. \quad \text{V. } \pi = F(\varphi)_{\tau=1} = \pi_B \quad \text{при } \varphi = \varphi_B.$$

Здесь φ_B и π_B — значения φ и π в точке Бойля на критической изотерме; при этом для различных газов оказалось: $\varphi_B = 0,62 \div 0,66$; $\pi_B = 1,02 \div 1,06$.

Менее точные результаты, в особенности для области $\varphi < 1$, получают, если вместо уравнений IV и V использовать уравнения

$$\text{IV'. } \left(\frac{\partial^3 \pi}{\partial \varphi^3} \right)_{\tau=1} = 0. \quad \text{V'. } \left(\frac{\partial^4 \pi}{\partial \varphi^4} \right)_{\tau=1} = 0 \quad \text{при } \varphi = 1.$$

Коэффициент α_1 линейной части уравнения может быть вычислен при помощи теоремы о вириале, которая при учете двойных и тройных столкновений молекул по методу Больцмана (7) дает

$$\alpha_1 = 1 + \frac{b_0}{\varphi} + \frac{5}{8} \frac{b_0^2}{\varphi^2}. \quad (4)$$

Постоянную b_0 в формуле (4) определяем, пользуясь тем, что критическая изохора — прямая линия, поэтому при $\varphi = 1$ из уравнения (1) получим:

$$k \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_{\varphi=1} = \alpha_{1k} = 1 + b_0 + \frac{5}{8} b_0^2.$$

Тангенс угла наклона критической изохоры $(\partial \pi / \partial \tau)_{\varphi=1}$ определяется непосредственно путем построения ее по опытным значениям p, v, T в надкритической области либо на основании данных по кривой упругости вблизи критической точки, используя при этом соотношение Планка — Гиббса:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_{\varphi=1} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_k.$$

Отметим, что для различных газов α_{1k} изменяется в узких пределах $1,8 \div 2,0$.

Δ -поверхность, частный случай которой представлен на рис. 1, обладает определенными свойствами, выражающимися в том, что все ее изотермические сечения при $\tau > 1$ имеют максимум практически при одном и том же $\varphi = \varphi_{\max}$, минимум при одном и том же $\varphi = \varphi_{\min}$;

кроме того, $|\Delta_{\min}/\Delta_{\max}| = \gamma = \text{const}$, т. е. отношение минимального значения Δ к максимальному значению на изотерме практически остается одним и тем же для всех изотерм. Это позволяет представить уравнение Δ -поверхности в виде:

$$\Delta = \beta [\psi(\tau) - \psi(1)], \quad (5)$$

где β — функция только от φ , $\psi(\tau)$ — функция только от τ .

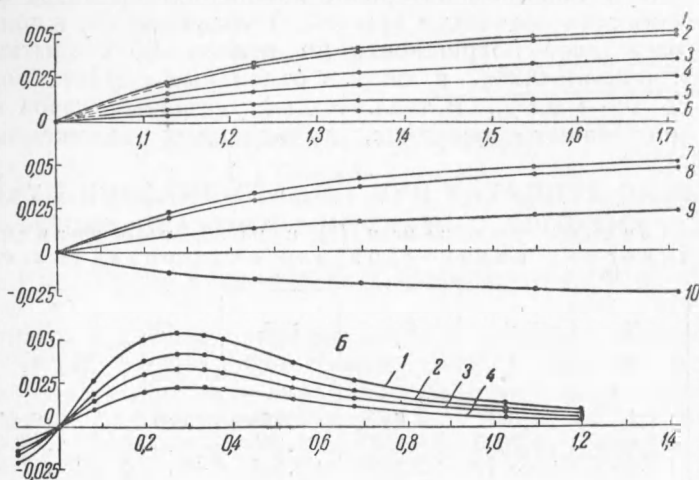


Рис. 1. А — изохоры $\Delta - \tau$ для CO_2 : 1 — $\varphi = 2,148$; 2 — 2,378; 3 — 3,438; 4 — 4,762; 5 — 10,574; 6 — 23,907; 7 — 1,869; 8 — 1,568; 9 — 1,200; 10 — 0,800. Б — изотермы $\Delta - \lg \varphi$ для CO_2 : 1 — $\tau = 1,713$; 2 — 1,378; 3 — 1,227; 4 — 1,128

Имея в виду ранее сказанное по поводу вида функций от объема в уравнении (1), можно записать:

$$\beta = \frac{1}{\varphi} + \frac{b_2}{\varphi^2} + \frac{b_4}{\varphi^4} + \frac{b_6}{\varphi^6} + \frac{b_8}{\varphi^8}. \quad (6)$$

Учитывая свойство изотермических сечений Δ -поверхности и имея в виду, что они с точностью до постоянного множителя выражаются функцией β , будем иметь для определения четырех постоянных b_i функции β следующие четыре уравнения:

$$\begin{aligned} \text{I. } \frac{d\beta}{d\varphi} &= 0 \quad \text{при } \varphi = \varphi_{\max}, & \text{II. } \frac{d\beta}{d\varphi} &= 0 \quad \text{при } \varphi = \varphi_{\min}, \\ \text{III. } \beta &= 0 \quad \text{при } \varphi = 1, & \text{IV. } \beta_{\min} &= -\gamma \beta_{\max}. \end{aligned}$$

Исследованиями обнаружено, что для различных газов $\varphi_{\max} = 1,6 \div 2,2$; $\varphi_{\min} = 0,6 \div 0,8$; $\gamma = 0,5 \div 1$.

Изохорные сечения Δ -поверхности показывают, что с достаточной для практики точностью функция $\psi(\tau)$ может быть представлена в виде

$$\psi(\tau) = \frac{c}{\tau^n}, \quad (7)$$

где для многих газов $n = 3$, c — постоянная величина, определяемая на основании опытных данных.

Суммируя правые части уравнений (3) и (5) и используя также выражения (4), (6) и (7), получим уравнение состояния в виде

$$\begin{aligned} \frac{pv}{RT_K} &= \left(1 + \frac{b_0}{\varphi} + \frac{5}{8} \frac{b_0^2}{\varphi^2}\right)(\tau - 1) + \left(1 + \frac{a_1}{\varphi} + \frac{a_2}{\varphi^2} + \frac{a_4}{\varphi^4} + \frac{a_6}{\varphi^6} + \frac{a_8}{\varphi^8}\right) + \\ &+ c \left(\frac{1}{\tau^n} - 1\right) \left(\frac{1}{\varphi} + \frac{b_2}{\varphi^2} + \frac{b_4}{\varphi^4} + \frac{b_6}{\varphi^6} + \frac{b_8}{\varphi^8}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Из изложенного ясно, что для определения всех 12 постоянных уравнения состояния (8) необходимо иметь критические данные, значения параметров точки Бойля на критической изотерме и надежные данные для p, v, T на нескольких изотермах в интервале $\varphi = 0,6 \div 3$ при температурах, достаточно отличающихся от критической.

Исследования, проведенные для CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , N_2 , NH_3 и H_2O , показали, что в широком интервале изменения параметра φ (включая частично и область жидкости при $\varphi < 1$) уравнение (8) в подавляющем числе случаев дает погрешность по отношению к опытным p, v, T , не превосходящую 0,3%, и лишь в отдельных случаях погрешность доходит до 0,6–0,8%. В табл. 1 для указанных газов приведены значения постоянных уравнения, вычисленных изложенными методами.

Таблица 1

Постоянные уравнения (8) и принятые значения критических параметров для ряда реальных газов

Постоянные	N_2	C_2H_6	CO_2	C_2H_4	CH_4	NH_3	H_2O
b_0	0,5774	0,6541	0,6367	0,6631	0,5770	0,6344	+0,63773
a_1	−1,0254	−1,2679	−1,2577	−1,2604	−1,0687	−1,4454	−1,49950
a_2	+0,1620	+0,5777	+0,5638	+0,5048	+0,2253	+0,7745	+0,88156
a_4	+0,3028	−0,0133	−0,0077	+0,0971	+0,2648	−0,0647	−0,15894
a_6	−0,1869	−0,0260	−0,0276	−0,0988	−0,1707	−0,0294	+0,02169
a_8	+0,0399	+0,0060	+0,0062	+0,0286	+0,0369	+0,0107	−0,00031
b_2	−1,3145	−1,1471	−1,1471	−1,1471	−0,8294	−1,1471	−1,15009
b_4	+1,2379	+0,0942	+0,0942	+0,0942	−0,4674	+0,0942	+0,10414
b_6	−1,3309	−0,0673	−0,0673	−0,0673	+0,2567	−0,0673	+0,05861
b_8	+0,4074	−0,0144	−0,0144	−0,0144	−0,0599	−0,0144	−0,01227
c	−0,180	−0,300	−0,350	−0,280	−0,165	−0,530	−0,7525
n	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
$p_k/\text{кг}/\text{см}^2$	24,61	50,0	75,32	52,18	47,11	116,03	225,65
$T_k, ^\circ\text{K}$	126,0	305,44	304,26	283,06	191,0	406,06	647,31
$v_k, \text{л}/\text{кг}$	3,225	4,711	2,154	4,368	6,173	4,282	3,3
$k = p_k v_k / RT_k$	0,2924	0,2755	0,277	0,2663	0,2876	0,2458	0,2445

Уравнение (8), которое легко привести к виду (1), а также представить в обычной вириальной форме, удовлетворяет всем без исключения общим требованиям, которые могут быть предъявлены к рациональному уравнению состояния реального газа, и обеспечивает необходимую точность вычисления калорических величин. Если уравнение (8) предназначено только для области $\varphi = 3 \div \infty$, то без ущерба для точности в нем можно опустить члены, содержащие $1/\varphi$ в степенях выше 4-й, и тогда для определения оставшихся 8 постоянных достаточно иметь критические параметры и p, v, T на кривой насыщения.

Поступило
24 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, ВТИ, 1952, стр. 7.
² S. Young, Proc. Phys. Soc. London, **13**, 602 (1895). ³ A. Michels, A. Bijl, C. Michels, Proc. Roy. Soc., A, **160**, 346 (1937). ⁴ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. ⁵ J. Mayer, J. Chem. Phys., **5**, 67 (1937). ⁶ H. Kamerlingh-Onnes, Commun. Leiden, No. 71, 74 (1901). ⁷ М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, 1948, стр. 204–207.