



Энергомашиностроение.

6

Лекция №34

**Эмпирические уравнения состояния
реальных газов и смесей, расчет
параметров и функций процесса**

Эмпирические уравнения состояния реальных газов и смесей, расчет параметров и функций процесса.

Методы статистической термодинамики приводят к следующим формулам состояния реального газа:

$$pV / (R_{\mu}T) = \sum_{i=1}^{N=\infty} D_i i (1 - \sum_{i=1}^N D_i)^{-1} \quad D_i = B_i(T) V^{-i} / (i + 1) \quad (1)$$

$$pV / (R_{\mu}T) = 1 + \sum_{i=1}^{N=\infty} i D_i = 1 + B_1 / (2V) + 2B_2 / (3V^2) + \dots \quad (2)$$

В (1), (2) и в дальнейшем используются обозначения p , T , V , R_{μ} для абсолютных давлений и температуры газа, его молярного объема и универсальной газовой постоянной соответственно. Коэффициенты B_1 , B_2 и т.д. для конкретного газа могут быть функцией только температуры и называются вторым, третьим и т.д. вириальными коэффициентами соответственно. Выражение (1) получено, как говорят, в приближении парных центральных сил между молекулами; при этом считается, что потенциальную энергию киломоля (N молекул) можно записать в виде суммы содержащей полное множество слагаемых, каждый из которых зависит только от расстояния между центрами тяжести той или иной пары молекул. Выражение же (2), представляющее упрощенный вариант (1) при допущении,

$$1 \gg \left| \sum_{i=1}^N B_i V^{-i} / (i + 1) \right|$$

часто называют вириальным уравнением состояния.

Известны в ряде случаев эффективные способы экспериментального определения B в (2) – например, с использованием выражений типа потенциалов Ленарда - Джонса : $U(r)=Ar^{-n}-Br^{-m}$.
 (3). В (3) $U(r)$ – составляющая потенциальной энергии, обусловленной взаимодействием молекул на расстоянии r . При этом константы A , n и B , m учитывают силы отталкивания и притяжения соответственно. В силу (3) получается:

$$B_1 = -4\pi N \int_0^{\infty} (\exp(-U(r)(kT)^{-1}) - 1) r^2 dr = \quad (4)$$

$$= \left[\int_0^d r^2 dr - \int_d^{\infty} \left[\frac{1}{kT} \left(\frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \right) - \frac{0.5}{(kT)^2} \left(\frac{A^2}{r^{2n}} + \frac{B^2}{r^{2m}} - \frac{2AB}{r^{n+m}} \right) \right] r^2 dr \right] * 4\pi N \quad (5)$$

$$B_1 = \frac{4\pi N}{3} \left[d^3 - \frac{NB}{R_{\mu} T} d^{-3} - \left(\frac{NB}{R_{\mu} T} \right)^2 d^{-9} / 18 \right] \quad B_2 = 0.75 NB_1^2 \quad (6)$$

при $A=0$, $m=6$. Здесь $k=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, d имеет порядок диаметра молекулы. Значения констант A , B , m , n , d можно определять или уточнять на основе эксперимента.

Однако возможности конкретизации и применения (2) не следует преувеличивать. Результаты расчета по (2) могут оказаться неполными и неточными, вследствие как сложности модели, так и возможной неадекватности реальной системе. К тому же выражения типа (2) с большим числом констант B_i неудобны для практического использования и табулирования. Поэтому вместо (1), (2) нередко используют эмпирические формулы и уравнения, часто даже похожие на (2), но с малым количеством слагаемых. Эти уравнения при определенных условиях удается конкретизировать при помощи довольно ограниченного числа экспериментов. Для вывода эмпирических уравнений состояния обычно используют данные, устанавливающие взаимосвязь p , V , T либо выявляющие зависимость $c_Y = c_Y(T, Y)$, $Y \in \{p, V\}$.

Эмпирические уравнения состояния можно также получить в результате обработки данных по скорости распространения звука в среде или другой подходящей физической информации.

Ниже представлены несколько вариантов эмпирических уравнений состояния. Например уравнение Ван дер Ваальса

$$(p-aV^{-2})(V-b)=R_{\mu}T, \quad (7)$$

которое в вириальной форме имеет вид

$$pV/(R_{\mu}T) = 1 + (b - a/(R_{\mu}T))V^{-2} + \sum_{i=2}^N (b/V)^i \quad (8)$$

Уравнение (7) – одна из двух простейших, т.е. только с двумя константами форм уравнения состояния. Его отличительная особенность в том что его вириальные коэффициенты. Кроме второго, постоянны, а именно

$$B_i = (i+1)B^i / i \neq B_i(T), \quad i \geq 2. \quad (9)$$

Зависимость (9), конечно не соответствует полученной в статистической термодинамике структуре типа (2): уже $B_2 = B_2(T)$ даже в простейшем варианте (6). Однако структуры $B_1 = 2(b - a/(R_{\mu}T))$ в (6) для уравнения Ван дер Ваальса и B_1 по (6), в пренебрежении третьим слагаемым – вполне согласуются. Так что, как говорят, с учетом лишь парных столкновений молекул (8) и (2) можно отождествить, если считать, что

$$a = 2NB\pi d^3/3, \quad b = 2N\pi d^3/3, \quad B^2 = 0 \quad (10)$$

В силу же известного следствия из (7) для критической температуры $T_{кр}$, а именно

$$R_{\mu}T_{кр} = 8a/(27b),$$

Из (10) следует, что $B = 27R_{\mu}T_{кр}d^6/(8N)$,

$$U(r) \Big|_{r>d} = 27R_{\mu}T_{кр}d^6 r^{-6} / (8N) \quad (11)$$

Зависимость для $U(r)$ подтверждается экспериментально, например, для гелия ($T_{кр} = 5,2 \text{ К}$) уже при $T \geq 100 \text{ К}$. С учетом (11) для B и формул статистической термодинамики, несложно еще получить для молярной теплоемкости при $V = \text{const}$, что

$$c_v = 1,5R_{\mu} (1 + 27V_{кр}(T_{кр}/T)/(32V)), \quad V_{кр} = 1,33N\pi d^3 - \quad (12)$$

-критический объём. Формула справедлива для одноатомного неидеального газа в приближении Ван дер Ваальса для B_1 , но при $B_i = 0$ ($i > 3$); она применима лишь при $T \gg T_{кр}$ – это с учетом (11) для $U(r)$ обеспечивает неравенство

$$|U(r)/(kT)| \ll 1$$

что, в свою очередь, допускает при переходе от (4) к (5) применение лишь двух – трех членов в разложении функции типа $\exp[-U(r)/(kT)]$.

Другим простейшим, т.е. с двумя константами, является уравнение Дитеричи:

$$p = R_{\mu} T (V - b) \exp(-a(V R_{\mu} T)^{-1}), \quad (13)$$

мало отличающееся от (7) при

$$V \gg b, R_{\mu} T \gg a/b; V > b - \quad (14)$$

– обязательное условие применения как (7), так и (13). Однако, в области критических явлений, вблизи критической точки, в которой справедливо

$$(\partial p / \partial V)_T = (\partial^2 p / \partial V^2) = 0 \quad (15)$$

(7) и (13) несколько отличаются, хотя и дают примерно одинаковую качественную картину изотерм.

А именно учет (15) совместно с соответствующим уравнением дает

$$V_{кр} = 38, R_{\mu} T_{кр} = 8a/(27b), p_{кр} = a/(27b^2), \gamma_{кр} = (pV/T)_{кр} R_{\mu}^{-1} = 3/8; \quad (16)$$

$$V_{кр} = 28, R_{\mu} T_{кр} = 8a/(4b), p_{кр} = a/(2be)^2, \gamma_{кр} = 0,27. \quad (17)$$

для уравнений Ван дер Ваальса и Дитеричи соответственно. При этом численное значение критического коэффициента сжатия $\gamma_{кр}$ в (17) ближе к экспериментальным результатам. Кроме того, уравнение (17) имеет некоторые недостатки в описании изотерм при температурах, ниже критической. Например, здесь возможны отрицательные значения давления, не имеющие физического смысла.

Однако, последнее преимущество (13) относится к нефизической области изотерм, а именно к области T и p , в которой изотермы имеют участок с нарушением критерия стабильности.

Несколько различаются и уравнения кривой инверсии, имеющие вид

$$\theta_i / 3 = (1 \pm 0,5\sqrt{1 - \pi/9}) \quad \theta_i = T_i / T_{кр} \quad \pi = p / p_{кр} \quad (18)$$

$$\pi / 8 = (1 - \theta_i / 8) \exp(2,5 - 4 / \theta_i) \quad (19)$$

для газов Ван дер Ваальса и Дитеричи соответственно.

Полезно отметить, что величиной aV^{-2} в (7) нередко пренебрегают (например, применительно к компрессорам высокого давления когда $p \gg aV^{-2}$). Это приводит к уравнению Дюпре [(7) при $a=0$ и $b=\text{const}$] или к уравнению Розена-Френкеля, если $b=b(p,T)$. Последнее чаще применяется в форме

$$V = R_{\mu}(T / p + 273\beta) \quad (20)$$

где β – показатель отклонения сжимаемости.

В целом однако, ни (7), ни (13) не дают вполне удовлетворительных в количественном отношении результатов. Известны попытки их модификации, например, уравнение Бергло для $T < T_{кр}$:

$$R_{\mu}T = (V - b)(p + aV^{-2} / T) \quad \text{или} \quad (21)$$

$$pV / (R_{\mu}T) = 1 + 9\pi(1 - 6\theta^{-2})(128\theta)^{-1} \quad (22)$$

Наряду с (7), (13), (21) используются и эмпирические уравнения с большим числом постоянных, например, уравнение Стокмаейра и Битти для $T > T_{кр}$:

$$\frac{pV}{R_{\mu}T} = 1 + (0,438 - 0,831/\theta - 0,757/\theta^2) \frac{V_{кр}}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (23)$$

для газов с неполярными молекулами, уравнение Розена

$$pV^2 = A + Bp + CT, \quad \pi \geq 3, \theta \geq 3, \quad (24)$$

т.е. при очень высоких давлениях, уравнение Битти - Бриджмена

$$pV^2 / (R_{\mu}T) = \left[V + B_0 / \left(1 - \frac{b}{V}\right) \right] \left[1 - \frac{c}{V} T^{-3} \right] - A_0 \left(1 - \frac{a}{V}\right) \quad (25)$$

для перегретого водяного пара до $p=100$ б:

$$pV/(R_{\mu}T) = 1 - \sum_{n=1}^4 \beta_n V^{-n}$$

$$\beta_1 = 73,8/(R_{\mu}T) - 691091T^{-3,0937} e^{1/T} - 10^{-3}$$

$$\beta_2 = -0,17277 * 10^{-2} \exp(0,007511T) \quad (26)$$

а также уравнения Венедикта, Вебба – Рубина, Мартина – Хау и др.

Для каждого газа существует определенный и весьма неодинаковый интервал T и p, за пределами которого избранное уравнение приводит к значительным ошибкам.

Множество способов известно и для определения взаимосвязи между p, V, T и составом реально-газовых смесей, задаваемым молярными долями (N_i – для i-ой составляющей), например:

1. сочетание закона аддитивности парциальных давлений (закон Дальтона): $p = \sum_i p_i$ или $p_i = N_i p$ (28)
с уравнениями состояния чистых газов.

2. сочетание закона аддитивности парциальных объёмов (закон Амага): $V = \sum_i V_i$ или $V_i = N_i V$ (29)
с уравнениями состояния чистых газов.

3. комбинирование констант уравнения состояния чистых газов (в частности, при применении (25), следует принимать $A_0 = (\sum_i N_i (A_o)_i^{0.5})^2$ $y = \sum_i y_i N_i$ $y \in \{a, B_0, B, c\}$

4. применение уравнений состояния газовой смеси, например,

$$p = \sum_i p_i^0 N_i$$

$$p = \sum_{i=1}^2 p_i^0 N_i + a N_1 N_2 (p_1^0 - p_2^0) \quad (30)$$

$$p = \sum_{i=1}^3 p_i^0 N_i + \sum_{i=1}^2 [a_{ij} N_i N_j (p_i^0 - p_j^0)]_{j>i} \quad (31)$$

- т.е. уравнений Бартлета, Кричевского-Казарновского для бинарных смесей, Кричевского-Маркова для тройных смесей. В (30), (31) p и p_i^0 – берутся при одном и том же молярном объёме, равному молярному объёму смеси; в (31) a_{ij} – константы уравнений типа (30) для соответствующих бинарных смесей. 7

Второе уравнение из (30) отличается высокой точностью как при низких, так и при высоких давлениях (средняя ошибка вычисления 0.5%); расчет по нему требует немногих данных и значительно упрощается, если смесь не содержит полярных компонентов, т.к. a тогда не зависит от температуры.

Целесообразность применения (25), (29) обусловлена, в основном, тем, что соответствующие константы известны для многих технически важных газов. Однако расчет требует много времени и достаточно надежен лишь при давлении 30-50 МПа.

Полезно отметить, что подход с применением (7), (27) приводит к уравнению

$$p = R_{\mu} T \sum N_i (V - N_i B_i)^{-1} - V^{-2} \sum a_i N_i^2 \quad (32)$$

Как известно, при наличии термического i уравнения состояния, а также калорического уравнения в форме

$$c_y \Big|_{y=y_0} = f_y(T) \quad y \in \{p, V\} \quad (33)$$

Всегда возможен расчет калорических параметров и функций процесса – например, на основе соотношений представляющих, как правило, интегралы соответствующих дифференциальных уравнений термодинамики

$$c_y = \int_{y_0}^y [T(\partial^2 \bar{y} / \partial T)_y dy]_T + c_y \Big|_{y=y_0} \quad \bar{y} \Big|_{y=p} = -V \quad \bar{y} \Big|_{y=V} = p \quad (34)$$

$$c_p - c_V = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p \quad (35)$$

$$\Delta S = \int_{T_H}^{T_K} (c_V dT / T)_{V_H} + \int_{V_H}^{V_K} [(\partial p / \partial T)_V dV]_{T_K} \quad (36)$$

$$\Delta I = \Delta(U + pV) = \int_{T_H}^{T_K} (c_p dT)_{p_H} + \int_{p_H}^{p_K} [V - T(\partial V / \partial T)_p]_{T_K} dp \quad (37)$$

$$Q = \int_{T_H}^{T_K} c_V dT + \int_{V_H}^{V_K} [T(\partial p / \partial T)_V dV] \quad (38) \quad 8$$

В (34), (36), (37) вычисление определенных интегралов целесообразно в условиях постоянства указанных при помощи нижних индексов параметров. При применении (38) интегрирование следует проводить по контуру кривой интересующего процесса в координатах TS. Ниже рассмотрены некоторые возможности расчета на основе использования (7), а также соотношения

$$c_p \Big|_{p=p_0} = \sum_{i=0}^J \alpha_i T^i \quad (y=p, p_0=0.1 \text{ МПа}) \quad (39)$$

в роли (33). В частности, из (7) имеем

$$p + R_\mu T(V - b)^{-1} - aV^{-2} \quad (\partial p / \partial T)_V = R_\mu (V - b)^{-1} \quad (40)$$

$$(\partial^2 p / \partial T)_p R_\mu (p - aV^{-2} + 2abV^{-3})^{-1} \quad (41)$$

(41) можно получить дифференцированием (7) слева по V, справа по T и выражением $(\partial V / \partial T)_p$ из нового соотношения. Ввиду (40) и в силу соотношения (34), получается

$$(\partial^2 p / \partial^2 T)_V = 0 \quad c_V(V, T) = c_V(V_0, T) = c_V(T) \quad (42)$$

С другой стороны имеем по (35), что

$$c_p - c_V = TR_\mu^2 (V - b)^{-1} (p - aV^{-2} (1 - 2b/V))^{-1} \quad (43)$$

$$c_p - c_V = TR_\mu^2 / [TR_\mu - 2aV^{-3} (V - b)^2] \quad (44)$$

Теперь заменим, что по (7)

$$V = b + R_\mu T / (p + aV^{-2}) \quad G = V^{-1} = (p + aV^{-2})(\tau + ba/V^2) \quad \tau = R_\mu T + bp \quad (45)$$

Формулы (45) удобны для определения V и V^{-1} методом итераций, условием сходимости которого, как известно, является

$$|\partial \varphi / \partial x| < 1 \quad x = \varphi(x) \quad (46)_g$$

$$dG/dV^{-1} = 2AR_{\mu}Tp(\tau + ab/V^2)^{-2}/V < 1 \quad \text{при } 2a/(V\tau) < 1$$

что реально уже при умеренных T . Получены следующие три приближения:

$$G^{(1)} = p/\tau \quad G^{(1)} = p(\tau^2 + ap)/(\tau^3 + abp^2) \quad G^{(2)} = G^{(1)}[1 + \Pi/\tau^3 + \Pi^2\tau^{-6}(2 - y)] \quad (47)$$

если

$$|ap/\tau^2| \ll 1 \quad |bp/\tau| \ll 1 \quad \Pi = apR_{\mu}T \quad y = bp/(R_{\mu}T) \quad (48)$$

Кроме того, подстановкой V^{-2} с учетом (45) введено, что

$$(V - b)^{-1} = (p + a/V^2)(R_{\mu}T)^{-1} = [1 + \frac{ap}{\tau^2}(1 + \Pi\tau^{-3}2 + \Pi\tau^{-6}(5 - 2y))]y/b \quad (49)$$

Подстановка (47), (49) в (43) дает при

$$aV^{-2} \ll p \quad c_p - c_v = R_{\mu}(1 + 2\Pi\tau^{-3} + 6\Pi^2\tau^{-6}). \quad (50)$$

Из (42), (50) следует

$$c_v(T) = [c_p(T) - R_{\mu}(1 + 2\Pi\tau^{-3} + 6\Pi^2\tau^{-6})]_{p_0} \quad (51)$$

С другой стороны, из (50), (51) видно

$$c_p(T, p) = c_p|_{p_0} + 2R_{\mu}(\Pi\tau^{-3} + 3\Pi^2\tau^{-6})|_{p_0}^p$$

Теперь с учетом (39), (40), (36) имеем

$$\Delta S - \int_{V_H}^{V_K} R_{\mu}dV/(V - b) = \Delta S - \ln[(V_K - V)/(V_H - V)] = \int_{T_H}^{T_K} [T^{-1}c_p|_{p_0} - R_{\mu}/T - 2R_{\mu}(apR_{\mu}\tau^{-3} + 3T(apR_{\mu}\tau^{-3})^2)]_p dT =$$

$$= \{(\alpha_0 - R_{\mu})\ln T + \sum_{i=1}^3 \alpha_i T_i / i + R_{\mu}[ap\tau^{-2} + 0.3(ap\tau^{-2})^2(5R_{\mu}T + bp)]\}_{T_H, p_0}^{T_K, p_0} \quad (53)$$

Здесь при интегрирование использовано, что

$$\int x dx / z^n = c^{-2} \left(\frac{d}{n-1} z^{1-\bar{n}} - \frac{z^{2-\bar{n}}}{\bar{n}-2} \right), \quad \bar{n} \neq 1; 2 \quad z = \bar{c}\bar{x} + \bar{d} \quad (54)$$

С учетом же (37) найдено, что

$$\Delta I = J_1 + J_2$$

$$J_1 = \int_{T_H}^{T_K} (c_p dT) = \int_{T_H}^{T_K} \left[\sum_{i=0}^3 \alpha_i T^i + 2R_\mu (\Pi \tau^{-3} + 3\Pi^2 \tau^{-6}) \right]_{\Pi_0}^{\Pi_H} *$$

$$* dT = \left\{ \sum_{i=0}^3 \alpha_i T^{i+1} / (i+1) - \Pi \tau^{-2} (2+y) - a^2 p^4 \tau^{-5} 0.2(10(R_\mu T)^2 - 11(bp)^2 + 5\Pi\delta/a) \right\}_{\Pi_0}^{\Pi_H} \Big|_{T_H}^{T_K} \quad (55)$$

$$J_2 = \int_{p_H}^{p_K} [V - T(\partial V / \partial T)_p]_{T_K} dp = \int_{p_H}^{p_K} \left\{ \frac{\tau}{p} \left(1 - \frac{\Pi}{\tau^{-3}} - \frac{\Pi^2}{\tau^{-6}} (1-y) \right) - \frac{TR_\mu}{p} \left[1 + \frac{ap}{\tau^2} \left(1 + \frac{2\Pi}{\tau^3} \right) \left(1 - \frac{2\delta p}{\tau} - \frac{2\delta p \Pi}{\tau^4} \right) + \frac{a^2 p^2}{\tau^4} \right] \right\}_{T_K} dp =$$

$$= \left\{ pb + \frac{a}{b} (R_\mu T / \tau)^2 + (R_\mu T / \tau)^4 a^2 b^{-2} [14 - 20y - 10y^2] / \tau \right\}_{p_H}^{p_K} \quad (56)$$

На основе (53) можно установить следующее уравнение адиабатного процесса газа Ван-дер-Ваальса

$$T(V-b)^{k-1} \exp \left\{ \sum_{i=0}^3 \alpha_i T_i / [(R_\mu - \alpha_0)i] + (k-1)[ap\tau^{-2} + 0.3\tau^{-6}(ap)^2(5R_\mu T + bp)] \right\}_{p_0} = const = K$$

$$K = \exp(s / (\alpha_0 - R_\mu)) \quad (57)$$

Для адиабатного процесса любого реального газа

$$Q=0, L_0=-\Delta I, L=-\Delta U; \Delta U=\Delta I-\Delta(pV), \quad (58)$$

а ΔI при выполнении (7) может быть вычислена по (56).

политропном процессе реального газа ($pV^n=const$):

$$L_0 = nL = \frac{np_H V_H}{n-1} \left(1 - \left(\frac{p_K}{p_H}\right)^{(n-1)/n}\right) \quad (59)$$

Q – следует определять с учетом (38), с применением (40) для второго интеграла и с выражением температуры как функции объема на основе уравнения процесса, а именно

$$T = (CV^{-n} + aV^{-2})(V - b) / R_\mu \quad C = p_H V_H^n \quad (60)$$

Получено, что

$$Q = \left\{ \sum_{i=0}^3 \alpha_i T^{i+1} / (i+1) - R_\mu T + \Pi(2+y)\tau^{-2} + (ap)^2 \tau^{-5} [2(R_\mu T)^2 + 2.2(bp)^2 + \Pi b/a] \right\}_{T_H, p_0}^{T_K, p_0} + CV^{1-n} / (1-n) - a/V \Big|_{V_H}^{V_K} \quad (61)$$

Полученные выражения (43), (44), (47), (49)+(53), (55)+(57), (61) справедливы и для газа Дюпре при $a=0$: они существенно упрощаются.

Контрольные вопросы

- Вириальное уравнение состояния
- Потенциалы Ленарда - Джонса
- Уравнение Ван дер Ваальса
- Уравнение Дитеричи
- Применение уравнений состояния газовой смеси
- Уравнение Стокмаейра и Битти
- Уравнение Битти – Бриджмена
- Газ Дюпре