

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532:533.6.7.8

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РЕАЛЬНОГО ГАЗА С ПОМОЩЬЮ  
УРАВНЕНИЯ ЕГО СОСТОЯНИЯ

В. П. ПЕТРОСЯН и С. П. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 VI 1987

Получены эмпирические уравнения состояния реального газа для температурных интервалов, лежащих как выше, так и ниже температуры его критического состояния, при помощи которых оказалось возможным рассчитать ряд тепловых свойств. Получено удовлетворительное соответствие эксперименту.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

Свойства реального газа рассчитываются при помощи уравнения его состояния. Широко применяемое уравнение Ван-дер-Ваальса нередко приводит к результатам, расходящимся с опытом. Остальные уравнения состояния многокомпонентны, что затрудняет обработку опытных данных [1, 2].

Целью настоящей работы является: а). Получение такого уравнения состояния реального газа, которое включало бы наименьшее число компонент и с помощью которого можно было бы получить широкую информацию о его свойствах. б) Определение эмпирического уравнения состояния двухфазной системы.

а). Каждое уравнение состояния реального газа должно удовлетворять совокупности требований, вытекающих из опытно наблюдаемых закономерностей изменения его свойств в зависимости от температуры или объема. Такими требованиями могут служить следующие основные положения:

1). В предельных случаях, когда давление газа становится бесконечно малым или объем бесконечно высоким, при высоких температурах, а также при температуре Бойля газ по своим свойствам должен быть близок к идеальному газу.

2). Выбираемое уравнение должно соответствовать условиям критического состояния.

3). Получаемая на основании этого уравнения закономерность температурного изменения теплоемкости реального газа должна соответствовать эксперименту.

Такому сочетанию требований удовлетворяет уравнение вида:

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{a}{v^2T} + \frac{b}{v^3} \quad (1)$$

где «а» и «b» — некоторые параметры уравнения, соответствующего условиям Леннарда-Джонсона. Это уравнение можно представить в виде:

$$v^3 - \frac{RT}{p} v^2 - \frac{a}{pT} v - \frac{b}{p} = 0 \quad (2)$$

При заданных  $p$  и  $T$  уравнение (2) должно иметь три корня. Для условий критического состояния все три корня совпадут и уравнение примет вид:

$$v^3 - \frac{RT_k}{p_k} v^2 + \frac{a}{p_k T_k} v - \frac{b}{p_k} = 0 \quad (3)$$

Полученное уравнение должно соответствовать условию:

$$(v - v_k)^3 = 0 \quad (4)$$

или

$$v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0 \quad (5)$$

Сравнивая равенства (3) и (5), найдем:

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = 3 \quad (6)$$

и

$$a = 3p_k v_k^2 T_k, \quad (7)$$

а также

$$b = p_k v_k^3. \quad (8)$$

Из последних двух соотношений видно, что параметры выбранного уравнения состояния газа определяются свойствами его критического состояния.

Если в уравнении (1) вместо « $a$ » и « $b$ » параметров подставить их значения, определяемые равенствами (7) и (8), то получим уравнение состояния реального газа в приведенных координатах:

$$\pi = \frac{3\theta}{\omega} - \frac{3}{\omega^2\theta} + \frac{1}{\omega^3}, \quad (9)$$

где

$$\pi = \frac{p}{p_k}; \quad \omega = \frac{v}{v_k} \quad \text{и} \quad \theta = \frac{T}{T_k}$$

Одной из важных характеристик реального газа является коэффициент сжимаемости, определяемый равенствами

$$z = \frac{pv}{RT} \quad (10)$$

и

$$z = \frac{\pi\omega}{3\theta} \quad (11)$$

Для идеального газа  $z$  равен 1. Для реального газа  $z$  отличается от 1 и изменяется в зависимости от объема и температуры.

Подставляя вместо  $\pi$  его значение, определяемое равенством (9), получим:

$$z = 1 - \frac{1}{\omega \theta^2} + \frac{1}{3\omega^2 \theta} \quad (12)$$

Как видно из последнего равенства,  $z$  обладает минимумом при некотором объеме  $\omega_m$ , где

$$\omega_m = \frac{2}{3} \theta \quad (13)$$

т. е.  $\omega_m$  растет с повышением температуры.

Значение  $z$  при  $\omega_m$  определяется равенством;

$$z_m = 1 - \frac{3}{4\theta} \quad (14)$$

т. е.  $z$  растет с повышением температуры, в пределе стремясь к 1.

Температура  $\theta_B$ , при которой коэффициент сжимаемости оказывается равным 1, и является температурой Бойля. Приравняв сумму двух последних членов равенства (12) к нулю, найдем:

$$\theta_B = 3\omega \quad (15)$$

т. е. температура Бойля зависит от объема газа.

На рис. 1 приводятся кривые зависимости  $z$  от  $\theta$ , построенные по опытным данным, полученным для метана, и приведенные в работе [3] (кр. 1), а также расчетные кривые, построенные по формуле (12) и уравнению Ван-дер-Ваальса. Как видно из этого рисунка, кривой 2 лучше описываются опытные данные, чем кривой 3.

Из уравнения (12) также видно, что существует некоторый объем  $\omega^*$ , при котором сумма двух последних его членов обращается в нуль при заданной температуре  $\theta$ . Из этого условия следует:

$$\omega^* = \frac{1}{3} \theta \quad (16)$$

Одной из особенностей уравнения Ван-дер-Ваальса является неполноценность информации, получаемой для внутренней энергии и энтропии. Внутренняя энергия оказывается функцией только параметра, отражающего межмолекулярное притяжение, а энтропия—отталкивание. Кроме того, кривая зависимости внутренней энергии от объема не обладает минимумом.

Величину внутренней энергии молекулярной системы можно определить при помощи известного из термодинамики соотношения:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = P \quad (17)$$

Это уравнение в приведенных координатах примет вид:

$$\left( \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \right)_\theta = \frac{1}{3} \left[ \theta \left( \frac{\partial \pi}{\partial \theta} \right)_\omega - \pi \right] \quad (18)$$

Подставляя в (18) (9), найдем:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \omega}\right)_\theta = \frac{2}{\omega^2 \theta} - \frac{1}{3\omega^3}, \quad (19)$$

тогда

$$\varphi = -\frac{2}{\omega \theta} + \frac{1}{6\omega^2} + \varphi_0, \quad (20)$$

где

$$\varphi = \frac{u}{RT_k} \quad (21)$$

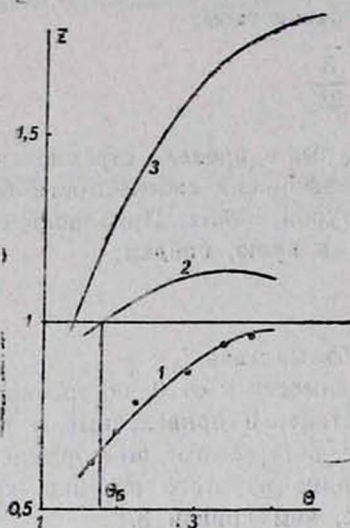


Рис. 1. Кривая зависимости коэффициента сжимаемости от температуры метана при приведенном объеме 0,6 [3]: кр. 1 — опытная, кр. 2 — расчетная по уравнению (12), кр. 3 — расчетная по уравнению Ван-дер-Ваальса.

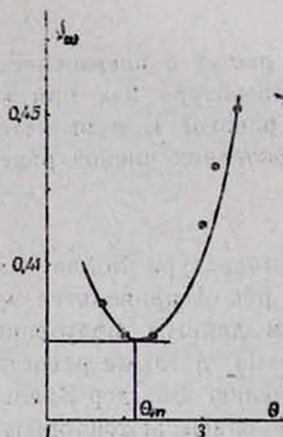


Рис. 2. Кривая зависимости теплоемкости от температуры метана при приведенном объеме 0,6 [3]

а  $\varphi_0$  является постоянной интегрирования и находится при помощи начальных условий: при  $\omega \rightarrow \infty$  величина внутренней энергии должна быть равной внутренней энергии соответствующего идеального газа. Из этого условия находим:

$$\varphi_0 = v_0 \theta, \quad (22)$$

где

$$v_0 = \frac{C_{v. \text{ид.}}}{R}. \quad (23)$$

Таким образом, внутренняя энергия молекулярной системы находится из условия:

$$\varphi = v_0 \theta - \frac{2}{\omega \theta} + \frac{1}{6\omega^2}. \quad (24)$$

При заданном  $\theta$  внутренняя энергия проходит через минимум при объеме  $\omega_m$ , определяемом равенством:

$$\omega_m = \frac{1}{6} \theta. \quad (25)$$

Величина  $\varphi_m$  при этом оказывается равной величине:

$$\varphi_m = \nu_0 \theta - \frac{6}{\theta}, \quad (26)$$

т. е.  $\varphi_m$  уменьшается по модулю с повышением температуры газа.

Подобным же образом определяется изменение энтропии при изменении объема газа. Оно находится при помощи одного из термодинамических уравнений Максвелла:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial \nu} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\nu \quad (27)$$

В приведенных координатах это уравнение примет вид:

$$\left( \frac{\partial \lambda}{\partial \omega} \right)_\theta = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \theta} \right)_\omega, \quad (28)$$

где

$$\lambda = \frac{S}{R}. \quad (29)$$

Величина  $\lambda$  также находится при помощи уравнения (9):

$$\lambda = \ln \omega - \frac{1}{\omega \theta^2}, \quad (30)$$

т. е. энтропия системы растет как с повышением температуры, так и с возрастанием объема газа. При выводе равенства (30) учитывалось то обстоятельство, что при больших объемах и высоких температурах газ по своим свойствам должен приближаться к идеальному.

Величину теплоемкости  $C_\nu$  вещества можно определить по условию:

$$C_\nu = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_\nu \quad (31)$$

В приведенных координатах это условие представится в виде:

$$\nu_\omega = \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} \right)_\omega, \quad (32)$$

где

$$\nu_\omega = \frac{C_\nu}{R}. \quad (33)$$

Дифференцируя (23), найдем:

$$\nu_\omega = \nu_0 + \frac{2}{\omega \theta^2}, \quad (34)$$

т. е. теплоемкость реального газа  $v_{\infty}$  отличается от теплоемкости идеального газа  $v_0$  и с повышением температуры падает.

На рис. 2 приведена кривая температурного изменения величины  $\gamma$  для метана [3], из которой видно, что с ростом температуры теплоемкость газа падает, а затем начинает расти. Последнее обстоятельство связывается с освобождением некоторых степеней свободы молекулы.

б). Для изучения физических свойств молекулярной системы, способной находиться в двух фазовых состояниях, необходимо создать уравнение состояния, удовлетворяющее опытной закономерности зависимости давления от температуры. Эмпирическое уравнение состояния молекулярной системы должно удовлетворять следующим требованиям:

1. В области больших объемов должны получаться закономерности изменения давления идеального газа от объема.

2. По этому уравнению должна получаться область независимости давления от объема, когда возникает двухфазная система.

3. В области малых объемов давление должно резко возрастать с уменьшением объема.

Всем указанным требованиям удовлетворяет уравнение вида:

$$p = \frac{RT}{v - v_0} \left( 1 - e^{-\frac{v}{v^*}} \right), \quad (1)$$

где  $v_0$  и  $v^*$  — объемы, определяемые по опытным данным.

При больших объемах, когда  $v \gg v^*$  и  $v \gg v_0$ , это уравнение переходит в уравнение Клайперона—Менделеева.

При  $v > v_0$ , но  $v < v^*$ , выполняется условие:

$$e^{-\frac{v}{v^*}} \cong 1 - \frac{v}{v^*}, \quad (2)$$

тогда уравнение состояния примет вид:

$$p \cong \frac{RT}{v} \left( 1 - 1 + \frac{v}{v^*} \right) = \frac{RT}{v^*}, \quad (3)$$

т. е. давление оказывается независимым от объема. Давление, определяемое из соотношения (3), равно давлению насыщенного пара:

$$p_{\Pi} = \frac{RT}{v^*}, \quad (4)$$

откуда найдем:

$$v^* = \frac{RT}{p_{\Pi}}. \quad (5)$$

Из уравнения (1) видно, что при уменьшении объема  $v$  и приближении к  $v_0$  величина давления должна стать бесконечно высокой, т. е. с помощью уравнения (1) можно описать опытную зависимость давления реального газа от его объема.

Удобно уравнение состояния молекулярной системы представить в приведенных координатах:

$$\pi = \frac{RT_k}{p_k v_k} \cdot \frac{\theta}{\omega - \omega_0} \left( 1 - e^{-\frac{\omega}{\omega^*}} \right), \quad (6)$$

где

$$\omega_0 = \frac{v_0}{v_k} \quad \text{и} \quad \omega^* = \frac{v^*}{v_k}.$$

Из опытных данных известно, что величина первого множителя уравнения (6) постоянна и равна 3,7, тогда уравнение (6) примет вид:

$$\pi = \frac{3,7\theta}{\omega - \omega_0} \left( 1 - e^{-\frac{\omega}{\omega^*}} \right). \quad (7)$$

Данное уравнение отражает свойства системы, способной находиться в двухфазном состоянии.

Величина  $\omega^*$  этого уравнения находится с помощью условия:

$$\omega^* = \frac{RT_k}{p_k v_k} \cdot \frac{\theta}{\pi_{II}} = \frac{3,7\theta}{\pi_{II}}, \quad (8)$$

где

$$\pi_{II} = \frac{p_{II}}{p_k} \quad (9)$$

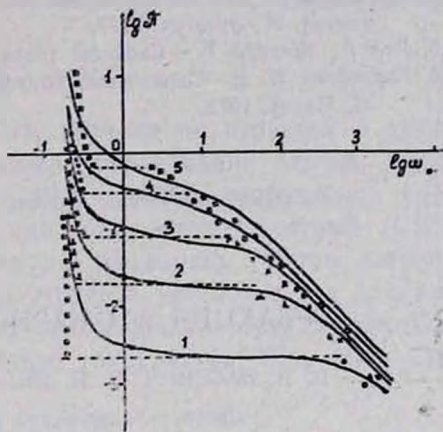


Рис. 3. Расчетные кривые зависимости  $\lg \pi$  от  $\lg \omega$  для разных температур метана: 1 — 100; 2 — 120; 3 — 140; 4 — 160 и 5 — 180 К.

и является приведенным давлением насыщенного пара. Она определяется при помощи опытных данных.

Для проверки полученного эмпирического соотношения были использованы данные, приведенные в работе [3] по метану.

На рис. 3 приведены расчетные кривые и расставлены опытные данные в зависимости от температуры. Как видно, между опытными и расчетными данными существует удовлетворительное согласие.

## ԻՐԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՆՐԱ ՎԻՃԱԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐՄԱՆ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ս. Պ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Աշխատանքում ստացվել են իրական գազի վիճակի փորձնական բանաձևեր ինչպես նրա կրիտիկական վիճակի ջերմաստիճանից բարձր, այնպես նաև ցածր ջերմաստիճանային տիրույթների համար: Ստացված բանաձևերի օգնությամբ հնարավոր դարձավ հաշվարկել գազի մի շարք ջերմային հատկությունները: Ստացվել է փորձի հետ բավարար համապատասխանություն:

# AN EMPIRIC EQUATION OF TWO-PHASE SYSTEM'S CONDITION

V. P. PETROSSIAN and S. P. POGHOSIAN

An empiric equation of real molecular two-phase (liquid and gas) system's condition has been suggested. The equation shall be useful for study of some thermal properties of gases.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шпильрайн Э. Э., Кассельман П. М.—Основы теории теплофизических свойств вещества, М., Энергия, 1977.
2. Рид Р., Шервуд Т.—Свойства газов и жидкостей, Л. О., Химия, 1971.
3. Варгафтик Н. Е.—Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., Наука, 1972.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 426—435 (1989 г.)

УДК 541.126

## РЕАКЦИЯ АТОМАРНОГО АЗОТА С МЕТАНОМ

В. Я. БАСЕВИЧ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и Е. А. АЛЕКСАНДРОВ

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XII 1987

Реакция  $N + CH_4$  изучена в струевых и статических условиях опытов методом ЭПР и резонансной флуоресцентной спектроскопии. Определены энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости этой реакции:

$$K = 10^{-10.79 \pm 0.07} \exp(-37384 \pm 868 \text{ Дж/моль} / RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Предложен механизм этой реакции с введением N по CH связи. Обоснование: общепринятый в таких реакциях канал с образованием  $NH + CH_3$  эндотермичен на 20 ккал/моль, что значительно превышает наблюдаемую энергию активации.

Рис. 4, библиограф. ссылок 13.

Интерес к реакциям атомов азота связан с их вероятным участием в кинетическом механизме системы  $H-C-N-O$ , важном для экологии и горения. Слабая зависимость степени конверсии азота топлива в окись азота при горении от структуры азотсодержащего соединения может объясняться образованием в ходе реакции небольших фрагментов молекулы топлива, радикалов и атомов азота. Расчет, проведенный на основе экспериментальных данных [1], полученных в струевых условиях при низком давлении на кислородном атомарном пламени метиламина в аргоне, показал, что действующие концентрации атомов азота имеют величину  $\sim 10^{-4}\%$  ( $10^{11} \text{ см}^{-3}$ ), причем атомы N не были обнаружены вследствие недостатка чувствительности радиоспектрометра. Однако в аналогичных условиях при исследовании реакции  $N + NH_3$  атомы азота были зарегистрированы в концентрации  $2 \cdot 10^{-4}\%$ , что указывает на вероятность участия их в кинетическом механизме реакции системы  $H-N-O$  и соот-