

НОВОЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. ГАРЯН

Предложено новое полуэмпирическое уравнение, которое с достаточно высокой степенью точности (погрешность составляет не более 5%) описывает состояние газообразных веществ в любом диапазоне изменения объема, давления и температуры. В отличие от существующих уравнений состояния, в которые входят минимум 2 эмпирические константы, в предложенное уравнение входит одна единственная эмпирическая константа.

Роль уравнения состояния газообразных веществ в науке и технике чрезвычайно велика. Уравнение состояния, представленное в функциональной форме, позволяет вычислить большое число термических и термодинамических величин, которые важны при расчетах технологических процессов, а также при их математическом описании. С помощью уравнения состояния устанавливают вид кривых инверсии и Бойля, определяют условия фазовых и термодинамических равновесий и степень их устойчивости. Наконец, точное и обоснованное уравнение состояния позволяет на основе термических данных получить представление о межмолекулярных взаимодействиях и других микросвойствах газообразных веществ.

В настоящее время известно более 150 уравнений состояния, которые выведены на основе теоретических предположений, получены в результате математической обработки экспериментальных данных или составлены в виде эмпирических зависимостей, пригодных, в основном, для ограниченного числа веществ, например, для H_2O , CO_2 , H_2 и некоторых других.

Из теоретически выведенных уравнений состояния наиболее важным является вириальное уравнение Боголюбова—Майера

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3),$$

где P — давление, V — объем, T — температура, R — универсальная газовая постоянная, B , C и D — второй, третий и четвертый вириальные коэффициенты, являющиеся функциями температуры и отражающие соответственно парные, тройные и четверные энергетические взаимодействия между частицами вещества.

Расчет вириальных коэффициентов осуществляется на основе законов статистической механики. Однако эти расчеты ввиду сложного механизма взаимодействия связаны с большими, порой непреодолимыми трудностями. Например, для расчета второго вириального коэффициента в случае сферических молекул пользуются уравнением

$$B = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - e^{-\frac{E}{kT}}) r^2 dr,$$

где r — среднее расстояние между сферическими молекулами, E — потенциальная энергия, являющаяся функцией r , k — постоянная Больцмана, N — число Авогадро.

Остальные уравнения, которые найдены в результате математической обработки экспериментальных данных или эмпирическим путем и представляют практический интерес, удобно классифицировать по числу входящих в них эмпирических констант.

К уравнениям состояния с двумя эмпирическими константами можно отнести уравнения Ван-дер-Ваальса, Бергло, Дитеричи, Редлиха-Квонга и другие. Среди наиболее известных уравнений состояния с тремя эмпирическими константами выделяются обобщенные уравнения Воля и Блека. Наиболее применяемым уравнением состояния с четырьмя эмпирическими константами является уравнение Маклеода. Из уравнений состояния с пятью эмпирическими константами можно отметить уравнение Битти—Бриджмена.

Из многоконстантных уравнений состояния наиболее точными и известными являются уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, в которое входят 8 констант, и уравнения Гиршфельдера, Бюлера, Мак-Ги и Сатона, в которые входят 9 и более эмпирических констант. Иногда на практике для точного описания свойств газообразных веществ при высоких давлениях (значительно превышающих критические) и малых объемах (много меньше критических) используют уравнения, в которые входят до 25 эмпирических констант, которые, в свою очередь, выражаются многочленами различного вида [1].

Общими недостатками упомянутых, а также остальных перечисленных уравнений состояния являются следующие.

1. Они дают большие погрешности (иногда до 50%) при использовании их в большом диапазоне изменения объема и давления. Например, общепринятое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса неприменимо, когда объем одного киломоля газа меньше $0,3 \text{ м}^3$ [2].

2. Большинство уравнений состояния, являющихся модификациями уравнения Ван-дер-Ваальса, содержат минимум две индивидуальные эмпирические константы, определение которых на основе экспериментальных данных связано с большими трудностями.

Из вышеизложенного вытекает, что отыскание более рациональной формы уравнения состояния способствовало бы более точному описанию поведения газообразных веществ в широком интервале изменения температуры, давления и объема.

Нами предлагается новое полуэмпирическое уравнение состояния газообразных веществ, модель которого представляется в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{V}{n} - \frac{M}{d\omega} \right) \left(P + \frac{n^2 36720 M T_{\text{кпп}}}{d\omega V^2} \right) = \\ & = RT \left[\left(\frac{5,1 T_{\text{кпп}}}{2 T + 5,1 T_{\text{кпп}}} \right)^2 \left(\frac{3 MP}{MP + 5440 d\omega T_{\text{кпп}}} \right)^2 - \right. \\ & \left. - \left(\frac{5,1 T}{2 T + 5,1 T_{\text{кпп}}} \right) \left(\frac{3 MP}{MP + 5440 d\omega T_{\text{кпп}}} \right) + 1 \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где n — число молей, объем газа V измеряется в м^3 , давление газа P — в Н/м^2 , T и температура кипения газа $T_{\text{кип}}$ — в К , M — молекулярная (атомная) масса (кг), d — эмпирическая константа, равная плотности газа при $P \rightarrow \infty$ и $T \rightarrow 0$ (кг/м^3), 5440 и 36720 — размерные числовые константы (Дж/К). 1, 2, 3 и 5,1 — безразмерные числовые константы. ω — безразмерный коэффициент ацентричности, характеризующий несферичность молекул (атомов) [3].

Значение ω определяется из следующего соотношения:

$$\omega = \sqrt[4]{\sum_{i=1}^k \left(\frac{N_i}{N}\right)^{\frac{A_i+2}{A_i}} \left(\frac{18}{10+\Gamma}\right)^{-\frac{A_i}{A_i+6} \frac{N-1}{N+1}}}, \quad (2)$$

где N_i — число однотипных атомов в молекуле, N — общее число атомов в молекуле, A_i — атомный номер элемента в периодической системе Менделеева, Γ — номер группы атомов в этой системе.

При установлении вида уравнения (1) были сделаны следующие допущения и предположения.

1. Принято, что объем любого газа при устремлении давления к бесконечности и температуры к нулю стремится к предельному значению, равному отношению молекулярной (атомной) массы M к эмпирической константе d , умноженной на коэффициент ацентричности ω ,

$$V_{\text{пр}} = M/d\omega.$$

2. В любом диапазоне изменения давления и температуры газа сила взаимного притяжения между отдельными молекулами и атомами прямо пропорциональна произведению некоторого постоянного коэффициента K_1 , молекулярной (атомной) массы M и температуры кипения $T_{\text{кип}}$ и обратно пропорциональна произведению эмпирической константы d , коэффициента ацентричности ω и объема газа V^2 . Значение K_1 принимается равным 36720 Дж/К .

3. В критическом состоянии объем любого газа равен предельному объему $V_{\text{пр}}$, умноженному на 3.

4. При критической температуре газа увеличение критического давления в два раза приводит к уменьшению критического объема в 1,8 раза.

5. При критическом давлении увеличение критической температуры газа в два раза приводит к увеличению критического объема в 5,4 раза.

6. Произведение критического объема на критическое давление для всех газов пропорционально температуре их кипения, умноженной на некоторый постоянный коэффициент K_2 ,

$$V_{\text{кр}} P_{\text{кр}} = K_2 T_{\text{кип}},$$

где K_2 принимается равным 4080 Дж/К .

Предположения 1—5, а также значения всех числовых констант, входящих в уравнение (1), подтверждаются хорошим совпадением рассчитанных значений температуры, давления и объема газа с опытными данными (максимальная погрешность не превышает 5%, см. табл. 4). Последнее,

шестое, предположение подтверждается экспериментальными данными. Так, например, в результате обработки приведенных в [3] данных среднее значение K_2 с учетом значения ω составляет 3957,58 со средним квадратичным отклонением 12,6 Дж/К.

Обозначим правую часть уравнения (1) через A и запишем его для одного киломоля при критических значениях давления и температуры:

$$\left(V - \frac{M}{d\omega}\right) \left(P_{кр} + \frac{36720 M T_{кип}}{d\omega V^2}\right) = A_{кр},$$

откуда

$$V^3 - \left(\frac{M}{d\omega} + \frac{A_{кр}}{P_{кр}}\right) V^2 + \frac{36720 M T_{кип}}{d\omega P_{кр}} V - \frac{36720 M^2 T_{кип}}{d^2 \omega^2 P_{кр}} = 0. \quad (3)$$

Сравнивая полученное уравнение с уравнением, приведенным в [4],

$$(V - V_{кр})^3 = 0, \quad (4)$$

находим

$$3 V_{кр} = \frac{M}{d\omega} + \frac{A_{кр}}{P_{кр}}, \quad (5)$$

$$3 V_{кр}^2 = \frac{36720 M T_{кип}}{d\omega P_{кр}}, \quad (6)$$

$$V_{кр}^3 = \frac{36720 M^2 T_{кип}}{d^2 \omega^2 P_{кр}}. \quad (7)$$

Из совместного решения уравнений (6) и (7) получаем

$$V_{кр} = \frac{3M}{d\omega}, \quad (8)$$

а подстановка значения $V_{кр}$ в уравнение (6) либо (7) дает

$$P_{кр} = \frac{1360 d\omega T_{кип}}{M}. \quad (9)$$

Из (8) и (9) находим

$$V_{кр} P_{кр} = 4080 T_{кип}, \quad (10)$$

а из уравнения (5) с учетом значений $V_{кр}$ и $P_{кр}$ получаем следующее уравнение третьей степени:

$$T_{кип}^3 + 0,202471 T_{кр} T_{кип}^2 - 0,265769 T_{кр}^2 T_{кип} - 0,117523 T_{кр}^3 = 0, \quad (11)$$

решив которое получаем

$$T_{кр} = 1,6994 T_{кип} \approx 1,7 T_{кип}. \quad (12)$$

С учетом (12) уравнение (10) примет вид

$$V_{кр} P_{кр} = 2400,8 T_{кр}. \quad (13)$$

Если P выражать в Н/м², а V — в м³, то из соотношения Герцгога [5] следует

$$V_{кр} P_{кр} = 2175 T_{кр}.$$

Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса

$$V_{кр} P_{кр} = 3/8 R T_{кр} = 3117,9 T_{кр},$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8314,4 Дж/кмоль·К.

Таким образом, значение критического коэффициента сжимаемости $Z_{кр}$ получается равным:

из уравнения (13)

$$2400,8:8314,4 = 0,288752,$$

из соотношения Герцога

$$2175:8314,4 = 0,2616,$$

из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$3117,9:8314,4 = 0,375.$$

Как явствует из экспериментальных данных, среднее значение критического коэффициента сжимаемости $Z_{кр}$ составляет 0,284 [6], что весьма близко к результату, полученному из уравнения (13).

С целью проверки точности полученных уравнений и подтверждения сделанных предположений в табл. 1—4 приведены результаты выполненных расчетов, которые сопоставляются с теоретическими значениями, а также с литературными и опытными данными. Независимая эмпирическая константа d определена из уравнения (9).

Из табл. 1 видно, что один киломоль любого газа в нормальных условиях занимает объем примерно 22,3 м³. По сравнению с идеальным газом ошибка составляет 0,5%. Для полярных жидкостей (H₂O, NH₃) уравнения (8) и (9) дают значительную погрешность (порядка 23% для воды). Эти данные, а также данные, приведенные в табл. 2 и 3, по всей вероятности, свидетельствуют о том, что критические молярные объемы воды и аммиака, приведенные в литературе, занижены.

Теоретическое предположение о том, что при критической температуре увеличение критического давления газа в два раза приводит к увеличению объема в 1,8 раза, подтверждается данными табл. 2. Другое теоретическое предположение о том, что при критическом давлении увеличение критической температуры газа в два раза приводит к увеличению его объема в 5,4 раза, подтверждается данными табл. 3. В обоих случаях средняя погрешность не превышает 2,5%.

С целью иллюстрации точности предложенного уравнения в табл. 4 приведены результаты расчета объема, давления и температуры некоторых газов согласно уравнению (1) и уравнению Ван-дер-Ваальса, которые сопоставлены с опытными данными. Совпадение результатов, полученных из уравнения (1), значительно лучше, чем в случае уравнения Ван-дер-Ваальса. Кроме того, из таблицы видно, что в любом диапазоне изменения объема, давления и температуры газа максимальная погрешность предложенного уравнения не превышает 5% по сравнению с опытными данными.

Таблица 1

Вещество	M	T _{кип} , К	ω	P _{кр} · 10 ⁻⁵ Н/м ² , [1]	d, кг/м ³	V _{кр} , м ³			T _{кр} , К			V ₀ , м ³	
						[1]	согласно (8)	ошибка, %	[1]	согласно (12)	ошибка, %	согласно (1)	ошибка, %
Ar	40	87,3	1,0000	48,6384	1638,6	0,0752	0,0732	- 2,6	151,0	148,4	+ 1,7	22,33	-0,09
H ₂	2	20,4	0,99415	12,9702	94,05	0,0655	0,0642	- 2,0	33,2	34,7	- 4,4	22,40	0
N ₂	28	77,4	0,99185	39,0120	1046,2	0,0921	0,081	-12,1	126,2	131,6	- 4,3	22,35	-0,22
O ₂	32	90,2	0,99441	50,7663	1331,7	0,078	0,0725	- 7,0	154,6	153,3	+ 0,8	22,39	-0,04
F ₂	38	85,2	0,99715	55,7315	1832,9	—	0,0624	—	144,3	144,8	- 0,4	22,42	+0,09
Br ₂	160	331,4	0,99594	103,3566	3684,1	0,135	0,131	- 3,1	584	563,4	+ 3,5	22,25	-0,67
Cl ₂	71	239	0,99648	77,1123	1690,3	0,124	0,1260	+ 2,0	417,1	406,3	+ 2,6	22,27	-0,58
S ₂	64	717,8	0,99288	358,7080	2368,5	—	0,0816	—	1313	1220	+ 7,2	22,33	-0,31
Hg	201	629,8	1,0000	564,4080	13244,8	—	0,0455	—	1735	1070	+38,0	22,44	0
CO	28	81	0,94327	34,9588	942,0	0,093	0,0945	+1,6	133	137,7	- 3,5	22,31	-0,40
COCl ₂	99	281	0,93527	56,7448	1571,7	0,190	0,2020	+6,3	455	477,7	- 4,5	22,03	-1,65
H ₂ O	18	373	0,85362	221,4060	920,3	0,056	0,0680	+22,7	647	634,1	+ 2,0	22,41	+0,04
NH ₃	17	240	0,82442	112,7803	712,5	0,0731	0,0868	+18,8	405,6	408	- 0,9	22,35	-0,22
CH ₄	16	111	0,87870	46,3078	558,6	0,100	0,0978	- 2,2	190,6	188,7	+ 1,0	22,32	-0,35
C ₂ H ₂	26	183	0,83575	62,4193	780,2	0,112	0,1196	+ 6,8	308,3	311,1	- 0,9	22,25	-0,67
CHCl ₃	119	334	0,90290	54,7182	1587,6	0,239	0,249	+ 4,2	536	567,8	- 5,9	21,74	-2,94
C ₂ H ₅ OH	46	351	0,82471	63,8378	745,9	0,165	0,224	+ 36	516	596,7	-15,6	21,85	-2,50

Таблица 2

Вещество	M	T _{кип}	ω	d	T = T _{кр} [1]	P = 2 P _{кр} [1]	V _{кр} [1]	V _{расч.}	$\frac{V_{кр}}{V_{расч.}}$
Ar	40	87,3	1,000	1638,6	151	97,2768	0,0752	0,0436	1,725
H ₂	2	20,4	0,99415	94,05	33,2	25,9404	0,0655	0,035	1,870
O ₂	32	90,2	0,99441	1331,7	154,6	101,5326	0,078	0,041	1,90
Cl ₂	71	239	0,99648	1690,3	417,1	154,2246	0,124	0,073	1,698
CO	28	81	0,94327	942,0	133	69,9176	0,093	0,051	1,824
H ₂ O	18	373	0,85362	920,3	647	442,812	0,056	0,039	1,42
CH ₄	16	111	0,8787	558,6	190,6	92,6156	0,100	0,056	1,78
CHCl ₃	119	334	0,9029	1587,6	53,6	109,4364	0,239	0,132	1,81

Среднее значение $V_{кр}/V_{расч.} = 1,753$

Таблица 3

Вещество	M	T _{кип}	ω	d	P = P _{кр} [1]	T = 2 T _{кр} [1]	V _{кр} [1]	V _{расч.}	$\frac{V_{расч.}}{V_{кр}}$
Ar	40	87,3	1,000	1638,6	48,6384	302	0,0752	0,4056	5,39
H ₂	2	20,4	0,99415	94,05	12,9702	66,4	0,0655	0,3291	5,02
O ₂	32	90,2	0,99441	1331,7	50,7663	309,2	0,078	0,397	5,09
Cl ₂	71	239	0,99648	1690,3	77,1123	834,2	0,124	0,708	5,71
CO	28	81	0,94327	942,0	34,9588	266	0,093	0,493	5,30
H ₂ O	18	373	0,85362	920,3	221,4060	1294	0,056	0,382	6,82
CH ₄	16	111	0,8787	558,6	46,3078	381,2	0,100	0,547	5,47
CHCl ₃	119	334	0,9029	1587,6	54,7182	1072	0,239	1,259	5,27

Среднее значение $V_{расч.}/V_{кр} = 5,51$

Таблица 4

Вещество	Заданные параметры			Нужно определить
	V, м ³	P · 10 ⁻⁵ , Н/м ²	T, К	
1	2	3	4	5
Ar	0,38	106	110	V
H ₂		2026	273	P
Cl ₂	0,092	295	473	V
H ₂ O		16,0	1500	T
NH ₃	55,0	0,5		P
CHCl ₃				T

Расчетные значения

согласно Ван-дер-Ваальсу			согласно уравнению (1)			Опытные данные
V	P	T	V	P	T	
6	7	8	9	10	11	12
0,02506	63,21		0,02438	53,05		0,02441*
0,055		474	0,055		855	52,8
	7,8	332		7,38	339	0,06
						870
						7,3
						340

* Теоретическое значение.

Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что

1) предложенное полуэмпирическое уравнение пригодно для практических целей и с достаточно высокой степенью точности (ошибка не превышает 5%) описывает состояния газообразных веществ в любом диапазоне изменения давления, объема и температуры;

2) в отличие от существующих уравнений состояния, в которые входят минимум 2 эмпирические константы, в предложенное уравнение входит одна эмпирическая константа;

3) при малой плотности газа, т. е. $M/V \rightarrow 0$ предложенное уравнение переходит в известное уравнение Менделеева—Клапейрона и полностью описывает все законы идеального газа.

НИИавтоматика

г. Кировакан, АрмССР

Поступила 29.VI.1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика, Изд. Химия, М., 1975, стр. 135.
2. Е. В. Киселева и др. Сборник примеров и задач по физической химии, Изд. Высшая школа, М., 1976, стр. 40.
3. Р. Рид, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей, Изд. Химия, Л., 1971, стр. 49, 614.
4. И. П. Базаров. Термодинамика, Физматгиз, М., 1961, стр. 227.
5. Дж. Перри. Справочник инженера-химика, Изд. Химия, Л., 1969, стр. 11.
6. М. М. Викторов. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты, Изд. Химия, Л., 1977, стр. 46.

ԳԱՋԱՆՄԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՎԻՃԱԿԻ ՆՈՐ ԿԻՍԱԷՄՊԻՐԻԿ ՀԱՎԱՍԱՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԳԱՐՅԱՆ

Առաջարկված է նոր կիսաէմպիրիկ հավասարում, որը բավական մեծ ճշտությամբ (ոչ ավելի քան 5%) հարմար պրակտիկ նպատակների համար նկարագրում է գազանման նյութերի վիճակը ճնշման, ծավալի և ջերմաստիճանի ցանկացած միջակայքում: Ի տարբերություն գոյություն ունեցող վիճակի հավասարումների, որոնց մեջ մտնում են առնվազն երկու էմպիրիկ հաստատուններ, առաջարկված հավասարման մեջ մտնում է միայն մեկ էմպիրիկ հաստատուն, որն հեշտությամբ կարելի է գտնել ֆիզիկա-քիմիական մեծություններին վերաբերվող տեղեկագրերից:

NEW SEMI-EMPIRICAL EQUATION OF GASEOUS MATTER STATE

A. A. GARYAN

A new semi-empirical equation is proposed, which describes the gaseous matter state over all the ranges of gas pressure, volume and temperature to an accuracy of 5%. Unlike the existing state equations containing minimum two empirical constants, the proposed one contains only one empirical constant which is easily defined from physical-chemical reference books.