

01;03

## Уравнение состояния реального газа

© Р.Л. Фогельсон, Е.Р. Лихачев

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия  
e-mail: phssd18@main.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 27 октября 2003 г.)

На примере 28 газов показано, что уравнение Ван-Дер-Ваальса в форме

$$\left[ P + \frac{a}{(V+c)^k T^m} \right] (V-b) = RT$$

хорошо передает количественные соотношения между параметрами  $P, V, T$  реальных газов. Здесь  $a, b, c$  — постоянные величины,  $k$  — число близкое к 2,  $m$  для разных газов принимает значения в пределах 0.2–2.17. Рассчитанные с помощью этой формулы критические параметры большинства газов оказались близкими по величине к экспериментальным параметрам.

Считается, что уравнение Ван-дер-Ваальса „является лишь качественным уравнением, передающим количественные соотношения между параметрами  $P, V, T$  реальных газов лишь приближенно“ [1, с. 177]. Поэтому было предложено большое число более сложных и громоздких выражений в качестве уравнения состояния реальных газов [1,2]. Проведенные нами исследования уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V-B) = RT \quad (1)$$

при различной зависимости коэффициентов  $A$  и  $B$  от температуры и объема показали, что при определенном выборе такой зависимости уравнение (1) значительно лучше согласуется с экспериментом, чем принято считать. Наиболее хорошее согласие с экспериментом дает следующая форма уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left[ P + \frac{a}{(V+c)^k T^m} \right] (V-b) = RT, \quad (2)$$

где  $a, b, c, k, m$  — постоянные величины.

Приведенное уравнение [1, с. 150] для (2), удовлетворяющим условиям термодинамической устойчивости в критической точке, имеет следующий вид:

$$\left[ \pi + \frac{\alpha}{\omega^k \tau^m} \right] (\alpha\omega - 1) = \frac{4k}{(k-1)^2} \tau, \quad (3)$$

где введены обозначения

$$\alpha = \frac{k+1}{k-1}, \quad \omega = \frac{\varphi+v}{1+v}.$$

Здесь  $\pi = P/P_c$ ,  $\varphi = V/V_c$ ,  $\tau = T/T_c$  — приведенные параметры;  $P_c, V_c, T_c$  — критические параметры;  $v$  — величина, появляющаяся в (3) вместо постоянной  $c$ , входящей в (2). Между величинами, входящими в уравнение (3), имеет место следующая связь:

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{k^2 - 1}{4k(1+v)}.$$

Константы  $a, b$  и  $c$  из уравнения (2) связаны с величинами, входящими в уравнение (3), следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} a &= \frac{(k+1)^2}{4k} (1+v)^{k-1} \cdot R \cdot T_c^{m+1} \cdot V_c^{k-1}, \\ b &= \frac{k-1-2v}{k+1} V_c, \\ c &= v \cdot V_c. \end{aligned}$$

В настоящей работе уравнение (3) было использовано для определения констант  $P_c, V_c, T_c, k, m, v$  по экспериментальным данным. Для этого указанные константы подбирались таким образом, чтобы при заданных значениях  $V$  и  $T$  (взятых из справочников [3–5]) величина  $P$ , рассчитанная по формуле (3), наилучшим образом совпадала с табличной. Значения  $P, V, T$  брали из справочников [3] для воды, [4] для четырех инертных газов, [5] для остальных газов. Полученные для 28 газов параметры приведены в таблице. Сравнение рассчитанных критических параметров с экспериментальными, которые имеются в указанных выше справочниках, показывает, что для большинства газов расчетные параметры близки по величине к экспериментальным. Наибольшее различие наблюдается для критических объемов. Частично это может быть связано с тем, что экспериментальный критический объем определяют с наименьшей точностью, так как в критической точке объем вещества изменяется очень резко. Значительное различие расчетных критических параметров и экспериментальных получилось для трех полярных веществ: воды (двух видов) и аммиака.

В последнем столбце таблицы приведены средние относительные отклонения  $\delta$  рассчитанных по формуле (3) давлений от табличных, где

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}} \right|. \quad (4)$$

Здесь  $P_{\text{exp}}$  — экспериментальные давления;  $P_{\text{calc}}$  — расчетные давления;  $n$  — число использованных в (4)

Газ	$P_c$ , Bar	$V_c$ , $10^{-3} \frac{m^3}{kg}$	$T_c$ , K	$k$	$m$	$\nu$	$\delta$ , %
Гелий	2.3	15.45	5.36	2	0.2	0.175	0.35
Неон	26	2.51	45	2	0.42	0.065	0.37
Аргон	50	2.23	153	1.96	0.39	0.036	0.17
Криптон	55	1.32	210	1.96	0.37	0.043	0.18
Ксенон	59	1.08	292	1.93	0.33	0.032	0.25
Водород	13	35	33	2	0.3	0.118	0.57
Азот	35	3.8	128	1.91	0.36	0	0.3
Кислород	52	2.75	156	1.91	0.33	-0.012	0.23
Воздух	33	3.98	129	1.95	0.35	0.017	0.35
Окись углерода	37	3.74	134	1.8	0.28	-0.091	0.63
Двуокись углерода	72	2.74	304	1.92	0.56	0.03	0.37
Метан	47	7.46	191	1.87	0.21	-0.043	0.23
Этан	52	5.52	312	1.91	0.55	0.056	0.26
Пропан	43	5.42	373	1.95	0.65	0.09	0.3
Этилен	51	5.49	284	2.02	0.63	0.146	0.12
Ацетилен	62	4.39	309	2	1.03	0.36	0.07
Бензол	50	4.22	566	2	0.46	0.071	0.05
Фреон-11	44	2.09	473	2.08	1.15	0.244	0.2
Фреон-12	43	1.79	385	2.03	0.94	0.322	0.42
Фреон-13	42	1.97	309	1.96	0.73	0.082	0.3
Фреон-21	53	2.24	455	2.02	1.08	0.18	0.12
Фреон-22	54	2.01	375	2.01	1.13	0.257	0.13
ФС-318	27	2.05	388	1.96	0.9	0.059	0.2
Фтор	54	2.18	147	1.9	0.59	-0.049	0.35
Хлор	76	2.15	418	2.02	0.52	0.144	0.2
Аммиак	203	2.61	452	1.93	1.62	0.484	0.4
Вода	396	2.59	735	1.93	1.42	0.17	0.23
Тяжелая вода	400	1.68	719	2.04	2.17	0.722	0.15

значений  $P$ ,  $V$ ,  $T$ . Эти значения брались в области, охватывающей все имеющиеся в таблицах температуры и давления, где объем газа более чем в 1–2.5 раза превышает экспериментальный критический объем ( $V_{c,exp}$ ), причем меньший объем в указанном интервале относится к высоким давлениям, когда в сильно сжатом веществе различие между жидкостью и газом сглаживается. При вычислении  $\delta$  брали  $n = 50$ . Величина  $\delta$  дает представление о степени согласия расчетов с экспериментом.

Помимо погрешностей расчетные критические параметры могут отличаться от экспериментальных еще по одной причине. Из таблиц зависимости вязкости от температуры и давления, имеющихся в справочниках [3–5], видно, что при давлениях, больших критического, вязкость жидкости с ростом температуры сначала уменьшается (что характерно для жидкости), а затем, начиная с определенной температуры, растет (что свойственно газу). Таким образом, с ростом объема вещества происходит постепенный переход жидкости в газ. При таком переходе между „настоящей“ жидкостью и „настоящим“ газом должна существовать промежуточная область, где вещество уже перестает быть жидкостью, но еще не становится полностью газом. О наличии такой области свидетельствует следующий факт. В критической точке объем вещества резко увеличивается, что говорит

о переходе вещества в новое состояние. В то же время вязкость вещества продолжает уменьшаться и за критической точкой. Это хорошо видно из таблицы для вязкости двуокиси углерода в критической области [5, с. 207]. Таким образом, выше критической точки в некотором температурном интервале вещество еще не приобретает полностью все свойства газа.

Границы промежуточной области можно приблизительно оценить, используя формулы, выражающие зависимость какого-либо физического свойства вещества от температуры и давления. В работе [6] получена формула для вязкости воды. Вычисления по этой формуле показывают, что расчетная вязкость жидкой воды при всех имеющихся в таблицах давлениях начинает значительно отклоняться от экспериментальной вязкости тогда, когда объем жидкости приближается к  $0.5V_{c,exp}$ . В то же время уравнение (3) настоящей работы хорошо выполняется, когда объем водяного пара  $V > (1.3–2.5)V_{c,exp}$ . Из сказанного выше следует, что критическая точка вещества находится в промежуточной области, поэтому экспериментальные параметры этой точки  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$  могут не удовлетворять полностью уравнению состояния газа.

## Список литературы

- [1] Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М., Л.: Госэнергоиздат, 1948. 340 с.
- [2] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
- [3] Вукалович М.П., Рискин С.Л., Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.
- [4] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
- [5] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физмат, 1972. 720 с.
- [6] Лихачев Е.Р. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 135–136.