

лам работы [7] с использованием найденных зависимостей $\sigma_v(p)$, $\sigma_s(p)$ и σ_l . Для расчета теплоемкостей, а также скорости звука в азоте использовалось некоторое среднее значение параметра $\sigma = 3,540 \text{ \AA}$.

Все расчеты проводились на электронно-вычислительной машине М-20.

В работе [7] приведена $I-S$ -диаграмма азота в диапазоне давлений до 15 кбар и температур до 3000°K , а также отмечено, что одной из важнейших особенностей термодинамики сильно сжатого газа является резкий подъем изотерм на $I-S$ -диаграмме по мере роста давления газа. Соответствующий анализ данных таблицы показывает, что в исследованном диапазоне давлений отмеченный подъем изотерм продолжается.

Поступила в редакцию
30/VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Barker. J. Chem. Phys., 1966, 44, 11.
2. А. А. Антанович, Т. Я. Савельев, М. А. Плотников. ИФЖ, 1968, XV, 2.
3. I. S. Rowlinson. Molecular Physic. 1963/64, 7, 4.
4. Д. С. Циклис, Е. В. Поляков. Докл. АН СССР, 1967, 176, 2.
5. Д. С. Циклис, Е. В. Поляков. ЖФХ, 1967, XLI, 12.
6. Дж. Гиршфельдер, Ч. Каррис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
7. А. А. Антанович, М. А. Плотников, Т. Я. Савельев. ПМТФ, 1969, 3.

УДК 541.113

ОБ ОБЛАСТИ ПРИМЕНИМОСТИ ВИРИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

А. А. Антанович, М. А. Плотников, Г. Я. Савельев
(Москва)

Потребность в усовершенствовании методики расчета термодинамических процессов в сильно сжатых газах связана с целым рядом практических приложений, к числу которых относятся расчеты процессов взрыва и детонации, процессов сжатия газов сильными ударными волнами, некоторые задачи гиперзвуковой аэродинамики и др.

Наиболее общей формой уравнения состояния, пригодной для использования в широком диапазоне параметров газа, является вириальная форма уравнения [1]

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots, \quad (1)$$

где p , T , v — соответственно давление, температура и удельный объем газа; R — универсальная газовая постоянная, а $B(T)$, $C(T)$ и т. д. — соответственно второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты. Вириальные коэффициенты как функции температуры вычисляются методами статистической физики при использовании выражения потенциаль-

ной энергии межмолекулярного взаимодействия $U(r)$, определяющего конфигурационную часть внутренней энергии газа.

Наиболее употребительным выражением $U(r)$ для газов со сферически симметричными, неполярными молекулами является в настоящее время полуэмпирический потенциал Леннарда-Джонса (6—12)

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где ε и σ — параметры, имеющие соответственно размерность энергии и длины и характеризующие химическую индивидуальность газа.

Область применимости уравнения (1) теоретически ограничена условием

$$\sigma^3 \ll V, \quad (3)$$

где σ^3 — объем молекулы газа, а V — объем, приходящийся на одну молекулу в газе. Условие (3) используется в теории Боголюбова — Майера [1, 2] при выводе уравнения состояния в вириальной форме (1). В соответствии с этим условием уравнение (1) не может быть, однако, применено для газов с очень большими плотностями.

Условие (3) не определяет точных границ области применимости уравнения (1) и ни в коей мере не учитывает количества использованных членов вириального ряда.

С другой стороны, до последнего времени в литературе имелись лишь результаты вычислений второго и третьего вириальных коэффициентов, полученные при использовании потенциала (2). Эти результаты были получены Гиршфельдером [3]. В последнее время в связи с развитием техники вычислений на ЭВМ в литературе появились результаты расчетов третьего, четвертого и пятого вириальных коэффициентов для потенциала (2) [4, 5]. Сопоставление результатов расчета по уравнению (1) с имеющимися экспериментальными данными, а также с результатами, полученными другими расчетными методами, показывает, что область применимости уравнения (1) с использованием четвертого и пятого членов вириального ряда существенно расширяется [4, 6].

Систематическое исследование области применимости уравнения (1) в настоящее время еще не проведено. Ошибки, возникающие при практических вычислениях как термических, так и калорических параметров газов по уравнению (1), могут происходить из различных источников. Одним из таких источников может быть недостаточное соответствие между действительной плотностью газа в исследуемой области параметров и условием (3). Другим источником ошибок может оказаться несовершенство использованного выражения для потенциала межмолекулярного взаимодействия, а также погрешности в определении параметров потенциала (например, параметров ε и σ в выражении (2)). Наконец, третьим источником может явиться использование недостаточного количества членов вириального ряда. Полное исследование области применимости уравнения (1), которое должно включать в себя рассмотрение каждого из этих источников ошибок в отдельности, затруднено в настоящее время ввиду отсутствия достаточно точных экспериментальных данных о термодинамических свойствах газов при высоких давлениях и температурах.

Исследование последнего источника ошибок оказывается наиболее простой задачей в связи с тем, что необходимая информация может быть получена в этом случае лишь на основе анализа функциональной зависимости вириальных коэффициентов и математической структуры урав-

нения (1) без сопоставления результатов расчета с соответствующими экспериментальными данными.

Ниже приводятся некоторые результаты численного исследования области применимости уравнения (1) при использовании различного количества членов вириального ряда. Эти результаты целесообразно использовать в практике термодинамических расчетов в связи с тем, что в целом ряде случаев определение оптимального количества членов ряда в соответствии с требуемой точностью расчета оказывается важным как с точки зрения уменьшения ошибок, возникающих при использовании недостаточного количества членов, так и с точки зрения существенного уменьшения объема вычислительных работ при возможности сокращения количества членов.

Исследование проведено для азота, как одного из наиболее важных для промышленности газов в диапазоне температур от 300 до 3000° К. Приведенные результаты могут быть использованы также и применительно к другим газам со сферически симметричными, неполярными молекулами после пересчета по закону соответственных состояний.

На рис. 1 в координатах $T - \lg p$ приводится диаграмма состояния азота, поле которой разбито на несколько областей. В пределах каждой из областей ошибка в определении плотности газа по уравнению (1) с использованием соответствующего количества членов ряда не превышает 2%, достигая этой величины на верхней границе области. (Порядковые номера областей на диаграмме соответствуют количеству использованных членов ряда.) Расчет кривых на диаграмме проводился на ЭВМ «Минск-22» по ряду изотерм с интервалом в 300° К. Изотермы разбивались при этом на отрезки, а шаг по давлению на каждой из изотерм выбирался таким образом, чтобы величина шага не превышала 2% от величины определяемого давления.

Плотность газа вычислялась в каждой из выбранных таким образом точек сначала по уравнению (1) с пятью членами в правой части, а затем по тому же уравнению с одним членом при определении верхней границы области I, с двумя членами при нахождении верхней границы области II и т. д. Относительная величина разности полученных таким образом значений плотности увеличивалась по мере роста давления и, начиная с некоторого давления, становилась больше заданной величины $\delta\rho=2\%$. Эта величина и принималась за координату соответствующей кривой на диаграмме.

В табл. 1 кроме $p - T$ -координат найденных линий приводятся значения плотности, энтальпии и энтропии газа, рассчитанные вдоль этих линий. Эти данные могут быть использованы для нанесения соответствующих границ на диаграммы $I - S$, $T - S$ и др. при проведении графических расчетов.

Из рассмотрения данных табл. 1 по плотности следует, что граничные кривые для большинства областей не совпадают с изохорами, как это можно было предположить в соответствии с условием (3); плотность газа вдоль пограничных кривых значительно возрастает с увеличением температуры. Исключение составляет лишь граница I—II, ограничи-

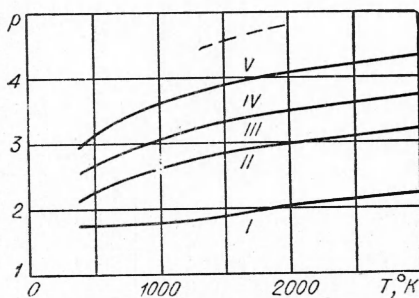


Рис. 1. Области применимости вириального уравнения состояния для азота с различным количеством вириальных коэффициентов.

Таблица 1

$T, ^\circ\text{K}$	$p, \text{бар}$	$\rho, \text{кг/дм}^3$	$I, \text{кдж/кг}$	$S, \text{кдж/кг}\cdot^\circ\text{K}$	$p, \text{бар}$	$\rho, \text{кг/дм}^3$	$I, \text{кдж/кг}$	$S, \text{кдж/кг}\cdot^\circ\text{K}$
Граница I—II					Граница II—III			
400	56,7	0,048	415,8	5,949	132,5	0,107	403,9	5,656
700	58,0	0,026	736,0	6,640	267,5	0,118	743,9	6,054
1000	60,0	0,021	1076	6,934	420,5	0,124	1104	6,339
1300	72,0	0,019	1435	7,193	672,5	0,130	1484	6,568
1600	86,0	0,018	1806	7,397	740,0	0,134	1878	6,752
1900	103	0,018	2187	7,561	887,5	0,138	2273	6,917
2200	118	0,018	2573	7,710	1090	0,141	2685	7,046
2500	134	0,018	2963	7,838	1245	0,144	3094	7,174
2800	152	0,018	3367	7,950	1455	0,146	3509	7,277
Граница III—IV					Граница IV—V			
400	348,0	0,246	401,2	5,328	870,0	0,443	425,8	5,008
700	702,0	0,269	773,7	5,758	2130	0,511	801,8	5,397
1000	1188	0,286	1176	6,020	3975	0,574	1449	5,636
1300	1692	0,300	1676	6,239	6300	0,630	2061	5,926
1600	2226	0,313	2040	6,420	9300	0,682	2731	5,974
1900	2736	0,324	2475	6,579	11175	0,720	3288	6,142
2200	3396	0,335	2940	6,707	14130	0,740	3954	6,266
2500	4014	0,345	3400	6,826	16425	0,754	4560	6,391
2800	4644	0,354	3858	6,932	18570	0,764	5139	6,504

вающая сверху область применимости уравнения состояния идеального газа $pV=RT$. Вдоль этой кривой плотность газа сначала убывает с ростом температуры, а при температуре $T > 1200-1300^\circ\text{K}$ граница I—II оказывается очень близкой к изохоре.

Характер кривой I—II на рис. 1 отличается от остальных кривых наличием сравнительно резкого изменения наклона в области температур $1200-1300^\circ\text{K}$. Это обстоятельство связано с соответствующими особенностями хода кривой второго вириального коэффициента.

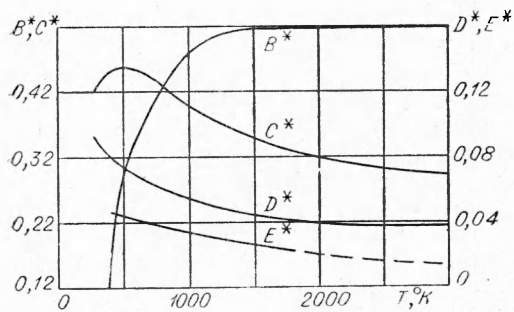


Рис. 2. Зависимость вириальных коэффициентов от температуры ($B^* = B/b_0, C^* = C/b_0^2, D^* = D/b_0^3, E^* = E/b_0^4$, где $b_0 = 2/3\pi N\sigma^3$).

Отметим также, что кривую II—III на рис. 1 можно считать верхней границей области применимости уравнения Ван-дер-Ваальса¹.

Кроме данных, приведенных в табл. 1, вдоль найденных пограничных кривых аналогичным способом были проведены оценки относитель-

¹ Эквивалентность уравнения Ван-дер-Ваальса уравнению (1) с двумя членами вириального ряда показана в работе [7].

ных ошибок, получающихся при определении calorических параметров газа — энтальпии и энтропии по уравнению (1) с использованием соответствующего количества вириальных коэффициентов и их первых производных. Результаты этих оценок показывают, что вдоль всех пограничных кривых максимальная ошибка в вычислении энтропии не превышает 0,5%, а при вычислении энтальпии — 1%.

Ориентировочное положение верхней границы области V, показанное на рис. 1 штриховой линией, было определено путем сравнения результатов вычисления плотности газа по уравнению (1) с пятью членами ряда с соответствующими расчетами по уравнению Раулинсона [8]. Сравнение проводилось по двум изотермам 1500 и 2000° К.

Уравнение Раулинсона получено путем суммирования всех членов вириального ряда в уравнении (1). Такое суммирование оказывается возможным при использовании некоторых упрощающих предположений, справедливых лишь при условии $T \gg 12 \varepsilon/k$, где k — постоянная Больцмана. (Применительно к азоту это условие соответствует $T > 1200^\circ \text{К}$.)

Таким образом, положение штриховой кривой на рис. 1 свидетельствует о том, что в диапазоне температур 1000—3000° К использование пяти вириальных коэффициентов, рассчитанных по потенциалу (2), оказывается вполне достаточным для практического применения уравнения (1) при давлениях в несколько десятков килобар. При температурах газа более 3000° К величина давления, при котором может быть использовано уравнение (1), превышает, по-видимому, 100 кбар.

Необходимо также отметить, что для большинства практических приложений при допустимой величине ошибки $\delta\rho = 2\%$ уравнение (1) оказывается применимым при очень больших значениях плотности газа, несовместимых с условием (3). Сравнение результатов вычисления плотности азота по уравнению (1) с пятью членами ряда с экспериментальными данными Д. С. Циклиса [9] при температуре 700° К показывает, что соответствующее расхождение не превышает 2% при значениях плотности 0,8—0,9 кг/дм³.

Таблица 2

$T, ^\circ\text{К}$	$p, \text{бар}$	$I, \text{кдж/кг}$	$S, \text{кдж/кг}\cdot^\circ\text{К}$	$p, \text{бар}$	$I, \text{кдж/кг}$	$S, \text{кдж/кг}\cdot^\circ\text{К}$
Граница I—II				Граница II—III		
400	7,6	415,8	6,547	16,0	412,5	6,321
700	7,7	736,0	7,139	23,75	736,7	6,803
1000	7,8	1076	7,579	28,75	1078	7,151
1300	8,3	1435	7,834	34,5	1438	7,411
1600	9,9	1806	7,039	41,25	1811	7,615
1900	11,8	2187	8,202	49,5	2192	7,778
2200	13,6	2573	8,351	56,75	2580	7,927
2500	15,5	2963	8,479	64,5	2971	8,055
2800	17,6	3357	8,590	73,25	3366	8,167
Граница III—IV				Граница IV—V		
400	49,2	411,6	5,977	123,0	407,1	5,685
700	85,2	739,0	6,419	189,0	743,8	6,175
1000	141,6	1087	6,674	352,5	1105	6,399
1300	154,8	1451	6,964	466,5	1483	6,634
1600	206,4	1830	7,136	565,5	1871	6,836
1900	247,8	2215	7,300	630,0	2259	7,023
2200	284,4	2607	7,449	726,0	2660	7,171
2500	324,0	3003	7,577	828,5	3076	7,260
2800	331,2	3398	7,719	1014	3480	7,388

