

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВ  
ПРИ ДАВЛЕНИЯХ СВЫШЕ 10–15 кбар**

*М. А. Плотников, Р. А. Чернявская, А. Ф. Шмелеви*  
(Москва)

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

Как показывают исследования, появление в литературе результатов машинных вычислений четвертого и пятого вириальных коэффициентов, полученных при использовании потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (6–12) [1], существенно расширяет область применимости вириального уравнения состояния газа

$$\frac{p v}{R T} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \frac{E(T)}{v^4}, \quad (1)$$

где  $p$  — давление;  $v$  — удельный объем;  $T$  — температура газа, а  $B(T)$ ,  $C(T)$  и т. д. соответственно второй, третьей и т. д. вириальные коэффициенты.

Область применимости уравнения (1) с использованием пяти членов вириального ряда при температурах  $T \gtrsim 12 \frac{\epsilon}{k}$  распространяется вплоть до давлений 30–40 кбар и выше применительно к газам со сферически симметричными неполярными молекулами. (Здесь  $k$  — постоянная Больцмана, а  $\epsilon$  — энергетический параметр потенциала Леннарда-Джонса.)

Имеющиеся для ряда важных для промышленности газов точные экспериментальные данные о термодинамических свойствах, полученные в стационарных условиях, при давлениях до 6–12 кбар и температурах до 500–700° К позволяют вносить в уравнение (1) полуэмпирические поправки и тем самым расширяют область практического применения этого уравнения на весь температурный диапазон  $T = 500$ –700° К в соответствующем интервале давлений.

Так, в работе [2] было показано, что результаты вычисления термодинамических свойств азота по уравнению (1) с пятью вириальными коэффициентами, рассчитанными по потенциалу Леннарда-Джонса (6–12), в диапазоне давлений от 1 до 20–30 кбар хорошо согласуются с данными расчетов по уравнению Раулинсона [3] при температурах выше 1200° К, а также с имеющимися в этой области эксперименталь-

ными данными, полученными при исследовании процессов взрыва и адиабатического сжатия газов. В то же время эти результаты плохо согласуются с экспериментальными данными работ [4, 5] по удельному объему, энтропии и энтальпии при температуре  $700^\circ\text{K}$ .

Результаты многочисленных расчетов термодинамических свойств азота показали далее, что изменения параметра протяженности потенциала межмолекулярного взаимодействия  $\sigma$  в пределах между крайними значениями  $\sigma = 3,681\text{—}3,749 \text{ \AA}$ , определенными различными авторами [6], в значительной мере влияют на результаты расчетов при температуре около  $700^\circ\text{K}$  и почти не оказывают влияния при  $T \geq 1200^\circ\text{K}$ .

Последнее обстоятельство привело к построению полуэмпирической методики определения термодинамических свойств газов, основанной на использовании вместо эффективного диаметра молекул некоторого эмпирического параметра, определяемого из условия совпадения результатов вычислений с имеющимися экспериментальными данными при низких температурах. Эта методика позволила рассчитать таблицы термических и калорических свойств азота в диапазоне давлений  $1 \div 15 \text{ кбар}$  и температур  $700 \div 3000^\circ\text{K}$  [7].

Методика определения термодинамических свойств газов при более высоких давлениях не может быть основана на непосредственном сопоставлении результатов расчета с экспериментальными данными в связи с отсутствием в настоящее время таких данных. В работе [5] показано, однако, что уравнение состояния Тэта, предложенное для описания сжимаемости жидкостей при больших давлениях, оказывается вполне пригодным для описания поведения газообразного азота в диапазоне давлений  $3\text{—}12 \text{ кбар}$  и температур  $\sim 300\text{—}700^\circ\text{K}$ . При этом расхождения между экспериментальными и расчетными значениями удельного объема уменьшаются по мере роста плотности газа. На изотерме  $700^\circ\text{K}$  эти расхождения составляют  $\sim 1,2\%$  при давлениях  $4\text{—}5 \text{ кбар}$ , а при давлении  $\sim 7 \text{ кбар}$  уже достигают величины погрешности измерения ( $0,3\%$ ). Показано также, что уравнение Тэта хорошо передает не только термические свойства азота, но также и калорические, зависящие от первых производных вириальных коэффициентов по температуре, энтропию и энтальпию. Можно, таким образом, предположить, что уравнение Тэта будет с большой точностью передавать удельный объем, энтропию и энтальпию газов при давлениях, значительно превышающих верхнюю границу экспериментально исследованного в настоящее время диапазона, и использовать это предположение для определения величины эмпирического параметра  $\sigma$  в несколько расширенном диапазоне давлений.

В работах [2, 7] выбиралось некоторое среднее значение эмпирического параметра  $\sigma$  во всем исследуемом диапазоне давлений. Кроме того, выбиралось единое значение величины  $\sigma$  для определения удельного объема, энтропии, энтальпии, теплоемкостей и скорости звука в газе. При таком выборе величины  $\sigma$  расхождения между расчетными и экспериментальными значениями определяемых величин не превышали погрешностей экспериментального определения этих величин в рассматриваемом диапазоне давлений.

В связи с тем, что по принятому предположению точность определения удельного объема, энтропии и энтальпии по уравнению Тэта существенно возрастает с увеличением давления, при давлениях более  $10\text{—}15 \text{ кбар}$  становится целесообразным выбор различных значений эмпирического параметра  $\sigma$  для вычисления каждой из этих величин, а также и учет зависимости параметра  $\sigma$  от давления  $\sigma_v(p)$ ;  $\sigma_s(p)$ ;  $\sigma_t(p)$ .

В связи с отсутствием в настоящее время экспериментальных данных по значениям теплоемкостей и скорости звука в азоте при рассмат-

риваемых параметрах для вычисления этих величин может быть использовано лишь некоторое среднее значение величины  $\sigma$ . При этом точность определения теплоемкостей и скорости звука будет значительно меньшей, чем точность определения удельного объема, энтропии и энтальпии.

В соответствии с изложенной методикой были рассчитаны термические и калорические свойства азота в диапазоне давлений  $16 \div 20$  кбар и температур  $700\text{--}3000^\circ\text{K}$ . Результаты расчетов приведены в таблице, которая является продолжением таблиц работы [7].

В таблице приняты следующие единицы измерений величины: удельный объем  $v$  —  $\text{дм}^3/\text{кг}$ ; энтальпия  $I$  —  $\text{кдж}/\text{кг}$ ; энтропия  $S$  —  $\text{кдж}/\text{кг}\cdot\text{град}$ ;

$T, ^\circ\text{K}$	$v$	$I$	$S$	$a$	$c_p$	$c_p/c_v$
$p=16\,000$ бар						
700	0,944	2017	4,674	2469	1,588	1,349
800	0,975	2171	4,868	2444	1,492	1,327
1000	1,032	2457	5,175	2410	1,438	1,296
1200	1,084	2734	5,421	2393	1,409	1,281
1400	1,131	3014	5,631	2375	1,392	1,267
1600	1,177	3296	5,814	2358	1,381	1,256
1800	1,220	3578	5,974	2348	1,373	1,248
2000	1,264	3852	6,117	2346	1,369	1,247
2200	1,306	4126	6,244	2348	1,366	1,246
2400	1,348	4399	6,361	2350	1,364	1,245
2600	1,389	4673	6,469	2353	1,362	1,244
2800	1,429	4947	6,570	2355	1,362	1,243
3000	1,469	5221	6,663	2362	1,362	1,242
$p=17\,000$ бар						
700	0,927	2086	4,644	2533	1,612	1,348
800	0,957	2243	4,841	2508	1,509	1,326
1000	1,011	2532	5,150	2473	1,451	1,295
1200	1,061	2811	5,398	2455	1,419	1,280
1400	1,107	3093	5,609	2436	1,400	1,266
1600	1,150	3376	5,793	2419	1,388	1,255
1800	1,191	3660	5,954	2406	1,379	1,247
2000	1,233	3934	6,096	2405	1,373	1,246
2200	1,273	4209	6,224	2407	1,370	1,245
2400	1,313	4483	6,342	2408	1,367	1,244
2600	1,351	4758	6,450	2410	1,366	1,243
2800	1,389	5033	6,551	2413	1,365	1,242
3000	1,427	5307	6,644	2418	1,365	1,241
$p=18\,000$ бар						
700	0,910	2155	4,615	2594	1,635	1,346
800	0,939	2315	4,814	2569	1,527	1,324
1000	0,991	2606	5,126	2533	1,464	1,294
1200	1,038	2887	5,376	2516	1,429	1,280
1400	1,082	3170	5,588	2496	1,408	1,265
1600	1,124	3456	5,773	2477	1,394	1,254
1800	1,163	3740	5,935	2463	1,384	1,246
2000	1,203	4016	6,077	2462	1,378	1,244
2200	1,242	4291	6,206	2463	1,374	1,244
2400	1,279	4566	6,324	2465	1,371	1,243
2600	1,316	4842	6,432	2466	1,369	1,242
2800	1,352	5117	6,533	2468	1,368	1,241
3000	1,388	5392	6,627	2473	1,368	1,240
$p=19\,000$ бар						
700	0,893	2223	4,586	2653	1,658	1,345
800	0,921	2385	4,788	2628	1,544	1,323
1000	0,971	2679	5,103	2592	1,477	1,293

Окончание таблицы

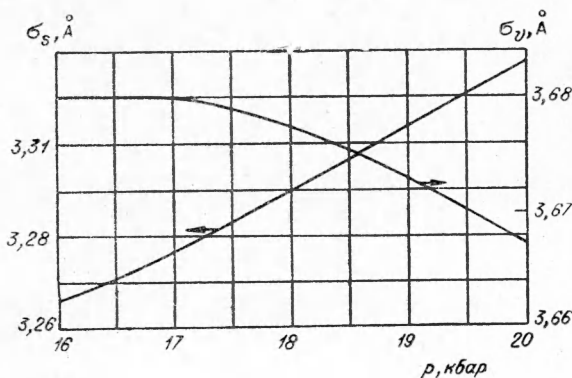
$t, ^\circ\text{K}$	$v$	$l$	$s$	$a$	$c_p$	$c_p/c_v$
1200	1,017	2962	5,354	2573	1,439	1,278
1400	1,059	3247	5,568	2553	1,416	1,265
1600	1,099	3534	5,753	2534	1,401	1,253
1800	1,137	3820	5,916	2519	1,389	1,245
2000	1,175	4097	6,059	2518	1,383	1,243
2200	1,212	4372	6,188	2519	1,378	1,243
2400	1,247	4648	6,306	2519	1,374	1,242
2600	1,282	4924	6,415	2520	1,372	1,241
2800	1,317	5200	6,516	2522	1,370	1,240
3000	1,351	5476	6,610	2526	1,370	1,239

$p=20\ 000\ \text{бар}$

700	0,877	2291	4,558	2711	1,681	1,344
800	0,904	2455	4,762	2685	1,561	1,322
1000	0,952	2751	5,030	2649	1,490	1,292
1200	0,997	3036	5,333	2630	1,449	1,277
1400	1,037	3323	5,518	2609	1,423	1,264
1600	1,075	3611	5,735	2589	1,407	1,252
1800	1,111	3899	5,898	2573	1,395	1,244
2000	1,148	4176	6,042	2572	1,387	1,242
2200	1,183	4453	6,171	2572	1,382	1,242
2400	1,217	4729	6,289	2573	1,378	1,241
2600	1,251	5006	6,399	2573	1,375	1,240
2800	1,284	5283	6,500	2575	1,373	1,239
3000	1,317	5559	6,594	2578	1,373	1,238

скорость звука  $a$  — м/сек, теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно  $c_p$  и  $c_v$  — кдж/кг·град.

При расчете таблицы были определены зависимости  $\sigma_v(p)$ ,  $\sigma_s(p)$  и  $\sigma_l(p)$  в рассматриваемом диапазоне давлений. Для этой цели были рассчитаны и построены диаграммы зависимостей удельного объема, энтропии и энтальпии от давления при постоянной температуре  $T=700^\circ\text{K}$ . На диаграммы были нанесены соответствующие семейства кривых, рассчитанных при различных значениях  $\sigma$ . Кроме того, на каждую из диаграмм были нанесены кривые соответствующих зависимостей, полученных с помощью уравнения Тэта. Искомые зависимости были определены по точкам пересечения каждой из кривых соответствующего семейства с кривой, рассчитанной по уравнению Тэта.



На рисунке приведены полученные зависимости  $\sigma_v(p)$  и  $\sigma_s(p)$ . При нахождении  $\sigma_l$  было обнаружено, что в рассматриваемом диапазоне эта величина пренебрежимо мало зависит от давления и составляет  $\sigma_l \approx 3,657 \text{ A}$ .

Табличные значения удельного объема, энтропии и энтальпии были рассчитаны далее по форму-

лам работы [7] с использованием найденных зависимостей  $\sigma_v(p)$ ,  $\sigma_s(p)$  и  $\sigma_l$ . 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  $3000^\circ \text{K}$ , 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. Картикс, 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-