

Л. А. РОТТ

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В настоящее время стало общепринятым отождествлять сильно сжатый газ с жидкостью и, следовательно, относить его к конденсированным системам. В этом, в частности, убеждает применимость эмпирического уравнения Тэта как к жидкостям, так и к сильно сжатым газам [1, 2]

Однако уравнение Тэта не является полным уравнением состояния вследствие отсутствия в нем явной зависимости от температуры, и это сильно ограничивает его применимость для вычисления термодинамических функций конденсированных систем.

В работе [3] было показано, что полученное нами уравнение состояния для сильно сжатого газа

$$\ln \frac{P - \frac{RT}{v}}{A} = C \frac{r_m - r}{T}, \quad (1)$$

где  $P$  — давление газа (атмосферы),  $v$  — объем ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ),  $T$  — температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $r = \sqrt[3]{v}$ ;  $A, C$  и  $r_m$  — постоянные величины, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными по сжимаемости азота и аммиака при высоких и сверхвысоких давлениях.

В работе [4] уравнение (1) было использовано для вычисления термодинамического коэффициента расширяемости и зависимости теплоемкости сильно сжатого газа от давления.

Как показала дальнейшая проверка, уравнение состояния (1) применимо также к жидкостям. Так, например, уравнение (1) передает данные  $P-v-T$  для воды (последние имеются в работе [5]), если входящим в уравнение констан-

там придать соответственно значения:  $C = 5420$ ,  $A = 26700$ ,  $r_m = 2,38$ .

Представляет интерес получить, пользуясь имеющимся уравнением состояния, термодинамические функции (летучесть, коэффициент Джауль—Томсона, изменение теплосодержания, энтропии, внутренней энергии), знание которых необходимо для практических физико-химических расчетов. При этом в дальнейшем будем полагать применимость полученных результатов к жидкостям и сжатому газу. В заключение работы рассмотрим скорость звука в конденсированных системах, подверженных сильному сжатию.

**Расчет летучести.** Известно, что искомая летучесть системы  $f$  удовлетворяет уравнению

$$RT \frac{\partial \ln f/f_0}{\partial P} = v, \quad (2)$$

где  $f_0$  — летучесть при давлении  $P_0$ .

Пользуясь определяющим уравнением (2), можно записать

$$RT \ln f/f_0 = \int_{v_0}^v v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv. \quad (3)$$

Дифференцируя уравнение (1), получим выражение:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{RT}{v^2} - \frac{ab}{3v^{5/2}} \exp \left\{ -b v^{1/2} \right\}, \quad (4)$$

где

$$a = A \exp \left\{ \frac{cr_m}{T} \right\}, \quad b = \frac{c}{T}.$$

Выполнив затем интегрирование в уравнении (3) (температуру полагаем постоянной), получим искомое выражение для летучести:

$$\ln \frac{fv}{f_0 v_0} = \frac{1}{RT} \left\{ \Phi(P, v, T) - \Phi(P_0, v_0, T) \right\}, \quad (5)$$

где

$$\Phi = \left( P - \frac{RT}{v} \right) \left( v + \frac{3}{b} v^{3/2} + \frac{6}{b^2} v^{1/2} + \frac{6}{b^3} \right). \quad (6)$$

Д. С. Циклис, используя эмпирическое уравнение Тэта [6]

$$v = v_0 - cv_0 \ln \frac{B + P}{B + P_0},$$

где  $v_0$  — начальный объем при давлении  $P_0$ ,  $BuC$  константы, получил выражение для летучести:

$$\lg f/f_0 = \frac{v_0}{2,303RT} \left\{ \left[ 1 + c + c \lg(B + P_0) \right] (P - P_0) - 2,303 c \left[ (B + P) \lg(B + P) - (B + P_0) \lg(B + P_0) \right] \right\}. \quad (7)$$

Однако формула (7) в отличие от полученной нами формулы (5) не содержит в явном виде зависимость летучести от температуры.

В таблице 1 приведены результаты оценки полученной формулы (5) для весьма широкого интервала давлений. Для сравнения приведены данные из работы П. Е. Большакова [7], полученные дифференцированием экспериментальных значений  $P-v-T$  (замечание по этому поводу см. ниже).

Таблица 1

Значение летучести азота

Ратм.	-75°C, $P_0=7520$		0°C, $P_0=9250$		25°C, $P_0=9600$	
	lnf выч. по (5)	lnf [7]	lnf выч. по (5)	lnf [7]	lnf выч. по (5)	lnf [7]
3000	10,71	11,56	10,4	10,91	10,56	10,75
6000	15,9	16,8	14,43	15,01	14,36	14,56
10000			19,1			

  

Ратм.	50°C, $P_0=10000$		100°C, $P_0=10650$	
	lnf выч. по (5)	lnf [7]	lnf выч. по (5)	lnf [7]
3000	10,59	10,63	10,72	10,35
6000	14,18	14,19	14,06	13,58
10000	18,28	18,3*	17,64	17,2*

\*) По данным работы [6]. Данные П. Е. Большакова лишь для давлений до 6000 атм.

Входящие в формулу (5) константы (помимо  $P_0$ ) имеют следующие значения:

$$v_0 = 25,35 \text{ см}^3/\text{моль}, f_0 = 8,826 \cdot 10^7$$

Вычисление изменения энтропии. Располагая значениями  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ , можно вычислить изменение энтропии (равно как и теплосодержания и внутренней энергии)

$$\Delta S = - \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP, \quad (8)$$

или

$$\Delta S = - \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv. \quad (9)$$

Дифференцируя уравнение состояния (1), получим выражение:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\frac{R}{v} - \frac{c(r_m - r)}{T^2} \left(P - \frac{RT}{v}\right)}{\frac{RT}{v^2} + \frac{c}{3T v^{1/2}} \left(P - \frac{RT}{v}\right)} \quad (10)$$

Умножая правые части (4) и (10), получим подинтегральное выражение для равенства (9)

$$\frac{P - \frac{RT}{v}}{T} \ln \frac{P - \frac{RT}{v}}{A} - \frac{R}{v},$$

или в виде

$$\frac{R}{v} - \frac{Ac(r_m - v^{1/2})}{T^2} \exp \left\{ c \frac{r_m - v^{1/2}}{T} \right\}.$$

Выполнив интегрирование, получим искомое выражение для изменения энтропии:

$$\Delta S = R \ln \frac{v}{v_0} + \frac{3}{T} \left\{ \Phi(P, v, T) - \Phi(P_0, v_0, T) \right\}, \quad (11)$$

где

$$\Phi = \left( P - \frac{RT}{v} \right) \left( -v + kv^2 + \frac{2k}{b} v^{1/2} + \frac{2k}{b^2} \right),$$

$$b = \frac{c}{T}, \quad k = r_m - \frac{3}{b}.$$

Произведем численную оценку полученного результата. Так, например, при  $50^{\circ}\text{C}$  и повышении давления от 3000 до 6000 атм. изменение энтропии азота равно:

$$\Delta S = S_{6000, \text{Т}} - S_{3000, \text{Т}} = -2,68 \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}}$$

(так как входящие в уравнение состояния константы вычислены при значении универсальной газовой постоянной

$R = 82,06 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{атм.}}{\text{град. моль}}$ , то окончательный результат, полученный по формуле (11), должен быть умножен на переходный коэффициент  $24,22 \cdot 10^{-3}$ ).

По данным П. Е. Большакова, вычисленным им по экспериментальным значениям  $P-v-T$  [7], соответствующее изменение энтропии равно  $-1,77$ .

При  $100^{\circ}\text{C}$

$$\Delta S = S_{6000, \text{Т}} - S_{3000, \text{Т}} = -1,94 \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}};$$

$$\Delta S = S_{6000, \text{Т}} - S_{3000, \text{Т}} = -2,6 \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}};$$

$$\Delta S = S_{6000, \text{Т}} - S_{6000, \text{Т}} = -0,85 \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}}.$$

Соответствующие значения из работы [7] равны  $-1,26$ ,  $-1,73$  и  $-0,47$ .

Приведенные для сравнения значения из работы [7] получены дифференцированием экспериментальных значений  $P-v-T$ . А это, как неоднократно указывалось различными авторами (см., например, [8]), является весьма ненадежным методом, так как кривизна изобар  $v-T$  и изохор  $P-T$  лежат в пределах ошибок измерения объемов.

**Изменение теплосодержания** определяется следующим образом:

$$\Delta H = \int_{P_0}^P v \left[ 1 - \frac{T}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dp$$

или

$$\Delta H = \int_{v_0}^v v \left[ 1 - \frac{T}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv. \quad (12)$$

Подставляя в (12) выражения для производных  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$  соответственно (4) и (10) и выполнив интегрирование, получим искомое изменение теплосодержания:

$$\Delta H = \int_{v_0}^v \left\{ \frac{Ac}{T} \left( r_m - \frac{4}{3} v^{1/3} \right) \exp \left\{ c \frac{r_m - v^{1/3}}{T} \right\} - \frac{2RT}{v} \right\} dv =$$

$$= 2RT \ln \frac{v_0}{v} + \Phi(P, v, T) - \Phi(P_0, v_0, T),$$

$$\Phi = \left( P - \frac{RT}{v} \right) \left( 4v + 3k v^{1/3} + \frac{6k}{b} v^{1/3} + \frac{6k}{b^2} \right),$$

$$b = \frac{c}{T}, \quad k = \frac{4}{b} - r_m.$$

#### Изменение внутренней энергии системы $\Delta E$

$$\Delta E = \int_{v_0}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - P \right] dv. \quad (14)$$

Дифференцируя уравнение состояния, найдем производную  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} - \frac{P - \frac{RT}{v}}{T} \ln \frac{P - \frac{RT}{v}}{A} \quad (15)$$

Все подинтегральное выражение (14) можно представить в виде:

$$- \left( P - \frac{RT}{v} \right) \left( \ln \frac{P - \frac{RT}{v}}{A} + 1 \right),$$

или

$$- A \left( c \frac{r_m - r}{T} + 1 \right) \exp \left\{ c \frac{r_m - r}{T} \right\}.$$

Выполнив интегрирование в (14), окончательно получим:

$$\Delta E = \Phi(P, v, T) - \Phi(P_0, v_0, T),$$

$$\Phi = 3 \left( P - \frac{RT}{v} \right) \left( -v + kv^{2/3} + \frac{2k}{b} v^{1/3} + \frac{2k}{b^2} \right), \quad (16)$$

$$b = \frac{c}{T}, \quad k = r_m - \frac{2}{b}.$$

### Вычисление коэффициента Джауль—Томсона $\mu$

Согласно известному термодинамическому соотношению

$$\frac{\mu C_p}{v} = \frac{T}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - 1. \quad (17)$$

Подставляя в (17) значение производной  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ , (10)

получим:

$$\mu = - \frac{\left( P - \frac{RT}{v} \right) \left( \ln \frac{P - \frac{RT}{v}}{A} + \frac{cv^{1/3}}{3T} \right)}{C_p \left[ \frac{RT}{v^2} + \frac{c}{3T v^{2/3}} \left( P - \frac{RT}{v} \right) \right]} \quad (18)$$

Определим порядок величины коэффициента Джауль—Томсона на примере сжатого азота.

При 50°C и давлении  $P = 3000$  атм.  $\mu = -0,054 \frac{\text{град.}}{\text{атм.}}$

( $C_p$  взято из работы [7] и равно  $8,71 \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}}$ ).

По данным П. Е. Большакова  $\mu = -0,067$ .

Чтобы получить приведенную размерность численных значений, результат вычисления по формуле (18) следует умножить на  $24,22 \cdot 10^{-3}$ .

В заключение рассмотрим распространение звука в конденсированной системе (жидкость, сжатый газ) При условии, что звуковая волна является адиабатическим движением, скорость распространения последней  $U$  определяется следующим выражением:

$$U = \sqrt{\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s}, \quad (19)$$

где  $\rho$  — плотность вещества.

Выражение (19) определяет скорость звука по адиабатической сжимаемости вещества. Последняя связана с изотермической сжимаемостью

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s = \frac{C_p}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$$

Тогда скорость звука равна

$$U = \sqrt{-\frac{C_p}{C_v} v^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (20)$$

Подставляя выражение (10) для производной  $\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$ , получим окончательно

$$U^2 = \frac{C_p}{C_v} \left[ R T + \frac{C v^{4/3}}{3T} \left( P - \frac{RT}{v} \right) \right] \quad (21)$$

Первый член правой части (21) определяет квадрат скорости распространения звука в идеальном газе. Поэтому второй член можно интерпретировать как величину, характеризующую отклонение реальной системы от идеального газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Циклис, ДАН, 79, 289 (1951).
2. Д. С. Циклис, ДАН, 91, 889 (1953).
3. Л. А. Ротт, ЖФХ, 30, вып. 12 (1956).
4. Л. А. Ротт, Сборник научных трудов БЛТИ, вып. 10 (1957).
5. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci, 66, 185 (1931).
6. Д. С. Циклис, ЖФХ, 30, вып. 5 (1956).
7. П. Е. Большаков, ЖФХ, 18, вып. 3—4 (1944).
8. А. М. Розен, ЖФХ, 27, 178 (1953).