

Л. А. РОТТ

кандидат физико-математических наук

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ СЖАТОГО ГАЗА

Плотность сильно сжатого газа становится настолько большой, что ряд авторов не без известных оснований отождествляет его с жидкостью. Для жидкости, находящейся под высоким давлением, известно эмпирическое уравнение состояния Тэта [1].

Д. С. Циклис [2,3], основываясь на предположении о близости свойств сильно сжатого газа и жидкости, применил уравнение Тэта к полученным им экспериментальным данным по сжимаемости азота и аммиака вплоть до 10 000 атм.

Эмпирическое уравнение Тэта для сжатого азота

$$\frac{v-v_0}{v_0} = c \ln \frac{B+P}{B+P_0}, \quad (1)$$

где v_0 — начальный объем при давлении P_0 , принятый за нуль отсчета, а B и C — константы, дало хорошее совпадение с опытом. Аналогичное уравнение было проверено и для аммиака.

Однако уравнение (1) не является полным уравнением состояния вследствие отсутствия в нем явной зависимости от температуры. В уравнении (1) константы B и C зависят от температуры.

Представляет большой теоретический и практический интерес отыскание полного уравнения состояния. Решение такой задачи возможно лишь методами статистической термодинамики. В нашей работе [4] с помощью развитой в ней общей статистической теории указана возможность получения уравнения состояния сильно сжатого газа. В указанной работе введены частичные функции распределения F_{sk} , которые позволяют рассматривать отдельные состояния однокомпонентной молекулярной системы.

Разделим весь объем системы V на N равных ячеек (N — число молекул системы). Тогда функции F_{sk} определяются следующим образом: выражение $F_{sk}(q^1, \dots, q^s) dq^1 \dots dq^s$ представ-

ляет вероятность того, что положения произвольной группы S молекул лежат соответственно в бесконечно малых объемах dq^1, \dots, dq^s около точек q^1, \dots, q^s , находящихся, в свою очередь, в одной из ячеек, и при условии, что остальные $N-S$ молекул распределены таким образом, при котором в любой другой ячейке можно встретить не больше k молекул. В работе принято, что q^1, \dots, q^s означают координаты произвольных молекул, q_1, \dots, q_s — координаты фиксированных молекул N_1, N_2, \dots .

Из приведенного определения следует, что функция F_{sk} выражает собою условную вероятность. Так, например, F_{11} выражает такое состояние системы, когда в каждой ячейке находится по одной молекуле.

Рассмотрим случай сверхвысоких давлений, когда можно ограничиться одинарной функцией распределения $F_{11}(q)$. Последняя является решением интегро-дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial F_{11}(q^1)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\Theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \varphi(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{11}^{(1)}(q^1, q^2) dq^2 = 0,$$

где $\varphi(|q^1 - q^2|)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух частиц с координатами $q^{1\alpha}$ и $q^{2\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$), $\Theta = kT$, k — универсальная постоянная Больцмана, T — температура, v_1 — молекулярный объем, в котором находится произвольная частица около координаты q^1 . $F_{11}^{(1)}(q^1, q^2) dq^1 dq^2$ означает вероятность того, что произвольные две молекулы находятся около координат q^1 и q^2 , находящихся в двух разных ячейках 1 и 2, а остальные молекулы распределены так, что в любой ячейке можно встретить не больше одной молекулы.

Функцию $F_{11}^{(1)}$ можно аппроксимировать следующим образом:

$$F_{11}^{(1)}(q^1, q^2) = F_{11}(q^1) F_{11}(q^2) g(|q^1 - q^2|),$$

где на функцию $g(|q^1 - q^2|)$ накладываем требование: $g(|q^1 - q^2|) = 0$ при $|q^1 - q^2| \leq a$ (учет непроницаемости частиц) и $\lim g(|q^1 - q^2|) = 1$ при $|q^1 - q^2| \rightarrow \infty$.

Учитывая затем, что

$$\frac{\partial \varphi(|q - q^1|)}{\partial q^\alpha} g(|q - q^1|) = \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \int_{\infty}^{|q - q^1|} g(r) d\varphi(r),$$

и полагая

$$\int_{\infty}^{|q - q^1|} g(r) d\varphi(r) = K(|q - q^1|),$$

получим для определения $F_{11}(q)$ нелинейное интегральное уравнение:

$$\ln \{cF_{11}(q)\} = -\frac{1}{\Theta} \int_{V-v_1} K(|q - q^1|) F_{11}(q^1) dq^1. \quad (2)$$

Решение уравнения (2) представляет известную трудность. При давлениях газа, близких к плотной упаковке частиц,

$$\int_v F_{11}(q) dq = Q_N,$$

где Q_N — конфигурационный интеграл системы.

Подставим в уравнение (2) следующие разложения:

$$F_{11}(q) = F_1^{(0)} + (v - v_0) F_1^{(1)} + \dots ;$$

$$c = c_0 + (v - v_0) c_1 + \dots ,$$

где v_0 — некоторый фиксированный «минимальный» объем.

Так как $v > v_0$, то $v - v_0$ является «свободным объемом». При высоких давлениях $v - v_0$ является малым параметром, который и используется для разложения искомых функций распределения. Приравнявая нулю члены при одинаковых степенях малого параметра, получим:

$$\ln c_0 F_1^{(0)} = -\frac{1}{\Theta} \int_{v-v_0} K(|q - q^1|) F_1^{(0)} dq^1;$$

$$c_0 F_1^{(1)} + c_1 F_1^{(0)} = -\frac{c_0 F_1^{(0)}}{\Theta} \int_{v-v_0} K(|q - q^1|) F_1^{(1)}(q^1) dq^1 -$$

$$-\frac{c_0 F_1^{(0)}}{\Theta} \int_{S_0} K(|q - q^1|) F_1^{(0)} \frac{dn}{dv} \Big|_{v=v_0} d\tau^* \quad (3)$$

.....

Уравнение (3) приводится к виду:

$$F(q) = f(q) + \lambda \int_{v-v_0} K(|q - q^1|) F(q^1) dq^1.$$

Цель настоящей статьи — показать, что если уравнение (3) допускает решение вида:

$$\frac{B}{\Theta} \exp \left\{ \frac{\beta(r_\tau - r)}{\Theta} \right\} \quad \beta, r_\tau, B = \text{const}, \quad (4)$$

то можно получить уравнение состояния сильно сжатого газа и вытекающие из него термодинамические соотношения, оправдывающиеся в широком интервале давлений (r — расстояние произвольной точки ячейки v от ее центра. Ячейку предполагаем в виде сферы радиуса ρ).

Конфигурационный интеграл

$$Q_N = \int_v F_1^{(0)} dq + (v - v_0) \int_v F_1^{(1)} dq.$$

* $\frac{dn}{dv} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta v}$, Δn — длина отрезка нормали к поверхности $s(v)$, заключенного между $s(v)$ и $s(v + \Delta v)$.

Тогда давление газа

$$p = \frac{\Theta}{Q_N} \frac{\partial Q_N}{\partial v} = \Theta \frac{F_1^{(0)} + \int_{v_0}^v F_1^{(1)} dq + (v - v_0) F_1^{(1)}}{Q_N}$$

Если $F_1^{(0)} = const$, то при $v \rightarrow v_0$, $Q_N \cong F_1^{(0)} v$;

$$p = \frac{\Theta}{v} + \frac{\Theta}{F_1^{(0)} v} \int_{v_0}^v F_1^{(1)} \dots$$

Выполнив интегрирование, получим:

$$p = \frac{\Theta}{v} + \frac{6B\Theta^3}{\beta^3 \rho^3 F_1^{(0)}} e^{\beta r_{\tau}/\Theta} \left[1 - \left(\frac{\beta^2 \rho^2}{2\Theta^2} + \frac{\beta \rho}{\Theta} + 1 \right) e^{-\beta \rho/\Theta} \right]. \quad (5)$$

При достаточно высокой температуре $\beta < \Theta$, если v —объем одного моля, в интервале давлений 3 000—10 000 *атм* и в рассматриваемом интервале температур $\pm (50-100^\circ\text{C})$ величина ρ порядка 3. Уравнение (5) можно записать в виде:

$$\ln \frac{\left(p - \frac{\Theta}{v} \right) F_1^{(0)}}{\frac{6B\Theta^3}{\beta^3 \rho^3} \exp\left\{ \frac{\beta r_{\tau}}{\Theta} \right\}} = - \left(\frac{\beta^2 \rho^2}{2\Theta^2} + \frac{\beta \rho}{\Theta} + 1 \right) \exp\left\{ - \frac{\beta \rho}{\Theta} \right\}.$$

Последний член в уравнении (5) намного меньше единицы.

Так как для указанных значений давления и температуры ρ изменяется в очень узком интервале, то с достаточной степенью точности путем введения дополнительной константы правую часть последнего уравнения можно представить в виде:

$$D \exp\left\{ \frac{\beta(\rho - \rho_{\tau})}{\Theta} \right\}, \text{ где } \rho > \rho_{\tau}, D = const, \rho_{\tau} = const.$$

Экспоненциальную функцию представим первыми двумя членами ее разложения по малому параметру $\beta/\Theta (\rho - \rho_{\tau})$. При тех же условиях $\frac{\Theta^3}{F_1^{(0)} \beta^3 \rho^3} \exp\left\{ \frac{\beta r_{\tau}}{\Theta} \right\} \cong const$.

Справедливость последних упрощений подтверждается дальнейшей проверкой.

Окончательно имеем:

$$\ln \frac{p - \frac{RT}{V}}{A} = c \frac{\rho_{\tau} - \rho}{T}, \quad (6)$$

где R — газовая постоянная, V — объем $\left(\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right)$,

P — давление газа (*атм*) $\rho = \sqrt[3]{V}$.

Уравнение состояния (6) было проверено по экспериментальным данным для сжимаемости азота и аммиака в интервале дав-

лений от 3 000 до 10 000 *атм* при различных значениях температуры (см. [5]).

Значения входящих в уравнение состояния констант:

для азота $\rho_T = 2,84$; $C = 1\,290,85$; $A = 13\,238,4$ и

для аммиака $\rho_T = 2,65$; $C = 2\,596,49$; $A = 13\,630,2$.

Полученное уравнение состояния сильно сжатого газа используем для отыскания основных термодинамических соотношений, имеющих важное практическое приложение.

Термодинамический коэффициент расширяемости α_k . Из уравнения состояния после несложных преобразований получим:

$$\alpha_k = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT - V \left(p - \frac{RT}{V} \right) \ln \frac{p - \frac{RT}{V}}{A}}{RT^2 + \frac{c}{3} V^{4/3} \left(p - \frac{RT}{V} \right)}. \quad (7)$$

Ниже приведены результаты вычисления коэффициента расширяемости по формуле (7) для азота при температурах -75°C и $+50^\circ\text{C}$. Так как в формулу (7) и другие термодинамические соотношения входят характерные выражения:

$$p - \frac{RT}{V}, \quad \frac{p - \frac{RT}{V}}{A}, \quad \ln \frac{p - \frac{RT}{V}}{A},$$

то в таблицах 1 и 2 приведены их численные значения.

Таблица 1

$t = 50^\circ\text{C}$

P	$P - \frac{RT}{V}$	$\frac{P - \frac{RT}{V}}{A}$	$\ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A}$	α_k
3000	2 249	0,17	-1,775	0,00138
4000	3 191	0,241	-1,425	0,00115
5000	4 135	0,312	-1,17	0,00098
6000	5 091	0,384	-0,96	0,00083
7000	6 050	0,457	-0,785	0,000693
8000	7 016	0,53	-0,637	0,000582
9000	7 990	0,604	-0,506	0,000487
10000	8 954	0,675	-0,392	0,000392

П. Е. Большаковым [6] по экспериментальным данным $P-V-T$ для азота до давлений 6 000 *атм* был рассчитан ряд термодинамических величин. В таблице 2 для сравнения приведены данные из работы [6]. Для $t = 50^\circ\text{C}$ имеем несколько большее расхождение.

t = -75°C

P	$P - \frac{RT}{V}$	$\frac{P - \frac{RT}{V}}{A}$	$\ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A}$	α_k	$\alpha_k \text{ эксп.}$
3000	2 452	0,185	-1,688	0,00139	0,00115
4000	3 427	0,259	-1,35	0,00113	0,00096
5000	4 405	0,333	-1,128	0,000955	0,00087
6000	5 385	0,407	-0,898	0,000775	0,00079

Вычисление теплоемкости сжатого газа. Используя уравнение состояния, получим выражение для $c_p - c_v$

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{\left[RT - V \left(P - \frac{RT}{V}\right) \ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A}\right]^2}{RT^2 + \frac{c}{3} V^{1/3} \left(P - \frac{RT}{V}\right)} \quad (8)$$

или можно записать:

$$C_p - C_v = \alpha_k \left[RT - V \left(p - \frac{RT}{V}\right) \ln \frac{p - \frac{RT}{V}}{A}\right]. \quad (9)$$

Результаты вычислений приведены в таблице 3.

Найдем соответствующие выражения для

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial P}\right)_T \text{ и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T.$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = \frac{P - \frac{RT}{V}}{T} \ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A} \left[2 + \ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A}\right].$$

Так как

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_v}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

то

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial P}\right)_T = -V^2 \frac{\left(p - \frac{RT}{V}\right) \ln \frac{p - \frac{RT}{V}}{A} \left[2 + \ln \frac{p - \frac{RT}{V}}{A}\right]}{RT^2 + \frac{c}{3} V^{1/3} \left(p - \frac{RT}{V}\right)}. \quad (10)$$

Из (10) видно, что с ростом давления теплоемкость C_v увеличивается, так как $\left(\frac{\partial C_v}{\partial P}\right)_T > 0$ (по крайней мере, в широком интервале давлений пока $P - \frac{RT}{V} < A$)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

Из анализа уравнения состояния видно, что при постоянном давлении левая часть (6) очень слабо изменяется с изменением температуры. Так, например, при $P = 5000$ атм и $t = -75^\circ\text{C}$ и $V = 27,3$ см³/моль

$$\ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A} = -1,103,$$

а при $t = +25^\circ\text{C}$ и соответственно $V = 30$ см³/моль

$$\ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A} = -1,125.$$

При увеличении температуры на 100°C , т. е. более чем в 1,5 раза, левая часть (6) изменилась на 2%. Тогда уравнение состояния можно записать:

$$C \frac{P - \frac{RT}{V}}{T} = f(p), \quad (11)$$

и вычисление $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T$ упрощается.

Используя (11), получим:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{3V^{2/3} \left(P - \frac{RT}{V}\right)}{T}$$

и окончательно:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -\frac{2V^{1/3} T}{C^2} \left[\ln \frac{P - \frac{RT}{V}}{A} \right]^2. \quad (12)$$

Из последнего видно, что с ростом давления C_p уменьшается. Уменьшение C_p наблюдалось до давлений 2000 атм для азота при температурах -75°C и 25°C П. Е. Большаковым [6]. Однако при дальнейшем росте давления, судя по цитированной работе, C_p медленно увеличивается, что противоречит (12). Указанное противоречие подтверждает вывод А. М. Розена [7] о том, что вычисление изменения C_p и C_v с давлением (объемом) по имеющимся экспериментальным данным $P - V - T$ нельзя считать надежным, так как кривизна изобар $V - T$ и изохор $P - T$ лежит в пределах ошибок измерения объемов.

Из (12) видно, что любое уточнение входящих в правую часть констант A и C не изменит знака производной.

Произведем численную оценку изменения C_p . При $t = -75^\circ\text{C}$ и $P = 3\,000$ атм

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -0,0021$$

и при $P = 4\,000$ атм

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -0,00134.$$

Тогда приближенно:

$$\Delta C_p \approx 0,054 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}}$$

При $t = +50^\circ\text{C}$ и $P = 3\,000$ атм

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -0,00436,$$

а при $P = 4\,000$ атм

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -0,00252$$

$$\Delta C_p \approx 0,083 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}}$$

Такое изменение теплоемкости по порядку величины получено и в работе [6].

Таблица 3

$t = 50^\circ\text{C}$			$t = -75^\circ\text{C}$		
P	$C_p - C_v$ кал моль град	$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T$	P	$C_p - C_v$	$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T$
3 000	5,62	0,00502	3 000	4,7	0,0113
4 000	4,9	0,0183	4 000	4,02	0,0185
5 000	4,17	0,0211	5 000	3,52	0,0202
6 000	3,42	0,0211	6 000	2,71	0,02
7 000	2,68	0,0197	—	—	—
8 000	2,08	0,0176	—	—	—
9 000	1,57	0,0151	—	—	—
10 000	1,1	0,0123	—	—	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Tait, Report on some of the Physical Properties of Water, 1888 г. (цит. по Tammann, Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Leipzig, 1907 г.).
2. Д. С. Циклис, ДАН. 79,289 (1951 г.).
3. Д. С. Циклис, ДАН. 91,889 (1953 г.).
4. Л. А. Ротт. Диссертация, БГУ (1955 г.).
5. Л. А. Ротт. ЖФХ, 30,2827 (1956 г.).
6. П. Е. Большаков. ЖФХ, 18,121 (1944 г.).
7. А. М. Розен. ЖФХ, 27,178 (1953 г.).