

А.И. ЛЮТЫЙ, Л.Н.ГЛУШКО, кандидаты техн. наук
(Украина, Днепропетровск, национальный горный университет)

ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА И РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

С развитием геотехнологических способов разработки месторождений и увеличением требований к качеству горного сырья тепловые процессы и тесно связанные с ними термодинамические свойства вещества все в большей степени переходят из разряда сопутствующих в чисто технологические. Поэтому в поле зрения естествознания и его практических применений всегда актуальной была задача описания состояния вещества. В связи с этим методы термодинамики привлекались для решения проблем как теоретического, так и прикладного характера.

Одной из центральных проблем является теория фазовых превращений – переходы вещества из одной фазы в другую. Частным случаем их являются изменения агрегатного состояния вещества, например, переход газа в жидкость, жидкости в твердое тело, переход металла из ферромагнитного состояния в парамагнитное, из сверхпроводящего в несверхпроводящее и т.д.

Особенностью фазовых превращений является скачкообразное изменение термодинамических функций, с которыми связаны критические явления в макроскопических системах. При фазовых переходах первого рода (плавление, кипение) при неизменных давлении и температуре скачком изменяются внутренняя энергия, энтропия. Нарушение монотонного изменения термодинамических параметров в критических точках (сингулярность точек фазового перехода) делают проблему описания фазового перехода чрезвычайно трудной как в физическом, так и в математическом смысле [1, 2].

Несмотря на то, что процессы кипения, парообразования исследуются уже более полутора сотни лет [3, 4], корректное уравнение состояния реального газа, т.е. соотношение, связывающее термодинамические параметры вещества и учитывающее факт существования критических точек, до последнего времени не было получено [5].

Лишь недавно на основе идей статистической механики Гиббса [6] удалось получить универсальное термическое уравнение состояния реального газа и произвести сравнение рассчитанных на его основе термодинамических параметров и термодинамических функций вещества с данными экспериментальных измерений. Было показано, что согласие теоретических и справочных данных имеет место во всем диапазоне изменения термодинамических параметров, включая и участок, где сосуществуют паровая и жидкая фазы [7-9]. Именно этот участок изотермы реального газа, где происходит фазовое превращение вещества в условиях неизменного давления, был камнем преткновения многочисленных попыток получения искомого аналитического соотношения как чис-

то эмпирическими средствами, так и теоретически.

В приведенном виде полученное уравнение имеет вид

$$\pi = K \tau \sum_{n=0}^N \frac{n}{N\alpha - n - 1} w(n), \quad (1)$$

где $\pi = p/p_k$, $\tau = T/T_k$, $\alpha = V/V_k$ – приведенные давление, температура и объем; p, T, V – термодинамические параметры состояния вещества, а p_k, T_k, V_k – их значения в критической точке. Параметр $K = RT_k / (p_k V_k M)$ – безразмерная величина, т.н. критический коэффициент, R – газовая постоянная, M – молярная масса вещества. В (1) $w(n)$ есть вероятность появления в газовой фазе n молекул из общего их числа N в макроскопической системе при приведенных температуре и объеме. Эта величина является математической вероятностью и представляет собой правильную дробь

$$w(n) = q_n^n / Z, \quad (2)$$

числитель которой q_n^n – "коэффициент вероятности" (Гиббс), а знаменатель $Z = \sum_{n=0}^N q_n^n$ – большая статистическая сумма. Несмотря на это адаптация расчетов к макроскопической системе приводит к появлению математических затруднений, связанных с оперированием большими числами. В работе [10] эти математические трудности удалось преодолеть, воспользовавшись тем обстоятельством, что коэффициент q_n^n имеет острый максимум при некотором значении n_m ($0 \leq n_m \leq N$). Это позволило перейти к "приведенным коэффициентам вероятности" $\tilde{q}_n^n = q_n^n / q_{n_m}^{n_m}$ и к соответствующей им "приведенной" статистической сумме $\tilde{Z} = \sum_{n=0}^N \tilde{q}_n^n$. При этом вероятность в (1) осталась неизменной.

Коэффициент вероятности q_n^n является функцией числа частиц n в газовой фазе, приведенного объема α и множителя $A(\tau)$, зависящего от приведенной температуры τ и безразмерного параметра $r = E_{исп} / (RT_k)$, где $E_{исп}$ – теплота испарения вещества. Этот множитель имеет вид

$$A(\tau) = \tau^{i/2} \exp(-r(1/\tau - 1)). \quad (3)$$

Здесь i – число степеней свободы молекулы. Сам коэффициент вероятности равен

$$q_n^n = f(n) = \left(\frac{N\alpha - n + 1}{n + 1} A(\tau) \right)^n. \quad (4)$$

Автоматизация та управління процесами збагачення

Для определения экстремума функции $f(n)$ целесообразно искать ее логарифмическую производную. Приравняв ее нулю, придем к трансцендентному уравнению

$$\ln \left[\left(\frac{N\alpha}{n_m} - 1 \right) A(\tau) \right] - \frac{N\alpha/n_m}{N\alpha/n_m - 1} = 0, \quad (5)$$

корнем которого является $N\alpha/n_m$.

Поскольку в (1) сомножители $n/(N\alpha - n + 1)$ слабо зависят от числа частиц n в отличие от вероятности $w(n)$, то сумма фактически сводится к единственному слагаемому с $n = n_m$. Таким образом, приведенное давление реального газа можно рассчитать по формуле

$$\pi \cong K \tau \frac{n_m/(N\alpha)}{1 - n_m/(N\alpha)}. \quad (6)$$

Поскольку, как показано в [8], $K \cong 3,584$, то расчет приведенного давления сводится к нахождению корня трансцендентного уравнения (5), величина которого определяется числом частиц N в макросистеме, термодинамическими параметрами ее τ и α , а также энергией фазового перехода "конденсированная фаза-пар" $E_{исп}$.

Вычисление последней величины с помощью термического уравнения состояния (6) для ряда веществ и сравнение полученных величин со справочными данными является первой задачей данного сообщения.

Расчет осуществлялся с помощью следующей процедуры. Для выбранного вещества из справочных данных извлекалась информация о критических температуре, давлении и удельном объеме [11] и рассчитывались их приведенные величины π, τ, α . Производился выбор значения теплоты испарения $E_{исп}$ и тем самым определялся параметр r . По формуле (3) вычислялся сомножитель $A(\tau)$ при заданном значении температуры T . Следующим этапом было определение корня $N\alpha/n_m$ уравнения (5) с последующим расчетом приведенного давления π из (6). Полученное значение $\pi_{рас}$ сравнивалось со справочной величиной $\pi_{спр}$ при температуре T [11, 12]. Подбор параметра $E_{исп}$ производился таким образом, чтобы в интервале температур от точки кипения $T_{кин}$ до критической температуры T_k можно было добиться наилучшего согласия между расчетными и справочными значениями давления насыщающих паров рассматриваемого вещества.

В таблице 1 представлены результаты расчета давления насыщающих паров для углекислоты (CO_2), которые типичны и для других веществ.

$M=44,011; p_k=73,82\text{бар}; v_k=2,137 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}; T_k=304,19 \text{ К}$

$T, \text{ К}$	216,55	220	230	240	250	260	270	273,15	283	293	303	304,19
$p_{pac}, \text{ бар}$	5,18	5,79	8,66	12,37	17,32	23,74	32,76	34,93	44,84	57,96	71,00	73,62
$p_{cnp}, \text{ бар}$	5,18	6,00	8,91	12,82	17,87	24,21	32,03	34,84	44,83	57,07	71,86	73,82

Поскольку молекула CO_2 линейная, то число активных степеней свободы у нее $i=5$. Подбор параметра $r=4,24$ производился при температуре плавления $T=216,55 \text{ К}$ таким образом, чтобы $p_{pac}=p_{cnp}$. Из таблицы видно, что в интервале температур 216,55 – 304,19 К расчетные и справочные данные согласуются в пределах $\sim 3\%$. Это указывает на то, что в уравнении состояния реального газа для CO_2 параметр r , которому соответствует теплота испарения $E_{исп} = 10718 \text{ Дж/моль}$, можно считать величиной постоянной.

В тех же пределах точности согласуются результаты расчета давления насыщенного пара с данными эксперимента и для других газов – He, Ne, Ar, Kr, Xe, H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , F_2 , H_2O .

В табл. 2 проведено сравнение результатов расчета параметра r и найденной с его помощью величины $E_{исп}^{pac}$ (Дж/моль) со справочными данными о теплоте испарения выше перечисленных веществ. Во всех этих случаях в диапазоне температур от точки кипения до критической температуры, как ранее указывалось, параметр r в (3) и (5) принимался величиной постоянной.

Таблиця 2

Расчетные значения теплоты испарения и оценки температуры Дебая Θ_D (К) для некоторых простых веществ.

Вещ- во	He	Ne	Ar	Kr	Xe	H_2	O_2	N_2	Cl_2	F_2	H_2O	CO_2
r	1,605	3,592	3,844	3,823	3,850	2,609	3,194	3,248	3,3565	3,408	4,606	4,240
$E_{исп}^{pac}$	56,14	13255	4817,9	6652,1	9268,5	714,9	6820	3407,9	12357,1	4077,7	24773,7	10718
$E_{исп}^{cnp}$	81,21	1733	6323,1	9035	12598	908	4108,4	5583,6	20390	6608,6	40611	15285
Θ_D^{pac}	20	143	396	74,3	< 5	92	< 10	50	588	166	--	--
Θ_D^{cnp}	25	75	92	78	64	--	--	--	--	--	--	--

Из таблицы видно, что расчетные значения параметров, которые мы называли теплотой испарения $E_{исп}^{pac}$, в 1,3 – 1,6 раз меньше величины, принимаемой в настоящее время в справочной литературе за энергию фазового перехода "жидкость-пар" $E_{исп}^{cnp}$. Ниже мы рассмотрим соображение, которое, на наш взгляд, не дает оснований для поспешного заключения о некорректности теоретических посылок, на базе которых производился расчет.

Рассмотрим изобарический процесс, при котором твердой кристаллической фазе вещества, первоначально пребывающей при $T=0 \text{ К}$, сообщается теплота в условиях постоянного внешнего давления $p=1 \text{ бар}$. Внутренняя энергия вещества при этом должна адресоваться твердой фазе и равна

$$U = U_{m\epsilon}(T) = \int_0^T C_{m\epsilon}(T) dT, \quad (7)$$

где $C_{m\epsilon}(T)$ – теплоемкость кристалла, рассчитываемая с помощью теории Дебая [13]. По достижении температуры плавления T_{nl} повышение температуры прекращается, и подводимая тепловая энергия тратится на превращение вещества из твердой фазы в жидкую. По окончании этого процесса носителем внутренней энергии вещества является уже жидкая фаза

$$U = U_{ж}(T_{nl}) = \int_0^{T_{nl}} C_{m\epsilon}(T) dT + E_{nl}. \quad (8)$$

Продолжающийся приток тепловой энергии увеличивает внутреннюю энергию теперь уже жидкой фазы вещества

$$U = U_{ж}(T) = \int_{T_{nl}}^T C_{ж}(T) dT + \left(\int_0^{T_{nl}} C_{m\epsilon}(T) dT + E_{nl} \right). \quad (9)$$

По достижении точки кипения $T_{кун}$ рост температуры вновь прекращается, и тепловая энергия затрачивается на превращение вещества из жидкой фазы в газообразную. По завершении процесса кипения эстафета носителя внутренней энергии вещества передается насыщенному пару

$$U = U_{газ}(T_{кун}) = \int_{T_{nl}}^{T_{кун}} C_{ж}(T) dT + \left(\int_0^{T_{nl}} C_{m\epsilon}(T) dT + E_{nl} \right) + E_{исн}. \quad (10)$$

Дальнейшее нагревание увеличивает температуру вещества, которое находится уже теперь в газовой фазе

$$U = U_{газ}(T) = \int_{T_{кун}}^T C_{газ}(T) dT + \left[\left(\int_0^{T_{nl}} C_{m\epsilon}(T) dT + \int_{T_{nl}}^{T_{кун}} C_{ж}(T) dT \right) + E_{nl} + E_{исн} \right]. \quad (11)$$

Выражение в квадратных скобках, очевидно, превосходит энергию превращения "жидкость-пар" $E_{исн}$. Здесь и следует искать истоки факта, который констатировался выше $E_{исн}^{pac} < E_{исн}^{cnp}$. Т.е. за величину $E_{исн}^{cnp}$ следует принять внутреннюю энергию вещества в момент исчезновения жидкой фазы (10). В ее значение теплота испарения $E_{исн}$ входит как одна из составляющих, причем, наиболее существенная, как видно из табл. 2. Другими словами, вычисленный нами из термического уравнения состояния реального газа параметр $E_{исн}^{pac}$ имеет больше оснований претендовать на термин "теплота испарения", чем величина $E_{исн}^{cnp}$.

Автоматизация та управління процесами збагачення

В свете сказанного можно использовать (10) для оценки температуры Дебая Θ_D . Для простых веществ нет серьезных оснований полагать, что теплоемкость вещества в кристаллической и жидкой фазах сколько-нибудь существенно отличаются друг от друга как в точке плавления, так и выше ее. Поэтому, полагая $C_{m6}(T_{пл}) \cong C_{жс}(T_{жс})$, можно приравнять правую часть (10) энергии колебательных мод кристалла в теории Дебая [13]. Для одного моля вещества получи

$$\int_0^{T_{пл}} C_{m6}(T) dT = 9RT_{исп} \left(\frac{T_{исп}}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T_{исп}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = E_{исп}^{сnp} - E_{пл} - E_{исп}^{pac}. \quad (12)$$

В табл. 2 (строка 5) приведены температуры Дебая для тех простых веществ (элементов в периодической таблице), которые числятся в ее списке. Поскольку углекислота и вода – химические соединения двух элементов, то равенства теплоемкостей их в твердой и жидкой фазах, вообще говоря, ожидать не следует.

В заключение стоит вернуться к термическому уравнению состояния реального газа и показать, как из него можно получить соотношение между массой пара m_n и полной массой макросистемы $m = m_n + m_{жс}$, состоящей из пара и жидкости, в двухфазной области в условиях изотермического расширения ($\tau = const$).

Во всем диапазоне изменения температуры ($0 \leq \tau \leq \infty$) корень уравнения (5) варьируется в пределах $0 \leq (n_m / (N\alpha)) \leq 1$. При температурах меньше критической ($\tau < 1$) знаменатель в правой части (6) можно полагать равным единице. Поэтому получим

$$n_m / (N\alpha) = m_i / (m\alpha) \cong \pi / (K\tau). \quad (13)$$

При изотермическом расширении в двухфазной области параметр $n_m / (N\alpha)$ остается величиной постоянной, откуда следует неизменность давления насыщенного пара ($\pi = const$) и пропорциональность его массы m_n объему α , занимаемому системой,

$$m_n = \left(\frac{m \pi}{K \tau} \right) \alpha. \quad (14)$$

По завершении испарения $m_i = m$ пар становится ненасыщенным и его давление начинает убывать обратно пропорционально объему

$$\pi = K \tau / \alpha, \quad (15)$$

в соответствии с уравнением состояния идеального газа.

Формулы (13) и (14), регулирующие соотношение между массой пара и

Збагачення корисних копалин, 2010. – Вип. 40(81)

Автоматизація та управління процесами збагачення

конденсированной фазы на участке фазового перехода, в термодинамике известны как "правило рычага" [14]. Таким образом, переход из состояния насыщенного пара в ненасыщенный (именуемый газовой фазой) имеет характер излома в системе координат термодинамических параметров "давление-объем", что и фиксируется экспериментально.

Другими словами, термическое уравнение реального газа (6) корректно описывает зависимость между тремя термодинамическими параметрами состояния вещества во всей области их изменения, включая и горизонтальный участок фазового перехода от жидкости к газовой фазе и наоборот, т.е. является универсальным соотношением, применимым для всех веществ.

Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – 568 с.
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир, 1973 – 419 с.
3. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 340с.
4. Мейсон Э., Сперлинг Т. Виримальное уравнение состояния. – М.: Мир, 1972. – 280с.
5. Канель Г.И. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М.: Янус, 1996. – 408 с.
6. Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики. – М.: ГИТТЛ, 1946. – 415 с.
7. Лютый А.И. Способ получения уравнения состояния реального газа в статистической механике Гиббса // Гос. горн. акад. – Днепропетровск, 1995. – Деп. в ГНТБ Украины 20.06.95. № 1563. – Укр. 95-29.
8. Лютый А.И., Горобец Л.Ж., Дуброва С.Б. Термический расчет критического давления вещества и его техническое применение // Физика и техника высоких давлений, Донецк, – 1997. – Т. 7, № 3. – С. 81-88.
9. Лютый А.И., Глушко Л.Н. Термическое уравнение состояния реального газа. // Науковий вісник НГУ. – 2003.– №4. – С. 52–59.
10. Лютый А.И. Анализ термического уравнения состояния реального газа // Сб. науч. статей. Днепропетровск. НГУ, 2005.
11. Варгафтик Н.В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 420 с.
12. Таблицы физических величин / Справочник. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
13. Киттель И. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. – 336 с.
14. Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1979. – 552 с.

© Лютый А.И., Глушко Л.Н., 2010

*Надійшла до редколегії 15.02.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*