УДК 537.7, 541.1

В.И. Недоступ
Физико-химический институт имени А.В. Богатского НАН Украины, Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, Украина, 65080
e-mail: physchem@paco.net

МЕТОДИКА РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Предложена удобная для практических расчётов теоретическая модель газовой смеси, реализующая концепцию термодинамического подобия для трёхпараметрического потенциала (n−6). Обоснована форма уравнения состояния смеси, методика определения параметра крутизны отталкивания n и других величин, необходимых для расчёта, а также метод определения энергии взаимодействия разнородных молекул по данным о взаимодействии чистых компонентов. Приведены потенциальные параметры и другие величины для большого числа технически важных газов, необходимые для расчёта термодинамических свойств смесей произвольного состава.
Ключевые слова: *Газовые смеси. Термодинамические свойства. Уравнение состояния. Межмолекулярные взаимодействия.*

V.I. Nedostup

CALCULATION METHOD OF THERMODYNAMIC PROPERTIES GASEOUS MIXTURES

Theoretical model of gaseous mixture useful for practical calculations that realizes conception of thermodynamic similarity for three-parameter potential (n−6) is proposed. The form of mixture state equation, method of parameter determination of n repulsion's steepness and other parameters needed for calculate, as well as a method for determining the energy of interaction of heterogeneous molecular data on the interaction of the pure components are explained. The potential parameters and other values are given for a large number of technically important gases required for the calculation of thermodynamic properties of mixtures of arbitrary composition.
Keywords: *Gaseous mixtures. Thermodynamic properties. Equation of state. Intermolecular interactions.*

ОБОЗНАЧЕНИЯ

B — второй вириальный коэффициент;
f, q — корректирующие множители;
ΔF — конфигурационная часть свободной энергии Гельмгольца;
k — постоянная Больцмана;
N — число Авогадро;
n — показатель крутизны отталкивания потенциала;
T — абсолютная температура;
r — межчастичное расстояние;
$U(r)$ — энергия межмолекулярного взаимодействия;
V — удельный объём;
x_i, x_j — доли компонентов i и j в смеси;
ε и σ — силовые параметры потенциала;
ρ — плотность;
τ — приведённая температура;
ω — приведённая плотность.

ИНДЕКСЫ

о — параметр опорной точки подобия;
кр — параметр критической точки;
Б — температура Бойля;
см — смеси;
* — приведённый параметр.

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные методы расчёта термодинамических свойств смесей основаны на уравнениях состояния, коэффициенты которых комбинируются с учётом уравнений состояния компонентов по предложенным авторами правилам. Эти правила зачастую лишены основательной физической доказательности и нуждаются в корректировке для решения конкретных задач [1].

В настоящей работе делается попытка привлечь

© *В.И. Недоступ*

строгие представления о межмолекулярных взаимодействиях и, опираясь на известную теорию термодинамического подобия, построить уравнение состояния смеси постоянного состава. Предложенная в итоге теоретическая модель уравнения состояния не связана с произвольным комбинированием постоянных, не зависит от агрегатного состояния компонентов и лишена недостатков непосредственного использования термодинамического подобия для смесей.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В газовой смеси одновременно реализуются бинарные, тройные и т.д. взаимодействия однородных и разнородных молекул. Строго учесть эти многовариантные ситуации удаётся только при использовании теоретического вириального уравнения состояния. Однако в практических расчётах это невозможно, поэтому альтернативой являются уравнения состояния, полученные в рамках двух- и трёхжидкостных моделей [2] и, в частности, модели [3], в которой достаточно учесть лишь бинарные разнородные взаимодействия.

Особняком стоят методы, основанные на теории термодинамического подобия [2]. К числу их недостатков следует отнести необходимость определения параметров несуществующих псевдокритических точек смеси [4], что снижает точность расчёта, а также то обстоятельство, что все погрешности относятся непосредственно к свойствам смеси. Чтобы сохранить преимущества метода и избежать основных недостатков, нами предложена модель уравнения состояния, где свойства составляющих компонентов — чистых и гипотетических веществ, отражающих наличие разнородных взаимодействий, описываются с помощью теории термодинамического подобия в строгой модификации, основанной на использовании трёхпараметрического потенциала ($n-6$).

В основу теории термодинамического подобия положено представление о двухпараметрическом потенциале, конформном относительно двух характерных параметров потенциала [5],

$$U=\varepsilon\varphi(r/\sigma). \qquad (1)$$

Вещества, взаимодействующие по потенциалу (1), подобны, т.е. безразмерные свойства в соответственных состояниях, где τ=idem и ω=idem, равны. Поскольку условия (1) для реальных газов не выполняются, предлагается иной подход, основанный на том, что все термодинамические свойства — результат интегрирования функций, содержащих потенциалы. То есть свойства чувствительны не к деталям конфигурации, а к площади под потенциальной кривой.

Представим потенциал i-го соединения через условную базовую потенциальную функцию U_0 в виде:

$$U_i^*(r^*)=f_iU_o^*(r^*/q_i). \qquad (2)$$

Потенциалы, взятые в безразмерной форме, не являются конформными. Корректирующие множители f_i и q_i (мало отличающиеся от единицы) выбраны, как будет видно из дальнейшего, из условия совпадения некоторых характеристических свойств в соответственных состояниях.

С учётом (2) может быть получено выражение для среднего потенциала смеси:

$$U_{\text{см}}^*(r^*)=\sum\sum_{x_i>x_j}x_ix_jf_{ij}U_o^*(r^*/q_{ij}), \qquad (3)$$

где U^* взяты при r^*=idem, а при суммировании учитываются корректирующие множители f_{ij} и q_{ij}. Из (3) после соответствующих преобразований следует уравнение для свободной энергии Гельмгольца:

$$\Delta F_{\text{см}}=\sum\sum_{x_i>x_j}x_ix_j\Delta F_0^*\left(\frac{V^*}{q_{ij}^3},T^*/f_{ij}\right). \qquad (4)$$

Перейдя к макроскопическим переменным, где $T_0\sim\varepsilon$, $V_0\sim\sigma^3$, уравнение (4) можно переписать для бинарной смеси как

$$\Delta F_{\text{см}}^*=x_1^2\Delta F_0(\omega q_1^3,\tau/f_1)+x_2^2\Delta F_0(\omega q_2^3,\tau/f_2)+ \\ +2x_1x_2\Delta F_0(\omega q_{12}^3,\tau/f_{12}). \qquad (5)$$

Уравнение (5) представляет собой уравнение состояния смеси, все составляющие которого взяты при одинаковых ω и τ. В этих координатах не возникает проблемы, связанной с тем, что отдельные компоненты смеси могут при параметрах смеси оказаться в жидкой фазе, и в связи с этим усложнить технику расчёта.

Ранее в [4] считали, что при расчёте свойств смеси удобно в качестве опорных точек подобия использовать реальные точки, расположенные на поверхности смеси, и в частности, координаты кривой идеального газа (КИГ): $T_Б$ — температура Бойля и ρ_0 — плотность на продолжении КИГ в T=0. Подробное исследование КИГ смесей позволило предложить следующие формулы:

$$T_{\text{Бсм}}=x_1^2T_{Б1}+x_2^2T_{Б2}+2x_1x_2 1{,}05\sqrt{T_{Б1}T_{Б2}}; \qquad (6)$$

$$\rho_{\text{см}}=x_1^2\rho_{01}+x_2^2\rho_{02}+2x_1x_2 1{,}033(\rho_{01}^{-1/3}+\rho_{02}^{-1/3})^3. \qquad (7)$$

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРЕКТИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

Для дальнейших рассуждений удобно выбрать трёхпараметрический потенциал ($n-6$), для которого рассчитаны термодинамические свойства в широком интервале значений n. Соответственно, базовым потенциалом назовём потенциал (12−6), для которого известно высокоточное аналитическое уравнение состояния [6].

Продолжая идею использования параметров КИГ — $T_Б$ и ρ_0 в качестве опорных, отметим, что критерием выбора крутизны потенциала отталкивания n будет $T_Б^* = kT_Б/\varepsilon$. Если $T_Б$ является экспериментально определяемой величиной, то значение ε/k обусловлено рядом факторов: выбором экспериментальных данных; видом потенциала, который заранее неизвестен; методикой определения этой величины и т.д. Поэтому предлагается безальтернативный способ определения ε/k, основанный на точных экспериментальных значениях критических параметров и параметров кривой идеального газа, в виде:

$$\varepsilon/k = T_{кр}(1-\rho_{кр}/\rho_o). \qquad (8)$$

Уравнение (8) вытекает из вида «потенциала средней силы», полученного в [7] для поверхности состояния, образованной семейством идеальных кривых. Сравнение ε/k, найденных способом (8), с «литературными», полученными на основании различных экспериментальных данных для разных потенциалов и т.д., показало, что эта величина ε/k (8) находится в интервале других значений, но она не зависит от перечисленных выше факторов и, в этом смысле, является более достоверной.

Соответственно критерием выбора n будет величина:

$$T_Б^* = \frac{T_Б}{T_{кр}(1-\rho_{кр}/\rho_0)}. \qquad (9)$$

Для потенциала (12−6), параметр которого ε используется в (9) при расчёте $T_Б^*$,

$$\rho_o = 2/3\pi N 6^3 = 2{,}398;$$
$$\frac{kT_Б}{\varepsilon} = 3{,}418;$$
$$\frac{kT_{кр}}{\varepsilon} = 1{,}376;$$
$$\rho_{кр} 2/3\pi N 6^3 = 0{,}658.$$

Заметим, что этот критерий одновременно выполняет важные функции точного соответствия треугольнику, образованному КИГ и критической точкой.

В табл. 1 приведены исходные данные для потенциалов $(n-6)$

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{(6/n)^{\frac{n}{n-6}}(n/6-1)}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right],$$

позволяющие выбрать значения n по $T_Б^*$, а затем ρ_o^* и $[T^*(dB^*)/dT]_{T_Б^*}$ газов по найденным значениям n.

Как отмечалось выше, термодинамические свойства чувствительны не к деталям конфигурации $U(r)$, а к интегралу от функции, содержащей $U(r)$. Поэтому корректирующие множители f и q предлагается определять из условия несовпадения параметров КИГ для различных n:

$$f = \frac{T_{Бo}^*}{T_{Бi}^*}; \qquad (10)$$

$$q^3 = f\frac{\left(T^*\dfrac{dB^*}{dT}\right)_{T_{Бi}^*}}{\left(T^*\dfrac{dB^*}{dT}\right)_{T_{Бo}^*}}. \qquad (11)$$

Таблица 1. *Параметры кривой идеального газа для потенциалов (n−6)*

n	ρ_o^*	$T_Б^*$	$\left(T^*\dfrac{dB^*}{dT}\right)_{T_Б^*}$
9	2,252	4,555	0,715
12	2,398	3,418	0,811
15	2,522	2,877	0,873
18	2,642	2,588	0,916
20	2,718	2,410	0,937
21	2,750	2,347	0,949
24	2,850	2,196	0,974
30	3,095	1,994	1,099

Выражение (11) получено из условия удовлетворения углу наклона КИГ в терминах вириального уравнения состояния. Таким образом, величины f и q также подчинены общей идее удовлетворения треугольнику «КИГ — критическая точка».

В табл. 2 приведены исходные величины и результаты расчёта необходимых данных для газов, входящих в состав технически важных смесей.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРЕКТИРУЮЩИХ МНОЖИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛА РАЗНОРОДНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Задача определения энергии взаимодействия разнородных молекул не является тривиальной. Обычный путь связан с комбинированием параметров единого для компонентов потенциала. В нашем случае у каждого компонента свой потенциал, и это существенно осложняет решение поставленной задачи.

Наиболее перспективный путь определения энергии разнородного взаимодействия связан с моделью деформируемых атомов [8]. Согласно этой модели атомы сталкиваются, сближаясь до расстояния, при котором силы отталкивания становятся равны и направлены друг против друга:

$$\left(\frac{dU_1}{dr}\right)_{r_1} = \left(\frac{dU_2}{dr}\right)_{r_2}. \qquad (12)$$

Расстояние между атомами при этом

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2}. \qquad (13)$$

Несмотря на то, что нами было введено удобное

для расчётов, но неочевидное допущение

$$U_{12}(r_{12})=\frac{1}{2}[U_1(r_1)+U_2(2r_{12}-r_1)], \qquad (14)$$

метод нашёл применение в [9]. В нашей работе метод деформируемых атомов получил дальнейшее развитие, благодаря чему можно вычислить энергию разнородных взаимодействий по данным о чистых газах.

Ранее в [10] нами обращалось внимание на то, что подинтегральные выражения вида $\int r\frac{dU}{dr}\exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right)r^2dr$ и $\int U_2\exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right)r^2dr$, входящие в уравнение для давления и для внутренней энергии, соответственно, имеют острые максимумы при $r<\sigma$, величина которых тем больше, чем выше температура. Для однородных функций Эйлера оба подинтегральных выражения становятся эквивалентными. Из этих соображений для условия экстремума подинтегрального выражения получим, что в точках максимума

$$r\frac{dU}{dr}=-\frac{2U(r)}{1-\frac{U(r)}{kT}}. \qquad (15)$$

Величины, входящие в уравнение (15), соответствуют ситуации максимального сближения, при котором реализуются условия (12) и (13). Подставив (12) и (13) в (15), получим:

$$r_{12}=\frac{-2U_{12}}{\frac{dU_{12}(r)}{dr}\left(1-\frac{U_{12}(r)}{kT}\right)}=$$

$$=\frac{1}{2}\left[\frac{-2U_1(r)}{\frac{dU_1(r)}{dr}\left(1-\frac{U_1(r)}{kT}\right)}+\frac{-2U_2(r)}{\frac{dU_2(r)}{dr}\left(1-\frac{U_2(r)}{kT}\right)}\right]. \qquad (16)$$

С учётом того, что в этих точках $\frac{dU}{dr}$=idem и T=idem, после некоторых преобразований найдём:

$$U_{12}(r_{12})=\frac{U_1(r_1)\left(1-\frac{U_2(r_2)}{kT}\right)+U_2(r_2)\left(1-\frac{U_1(r_1)}{kT}\right)}{\left(1-\frac{U_1(r_1)}{kT}\right)+\left(1-\frac{U_2(r_2)}{kT}\right)}. \qquad (17)$$

Все величины, входящие в уравнение (17), являются функциями температуры и позволяют при известных U_1 и U_2 вычислить U_{12}. Однако для степенного потенциала отталкивания r^{-n} дифференциальное уравнение (15) имеет решение:

$$U=(1-2/n)kT, \qquad (18)$$

что совместно с (14) приводит к точному решению*:

$$n_{12}=\frac{n_1+n_2}{2}. \qquad (19)$$

Тогда, при наличии значений n_{12} из табл. 1, определяем $T^*_{Б12}$ и $\left(T^*\frac{dB^*}{dT}\right)_{T^*_Б}$ и по соотношениям (10) и (11) вычисляем f_{12} и q_{12}.

5. ОБЩАЯ СХЕМА РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ

Таким образом, получены все величины, необходимые для расчёта по уравнению состояния (5). Общая схема расчёта такова. Для заданных T и ρ смеси и составу смеси с помощью уравнений (6) и (7) получаем соответствующие τ и ω, при которых будут определяться значения ΔF_1^*, ΔF_2^* и ΔF_{12}^*, а также $\Delta F^*_{см}=\frac{\Delta F_{см}}{kT_{Бсм}}$. Для веществ, не входящих в табл. 2, определяем $T^*_Б$ и по этой величине из табл. 1 находим значения n_i, а по формулам (10) и (11) f_i и q_i. Для перекрёстного взаимодействия по n_{12} (19) определяем $T^*_{Б12}$, а также f_{12} и q_{12}.

Важно отметить, что в качестве базового уравнения состояния может быть использовано не только уравнение леннард-джонсовского флюида, но и любое другое, приведённое к параметрам $T^*_{Б12}$ и ρ_o. При этом корректирующие множители можно оставить прежними из предположения, что область КИГ вещества, уравнение состояния которого используется в расчётах, описывается потенциалом (12-6), а значения f и q обеспечивают совмещение термодинамических поверхностей в районе треугольника «КИГ — критическая точка».

Оценка точности изложенного метода выполнена по данным для смесей CH_4-NH_3 [11], N_2-C_2H_6 [12], CH_4-iC_4H_{10} [13]. Сравнение с указанными опытными данными показало, что среднеквадратичная погрешность по плотности ~1,2 % при максимальной 2,3 %.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование позволило получить следующие основные результаты:

1. Обоснована форма уравнения состояния смеси технически важных газов в координатах «свободная энергия Гельмгольца — приведённые температура,

*) Такое простое решение наблюдается только для степенного потенциала. Уже для $U_{отт}$~exp($-ar$) получаем: $a_{12}=\frac{a_1r_1+a_2r_2}{r_1+r_2}$.

Таблица 2. *Параметры потенциала и корректирующие множители для чистых веществ*

Вещество	ε/k (8)	$T_Б^*$ (9)	n	$T_Б^*\left(\frac{dB^*}{dT^*}\right)_{T_Б^*}$	b_0	f (10)	q^3 (11)
Ne	31,6	3,864	10,40	0,764	26,66	0,8845	0,8330
Ar	108,1	3,776	10,77	0,774	49,06	0,9051	0,8636
Kr	150,17	3,779	10,67	0,773	59,85	0,9044	0,8618
Xe	207,49	3,812	10,60	0,770	75,68	0,8968	0,8511
N_2	91,37	3,567	11,46	0,792	65,69	0,9582	0,9355
CO	96,07	3,562	11,50	0,793	68,54	0,9595	0,9378
CO_2	225,17	3,198	12,98	0,835	80,01	1,0688	1,1002
NH_3	312,72	3,287	12,58	0,825	51,04	1,0398	1,0575
CF_4	168,7	3,092	13,60	0,848	129,14	1,1054	1,1555
C_4H_8	294,54	2,812	15,55	0,882	327,1	1,2155	1,3216
CH_4	136,91	3,716	10,90	0,781	66,60	0,9198	0,8855
C_2H_4	203,44	3,540	11,50	0,798	97,88	0,9655	0,9498
C_2H_6	224,74	3,371	12,15	0,815	113,65	1,0139	1,0186
C_3H_6	264,95	3,389	12,10	0,814	147,48	1,0085	1,0120
nC_4H_{10}	312,54	3,261	12,70	0,828	215,16	1,0481	1,0698
nC_5H_{12}	344,63	3,223	12,85	0,832	266,88	1,0605	1,0877
nC_6H_{14}	377,57	3,148	13,25	0,840	317,31	1,0857	1,1242
nC_7H_{16}	404,36	3,102	13,55	0,846	370,97	1,1018	1,1491
nC_9H_{20}	444,55	3,064	13,75	0,851	488,47	1,1155	1,1702
$nC_{10}H_{22}$	461,1	3,054	13,50	0,845	550,18	1,1192	1,1658
C_4H_8	310,55	3,119	13,50	0,845	217,13	1,0958	1,1415
UF_6	379,90	2,949	14,54	0,864	239,18	1,1590	1,2359
WF_6	339,61	2,954	14,54	0,865	219,91	1,1570	1,2337
SiF_4	191,73	3,052	13,48	0,844	149,88	1,1199	1,1652
O_2	111,24	3,677	11,14	0,787	51,02	0,9295	0,9018
F_2	110,95	3,299	12,47	0,823	43,47	1,0360	1,0511
$CHClF_2$	329,8	3,390	12,11	0,814	153,89	1,0082	1,0117
CHF_2Cl	273,55	3,305	12,45	0,823	103,92	1,0342	1,0492
CHF_3	223,37	3,196	12,94	0,835	107,63	1,0694	1,1008
$CFCl_3$	347,05	3,214	12,85	0,834	213,24	1,0634	1,0933
C_3H_8	272,71	3,315	12,45	03,822	162,70	1,0310	1,0447
iC_4H_{10}	303,08	3,196	12,94	0,835	218,86	1,0694	1,1008

плотность». Предложенные уравнения рекомендуются к применению, в частности, в случаях, когда компоненты и смесь находятся в разных агрегатных состояниях.

2. Несмотря на то, что в основу модели положена теория термодинамического подобия, хотя и с корректирующими множителями f и q, сама форма уравнения с разделёнными вкладами приводит к тому, что вклад максимальной погрешности не превышает 50 %.

Одновременно с этим получены следующие важные теоретические результаты:

• Предложено уравнение для ε/k, независящее от вида потенциала и способа определения (8).

• Обоснован метод вычисления энергии взаимодействия разнородных молекул по данным о чистых компонентах (17) на основании модели деформируемых атомов. В частности, для степенного потенциала получено соотношение (19).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Poling B.E., Prausnitz I.M., O'Connell L.P.** The Properties of Gases and Liquids. — N.Y.: McGraw-Hill, 2004. — 707 p.

2. **Смирнова Н.А.** Молекулярная теория растворов. — Л.: Химия, 1987. — 336 с.

3. **Недоступ В.И., Недоступ О.В.** Уравнение состояния газовых смесей в канонической форме// Журнал физической химии. — 2006. — Т. 80. — № 8. — С. 1392-1395.

4. **Недоступ В.И., Галькевич Е.П.** Расчёт термодинамических свойств газов и жидкостей методом идеальных кривых. — К.: Наукова думка, 1986. — 196 с.

5. **Гиршфельдер Д., Кертисс З. Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Иностр. лит-ра, 1961. — 929 с.

6. **Sys J., Malijevsky A.** Equation of state of a Lennard-Jones 12-6 pairwise additive fluid// Coll. Czech. chem. comm. — 1980. — V. 45. — No 4. — P. 977-983.

7. **Недоступ В.И.** Эффективная форма радиальной функции распределения реального газа// Журнал технической физики. — 1979. — Т. 49. — № 6. — С. 1170-1172.

8. **Smith F.T.** Atomic Distortion and Combining Rule for Repulsive Potentials// Phys. Rev. A. — 1972. — V. 5. — No 4. — P. 1708-1713.

9. **Kong S.L.** Combining rules for intermolecular potential parameters// J. Chem. Phys. — 1973. — V. 59. — No 5. — P. 2464-2468.

10. **Недоступ В.И.** Определение энергии отталкивания сферически симметричных молекул/ Теплофизика высоких температур. — 1977. — Т. XV. — № 3. — С. 655 -657.

11. Volumetric and Phase Behavior of CH_4-NH_3 System/ **H. Reamer, F. Sellect, B. Sage, W. Lacey**// Ind. Eng. Chem. — 1952. — V. 44. — No 1. — P. 198-201.

12. **Кричевский И.Р., Циклис Д.С.** Взаимная ограниченная растворимость азота в этане// Журнал физической химии. — 1943. — Т. 17. — № 2. — С. 126-130.

13. **Olds R., Sage B., Lacey W.** Phase equilibrium in hydrocarbon system// Ind. Eng. Chem. — 1942. — V. 34. — No 11. — P. 1008-1011.