

# **ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ГАЗОВ НА ПРИМЕРЕ АРГОНА.**

Студент 2 курса магистратуры:

**Игнатов Николай Борисович**

Научный руководитель:

**Захарова Оксана Дмитриевна**

Июнь, 2022

# Содержание:



- 1) Теоретические основы построения вириального уравнения состояния;
- 2) Вывод модифицированных вириальных коэффициентов (МВК) в модели Апфельбаума-Воробьёва. Оценка основных параметров, запись новой формы вириального УС через МФК;
- 3) Результаты расчётов в среде Mathcad, проверка работоспособности вириального УС Апфельбаума-Воробьёва;
- 4) Выводы по проделанной работе.

# Вириальное уравнение состояния



Уравнение Менделеева-Клапейрона:

(1)

В термодинамике принято вводить следующее отношение, называемое «сжимаемостью»:

(2)

УС Ван-дер-Ваальса:

(3)

Одним из хорошо изученных УС является *вириальное разложение*, записанное в виде ряда разложения сжимаемости  $Z$  по степеням целочисленной плотности  $n$ :

(4)

# Линия Бачинского (Z-Line)



В 1906 г. Бачинский переписал УС Ван-дер-Ваальса в следующем виде (температура  $T$  записана в энергетических единицах)

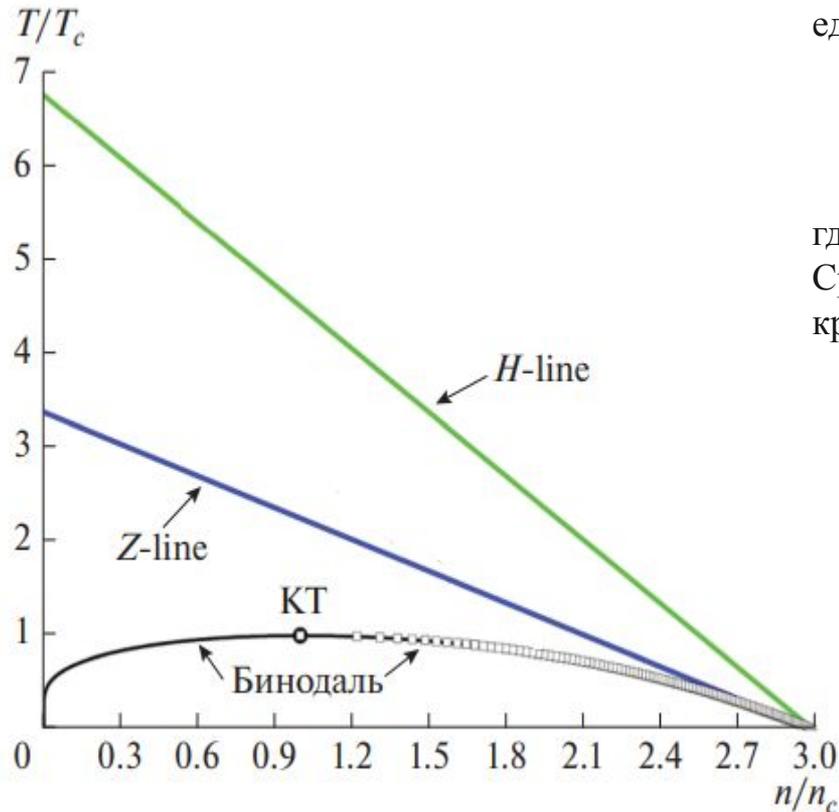
(5)

где  $a$  и  $b$  – стандартные материальные константы УС В-В. Сразу же видно, что  $Z = 1$ , когда числитель выражения в круглых скобках (5) обращается в 0:

(6)

Вириальное УС, Апфельбаум и Воробьёв, 2021

(7)



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы Ван-дер-Ваальса:  
КТ – критическая точка.

# Линия Бачинского (Z-Line)



Покажем, что для вириального ряда, контур  $Z=1$  тоже может быть прямой линией, как (6). Для этого рассмотрим работу [E.M. Apfelbaum and V.S. Vorob'ev – “Modified Virial Expansion and the Equation of State”, 2021]. Комбинируя условие  $Z=1$  и вириальное УС, мы получаем следующее уравнение:

(8)

Для низких плотностей ( $n \rightarrow 0$ ), мы можем сохранить только  $B_2$  и  $B_3$  в (8) (т.е. линейные условия плотности). Более того, если  $n \approx 0$ , то  $T=T_B$  и  $B_2(T_B)=0$ . Итак, разложив коэффициенты как  $T \rightarrow T_B$ , мы получаем следующее отношение:

Уравнение (8.1) даёт уравнение для контура  $Z=1$  в виде прямой линии:

(9)

# Вывод модифицированных вириальных коэффициентов (МВК)



Рассмотрим  $Z$ -линию:

Введем понятие эффективной температуры, которая используется для расчёта модифицированных вириальных коэффициентов, а именно:

(6)

(10)

Вдоль ЛИГ, когда справедливо уравнение (6), эффективная температура  $T^* = T_B$ .

Для построения УС с учетом ЛИГ, используется тождество:

(11)

Как видно из (11), вириальные коэффициенты, записанные через эффективную температуру, становятся функциями численной концентрации  $n$ .

Теперь правая часть уравнения (11) раскладывается в ряд по степеням  $x$ , а затем  $x$  полагается равным  $an$ . В результате для любого ВК получается ряд

(12)

# Вывод модифицированных вириальных коэффициентов (МВК)



Аналогичным образом раскладываются в ряды все вириальные коэффициенты, и получившееся выражения подставляются в уравнение (5). Затем группируются слагаемые с одинаковыми степенями  $n$ . В результате получается обобщённый вириальный ряд и вириальное уравнение примет следующий вид:

(13)

Модифицированные вириальные коэффициенты (МВК)  $D_2, D_3, D_S, \dots$  связаны с эффективными  $B_2, B_3, B_S, \dots$  соотношениями

(14)

В работе [Е. М. Апфельбаум, В. С. Воробьев УНИВЕРСАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ КРИТИЧЕСКОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ // ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР] показано, что полученный ряд (13) аналогичен ряду

(15)

# Анализ поведения модифицированных вириальных коэффициентов $D_S$



Воробьёв и Апфельбаум рассмотрели коэффициенты  $D_S$  для системы частиц, взаимодействующих по потенциалу Ленарда-Джонса:

(16)

где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы,  $r_0$  – «диаметр молекулы» или межмолекулярное расстояние, при котором потенциал равен нулю.

В настоящее время известны данные для 16 вириальных коэффициентов газа ЛД. Но надежные данные, позволяющие построить аналитические зависимости в широком диапазоне температур получены только для восьми вириальных коэффициентов газа ЛД. Перейдем к безразмерным параметрам. Для этого рассмотрим систему частиц, взаимодействующих по известному парному потенциалу с характерными энергией  $\varepsilon$  и длиной  $r_0$ . Тогда плотность, температура, давление и  $s$ -й вириальный коэффициент (ВК) обезразмериваются с помощью соотношений:

(17)

# Анализ поведения модифицированных вириальных коэффициентов $D_s$

Результаты расчета модифицированных ВК  $D_s$  от эффективной температуры  $T^*$  (10), полученные Воробьёвым и Апфельбаумом, приведены на рис. 2.

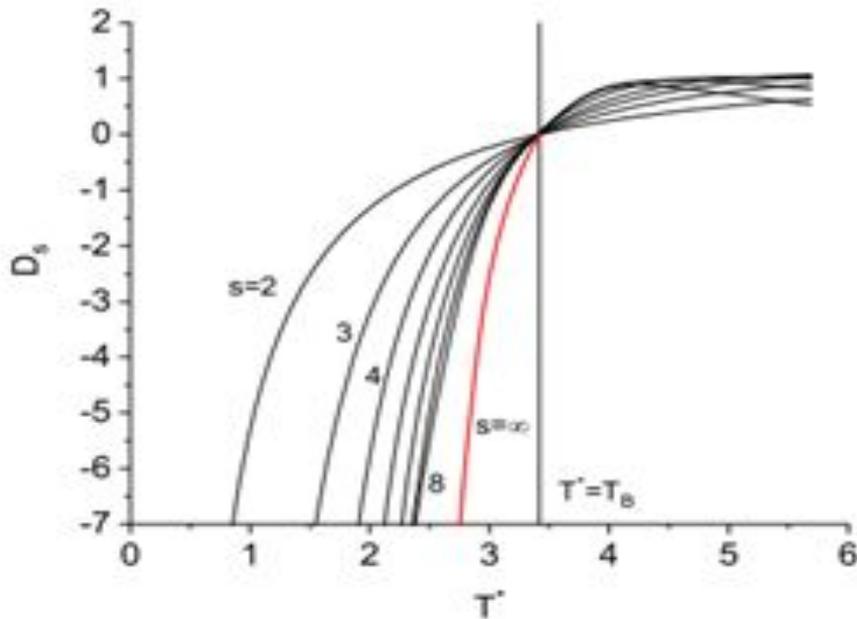


Рис.2. Температурная зависимость МВК для газа Ленарда-Джонса  $D_s(T^*)$  в масштабе рис. 2, при температуре Бойля, когда  $V_2(T_B) = 0$ , все кривые практически проходят через нулевую точку.

При  $T^* < T_B$  с увеличением номера коэффициента соответствующие кривые сгущаются и стремятся к некоторой предельной кривой  $D_\infty(T)$ . Значение предельной кривой  $D_\infty(T^*)$  было определено как:

$$D_s \rightarrow D_\infty = \sinh[4(T^* - T_B)] \quad (19)$$

Формула получена из анализа зависимостей  $D_s(T^*)$  и их перевода в гиперболически-синусоидальную шкалу для  $s \geq 5$ :

$$D_s \cong \sinh[b_s(T^* - T_B)], \quad b_s = 4 - 10.2/s. \quad (20)$$

# Анализ поведения модифицированных вириальных коэффициентов $D_S$

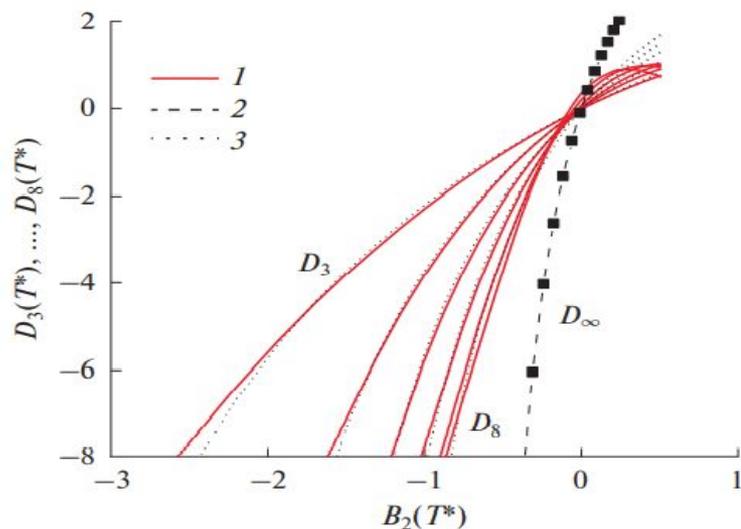


Воробьёв и Апфельбаум перестроили графики зависимостей  $D_S(T^*)$  в координатах  $D_S(B_2(T^*))$ . Результаты представлены на рис. 3.

На рис. 3 не приведен МК  $D_2(T^*)$  так как, по условию,  $D_2(T^*) = B_2(T^*)$

По форме кривые на рис. 3 схожи друг с другом. Более того, их можно совместить, смещая вверх и вправо на соответствующее расстояние. Это означает, что:

$$(21)$$



где  $a_3, a_4, \dots, a_s$  и  $T_3, T_4, \dots, T_s$  – некоторые постоянные. Значения  $a_3, a_4, \dots, a_s$  находились из условия обращения в нуль МК вдоль ЛИГ. Это дает

$$a_s = -B_2(T_B - T_s),$$

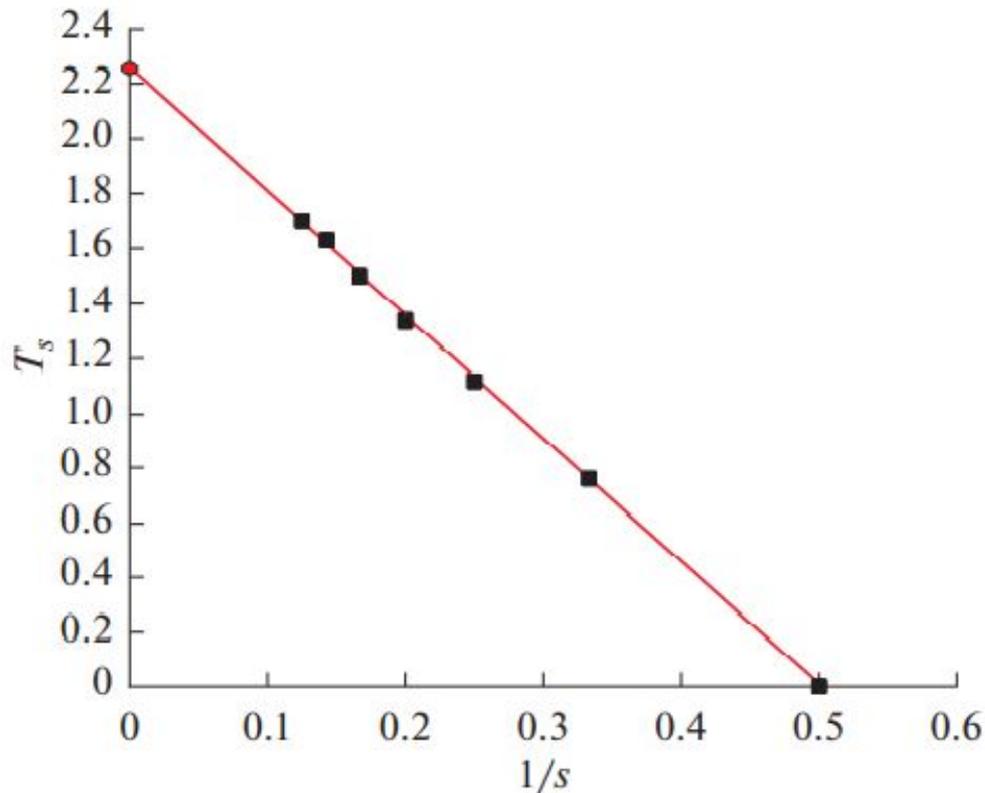
$$D_s \approx B_2(T^* - T_s) - B_2(T_B - T_s). \quad (22)$$

# Анализ поведения модифицированных вириальных коэффициентов $D_s$



Величина смещения  $T_s$  находилась графически из условия наилучшего совпадения функций (6) и (7).

s	2	3	4	5	6	7	8	
$T_s$	0	0.76	1.12	1.34	1.5	1.65	1.7	2.25



Данные табл. были представлены зависимостью  $T_s(1/s)$ . Такая зависимость позволяет оценить значение  $T_s(\infty)$  (рисунок 4)

# Анализ поведения модифицированных вириальных коэффициентов $D_s$



Как видно из рис. 4, зависимость  $T_S$  от  $s$  аппроксимируется прямой, уравнение которой имеет вид:

$$T_s = A(1 - 2/s), \quad A = 2.25. \quad (23)$$

Подставляя это уравнение в (7), получаем аппроксимацию МК в виде:

$$D_s(T^*) \approx B_2 \left( T^* - A \left( 1 - \frac{2}{s} \right) \right) - B_2 \left( T_B - A \left( 1 - \frac{2}{s} \right) \right), \quad s = 2, 3, \dots \quad (24)$$

Апфельбаум и Воробьёв приводят следующее выражение для  $D_\infty$ :

$$D_\infty(T^*) = B_2(T^* - A) - B_2(T_B - A).$$

В итоге МК принимают значения:

$$(25)$$

Вторая форма УС так же требует знания МК, но МК используются для определения параметра  $A$ :

$$P(n, T) = nT \left\{ 1 + \sum_{s=2}^{\infty} n^{s-1} \left[ B_2 \left( T_B \left( \frac{T}{T_B} + \frac{n}{n_B} - \frac{s-2}{s} \frac{A}{T_B} \right) \right) - B_2 \left( T_B \left( 1 - \frac{s-2}{s} \frac{A}{T_B} \right) \right) \right] \right\}.$$

Назовём это уравнение УС-2

# Малоконстантное модифицированное УС



Рассмотренные выше УС-1 и УС-2 требуют знание вириальных коэффициентов, что для реальных веществ становится главной проблемой при построении УС. Воробьев и Апфельбаум обратили внимание, что

величина  $\frac{A}{T_B} = \frac{2.25}{3.418} = 0.658$  в точности соответствует известному критическому инварианту [2] для ЛД:

$$I_c = \frac{T_c}{T_B} + \frac{n_c}{n_B} = \frac{1.32}{3.418} + \frac{0.31}{1.14} = 0.658 \quad (26)$$

Для многих модельных систем и подавляющая числа реальных веществ величина  $I_c \approx 0.6 - 0.8$ . Это даёт основание переписать уравнение (25) в виде

$$D_s(T, n) = B_2 \left( T_B \left( I(T, n) - \frac{s-2}{s} I_c \right) \right) - B_2 \left( T_B \left( 1 - \frac{s-2}{s} I_c \right) \right), \quad (27)$$

$$\text{где } I(T, n) = \frac{T}{T_B} + \frac{n}{n_B}, I_c = \frac{T_c}{T_B} + \frac{n_c}{n_B}.$$

В итоге получено следующее УС:

$$P(n, T) = nT \left\{ 1 + \sum_{s=2}^{\infty} n^{s-1} \left[ B_2 \left( T_B \left( I - I_c \frac{s-2}{s} \right) \right) - B_2 \left( T_B \left( 1 - I_c \frac{s-2}{s} \right) \right) \right] \right\}. \quad (28)$$

**Таким образом, для оценки и прогнозирования термодинамических свойств сверхкритического флюида, необходимо знать: критические параметры вещества, температурную зависимость второго вириального коэффициента для оценки температуры Бойля  $T_B$  и температурную зависимость третьего вириального коэффициента для правильной оценки плотности Бойля  $n_B$ .**

# Результаты расчета второго вириального коэффициента



Рис.5. Сравнение второго вириального коэффициентов по данным НИСТ и по эксперименту.

Определим температуру точки Бойля:

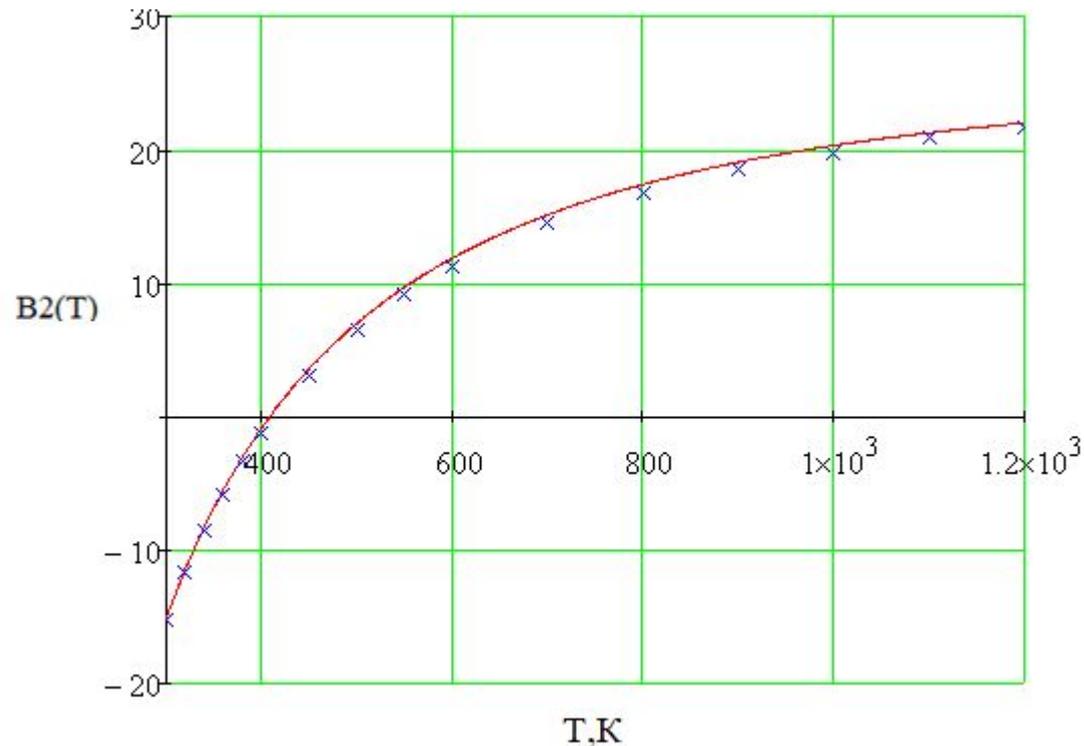
$$T_B := \text{root}(B_2(\text{Temp}), \text{Temp}, 300, 500) = 408.566 \quad (32)$$

Найдём плотность частиц в точке Бойля:

$$\begin{aligned} \text{deriv}(\text{Temp}) &:= \frac{d}{d\text{Temp}} B_2(\text{Temp}) \\ n_B &:= T_B \cdot \frac{\text{deriv}(T_B)}{B_3(T_B)} = 0.053 \end{aligned} \quad (33)$$

Теоретическая молярная плотность для потенциала твердых сфер:

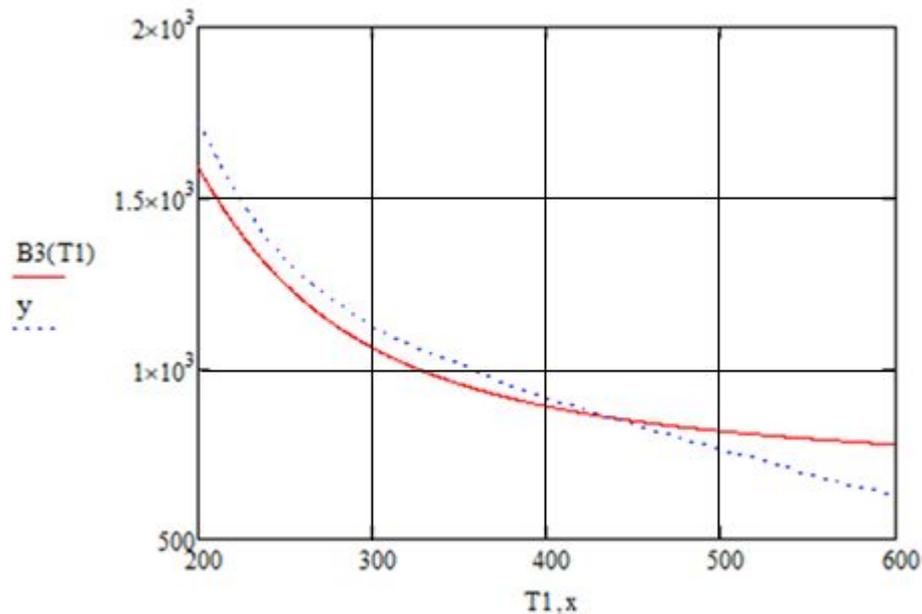
$$n = \frac{1}{\sigma_0 N_a} = 0.0422 \text{ , моль/ см}^3 \text{ , где } \sigma_0 \text{ - параметр молекулярного взаимодействия [Воробьёв, Апфельбаум]}$$



# Результаты расчета третьего вириального коэффициента



Рисунок 6. Сравнение экспериментальных значений третьего ВК аргона (символы), приведенных в работе Jager et al. (синяя кривая). И НИСТ(чёрная кривая).



T, K	$B_{2 \text{ НИСТ}} [10]$	$B_{2 \text{ JAGER}} [26]$	$B_{3 \text{ НИСТ}} [10]$	$B_{3 \text{ JAGER}} [26]$
110	-155.9	-152.35	1160	107.15
150.7	-86.4	-85.39	2300	2111.28
200	-47.8	-47.94	1720	1592.63
250	-27.6	-27.67	1320	1250.70
300	-15.3	-15.25	1120	1062.02
340	-8.5	-8.24	1030	986.60
400	-1.2	-	910	-

# Уравнение Z-линий с модифиц. вириал. коэфф.



$$T^* = T_B * \left( \frac{T}{T_B} + \frac{n}{n_B} \right) = T + a * n, a = \frac{T_B}{n_B} \quad (34)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_2(T^*) = B_2(T^*) \\ D_3(T^*) = B_3(T^*) - a * \frac{dB_2(T^*)}{dT^*} \end{array} \right. \quad (35)$$

$$\left. \begin{array}{l} D_3(T^*) = B_3(T^*) - a * \frac{dB_2(T^*)}{dT^*} \\ D_4(T^*) = B_4(T^*) - a * \frac{dB_3(T^*)}{dT^*} + \frac{a^2}{2!} * \frac{d^2 B_2(T^*)}{dT^{*2}} \end{array} \right\} \quad (36)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_4(T^*) = B_4(T^*) - a * \frac{dB_3(T^*)}{dT^*} + \frac{a^2}{2!} * \frac{d^2 B_2(T^*)}{dT^{*2}} \\ D_s(T^*) = \sum_{k=0}^{s-2} (-1)^k * \frac{a^k}{k!} * \frac{d^k B_{s-k}(T^*)}{dT^{*k}} \end{array} \right. \quad (37)$$

В таком случае, вириальное уравнение примет следующий вид:

$$Z = 1 + n * D_2(T^*) + n^2 * D_3(T^*) + \dots + n^{s-1} * D_s(T^*) + \sum_{k=s+1}^{+\infty} \sinh(b_s * (T^* - T_B)) * n^{s-1} \quad (38)$$

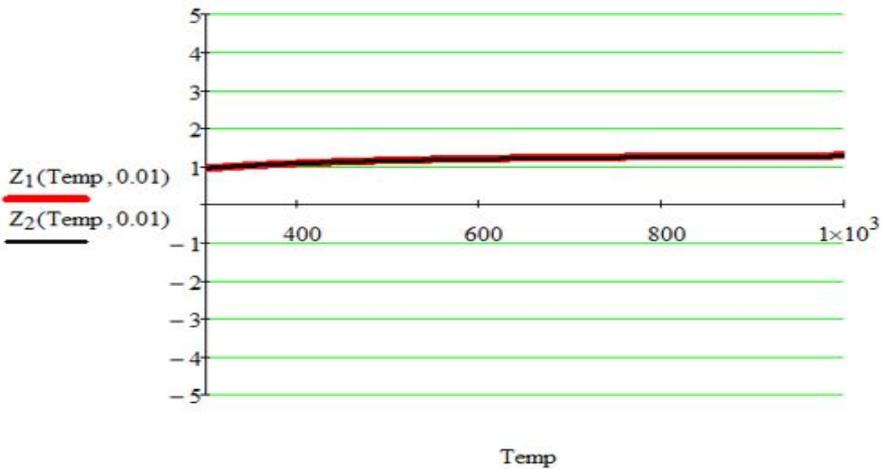
Коэффициент в гиперболическом синусе может быть рассчитан как:

$$b_s = 4 - \frac{10.2}{s} \quad (39)$$

# Сравнение ур-ий Z-линий с классическими вириал.коэфф. и модиф. вириал. коэфф.



При плотности частиц 0.01:



При плотности частиц 0.05:

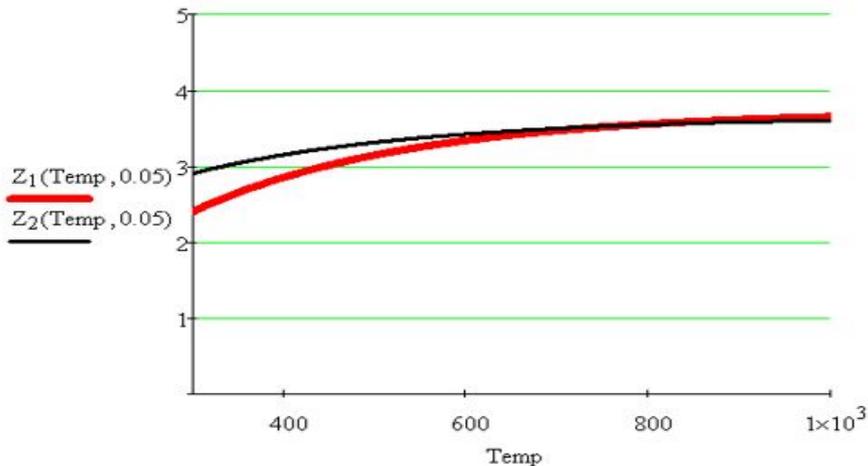


Рис.7. Сравнение ур-ий Z-линий при плотности частиц 0.01 и 0.05.

Плотность частиц в точке Бойля:

$$n_B = T_B \frac{d}{dT} B_2(T_B) = 0.045 \text{ моль/см}^3 \quad (40)$$

Зададим зависимость коэффициента в гиперболическом синусе:

$$b(x) = 4 - 10.2/x \quad (41)$$

Формула пересчёта для температур:

$$T'(T, n) = T + an = T + T_B \frac{n}{n_B} = T + 9079.25 * n \quad (42)$$

Формулы для модифицированных вириальных коэффициентов:

$$D_2(T, n) = B_2(T', n) \quad (43)$$

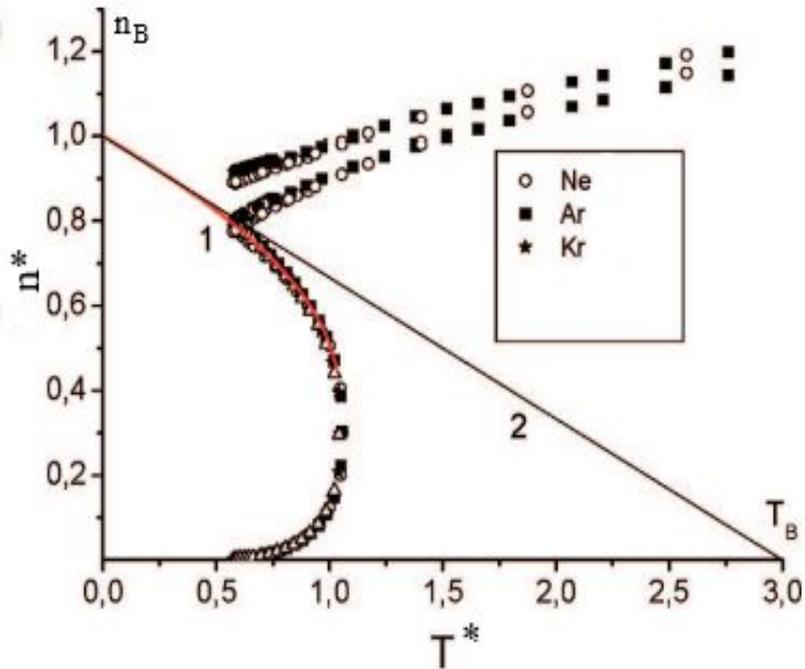
$$D_3(T, n) = B_3(T', n)$$

Сравним зависимости для линий сжимаемости, полученных для ВК и МВК (рис. 4.5):

$$Z_1(T, n) = 1 + B_2(T) * n + 1 + B_3(T) * n^2$$

$$Z_2(T, n) = 1 + D_2(T) * n + 1 + D_3(T) * n^2 \quad (44)$$

# Проверка модифицированного УС на примере газа аргона.



Рассмотрим расчёт по УС (28) на примере:  $n_s := 3$   $T := 168$   $n := 0.0025694$

Параметр I:

$$I := \frac{T}{TB} + \frac{n}{nB} \quad I = 0.468$$

По уравнению состояния:

$$Z := 1 + \sum_{s=2}^{n_s} \left[ (n)^{s-1} \cdot \left[ B2 \left[ TB \cdot \left[ I - I_c \cdot \frac{(s-2)}{s} \right] \right] - B2 \left[ TB \cdot \left[ 1 - I_c \cdot \frac{(s-2)}{s} \right] \right] \right] \right]$$

$$Z = 0.863$$

$$P := n \cdot 10^6 \cdot R \cdot T \cdot Z$$

$$P = 3.098 \times 10^6$$

Второй член ряда:

$$S3 := \left( \frac{n}{M} \right)^2 \cdot [B2[TB \cdot (I - I_c \cdot 0.5)] - B2[TB \cdot (1 - I_c \cdot 0.5)]]$$

$$S3 = -2.478 \times 10^{-6}$$

$$Z := 1 + \left( \frac{n}{M} \right) (B2(TB \cdot I) - B2(TB)) + \left( \frac{n}{M} \right)^2 \cdot [B2[TB \cdot (I - I_c \cdot 0.5)] - B2[TB \cdot (1 - I_c \cdot 0.5)]]$$

$$Z = 0.997$$

Рис.8. Линия единичной сжимаемости в приведенных координатах.

# Проверка модифицированного УС на примере газа аргона.



$n^*=0.2$

T, K	$n$ , НИСТ мол/см <sup>3</sup>	$p$ , НИСТ Па	$p$ , расчет Па	$\Delta p$ , %
220	$0,84 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^6$	0,1
290	$0,84 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^6$	$2,00 \cdot 10^6$	0,1
360	$0,83 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^6$	$2,50 \cdot 10^6$	0,05

$n^*=0.4$

T, K	$n$ , НИСТ мол/см <sup>3</sup>	$p$ , НИСТ Па	$p$ , расчет Па	$\Delta p$ , %
195	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^6$	$2,52 \cdot 10^6$	1
225	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^6$	$3,01 \cdot 10^6$	0,5
290	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^6$	$4,00 \cdot 10^6$	0,2
360	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^6$	0,1

$n^*=0.6$

T, K	$n$ , НИСТ мол/см <sup>3</sup>	$p$ , НИСТ Па	$p$ , расчет Па	$\Delta p$ , %
168	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^6$	$3,09 \cdot 10^6$	3,2
210	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^6$	$4,06 \cdot 10^6$	1,5
255	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^6$	$5,03 \cdot 10^6$	0,7
295	2,53	$6 \cdot 10^6$	$6,02 \cdot 10^6$	0,4
380	2,53	$8 \cdot 10^6$	$8,00 \cdot 10^6$	0,0

Как видно из результатов расчетов, УС (28) способно предсказать термические свойства реальной системы с очень хорошей точностью. При этом, надо иметь в виду, что газ аргона - это одноатомная система с потенциалом взаимодействия, подобным потенциалу Ленарда-Джонса. Именно для таких систем было получено модифицированное вириальное уравнение в форме УС (28).

# Выводы

1) Теоретический расчёт второго вириального коэффициента аргона совпадает с экспериментальными данными НИСТ. Расчёт третьего вириального коэффициента по методике, предложенной Воробьёвым и Апфельбаумом, даёт достаточно сильные расхождения. Это может быть вызвано пренебрежением добавки к взаимодействию трёх молекул в НИСТ.

2) В результате расчётов мы убедились, что при расчёте модифицированных вириальных коэффициентов при средних плотностях (до 0.01) фактор сжимаемости в зависимости от температуры выглядит так же, как и при классическом вириальном уравнении. Но при плотности частиц от 0.05 появляется большая погрешность при определении степени сжимаемости и, возможно, следует рассмотреть большее количество как вириальных, так и модифицированных вириальных коэффициентов.

3) Построено единообразное уравнение состояния в околокритической или в закритической области. Оно было использовано для реального вещества. Это уравнение включает в себя физически обоснованные и определяемые видом потенциала величины (второй вириальный коэффициент, бойлевские и критические параметры) и не содержит каких-либо других эмпирических констант. Как видно из результатов расчетов, данное УС способно предсказать термические свойства реальной системы с очень хорошей точностью (аналогичная проверка для других температур и плотностей показывает, что ряд обладает быстрой сходимостью. Практически достаточно учесть два или три члена ряда).

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**

