

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗА

Е. Р. Лихачев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 01.03.2013 г.

Аннотация: показано, что кроме критических параметров системы «жидкость-газ» имеются критические параметры только газа. Это связано с тем, что уравнение состояния реального газа имеет особую точку, являющуюся точкой перегиба на одной из изотерм. По аналогии с критическими параметрами системы «жидкость-газ» координаты указанной особой точки можно назвать критическими параметрами газа. С помощью приведенного уравнения, полученного из уравнения состояния, найдены критические параметры 29 газов. Показано, что между жидкостью и газом имеется промежуточная температурная область, внутри которой свойства вещества меняются от свойств жидкости до свойств газа.

Ключевые слова: реальные газы, уравнение состояния, критическая точка, критическое давление, критический объем, критическая температура.

Abstract: it is shown that in addition to the critical parameters of system “liquid-gas” there are the parameters only gas. This is due to the fact that the equation of real gas state has a singular point, which is a point of inflection on one of the isotherms. Coordinates to the singular point on the analogy of the system “liquid-gas” parameters can be called critical parameters of gas. Using the reduced equation, which derived from the equation of state, found critical parameters of the 29 gases. It is shown that between the liquid and the gas there is an intermediate temperature range within which properties of the material vary from liquid properties to gas properties.

Keywords: real gases, equation of state, critical point, critical pressure, critical volume, critical temperature.

В системе “жидкость-газ” при низком давлении удельный объем газа, находящегося в равновесии с жидкостью, много больше удельного объема жидкости. С увеличением давления из-за большой сжимаемости газа его объем быстро уменьшается. Так как при этом растет плотность газа, то увеличивается скорость его конденсации. Для сохранения равновесия при этом должна вырасти скорость испарения жидкости, что в свою очередь требует увеличения равновесной температуры. Так как сжимаемость жидкости очень мала, то объем жидкости зависит главным образом не от давления, а от температуры. Поэтому из-за роста температуры объем жидкости увеличивается. В газе же влияние давления на изменение объема преобладает по сравнению с влиянием температуры, поэтому объем газа уменьшается. В результате с ростом давления удельные объемы жидкости и газа находящихся в равновесии быстро сближаются. При некотором давлении, которое назвали критическим, объемы со стороны жидкости и со стороны газа становятся равными. Поэтому при критическом и более высоком давлении объем вещества меняется с температурой непрерывно. С ростом температуры при постоянном давлении так же существенно изменяется характер движения частиц вещества: от колебательного в твердых телах и жидкостях до почти свободного в разреженном газе. Причем, со стороны жидкости с ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний молекул, а со стороны газа с понижением температуры уменьшается длина свободного пробега молекул. Где-то внутри температурного интервала, расположенного

выше температуры плавления, происходит смена характера движения частиц, сопровождающаяся из-за сильного возмущения большими флуктуациями плотности вещества и вследствие этого сильным поглощением света [1, с. 215]. Изменение типа движения частиц сопровождается изменением свойств жидкости и газа. В результате между “настоящей” жидкостью и “настоящим” газом возникает вещество с промежуточными свойствами. В температурном интервале, где происходит изменение характера движения частиц, объем вещества быстро растет с увеличением температуры, поэтому здесь $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ имеет большую величину. Этим можно объяснить значительный рост теплоемкости при постоянном объеме C_P в соответствующих температурных интервалах, так как $C_P = C_V - \frac{T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$ [1, с. 197], причем $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$. При больших давлениях, когда амплитуда колебаний молекул ограничена, переход от жидкости к газу происходит более плавно.

С критическим давлением связаны критическая температура и критический объем, которые намечают границу между жидкостью и газом. Так как эти критические параметры относятся и к жидкости и к газу, то их можно назвать критическими параметрами системы “жидкость-газ”.

В работе [2] было получено следующее уравнение состояния реального газа:

$$\left[P + \frac{a}{(V+c)^{kT^m}} \right] \cdot (V-b) = RT. \quad (1)$$

где a, b, c, k, m — постоянные величины. Это уравнение имеет особую точку, являющуюся точкой перегиба на одной из $P - V$ изотерм. Координаты данной точки по аналогии с критическими параметрами системы “жидкость-газ” можно условно назвать критическими параметрами газа. В точке перегиба первая и вторая производные давления по объему равны нулю. В работе [2] это условие было использовано для нахождения приведенного уравнения

$$\left[\pi + \frac{\alpha}{\omega^k \tau^m} \right] (\alpha\omega - 1) = \frac{4k}{(k-1)^2} \tau, \quad (2)$$

где введены обозначения $\alpha = \frac{k+1}{k-1}$, $\omega = \frac{\varphi+\nu}{1+\nu}$. Здесь $\pi = \frac{P}{P_c}$, $\varphi = \frac{V}{V_c}$, $\tau = \frac{T}{T_c}$ — приведенные параметры, P_c, V_c, T_c — критические параметры, $\nu = \frac{c}{V_c}$ — величина, появляющаяся в (2) вместо постоянной c , входящей в (1). С помощью уравнения (2) в [2] по экспериментальным данным были найдены критические параметры (P_c, V_c, T_c) , которые по своему смыслу и являются критическими параметрами газа. Для того чтобы отличать эти параметры от критических параметров системы “жидкость-газ” переобозначим их как P_g, V_g, T_g . Значения этих параметров приведены в таблице 1.

Так как уравнение (2) содержит 6 неизвестных величин $(P_g, V_g, T_g, k, m, \nu)$, а уравнение (1) только 5 (a, b, c, k, m) , то между величинами уравнения (2) появляется следующая зависимость:

$$\frac{P_g V_g}{R T_g} = \frac{k^2 - 1}{4k(1 + \nu)}. \quad (3)$$

При стремлении объема газа к бесконечности уравнение (2) совместно с уравнением (3) преобразуется в уравнение состояния идеального газа.

Если все величины, входящие в уравнение (3), выразить в тех единицах, в которых они даны в справочниках: P в барах, V в м³/кг, T в К, R в Дж·моль⁻¹·К⁻¹, то получим следующее выражение

$$\frac{P_g V_g}{R T_g} = \frac{k^2 - 1}{400k(1 + \nu)M}, \quad (4)$$

где M — молекулярный вес. Из (4) следует, что величина

$$\frac{P_g V_g}{R T_g} \cdot \frac{k(1 + \nu)M}{k^2 - 1} = \frac{1}{400} \quad (5)$$

должна быть универсальной постоянной для всех веществ. Для проверки равенства (5) введем следующее обозначение:

$$l = \frac{RT_g}{P_g V_g} \cdot \frac{k^2 - 1}{k(1 + \nu)M}. \quad (6)$$

Критические параметры газа, найденные с помощью уравнения (2), взяты из [2]. Величину M брали из [3]. В расчете использовалось табличное значение $R = 8.3144 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Вычисленные по формуле (6) значения l приведены в таблице 1. Как можно видеть из данной таблицы равенство (5) выполняется с хорошей точностью для всех рассматриваемых газов.

Таблица 1. Значения критических параметров исследуемых газов

Газ	P_g , бар	V_g , $10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$	T_g , К	k	ν	M	l
Гелий	2.3	15.45	5.36	2	0.175	4.003	400
Неон	26	2.51	45	2	0.065	20.183	400
Аргон	50	2.23	153	1.96	0.036	39.944	400
Криптон	55	1.32	210	1.96	0.043	83.8	399
Ксенон	59	1.08	292	1.93	0.032	131.3	397
Водород	13	35	33	2	0.118	2.016	401
Азот	35	3.8	128	1.91	0	28.016	396
Кислород	52	2.75	156	1.91	-0.012	32	398
Воздух	33	3.98	129	1.95	0.017	28.96	399
Оксид углерода	37	3.74	134	1.8	-0.091	28.011	394
Двуокись углерода	72	2.74	304	1.92	0.03	44.011	396
Метан	47	7.46	191	1.87	-0.043	16.042	394
Этан	52	5.52	312	1.91	0.056	30.068	395
Пропан	43	5.42	373	1.95	0.09	44.094	398
Этилен	51	5.49	284	2.02	0.146	28.052	400
Ацетилен	62	4.39	309	2	0.36	26.036	400
Бензол	50	4.22	566	2	0.071	78.108	400
Фреон-11	44	2.09	473	2.08	0.244	137.39	400
Фреон-12	43	1.79	385	2.03	0.322	120.92	400
Фреон-13	42	1.97	309	1.96	0.082	104.47	398
Фреон-21	53	2.24	455	2.02	0.18	102.92	400
Фреон-22	54	2.01	375	2.01	0.257	86.48	400
ФС-318	27	2.05	388	1.96	0.059	200.04	399
Фтор	54	2.18	147	1.9	-0.049	38	395
Хлор	76	2.15	418	2.02	0.144	70.914	400
Аммиак	203	2.61	452	1.93	0.484	17.032	396
Вода	396	2.59	735	1.93	0.17	18.016	399
Тяжелая вода	400	1.68	719	2.04	0.722	20.03	400
Ртуть	679	0.227	1170	2	0.18	200.59	400

Если в уравнении (1) перейти к тем же единицам, которые указаны выше, то получим следующее уравнение:

$$P = \frac{RT}{100M(V - B)} - \frac{A}{(V + C)^k T^m} \quad (7)$$

Критические параметры газа

Параметры этого уравнения можно выразить следующим образом через критические параметры газа:

$$A = \frac{k+1}{k-1} \cdot (1+\nu)^k \cdot P_g \cdot V_g^k \cdot T_g^m,$$

$$B = \frac{k-1-2\nu}{k+1} \cdot V_g,$$

$$C = \nu \cdot V_g.$$

Полученные по этим формулам значения A , B , C для ряда газов приведены в таблице 2. Размерности параметров в таблице соответствуют единицам, указанным выше.

Таблица 2. Значения параметров исследуемых газов

Газ	A	B	C	k	m
Гелий	$3.13 \cdot 10^{-3}$	$3.35 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	2	0.2
Неон	$2.76 \cdot 10^{-3}$	$7.28 \cdot 10^{-4}$	$1.63 \cdot 10^{-4}$	2	0.42
Аргон	$7.46 \cdot 10^{-3}$	$6.69 \cdot 10^{-4}$	$8.03 \cdot 10^{-5}$	1.96	0.39
Криптон	$3.03 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$5.68 \cdot 10^{-5}$	1.96	0.37
Ксенон	$2.42 \cdot 10^{-3}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$3.46 \cdot 10^{-5}$	1.93	0.33
Водород	$1.71 \cdot 10^{-1}$	$8.91 \cdot 10^{-3}$	$4.13 \cdot 10^{-3}$	2	0.3
Азот	$1.53 \cdot 10^{-2}$	$1.19 \cdot 10^{-3}$	0	1.91	0.36
Кислород	$1.11 \cdot 10^{-2}$	$8.83 \cdot 10^{-4}$	$-3.3 \cdot 10^{-5}$	1.91	0.33
Воздух	$1.21 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$	$6.77 \cdot 10^{-5}$	1.95	0.35
Окись углерода	$1.84 \cdot 10^{-2}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	$-3.47 \cdot 10^{-4}$	1.8	0.28
Двуокись углерода	$7.15 \cdot 10^{-2}$	$8.07 \cdot 10^{-4}$	$8.22 \cdot 10^{-5}$	1.92	0.56
Метан	$4.53 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$	$-3.2 \cdot 10^{-4}$	1.87	0.21
Этан	$2.11 \cdot 10^{-1}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$3.09 \cdot 10^{-4}$	1.91	0.55
Пропан	$2.83 \cdot 10^{-1}$	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$4.88 \cdot 10^{-4}$	1.95	0.65
Этилен	$1.9 \cdot 10^{-1}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$8.02 \cdot 10^{-4}$	2.02	0.63
Ацетилен	2.43	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$1.58 \cdot 10^{-3}$	2	1.03
Бензол	$5.66 \cdot 10^{-2}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	2	0.46
Фреон 11	$6.28 \cdot 10^{-1}$	$4.02 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	2.08	1.15
Фреон 12	$1.59 \cdot 10^{-1}$	$2.28 \cdot 10^{-4}$	$5.76 \cdot 10^{-4}$	2.03	0.94
Фреон 13	$4.95 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	1.96	0.73
Фреон 21	$7.23 \cdot 10^{-1}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$4.03 \cdot 10^{-4}$	2.02	1.08
Фреон 22	$7.84 \cdot 10^{-1}$	$3.31 \cdot 10^{-4}$	$5.16 \cdot 10^{-4}$	2.01	1.13
ФС – 318	$1.07 \cdot 10^{-1}$	$5.83 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	1.96	0.9
Фтор	$2.64 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$-1.07 \cdot 10^{-4}$	1.9	0.59
Хлор	$2.78 \cdot 10^{-2}$	$5.21 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	2.02	0.52
Аммиак	$2.83 \cdot 10^2$	$-3.38 \cdot 10^{-5}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$	1.93	1.62
Вода	$2.02 \cdot 10^2$	$5.22 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	1.93	1.42
Тяжелая вода	$1.22 \cdot 10^4$	$-2.23 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-3}$	2.04	2.17
Ртуть	$4.044 \cdot 10^{-3}$	$4.843 \cdot 10^{-5}$	$4.086 \cdot 10^{-5}$	2	0.47

В таблице обращает на себя внимание очень большое различие величины A для обычной и тяжелой воды. Проведенное исследование показало, что вследствие того, что уравнение (1) является приближенным, величина его параметров зависит от протяженности интервалов давления и температуры, использованных в расчетах. Для обычной воды в [4] $P_{\max} = 1000$ бар, $T_{\max} = 1073$

К, для тяжелой воды в [3] $P_{\max} = 500$ бар, $T_{\max} = 823$ К. Расчеты, выполненные для обычной воды в тех же пределах, что и для тяжелой воды, с условием получения наилучшего совпадения расчетных величин с экспериментальными дали следующие результаты:

$$P_g = 393 \text{ бар}, V_g = 2.05 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$T_g = 721 \text{ К}, k = 2.02, m = 2, \nu = 0.575,$$

$$A = 5.62 \cdot 10^3, B = -8.82 \cdot 10^{-5}, C = 1.18 \cdot 10^{-3}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика / А.Н. Матвеев. – М.: ООО “Издательство Оникс”, ООО “Издательство “Мир и образование”, 2006. – 360 с.
- [2] *Фогельсон Р.Л.* Уравнение состояния реального газа / Р.Л. Фогельсон, Е.Р. Лихачев // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. Вып. 7. – С. 129–130.
- [3] *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
- [4] *Вукалович М.П.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара / М.П. Вукалович, С.Л. Рискин, А.А. Александров. – М.: Изд. стандартов, 1969. – 408 с.

*Лихачев Е.Р., к.ф.-м.н., ассистент кафедры
физики твердого тела и наноструктур ВГУ
E-mail: lih73@mail.ru
Тел.: (473)220-83-63*

*Likhachev E. R., Assistant of Solid State Physics
and Nanostructures Department of Voronezh
State University
E-mail: lih73@mail.ru
Tel.: (473)220-83-63*