

К ВОПРОСУ О КАЛОРИЧЕСКОМ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В качестве калорического уравнения состояния смеси идеальных газов предложено использовать эмпирическую формулу для внутренней энергии, основанную на известных молекулярно-кинетических подходах. Формула позволяет с высокой точностью рассчитывать внутреннюю энергию и теплоемкость газовой смеси, компоненты которой состоят из одно- и двухатомных молекул.

Ключевые слова: калорическое уравнение состояния, внутренняя энергия, смесь идеальных газов.

Идеальный газ представляет собой теоретическую модель, в которой пренебрегают взаимодействием между молекулами. По своим свойствам к этой модели близки разреженные реальные газы при температурах, далеких от температуры конденсации. Как правило, для описания идеального газа используют два уравнения состояния: термическое (уравнение Клапейрона – Менделеева)

$$p/\rho = RT/\mu \quad (1)$$

и калорическое (уравнение для внутренней энергии)

$$U = 1/(\gamma - 1) \cdot RT/\mu. \quad (2)$$

Здесь использованы следующие обозначения: p – давление; ρ – плотность; T – термодинамическая температура; R – газовая постоянная; μ – молярная масса; γ – эффективный показатель адиабаты; U – удельная (на единицу массы) внутренняя энергия газа. Отметим, что U обычно определяются с точностью до аддитивной постоянной, зависящей от начала отсчета энергии. Если предположить, что эффективный показатель адиабаты γ не зависит от других термодинамических параметров

$$\gamma = \text{const}, \quad (3)$$

то идеальный газ называют совершенным газом [1].

Если в качестве независимых переменных выбрать удельный объем $v = 1/\rho$ и температуру T , то между термическим и кало-

рическим уравнениями существует следующая связь [1]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

Отсюда следует, что при выполнении (1), находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0, \quad U = U(T).$$

С учетом (2) это означает, что в общем случае эффективный показатель адиабаты для идеального газа также есть функция температуры $\gamma = \gamma(T)$.

Как показывают практические расчеты условие (3) верно для одноатомного газа, а для многоатомного газа и смесей различных газов это условие справедливо лишь в узком температурном интервале. При этом всегда предполагается химическая инертность среды (молярная масса $\mu = \text{const}$). При протекании в смеси равновесных химических реакций уже следует писать: $U = U(T, \mu)$ и $\gamma = \gamma(T, \mu)$.

В целом ряде случаев, при выполнении (1), мы имеем

$$\gamma \neq c_p/c_v \neq (\partial \ln p / \partial \ln \rho)_S \neq \text{const},$$

где c_p и c_v – теплоемкости при постоянном давлении и объеме соответственно; S – энтропия. Это означает, что применимость модели идеального газа шире, чем модели совершенного газа. Поэтому с методической

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-01-00347) и фонда Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-1886.2008.1).

и практической точек зрения целесообразно вместо (2) использовать иное калорическое уравнение состояния, которое, во-первых, должно быть пригодно для достаточно широкого спектра газов (газовых смесей) и широкого диапазона температур, а во-вторых, должно обладать простотой и наглядностью.

В настоящей статье на основе известных молекулярно-кинетических представлений получено простое выражение для внутренней энергии смеси идеальных газов, компоненты которой состоят из одно- и двухатомных молекул.

Введем следующие обозначения. Химический состав газовой смеси будем характеризовать мольными долями ее компонентов – Y_z , где индекс z обозначает некоторый химический символ вещества компонента. Чтобы подчеркнуть, что компонент смеси состоит из n -атомных молекул (в нашем случае $n = 1, 2$), будем использовать дополнительный индекс – z_n .

Очевидно, что $\sum_z Y_z = 1$, и молярная масса газовой смеси μ может быть рассчитана через молярные массы μ_z ее компонентов: $\mu = \sum_z Y_z \mu_z$. Здесь суммирование проводится по всей совокупности компонентов z , из которых состоит смесь.

С учетом вышепринятых обозначений определим суммарные мольные доли одноатомных ($Y_1 = \sum_{z_1} Y_{z_1}$) и двухатомных ($Y_2 = \sum_{z_2} Y_{z_2}$) молекул в смеси. Тогда для них можно написать следующие соотношения:

$$Y_1 + Y_2 = 1, \quad Y_1 + 2Y_2 = \mu / \mu^a, \quad (4)$$

где μ^a – молярная масса газовой смеси при разложении всех молекул на атомы. Подчеркнем, что μ^a является константой даже при наличии химических реакций в замкнутом объеме (без массообмена с окружающей средой). Отношение μ / μ^a определяет среднее число атомов в молекуле.

Из закона равнораспределения энергии по степеням свободы молекулы вытекает, что средняя удельная энергия молекул для любого компонента смеси определяется формулой

$$U_z = j_z RT / (2\mu_z), \quad (5)$$

где $j_z = (j^n + j^b + 2j^k)_z$ – сумма числа поступательных ($j^n = 3$), числа вращательных (j^b) и удвоенного числа колебательных (j^k) степеней свободы молекулы.

Одноатомные газы обладают только поступательными степенями свободы ($j_{z_1}^b = j_{z_1}^k = 0$), поэтому для них

$$U_{z_1} = 3RT / (2\mu_{z_1}). \quad (6)$$

В двухатомных газах даже при достаточно низких ($T = 100 \div 300$ К) температурах число $j_{z_2}^b$ уже равно своему классическому предельному значению – 2. При более высоких температурах изменение числа j_{z_2} происходит только за счет возбуждения колебаний атомов в молекуле (т. е. за счет $j_{z_2}^k$).

Число $j_{z_2}^k$ для двухатомных молекул будем описывать функцией [2]

$$j_{z_2}^k = F(\Theta_{z_2} / T) = \frac{\Theta_{z_2} / T}{\exp(\Theta_{z_2} / T) - 1}, \quad (7)$$

где Θ_{z_2} – «характеристическая температура» возбуждения колебательных степеней свободы. Отметим, что при $T = \Theta_{z_2}$ имеем $F(1) = 0,582$.

Таким образом, с учетом (5) и (7) получим следующее выражение для расчета внутренней энергии любого двухатомного компонента смеси:

$$U_{z_2} = \left[5 + 2 \frac{\Theta_{z_2} / T}{\exp(\Theta_{z_2} / T) - 1} \right] \cdot \frac{RT}{2\mu_{z_2}}. \quad (8)$$

Используя соотношения (8) для аппроксимации термодинамических данных для двухатомных газов [3; 4] в диапазоне $T = 300 \div 5\,000$ К, можно оценить значение Θ_{z_2} . Например:

$$\Theta_{H_2} \approx 3\,500 \text{ К}, \quad \Theta_{O_2} \approx 1\,500 \text{ К},$$

$$\Theta_{OH} \approx 3\,500 \text{ К}, \quad \Theta_{N_2} \approx 3\,000 \text{ К},$$

$$\Theta_{CO} \approx 3\,000 \text{ К}$$

(в индексе – химический символ вещества).

Такой подход в дальнейшем позволяет для любого компонента смеси рассчитывать не только U_z (с точностью $\sim 3\%$), но и его теплоемкости при постоянном объеме $c_{v,z} = dU_z / dT$ и постоянном давлении $c_{p,z} = c_{v,z} + R / \mu_z$ (с точностью $\sim 5\%$). Отметим, что при $\Theta_{z_2} / T = 1$ величина $\mu_{z_2} c_{p,z_2}$

отличается от своего классического значения для двухатомных молекул – $9/2R$ менее чем на 2 %.

Если ввести эффективное (одно для всех двухатомных компонентов) значение характеристической температуры

$$\Theta_2 = \sum_{z_2} Y_{z_2} \Theta_{z_2} / Y_2,$$

тогда с учетом (5)–(8) удельная внутренняя энергия U газовой смеси определяется выражением

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{\mu} \cdot \sum_z \mu_z Y_z U_z = \\ &= \frac{1}{\mu} \cdot \left(\sum_{z_1} \mu_{z_1} Y_{z_1} U_{z_1} + \sum_{z_2} \mu_{z_2} Y_{z_2} U_{z_2} \right) = \\ &= \left\{ 3Y_1 + \left[5 + 2 \frac{\Theta_2 / T}{\exp(\Theta_2 / T) - 1} \right] Y_2 \right\} \frac{RT}{2\mu}. \quad (9) \end{aligned}$$

Используя (4) и преобразуя (9), получаем искомое калорическое уравнение состояния смеси идеальных газов

$$U = \left[\frac{\mu}{\mu^a} + \frac{1}{2} + \left(\frac{\mu}{\mu^a} - 1 \right) \frac{\Theta_2 / T}{\exp(\Theta_2 / T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu}. \quad (10)$$

Если в газовой смеси химических превращений нет, тогда $U = U(T)$. В противном случае, внутренняя энергия, как говорилось выше, является уже функцией двух переменных: $U = U(T, \mu)$. Заметим, что при наличии химических реакций уравнение (10) описывает только термодинамическую часть U_{th} полной внутренней энергии $U_{\Sigma} = U_{th} + U_{ch}$, которая включает в себя и химическую составляющую $U_{ch} \neq const$.

Для демонстрации точности (10) проведены расчеты (рис. 1, кривая 1) для воздуха при $T = 300 \div 2000$ К, когда процессами дис-

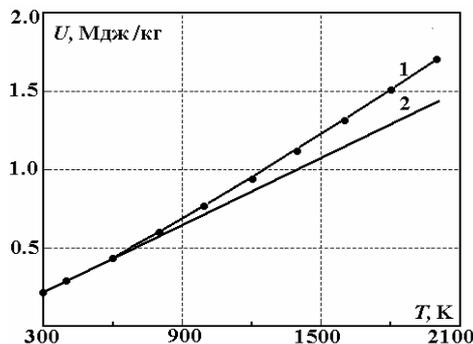


Рис. 1. Зависимость $U(T)$ для воздуха

социации молекул можно пренебречь. Полагали, что воздух имеет следующий химический состав: $0,78 N_2 + 0,21 O_2 + 0,01 Ar$. Иначе говоря, соответствующие молярные доли компонентов Y_z имели следующие значения: для азота – $Y_{N_2} = 0,78$; для кислорода – $Y_{O_2} = 0,21$; для аргона – $Y_{Ar} = 0,01$. Для этой газовой смеси $\mu = 0,029$ кг/моль, $\mu/\mu^a = 1,99$ и $\Theta_2 = 2660$ К. Еще раз отметим, что значения параметров μ , μ/μ^a , Θ_2 в уравнении (10) могут меняться только при изменении химического состава смеси.

Точками на рис. 1 обозначены справочные термодинамические данные [4], которые практически совпадают с кривой 1 (отличие $\sim 1\%$). Здесь же приведены расчеты U по модели совершенного газа (кривая 2) при $\gamma = 1,4$ (как для воздуха при нормальных условиях). В этом случае погрешность расчетов внутренней энергии может достигать 20 % и выше, особенно в области высоких температур.

Дополнительные расчеты показали, что если изменять молярную долю любого компонента в рассмотренной смеси даже в самых широких пределах ($0 \leq Y_z \leq 1$), то точность уравнения (10) в заданном температурном интервале практически не меняется. Отличие рассчитанных по (10) значений U от значений внутренней энергии смеси, полученных с использованием справочных термодинамических данных [4], всегда составляло не более 3 %. Этот результат интересен тем, что с помощью одного модельного уравнения (10) можно с достаточной для практики точностью рассчитывать U в широком диапазоне температур и концентраций веществ, входящих в газодинамическую смесь. И при этом нет необходимости постоянно обращаться к справочным табличным данным, что является важным, например, при численном моделировании газодинамических течений в среде с переменным химическим составом.

С помощью (10) можно также определить зависимости удельных теплоемкостей c_v и c_p от температуры:

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \left\{ \frac{\mu}{\mu^a} + \frac{1}{2} + \left(\frac{\mu}{\mu^a} - 1 \right) \times \right.$$

$$\times \left[\frac{\Theta_2/T}{\exp(\Theta_2/T) - 1} \right]^2 \exp(\Theta_2/T) \left. \right\} \cdot \frac{R}{\mu},$$

$$c_p = c_v + R/\mu,$$

и вычислить соответствующие молярные теплоемкости:

$$C_v = \mu c_v, \quad C_p = \mu c_p. \quad (11)$$

Для демонстрации точности (11) выполнены расчеты C_p (рис. 2), а также отношения теплоемкостей C_p/C_v (рис. 3) для воздуха при $T = 300 \div 2000$ К, и проведено

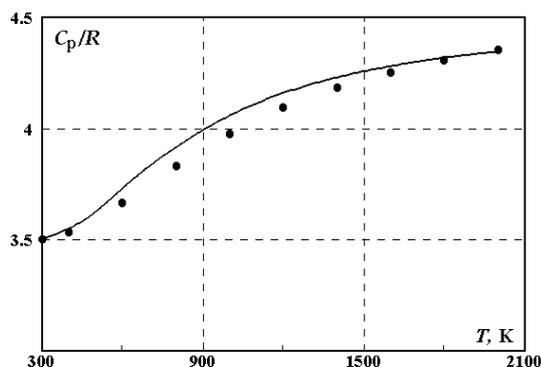


Рис. 2. Зависимость $C_p(T)$ для воздуха

сравнение со справочными термодинамическими данными [4] (точки на рис. 2 и 3). Видно, что расчетные зависимости не только качественно, но и количественно (с точностью порядка 2 %) описывают изменение теплоемкости C_p и отношения теплоемкостей C_p/C_v в зависимости от температуры. Отметим, что в рамках модели совершенного газа при $\gamma = 1,4$ имеем: $C_v = 2,5R$ и $C_p = 3,5R$, которые значительно отличаются от реальных значений теплоемкостей особенно в области высоких температур.

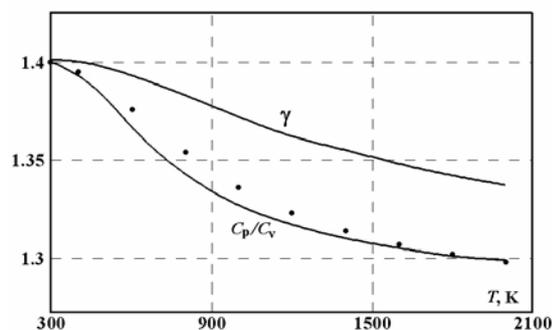


Рис. 3. Зависимость отношения теплоемкостей C_p/C_v и эффективного показателя адиабаты γ от температуры

Используя (2) и (10), можно оценить значения эффективного показателя адиабаты $\gamma = \gamma(T) = 1 +$

$$\left[\frac{\mu}{\mu^a} + \frac{1}{2} + \left(\frac{\mu}{\mu^a} - 1 \right) \frac{\Theta_2/T}{\exp(\Theta_2/T) - 1} \right]^{-1}.$$

Зависимость $\gamma = \gamma(T)$ для сравнения также приведена на рис. 3. Этот рисунок наглядно демонстрирует, что

$$\gamma \neq C_p/C_v \neq \text{const},$$

и использование модели совершенного газа для широкого диапазона температур весьма проблематично.

Таким образом, получено калорическое уравнение состояния (10), которое позволяет с высокой точностью и в широком диапазоне температур рассчитывать внутреннюю энергию и теплоемкость смеси, состоящей из одноатомных и двухатомных идеальных газов.

В заключение отметим, что существуют и другие подходы, правда, менее строгие (см., например, [5; 6]), позволяющие обобщить эту модель на случай, когда при наличии обратимых химических реакций в газовой смеси возможно появление трехатомных молекул.

Список литературы

1. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
4. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

5. Николаев Ю. А., Фомин П. А. Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах газ – конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 6. С. 49–58.

6. Прохоров Е. С. Приближенная модель для расчета равновесных течений химиче-

ски реагирующих газов // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32, № 3. С. 77–85.

Материал поступил в редколлегию 23.12.2008

E. S. Prokhorov

ON THE PROBLEM OF CALORIC EQUATION OF STATE OF A MIXED IDEAL GAS

As a caloric equation of state of a mixed ideal gas it has been suggested to use the empirical formula for the internal energy derived from the known molecular-kinetic approaches. The formula allows to calculate with high degree accuracy the internal energy and the heat capacity of a mixed gas with components involving only mono- and diatomic molecules.

Keywords: caloric equation of state, internal energy, mixed ideal gas.