

---

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ АППРОКСИМАЦИЯ  
ТЕРМИЧЕСКИХ И КАЛОРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ  
РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПЛОТНОСТИ  
И ТЕМПЕРАТУРЫ**

**Н. М. Кузнецов, А. В. Дубровский, С. М. Фролов\***

*Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова  
РАН*

\*smfrol@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 25.08.2010 г.

Представлены в аналитическом виде термические и калорические уравнения состояния основных компонентов газовых смесей, с которыми обычно приходится иметь дело при расчетах газодинамических процессов, включая горение и детонацию, а также в задачах внутренней баллистики. Уравнения состояния содержат сравнительно малое число параметров и имеют погрешность в среднем менее 1 % при температурах от 500 до 2000—2500 К и при плотностях вплоть до критической.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** кислород, азот, водяной пар, оксид углерода, диоксид углерода, водород, термические и калорические уравнения состояния реального газа.

---

**ВВЕДЕНИЕ**

Основными газами в процессах и продуктах горения и взрыва во многих случаях являются кислород, азот, водяной пар, моно- и диоксид углерода и водород. Для расчета газодинамических процессов, включая горение и детонацию, а также для решения задач внутренней баллистики нужны термические и калорические уравнения состояния (УС) этих компонентов. В справочной литературе данные по УС указанных веществ представлены в основном в виде обширных таблиц. Такие таблицы имеют высокую точность — от десятых долей процента до ~1 %, но они неудобны для машинных газодинамических расчетов. Это же можно сказать и об аналитических аппроксимациях таблиц (имеющихся, например, для воды, азота и кислорода), каждая из которых содержит порядка 100 коэффициентов. Для экономии времени трудоемких машинных расчетов, в которых к УС нужно обращаться на каждом шаге вычислительной пространственно-временной сетки, требуются оптимальные варианты УС, удовлетворяющие таким трудно совместимым качествам, как достаточно высокая точность и малое число параметров в аппроксимационных формулах. Известные УС типа Ван-дер-Ваальса (само уравнение Ван-дер-Ваальса, уравнения Пенга — Робинсона и др.) содержат малое число параметров, но недостаточно точны.

Цель данной работы заключается в получении оптимальных в указанном смысле (близких к оптимальным) термических и калорических УС, представленных аппроксимационными (математическими) формулами с точностью, достаточной для газодинамических приложений.

Область температур и плотностей газов, представляющую основной интерес в газодинамических задачах с горением, можно приближенно ограничить условиями  $T \leq 3000$  К (4000 К),  $\rho \leq \rho_c$ , где  $\rho_c$  — критическая плотность. Более высокие плотности, до  $\rho_L$ , где  $\rho_L$  — плотность жидкости в нормальных условиях, могут представлять интерес в рассматриваемых задачах в двухфазной области жидкость — пар (при  $T > 273$  К это относится только к воде и диоксиду углерода. Уравнение состояния системы вода — пар и других систем см. соответственно в [1, 2]).

### ТЕРМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Полученные нами термические уравнения состояния индивидуальных веществ содержат две составляющие — холодную  $P_c(\rho)$ , зависящую только от плотности, и тепловую, пропорциональную температуре:

$$P(\rho, T) = P_c(\rho) + \rho RT f(\rho)/\mu, \quad (1)$$

где  $\mu$  — молекулярная масса. Такая форма уравнения состояния теоретически обоснована для твердых тел [3] и для идеального газа ( $P_c(\rho) = 0$ ,  $f(\rho) = 1$ ). Применительно к жидкостям и плотным газам уравнение (1) — приближение, точность которого может быть проверена по имеющимся справочным данным. Уравнения состояния в форме (1) для воды и продуктов детонации гексогена были определены ранее в [4, 5].

Функции  $P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$  найдены нами для каждого из шести индивидуальных компонентов (водяной пар, оксид и диоксид углерода, а также молекулярные азот, кислород и водород). Это было сделано следующим способом.

Используя подробные данные об УС, имеющиеся в справочниках и монографиях в виде двумерных таблиц зависимости давления от температуры и плотности, мы сначала выделяли две одномерные таблицы давления на двух изотермах  $P(\rho, T_1)$  и  $P(\rho, T_2)$ , где  $T_1$  и  $T_2$  — произвольно выбранные значения температуры в пределах справочных данных, различающиеся на несколько сотен К. Произвол выбора ограничен условием, чтобы более низкая температура ( $T_1$ ) была выше критической температуры рассматриваемого компонента.

Затем таблицы этих двух изотерм аппроксимировались полиномами

$$P(\rho, T_1) = \rho RT_1/\mu + a_{21}\rho^2 + \dots + a_{51}\rho^5, \quad P(\rho, T_2) = \rho RT_2/\mu + a_{22}\rho^2 + \dots + a_{52}\rho^5. \quad (2)$$

Далее согласно (1) составлялась система двух уравнений:

$$\begin{aligned} P(\rho, T_1) &= P_c(\rho) + \rho RT_1 f(\rho)/\mu, \\ P(\rho, T_2) &= P_c(\rho) + \rho RT_2 f(\rho)/\mu, \end{aligned} \quad (3)$$

в которой неизвестны только функции  $P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$ . Разрешая систему (3) относительно этих неизвестных, находим

$$\rho R f(\rho)/\mu = [P(\rho, T_2) - P(\rho, T_1)] / (T_2 - T_1), \quad (4)$$

$$P_c(\rho) = P(\rho, T_1) - \rho RT_1 f(\rho)/\mu. \quad (5)$$

Отметим, что при строго линейной зависимости давления от температуры функции  $f(\rho)$  и  $P_c(\rho)$  не зависели бы от произвольно выбранных температур  $T_1$  и  $T_2$ . В действительности же такая зависимость есть, и это сказывается на распределении точности аппроксимации давления на плоскости  $\rho - T$ .

В соответствии с представлением изотерм  $P(\rho, T_1)$  и  $P(\rho, T_2)$  полиномами (2) функции, выраженные формулами (4) и (5), также являются полиномами. Явная зависимость функции  $P_c(\rho)$  имеет вид

$$P_c(\rho) = a\rho^2 + b\rho^3 + c\rho^4 + d\rho^5. \quad (6)$$

Функция  $f(\rho)$  в (4) дополнительно аппроксимировалась в виде дроби

$$f(\rho) = (1 + A\rho + B\rho^2 + C\rho^6)/(1 + C\rho^6/6,7) \quad (7)$$

с одинаковым показателем степени в старшем члене степенного ряда в числителе и знаменателе. В пределе малых плотностей, т. е. при  $\rho \rightarrow 0$ , аппроксимация (1), (5), (6), как и должно быть, переходит в уравнение состояния идеального газа. В этом пределе  $f(\rho) = 1$  и  $P_c = 0$ . С ростом плотности функция  $f(\rho)$  монотонно возрастает и выходит на плато  $f(\rho)_{\max}$  при больших значениях  $\rho$  в соответствии с теоретическими представлениями о тепловом давлении твердых тел [2] и о коэффициенте Грюнайзена ( $\Gamma$ ):

$$\Gamma = P_T V / E_T, \quad (8)$$

где  $P_T = R\rho T f(\rho)_{\max} / \mu$  — тепловое давление,  $V$  и  $E_T$  — объем и тепловая энергия одного моля, равная  $3RT$  (закон Дюлонга и Пти для теплоемкости твердого тела). Значение функции  $f(\rho)$ , удовлетворяющей формуле (6), на плато равно 6,7. Число 6,7 в формуле (7) является подгоночным. Однако как приближенный параметр оно согласуется с теорией.

При больших плотностях термодинамические свойства веществ определяются, в основном, силами межмолекулярного отталкивания. Потенциал таких сил как функция расстояния  $r$  между молекулами приближенно аппроксимируется однородной функцией от  $r$ , пропорциональной  $r^{-n}$ , с показателем степени  $n$  около 10 (см. [6], с. 143). Например, в случае модельного потенциала 12-6 Леннарда-Джонса  $n = 12$ . В случае степенного потенциала

$$\Gamma = (n + 2)/6. \quad (9)$$

Это можно показать на основе теоремы вириала [3] или формулы Слетера — Ландау — Станюковича (см. [7], с. 500). Из (7), (8) и указанной выше зависимости тепловой энергии от температуры следует, что

$$f(\rho)_{\max} = 3\Gamma = (n + 2)/2. \quad (10)$$

Как отмечалось выше, из (7) следует, что  $f(\rho)_{\max} = 6,7$ . Тогда в соответствии с (10)  $n = 11,4$ . Таким образом, полученное значение  $n$  не выходит за пределы показателей степенных потенциалов сил отталкивания, моделирующих взаимодействие молекул.

Коэффициенты  $A, B, C, a, b, c, d$  в формулах (6) и (7) получены нами для всех шести веществ, указанных выше. Значения коэффициентов приведены в таблице 1. Точность уравнения состояния каждого из газов иллюстрируется таблицами 2—7.

На рис. 1—6 для наглядности представлены графические зависимости давления от плотности на разных изотермах, а также погрешности аппроксимации справочных данных на тех же изотермах для кислорода (рис. 1), азота (рис. 2), водяного пара (рис. 3), оксида углерода (рис. 4), диоксида углерода (рис. 5) и водорода (рис. 6). Точками показаны соответствующие справочные данные, а кривыми — расчеты по термическому УС (1).

Таблица 1

Коэффициенты уравнения состояния (1), (6), (7) газов O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>

	$a$ , МПа·см <sup>6</sup> /г <sup>2</sup>	$b$ , МПа·см <sup>9</sup> /г <sup>3</sup>	$c$ , МПа·см <sup>12</sup> /г <sup>4</sup>	$d$ , МПа·см <sup>15</sup> /г <sup>5</sup>
O <sub>2</sub>	-95,9962	200,7163	-290,0367	241,0805
N <sub>2</sub>	88,0920	-39,5838	361,2203	323,3721
H <sub>2</sub> O	-1407,4860	3413,7110	-4595,0910	3019,6670
CO	-21,9137	171,3012	-38,4940	494,3099
CO <sub>2</sub>	-84,9107	143,7330	-125,0645	149,7969
H <sub>2</sub>	2549,7890	71843,9900	379716,0000	5990028,4000

	$A$ , см/г	$B$ , см <sup>6</sup> /г <sup>2</sup>	$C$ , см <sup>18</sup> /г <sup>6</sup>	$T_1$ , К	$\mu$ , г/моль
O <sub>2</sub>	1,21	1,17	0,92	200	31,9988
N <sub>2</sub>	1,64	1,50	1,74	400	28,0134
H <sub>2</sub> O	3,74	-2,52	10,90	673	18,0153
CO	1,88	1,68	4,38	300	28,0104
CO <sub>2</sub>	1,41	0,71	5,05	453	44,0095
H <sub>2</sub>	11,78	-6,67	81762,40	160	2,0160

Таблица 2

Кислород (O<sub>2</sub>); сравнение расчетов давления со справочными данными [8]

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [8]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [8]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 300$ К				Изотерма $T = 400$ К			
5,251	3,946	4	1,34	3,846	3,963	4	0,94
7,952	5,896	6	1,74	5,762	5,926	6	1,24
10,69	7,843	8	1,96	7,668	7,883	8	1,46
13,452	9,796	10	2,04	9,561	9,841	10	1,59
20,351	14,725	15	1,83	14,211	14,747	15	1,68
27,027	19,717	20	1,42	18,706	19,695	20	1,52
48,387	39,388	40	1,53	34,457	39,683	40	0,79
61,734	57,930	60	3,45	46,458	59,229	60	1,28
74,352	74,352	80	7,06	55,616	78,172	80	2,28
77,566	94,552	100	5,45	62,850	96,779	100	3,22

**Аналитическая аппроксимация термических и calorических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры**

Продолжение таблицы 2

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [8]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [8]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 500$ К				Изотерма $T = 800$ К			
4,560	5,947	6	0,88	2,836	5,978	6	0,36
6,051	7,916	8	1,05	3,758	7,962	8	0,47
7,525	9,882	10	1,18	4,670	9,947	10	0,53
11,132	14,804	15	1,31	6,901	14,906	15	0,63
14,615	19,747	20	1,27	9,066	19,874	20	0,63
27,156	39,787	40	0,53	17,085	39,917	40	0,21
37,422	59,818	60	0,30	24,157	60,237	60	0,40
45,775	79,449	80	0,69	30,386	80,643	80	0,80
52,689	98,692	100	1,31	35,891	100,959	100	0,96
Изотерма $T = 600$ К				Изотерма $T = 900$ К			
3,786	5,962	6	0,63	2,522	5,983	6	0,28
5,018	7,937	8	0,79	3,343	7,971	8	0,36
6,236	9,912	10	0,88	4,155	9,959	10	0,41
9,212	14,847	15	1,02	6,143	14,926	15	0,50
12,090	19,797	20	1,01	8,075	19,899	20	0,51
22,592	39,845	40	0,39	15,272	39,943	40	0,14
31,508	60,071	60	0,12	21,692	60,263	60	0,44
39,038	80,121	80	0,15	27,421	80,729	80	0,91
45,457	99,868	100	0,13	32,546	101,184	100	1,18
Изотерма $T = 700$ К				Изотерма $T = 1000$ К			
3,241	5,971	6	0,49	2,271	5,986	6	0,23
4,295	7,952	8	0,60	3,011	7,976	8	0,29
5,337	9,933	10	0,67	3,743	9,966	10	0,34
7,883	14,880	15	0,80	5,538	14,939	15	0,40
10,349	19,839	20	0,80	7,285	19,918	20	0,41
19,427	39,885	40	0,29	13,821	39,961	40	0,10
27,310	60,185	60	0,31	19,705	60,271	60	0,45
34,133	80,469	80	0,59	25,008	80,759	80	0,95
40,069	100,558	100	0,56	29,800	101,299	100	1,30

Окончание таблицы 2

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [8]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [8]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 1100$ К				Изотерма $T = 1300$ К			
2,066	5,989	6	0,19	10,792	40,000	40	0,00
2,740	7,981	8	0,23	15,512	60,260	60	0,43
3,407	9,973	10	0,27	19,855	80,731	80	0,91
5,044	14,951	15	0,32	23,859	101,338	100	1,34
6,639	19,933	20	0,34	Изотерма $T = 1500$ К			
12,632	39,978	40	0,06	1,519	5,995	6	0,09
18,066	60,273	60	0,45	2,017	7,993	8	0,08
23,003	80,762	80	0,95	2,510	9,989	10	0,11
27,501	101,348	100	1,35	3,724	14,978	15	0,15
Изотерма $T = 1300$ К				4,913	19,972	20	0,14
1,751	5,994	6	0,10	9,431	40,017	40	0,04
2,323	7,988	8	0,15	13,609	60,247	60	0,41
2,890	9,983	10	0,17	17,488	80,680	80	0,85
4,283	14,967	15	0,22	21,097	101,271	100	1,27
5,645	19,957	20	0,21				

Таблица 3

Азот (N<sub>2</sub>); сравнение расчетов давления со справочными данными [9]

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 300$ К				Изотерма $T = 300$ К			
4,5088	4,089	4	2,21	81,0836	317,161	300	5,72
6,7567	6,178	6	2,97	87,4297	419,629	400	4,91
8,9826	8,281	8	3,51	92,4834	521,473	500	4,29
11,1736	10,386	10	3,86	96,7278	623,304	600	3,88
21,2592	20,780	20	3,90	100,4067	725,267	700	3,61
41,1789	51,619	50	3,24	103,6600	827,242	800	3,41
57,0778	105,31	100	5,31	106,5763	928,983	900	3,22
72,2880	212,804	200	6,40	109,2163	1030,209	1000	3,02

**Аналитическая аппроксимация термических и calorических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры**

Продолжение таблицы 3

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 350$ К				Изотерма $T = 400$ К			
3,8233	4,062	4	1,55	94,8663	699,136	700	0,12
5,7040	6,125	6	2,09	98,3334	799,329	800	0,08
7,5563	8,199	8	2,49	101,4537	900,040	900	0,01
9,3742	10,277	10	2,77	104,2975	1001,263	1000	0,13
17,8045	20,588	20	2,94	Изотерма $T = 500$ К			
35,9066	50,576	50	1,15	2,6507	4,030	4	0,75
52,0457	101,293	100	1,29	3,9412	6,062	6	1,04
68,0825	204,681	200	2,34	5,2075	8,102	8	1,28
77,3752	306,915	300	2,31	6,4489	10,147	10	1,47
84,0316	407,816	400	1,95	12,2738	20,375	20	1,87
89,2964	508,158	500	1,63	26,1660	50,376	50	0,75
93,7001	608,532	600	1,42	41,1657	98,88	100	1,12
97,5130	709,245	700	1,32	58,0454	196,216	200	1,89
100,8903	810,387	800	1,30	68,2341	294,644	300	1,79
103,9292	911,918	900	1,32	75,5527	393,343	400	1,66
106,6949	1013,719	1000	1,37	81,3001	492,041	500	1,59
Изотерма $T = 400$ К				86,0647	590,788	600	1,54
3,3269	4,046	4	1,16	90,1590	689,715	700	1,47
4,9536	6,094	6	1,57	93,7670	788,946	800	1,38
6,5514	8,152	8	1,90	97,0054	888,567	900	1,27
8,1180	10,214	10	2,14	99,9527	988,632	1000	1,14
15,4164	20,483	20	2,42	Изотерма $T = 600$ К			
31,8777	50,309	50	0,62	2,2077	4,022	4	0,56
47,8171	99,551	100	0,45	3,2825	6,047	6	0,79
64,3575	200,011	200	0,01	4,3377	8,079	8	0,98
74,0395	300,622	300	0,21	5,3733	10,115	10	1,15
80,9598	400,507	400	0,13	10,2614	20,323	20	1,62
86,4085	499,96	500	0,01	22,3039	50,567	50	1,13
90,9473	599,403	600	0,10	36,2062	99,413	100	0,59

Продолжение таблицы 3

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 600$ К				Изотерма $T = 800$ К			
52,9022	195,903	200	2,05	3,2648	8,059	8	0,73
63,3261	293,229	300	2,26	4,0489	10,087	10	0,87
70,8951	391,319	400	2,17	7,7851	20,278	20	1,39
76,8567	489,839	500	2,03	17,3618	50,853	50	1,71
81,7958	588,630	600	1,89	29,3219	100,827	100	0,83
86,0309	687,654	700	1,76	45,0443	198,394	200	0,80
89,7532	786,919	800	1,64	55,4605	295,572	300	1,48
93,0856	886,451	900	1,51	63,2195	393,450	400	1,64
96,1115	986,276	1000	1,37	69,4056	492,140	500	1,57
Изотерма $T = 700$ К				Изотерма $T = 900$ К			
1,8935	4,018	4	0,46	74,5585	591,521	600	1,41
2,8164	6,039	6	0,65	78,9839	691,446	700	1,22
3,7235	8,066	8	0,83	82,8711	791,791	800	1,03
4,6151	10,098	10	0,98	86,3450	892,458	900	0,84
8,8444	20,295	20	1,48	89,492	993,375	1000	0,66
19,5009	50,730	50	1,46	Изотерма $T = 900$ К			
32,3742	100,148	100	0,15	1,4756	4,014	4	0,36
48,6364	196,926	200	1,54	2,1973	6,031	6	0,52
59,1145	293,921	300	2,03	2,9083	8,054	8	0,67
66,8202	391,765	400	2,06	3,6088	10,081	10	0,81
72,9233	490,316	500	1,94	6,9598	20,267	20	1,34
77,9897	589,378	600	1,77	15,6683	50,943	50	1,89
82,3344	688,821	700	1,60	26,8288	101,398	100	1,40
86,1494	788,564	800	1,43	41,9785	199,934	200	0,03
89,5600	888,564	900	1,27	52,2609	297,611	300	0,80
92,6519	988,791	1000	1,12	60,0141	395,739	400	1,07
Изотерма $T = 800$ К				66,2380	494,656	500	1,07
1,6584	4,016	4	0,40	71,4434	594,358	600	0,94
2,4680	6,034	6	0,57	75,9242	694,738	700	0,75
				79,8647	795,665	800	0,54



**Аналитическая аппроксимация термических и calorических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры**

Окончание таблицы 3

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [9]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 900$ К				Изотерма $T = 1200$ К			
83,3878	897,019	900	0,33	44,6737	303,789	300	1,26
86,5791	998,695	1000	0,13	52,2106	403,432	400	0,86
Изотерма $T = 1000$ К				58,3775	503,463	500	0,69
1,3294	4,013	4	0,33	63,6003	604,184	600	0,70
1,9805	6,029	6	0,49	68,1342	705,692	700	0,81
2,6228	8,050	8	0,63	72,1440	807,971	800	1,00
3,2563	10,076	10	0,76	75,7424	910,952	900	1,22
6,2969	20,259	20	1,30	79,0094	1014,536	1000	1,45
14,2898	51,009	50	2,02	Изотерма $T = 1400$ К			
24,7500	101,863	100	1,86	0,9527	4,011	4	0,28
39,3305	201,39	200	0,70	1,4216	6,024	6	0,41
49,4361	299,746	300	0,08	1,8857	8,043	8	0,53
57,1422	398,283	400	0,43	2,3450	10,065	10	0,65
63,3701	497,507	500	0,50	Изотерма $T = 1600$ К			
68,6008	597,534	600	0,41	0,8346	4,010	4	0,26
73,1156	698,320	700	0,24	1,2461	6,023	6	0,38
77,0927	799,764	800	0,03	1,6539	8,040	8	0,50
80,6519	901,744	900	0,19	2,0579	10,062	10	0,62
83,8775	1004,143	1000	0,41	Изотерма $T = 1800$ К			
Изотерма $T = 1200$ К				0,7426	4,010	4	0,25
1,1098	4,012	4	0,30	1,1093	6,022	6	0,36
1,6549	6,026	6	0,44	1,4730	8,038	8	0,48
2,1935	8,046	8	0,57	1,8337	10,059	10	0,59
2,7258	10,070	10	0,70	Изотерма $T = 2000$ К			
5,2949	20,247	20	1,23	0,6689	4,009	4	0,24
12,1731	51,090	50	2,18	0,9996	6,021	6	0,35
21,4707	102,537	100	2,54	1,3278	8,036	8	0,46
34,9817	203,872	200	1,94	1,6537	10,056	10	0,56

Таблица 4

Водяной пар (H<sub>2</sub>O); сравнение расчетов давления со справочными данными [10]

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [10]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [10]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 533,15$ К				Изотерма $T = 623,15$ К			
1,933	4,165	4	4,12	5,811	12,299	12	2,49
2,245	4,733	4,5	5,17	7,559	14,562	14	4,01
Изотерма $T = 553,15$ К				8,711	15,764	15	5,10
1,803	4,098	4	2,45	Изотерма $T = 673,15$ К			
2,367	5,185	5	3,69	1,363	3,980	4	0,49
3,015	6,323	6	5,38	2,111	5,961	6	0,65
Изотерма $T = 573,15$ К				2,915	7,941	8	0,74
1,699	4,056	4	1,39	3,786	9,922	10	0,78
2,207	5,104	5	2,09	4,744	11,913	12	0,73
2,765	6,179	6	2,98	5,807	13,914	14	0,62
3,360	7,233	7	3,33	7,008	15,929	16	0,44
4,124	8,456	8	5,70	8,396	17,969	18	0,17
Изотерма $T = 593,15$ К				10,048	20,034	20	0,17
1,613	4,028	4	0,69	35,638	29,682	30	1,06
2,079	5,053	5	1,06	52,329	40,209	40	0,52
2,580	6,092	6	1,54	57,737	50,282	50	0,56
3,126	7,150	7	2,14	61,162	59,925	60	0,13
3,729	8,232	8	2,90	63,735	69,370	70	0,90
4,409	9,350	9	3,88	65,876	78,970	80	1,29
5,198	10,514	10	5,14	68,493	93,233	90	3,59
Изотерма $T = 623,15$ К				69,252	97,954	100	2,05
1,505	4,001	4	0,03	Изотерма $T = 773,15$ К			
1,925	5,008	5	0,15	1,158	3,970	4	0,74
2,368	6,017	6	0,29	1,766	5,935	6	1,09
2,838	7,035	7	0,50	2,397	7,887	8	1,41
3,339	8,061	8	0,76	3,052	9,829	10	1,71
4,460	10,147	10	1,47	3,733	11,762	12	1,99

**Аналитическая аппроксимация термических и calorических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры**

Окончание таблицы 4

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [10]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [10]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 773,15$ К				Изотерма $T = 873,15$ К			
4,442	13,687	14	2,24	16,383	48,532	50	2,94
5,184	15,607	16	2,46	20,704	58,832	60	1,95
5,959	17,522	18	2,66	25,176	69,508	70	0,70
6,770	19,430	20	2,85	29,577	80,359	80	0,45
11,522	29,006	30	3,31	33,715	91,135	90	1,26
17,809	38,915	40	2,71	37,467	101,613	100	1,61
25,70	49,462	50	1,08	Изотерма $T = 1073,15$ К			
33,875	60,465	60	0,78	1,225	5,967	6	0,56
40,617	71,073	70	1,53	1,640	7,942	8	0,73
45,704	81,012	80	1,26	2,058	9,912	10	0,88
49,652	90,604	90	0,67	2,478	11,877	12	1,02
52,798	99,920	100	0,08	2,902	13,838	14	1,16
Изотерма $T = 873,15$ К				3,329	15,796	16	1,27
1,012	3,974	4	0,66	3,759	17,754	18	1,37
1,534	5,941	6	0,98	4,191	19,702	20	1,49
2,066	7,898	8	1,27	6,402	29,464	30	1,79
2,609	9,845	10	1,55	8,673	39,234	40	1,92
3,164	11,782	12	1,82	11,011	49,142	50	1,72
3,730	13,710	14	2,07	13,392	59,194	60	1,34
4,308	15,630	16	2,31	15,803	69,421	70	0,83
4,900	17,543	18	2,54	18,222	79,816	80	0,23
5,507	19,456	20	2,70	20,636	90,385	90	0,43
8,741	28,974	30	3,42	23,015	101,042	100	1,04
12,369	38,614	40	3,47				

Таблица 5

**Окись углерода (СО); сравнение расчетов давления со справочными данными [13]**

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [13]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> ·100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [13]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 280$ К				Изотерма $T = 350$ К			
4,88162	3,997	4	0,07	3,83437	4,003	4	0,08
7,33811	5,984	6	0,26	5,71981	5,999	6	0,02
9,78989	7,972	8	0,35	7,57698	7,991	8	0,11
12,2266	9,967	10	0,33	9,40315	9,986	10	0,14
14,6321	11,974	12	0,22	11,1954	11,984	12	0,13
16,9858	13,991	14	0,06	12,9501	13,988	14	0,09
19,2656	16,016	16	0,10	14,6631	15,997	16	0,02
21,4521	18,043	18	0,24	16,3302	18,010	18	0,06
23,5315	20,066	20	0,33	17,9472	20,025	20	0,13
38,8283	40,192	40	0,48	31,1247	39,929	40	0,18
48,0106	60,597	60	0,99	40,1158	59,523	60	0,80
54,2925	80,945	80	1,18	46,6846	79,113	80	1,11
59,0300	101,098	100	1,10	51,7743	98,660	100	1,34
Изотерма $T = 300$ К				Изотерма $T = 400$ К			
4,5234	3,999	4	0,03	3,33584	4,007	4	0,17
6,77798	5,988	6	0,20	4,96591	6,007	6	0,11
9,01593	7,976	8	0,29	6,56639	8,005	8	0,06
11,2302	9,969	10	0,31	8,13615	10,004	10	0,04
13,4111	11,971	12	0,25	9,67429	12,005	12	0,04
15,5468	13,981	14	0,14	11,1798	14,009	14	0,07
17,6238	15,998	16	0,01	12,6515	16,018	16	0,11
19,6293	18,018	18	0,10	14,0879	18,030	18	0,17
21,5532	20,037	20	0,18	15,4877	20,046	20	0,23
36,2436	39,979	40	0,05	27,3445	40,075	40	0,19
45,4648	60,012	60	0,02	35,9166	59,649	60	0,58
51,8932	80,058	80	0,07	42,4158	79,096	80	1,13
56,7702	99,982	100	0,02	47,5696	98,496	100	1,50

**Аналитическая аппроксимация термических и calorических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры**

Продолжение таблицы 5

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [13]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [13]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 500$ К				Изотерма $T = 700$ К			
2,65589	4,010	4	0,25	2,81757	6,022	6	0,37
3,94840	6,017	6	0,28	3,72379	8,036	8	0,44
5,21542	8,023	8	0,29	4,61348	10,051	10	0,51
6,45690	10,030	10	0,30	5,48699	12,068	12	0,57
7,67294	12,038	12	0,32	6,34461	14,088	14	0,63
8,86384	14,049	14	0,35	7,18674	16,110	16	0,69
10,0298	16,063	16	0,39	8,01378	18,135	18	0,75
11,1709	18,079	18	0,44	8,82605	20,162	20	0,81
12,2874	20,099	20	0,49	16,2057	40,567	40	1,42
22,1224	40,332	40	0,83	22,4083	61,034	60	1,72
29,8009	60,267	60	0,44	27,6613	81,348	80	1,69
35,9151	79,886	80	0,14	32,1751	101,471	100	1,47
40,9485	99,379	100	0,62	Изотерма $T = 800$ К			
Изотерма $T = 600$ К				1,65864	4,011	4	0,28
2,21047	4,011	4	0,28	2,46769	6,023	6	0,38
3,28604	6,021	6	0,35	3,26304	8,037	8	0,46
4,34102	8,032	8	0,40	4,04490	10,054	10	0,54
5,37553	10,044	10	0,44	4,81348	12,073	12	0,61
6,38984	12,058	12	0,48	5,56908	14,095	14	0,68
7,38441	14,074	14	0,53	6,31203	16,119	16	0,74
8,35959	16,093	16	0,58	7,04263	18,146	18	0,81
9,31581	18,114	18	0,63	7,76123	20,176	20	0,88
10,2534	20,138	20	0,69	14,3458	40,614	40	1,53
18,6714	40,483	40	1,21	19,9875	61,196	60	1,99
25,5491	60,747	60	1,25	24,8607	81,741	80	2,18
31,2203	80,734	80	0,92	29,1147	102,156	100	2,16
36,0045	100,525	100	0,53	Изотерма $T = 900$ К			
Изотерма $T = 700$ К				1,47534	4,011	4	0,27
1,89468	4,012	4	0,29	2,19599	6,022	6	0,37

Окончание таблицы 5

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [13]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [13]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 900$ К				Изотерма $T = 1000$ К			
2,90524	8,037	8	0,46	1,97868	6,022	6	0,36
3,60326	10,054	10	0,54	2,61897	8,036	8	0,45
4,29024	12,074	12	0,62	3,2498	10,054	10	0,54
4,96644	14,097	14	0,69	3,87132	12,074	12	0,62
5,63211	16,123	16	0,77	4,48374	14,097	14	0,69
6,28749	18,151	18	0,84	5,08722	16,123	16	0,77
6,93285	20,182	20	0,91	5,68202	18,152	18	0,84
12,8867	40,637	40	1,59	6,26834	20,183	20	0,92
18,0605	61,284	60	2,14	11,7080	40,646	40	1,61
22,5959	81,978	80	2,47	16,4870	61,327	60	2,21
26,6068	102,615	100	2,62	20,7243	82,114	80	2,64
Изотерма $T = 1000$ К				24,5113	102,908	100	2,91
1,32873	4,010	4	0,26				

Таблица 6

**Двуокись углерода (CO<sub>2</sub>); сравнение расчетов давления со справочными данными;  
до 1273,15 К включительно — данные [12], 1500 К — данные [14]**

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 373,15$ К				Изотерма $T = 373,15$ К			
1,4529	1,002	1	0,22	66,29	31,172	30	3,91
2,979	2,009	2	0,46	Изотерма $T = 423,15$ К			
4,586	3,022	3	0,73	1,2696	1,0003	1	0,03
6,281	4,040	4	1,00	2,578	2,002	2	0,08
8,074	5,065	5	1,30	3,925	3,003	3	0,09
9,975	6,097	6	1,61	5,314	4,006	4	0,15
14,147	8,183	8	2,29	6,745	5,010	5	0,20
18,88	10,297	10	2,97	8,200	6,003	6	0,05
48,16	21,007	20	5,03	11,303	8,034	8	0,42

**Аналитическая аппроксимация термических и calorических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры**

Продолжение таблицы 6

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 423,15$ К				Изотерма $T = 523,15$ К			
14,562	10,057	10	0,57	6,269	5,972	6	0,47
32,70	20,219	20	1,09	8,438	7,954	8	0,57
49,23	30,364	30	1,21	10,639	9,936	10	0,64
60,76	40,420	40	1,05	12,865	11,916	12	0,70
68,75	50,286	50	0,57	15,110	13,897	14	0,74
Изотерма $T = 473,15$ К				17,370	15,882	16	0,74
1,1291	0,999	1	0,06	19,620	17,857	18	0,79
2,279	1,998	2	0,12	21,870	19,840	20	0,80
3,450	2,995	3	0,16	32,66	29,705	30	0,98
4,642	3,992	4	0,20	42,17	39,546	40	1,13
5,854	4,988	5	0,24	50,11	49,391	50	1,22
7,086	5,984	6	0,27	56,60	59,206	60	1,32
9,610	7,976	8	0,30	Изотерма $T = 573,15$ К			
12,207	9,969	10	0,31	5,642	5,968	6	0,53
14,869	11,964	12	0,30	7,559	7,948	8	0,65
17,580	13,958	14	0,30	9,489	9,926	10	0,74
20,330	15,954	16	0,29	11,426	11,901	12	0,82
23,100	17,952	18	0,27	13,367	13,877	14	0,88
25,87	19,951	20	0,24	15,309	15,854	16	0,91
38,94	29,878	30	0,41	17,240	17,827	18	0,96
49,75	39,822	40	0,45	19,160	19,800	20	1,00
58,14	49,813	50	0,37	28,43	29,656	30	1,15
64,68	59,810	60	0,32	36,83	39,483	40	1,29
Изотерма $T = 523,15$ К				44,13	49,256	50	1,49
2,047	1,997	2	0,17	50,34	58,970	60	1,72
3,087	2,992	3	0,26	Изотерма $T = 673,15$ К			
4,137	3,986	4	0,35	4,728	5,972	6	0,47
5,198	4,979	5	0,42	6,304	7,954	8	0,57

Окончание таблицы 6

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 100	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 673,15$ К				Изотерма $T = 1073,15$ К			
7,876	9,933	10	0,67	6,700	14,010	14	0,07
9,442	11,91	12	0,75	7,620	16,012	16	0,07
11,001	13,887	14	0,81	8,532	18,017	18	0,10
12,550	15,863	16	0,86	9,433	20,021	20	0,10
14,088	17,838	18	0,90	13,79	30,042	30	0,14
15,613	19,815	20	0,93	17,91	40,092	40	0,23
22,98	23,779	30	1,02	21,78	50,113	50	0,23
29,79	39,535	40	1,16	25,43	60,149	60	0,25
35,98	49,358	50	1,28	Изотерма $T = 1273,15$ К			
41,49	59,082	60	1,53	3,270	8,017	8	0,21
Изотерма $T = 773,15$ К				4,069	10,025	10	0,25
4,085	5,980	6	0,34	4,861	12,036	12	0,30
5,434	7,967	8	0,41	5,644	14,045	14	0,32
6,774	9,952	10	0,48	6,421	16,060	16	0,38
8,105	11,935	12	0,54	7,189	18,073	18	0,40
9,426	13,919	14	0,58	7,950	20,089	20	0,44
10,735	15,901	16	0,62	11,63	30,159	30	0,53
12,033	17,884	18	0,64	15,13	40,275	40	0,69
13,317	19,866	20	0,67	18,44	50,377	50	0,75
19,52	29,778	30	0,74	21,58	60,488	60	0,81
25,31	39,678	40	0,81	Изотерма $T = 1500$ К			
30,66	49,560	50	0,88	0,2498	0,7096	0,7	1,4
35,56	59,401	60	1,00	0,3567	1,014	1	1,4
Изотерма $T = 1073,15$ К				1,416	4,069	4	1,7
3,881	8,002	8	0,01	2,459	7,116	7	1,9
4,830	10,005	10	0,05	3,487	10,23	10	2,3
5,769	12,006	12	0,05				



Таблица 7

**Водород (H<sub>2</sub>); сравнение расчетов давления со справочными данными  $P-\rho-T$ ; до 400 К включительно — данные [12], от 600 К и выше — данные [14]**

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 1000	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12, 14]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 1000	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12, 14]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 280$ К				Изотерма $T = 350$ К			
3,3814	4,0033	4	0,1	12,506	20,04	20	0,2
5,0112	6,0061	6	0,1	22,723	39,80	40	0,5
6,6012	8,0085	8	0,1	31,222	59,12	60	1,5
8,1520	10,010	10	0,1	38,422	77,97	80	2,5
11,859	14,996	15	0,0	44,631	96,40	100	3,6
15,343	19,963	20	0,2	Изотерма $T = 400$ К			
27,328	39,518	40	1,2	2,3793	4,006	4	0,2
36,876	58,53	60	2,5	3,5356	6,013	6	0,2
44,701	77,081	80	3,7	4,6699	8,021	8	0,3
51,311	95,365	100	4,6	5,7848	10,03	10	0,3
Изотерма $T = 300$ К				8,4813	15,06	15	0,4
3,1589	4,004	4	0,1	11,059	20,08	20	0,4
4,6840	6,008	6	0,1	20,302	39,98	40	0,05
6,1746	8,013	8	0,2	28,156	59,52	60	0,8
7,6277	10,013	10	0,1	33,328	73,90	80	7,6*
11,114	15,005	15	0,0	39,452	92,71	100	7,3*
14,400	19,979	20	0,1	Изотерма $T = 600$ К			
25,826	39,600	40	1,0	1,595	4,008	4	0,2
35,055	58,685	60	2,2	2,376	6,015	6	0,2
42,694	77,280	80	3,4	3,147	8,026	8	0,3
49,195	95,568	100	4,4	3,908	10,04	10	0,4
Изотерма $T = 350$ К				4,659	12,05	12	0,5
2,7137	4,005	4	0,1	6,133	16,09	16	0,6
4,0320	6,016	6	0,3	7,569	20,13	20	0,6
5,3165	8,017	8	0,2	11,010	30,23	30	0,8
6,5775	10,02	10	0,2	14,252	40,32	40	0,8
9,6183	15,04	15	0,2	20,215	60,38	60	0,6

Продолжение таблицы 7

$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 1000	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12, 14]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 1000	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12, 14]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 600$ К				Изотерма $T = 1200$ К			
22,968	70,32	70	0,5	1,002	5,012	5	0,2
25,587	80,21	80	0,3	1,986	10,038	10	0,4
28,082	90,02	90	0,0	3,907	20,149	20	0,7
Изотерма $T = 800$ К				7,569	40,52	40	1,1
1,200	4,008	4	0,2	11,015	61,02	60	1,7
1,790	6,014	6	0,2	14,268	81,56	80	2,0
2,375	8,026	8	0,3	17,349	102,11	100	2,1
2,954	10,041	10	0,4	20,274	122,60	120	2,2
3,527	12,058	12	0,5	23,060	143,03	140	2,2
4,656	16,097	16	0,6	25,717	163,3	160	2,1
5,764	20,15	20	0,7	Изотерма $T = 1500$ К			
8,441	30,28	30	0,9	0,803	5,011	5	0,2
10,999	40,44	40	1,1	1,595	10,039	10	0,4
15,789	60,72	60	1,2	3,148	20,146	20	0,7
20,201	80,91	80	1,1	6,138	40,53	40	1,3
24,286	100,93	100	0,9	8,986	61,08	60	1,8
28,088	120,76	120	0,6	11,704	81,74	80	2,2
Изотерма $T = 1000$ К				14,305	102,46	100	2,5
1,200	5,012	5	0,2	Изотерма $T = 1750$ К			
2,375	10,040	10	0,4	0,689	5,009	5	0,1
4,657	20,15	20	0,7	1,370	10,03	10	0,3
8,965	40,50	40	1,1	2,709	20,12	20	0,6
12,972	60,91	60	1,5	5,303	40,44	40	1,1
16,716	81,32	80	1,7	7,791	60,90	60	1,5
20,229	101,66	100	1,7	10,181	81,45	80	1,8
23,536	121,88	120	1,6	12,482	102,05	100	2,1
26,661	141,97	140	1,4	Изотерма $T = 2000$ К			
29,620	161,90	160	1,1	0,603	5,006	5	0,1

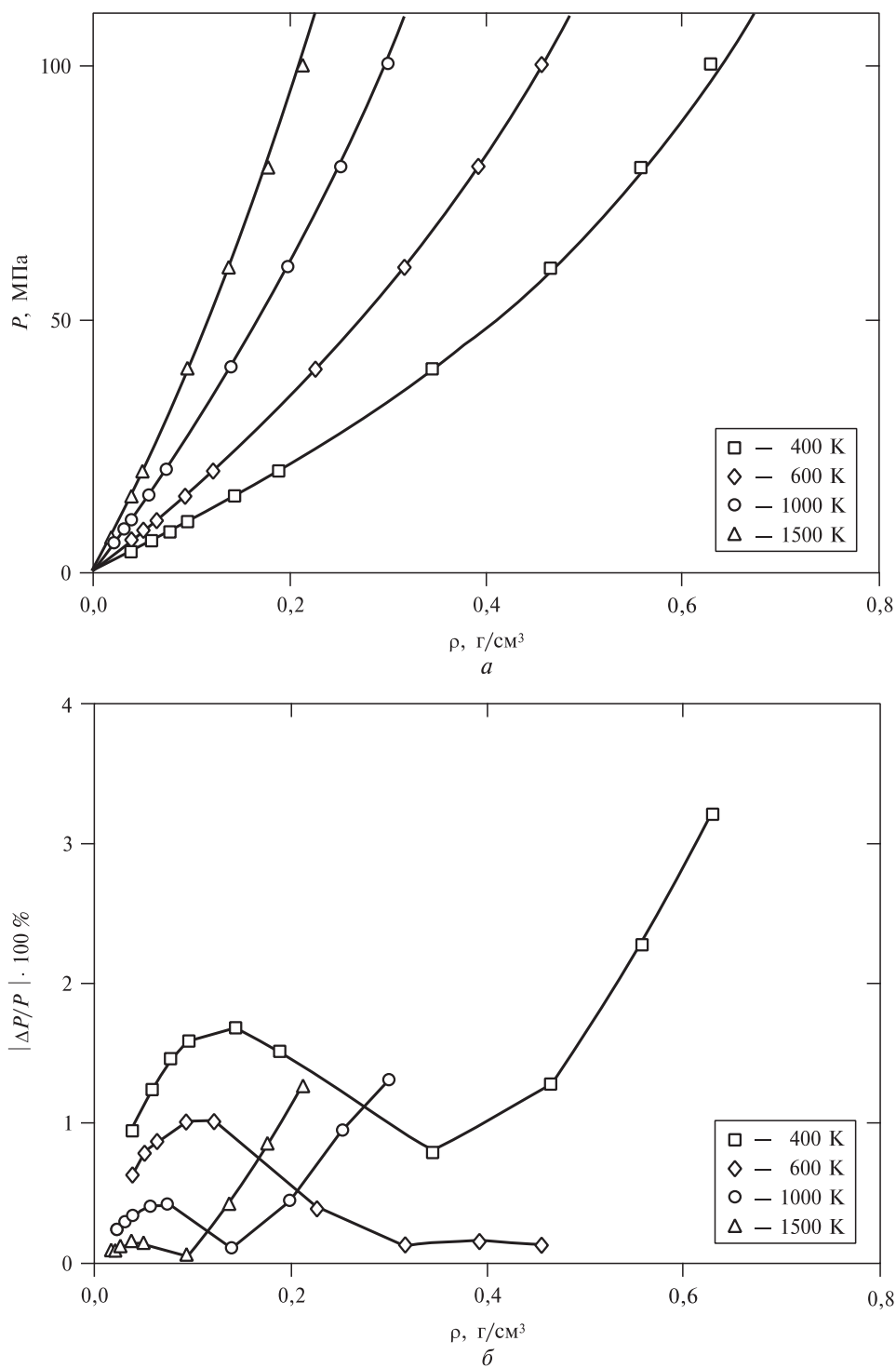
$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 1000	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12, 14]	$ \Delta P /P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> · 1000	$P$ , МПа; расчет по формулам (1), (6), (7)	$P$ , МПа; данные таблиц [12, 14]	$ \Delta P /P$ , %
Изотерма $T = 2000$ К				Изотерма $T = 2500$ К			
1,201	10,04	10	0,4	0,483	5,006	5	0,1
2,378	20,12	20	0,6	0,963	10,03	10	0,3
4,668	40,44	40	1,1	1,911	20,12	20	0,6
6,876	60,93	60	1,6	3,766	40,44	40	1,1
9,009	81,53	80	1,9	5,568	60,92	60	1,5
11,071	102,21	100	2,2	7,321	81,56	80	2,0
				9,028	102,05	100	2,3

\*Вероятно, здесь опечатка в справочных данных [12].

Из приведенных таблиц и рисунков видно, что уравнение состояния (1), (6), (7) с коэффициентами, приведенными в таблице 1, в области давлений  $P \leq 20$  МПа и температур ( $500 \leq T \leq T_{\max}$ ) К ( $T_{\max}$  — максимальное значение температуры в справочных данных для каждого вещества) согласуется со справочными данными для кислорода, азота, водорода, оксида и диоксида углерода в среднем по модулю до десятых долей процента или до одного процента и с максимальной погрешностью примерно 2 — 3 %. При температурах около комнатной и давлении ~20 МПа погрешность больше, но эта область термодинамических параметров соответствует холодному сжатию и не представляет интереса для газовой динамики горения и детонации. Это же относится и к окрестности критических температур рассматриваемых газов, где погрешность уравнения состояния (1), (6), (7) может достигать десятков процентов. Исключение составляет водяной пар. Критическая температура воды равна 647,14 К. Погрешность уравнения состояния водяного пара при температурах от критической до  $T_{\max}$  составляет примерно 1 — 2 %. При более низких температурах в некоторых точках она доходит до 5 — 6 %.

### **О погрешности уравнения состояния в более широком диапазоне давлений**

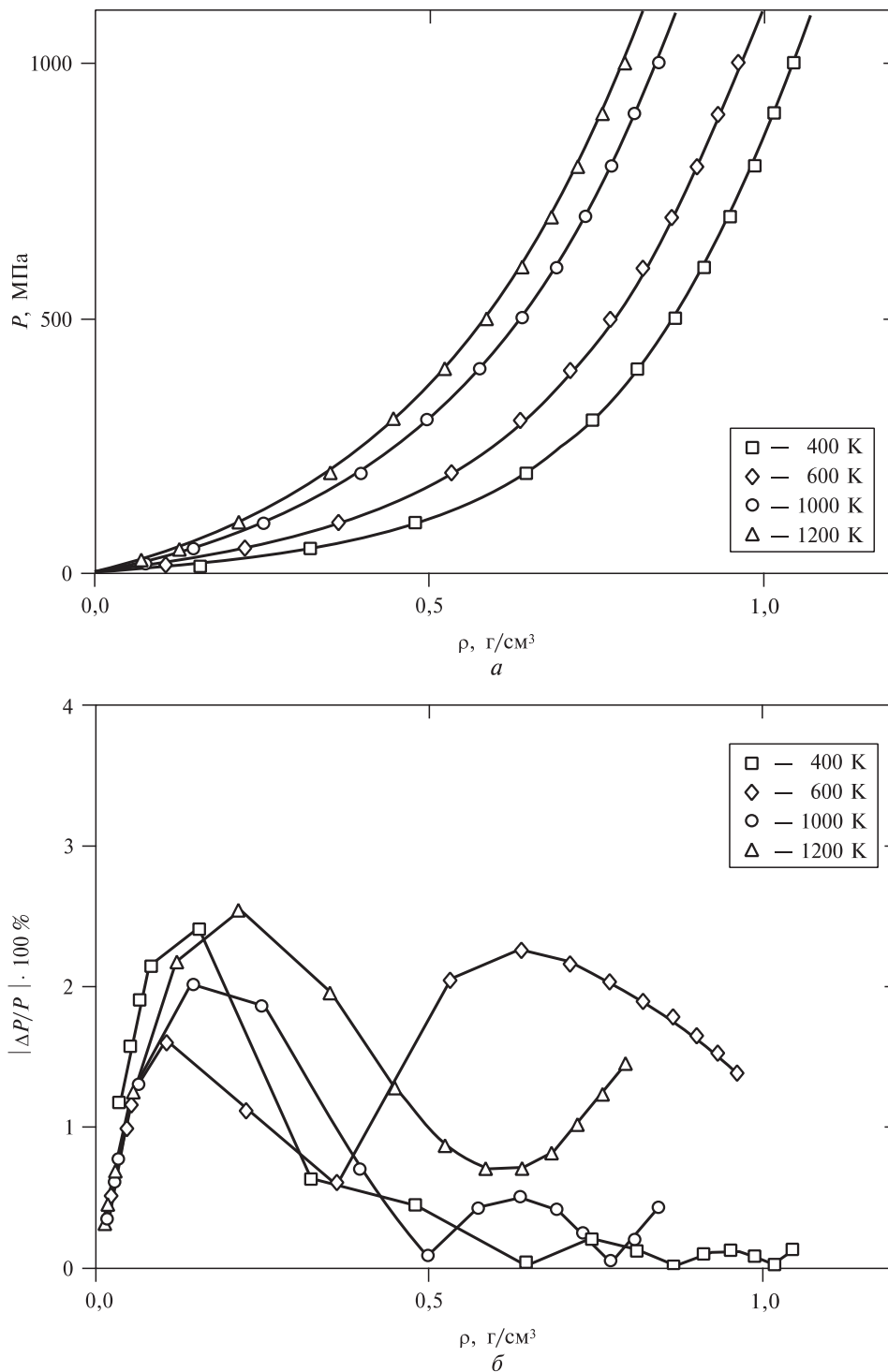
Максимальное давление в справочных данных, с которыми можно было сравнить результаты расчетов, для воды равно 100 МПа, а для диоксида углерода — 60 МПа. Имея в виду физически качественно обоснованную форму уравнения состояния (1), (6), (7), можно предполагать, что оно применимо и при более высоких давлениях, при которых плотность превышает критическую и близка к плотности жидкости в нормальных условиях (например, для воды это 1 г/см<sup>3</sup>). При этом погрешность по давлению может, вероятно, возрасти до 10 — 15 %. Но она может быть и меньше. Так, для кислорода, оксида углерода и водорода, где имеются справочные (экспериментальные) данные при давлениях до 100 МПа (см. табл. 2, 5, 7), и для азота до 1000 МПа (см. табл. 3) погрешность по давлению при  $T \geq 500$  К остается малой (до 2,0 — 2,5 %) во всем диапазоне давлений.



**Рис. 1.** Зависимости:

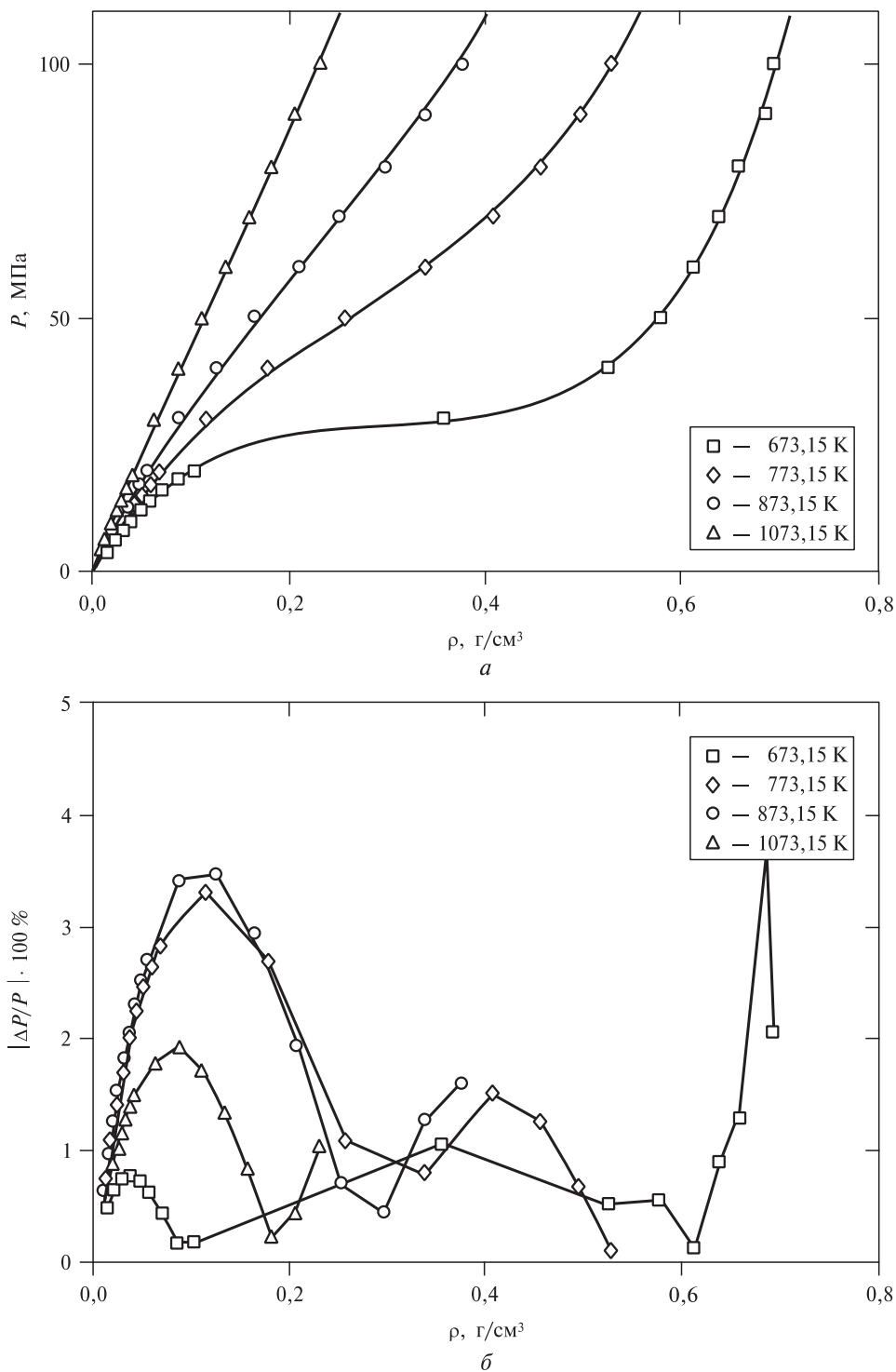
$a$  — давления от плотности кислорода на разных изотермах: точки — справочные данные, сплошные кривые — расчеты по термическому уравнению состояния (1);  $b$  — погрешности аппроксимации справочных данных на разных изотермах от плотности кислорода

**Аналитическая аппроксимация термических и calorических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры**



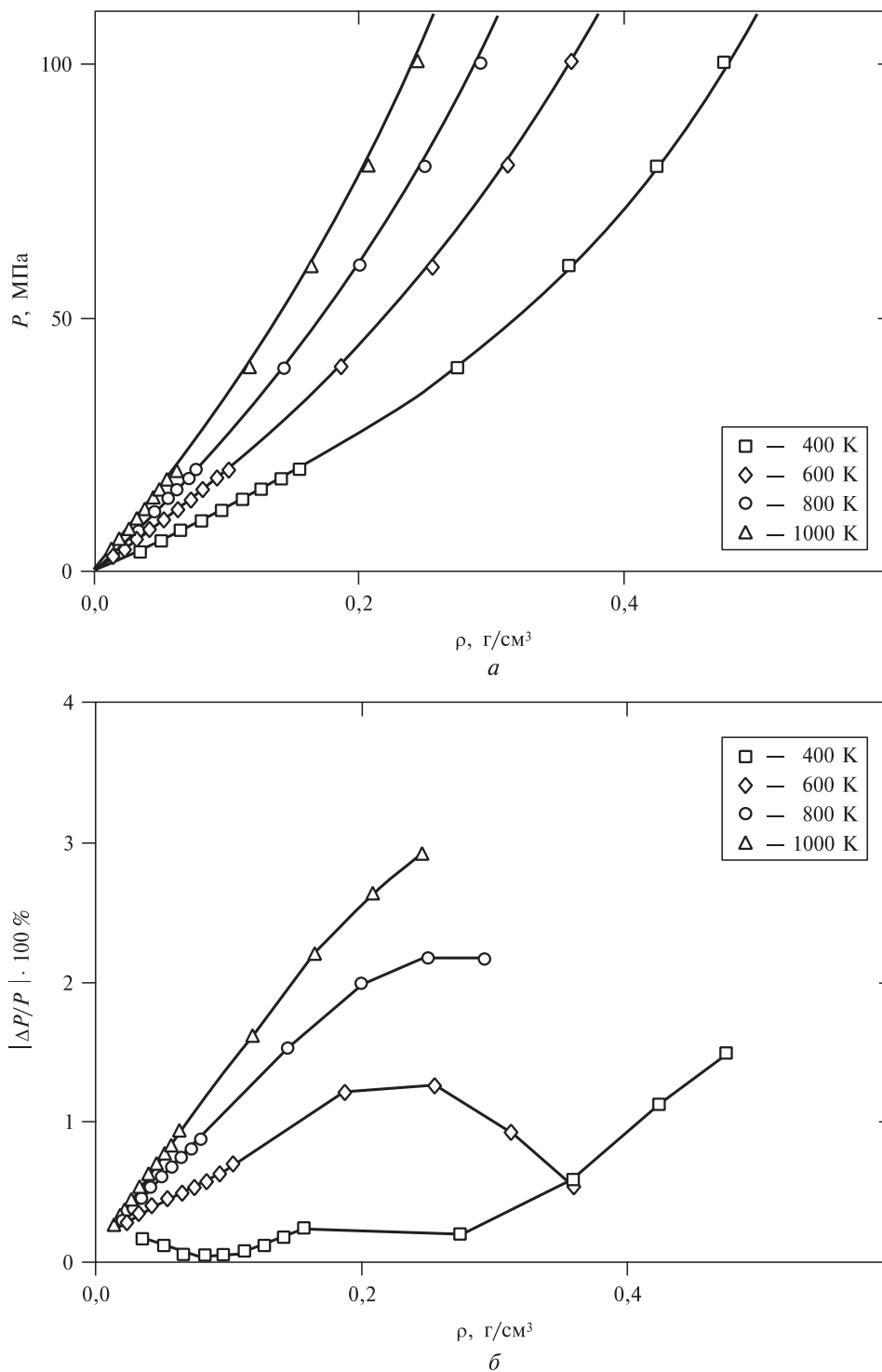
**Рис. 2.** Зависимости:

$a$  — давления от плотности азота на разных изотермах: точки — справочные данные, сплошные кривые — расчеты по термическому уравнению состояния (1);  $б$  — погрешности аппроксимации справочных данных на разных изотермах от плотности азота



**Рис. 3.** Зависимости:

*a* — давления от плотности водяного пара на разных изотермах: точки — справочные данные, сплошные кривые — расчеты по термическому уравнению состояния (1); *b* — погрешности аппроксимации справочных данных на разных изотермах от плотности водяного пара



**Рис. 4.** Зависимости:

*a* — давления от плотности оксида углерода на разных изотермах: точки — справочные данные, сплошные кривые — расчеты по термическому уравнению состояния (1); *б* — погрешности аппроксимации справочных данных на разных изотермах от плотности оксида углерода

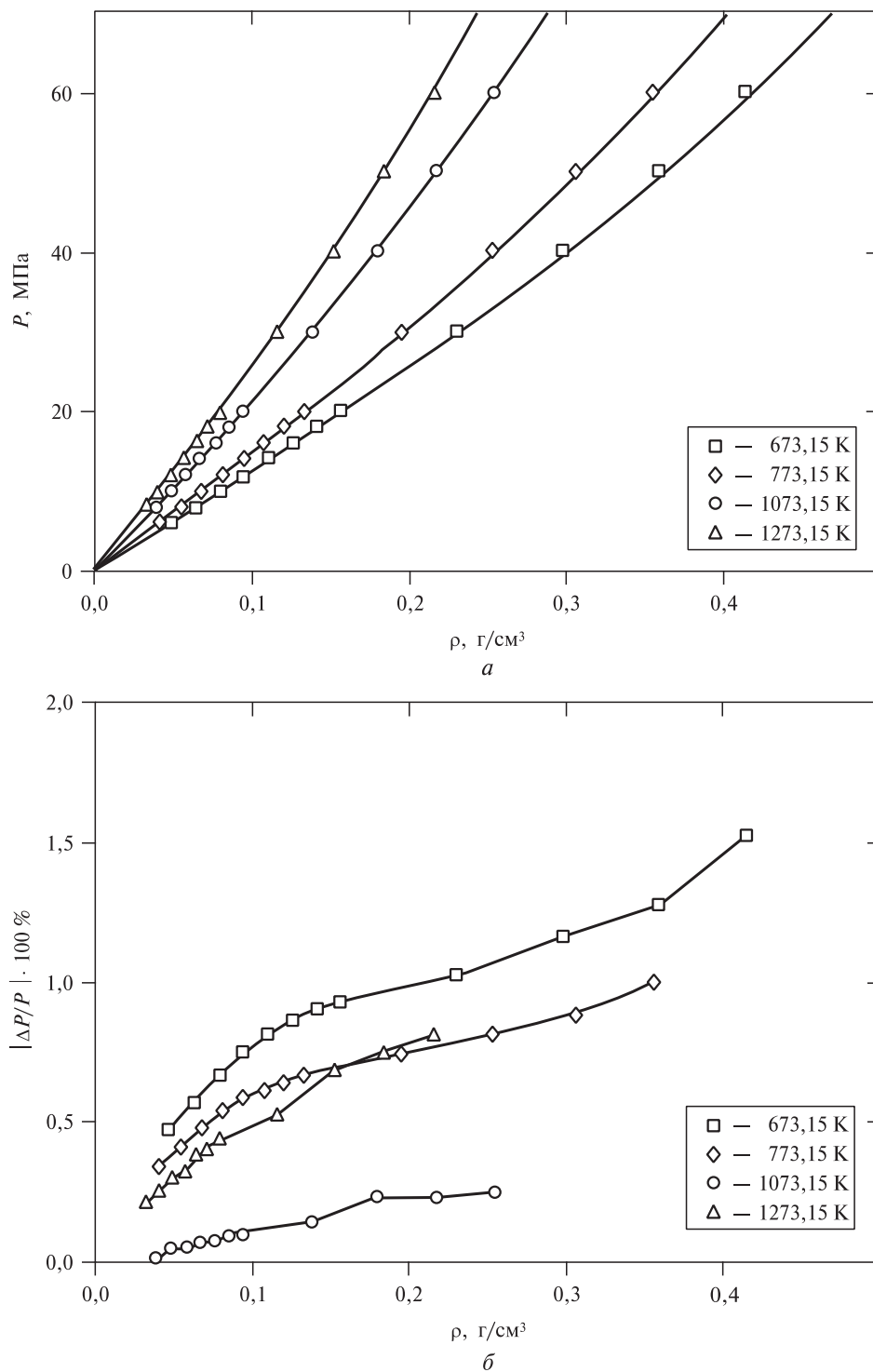
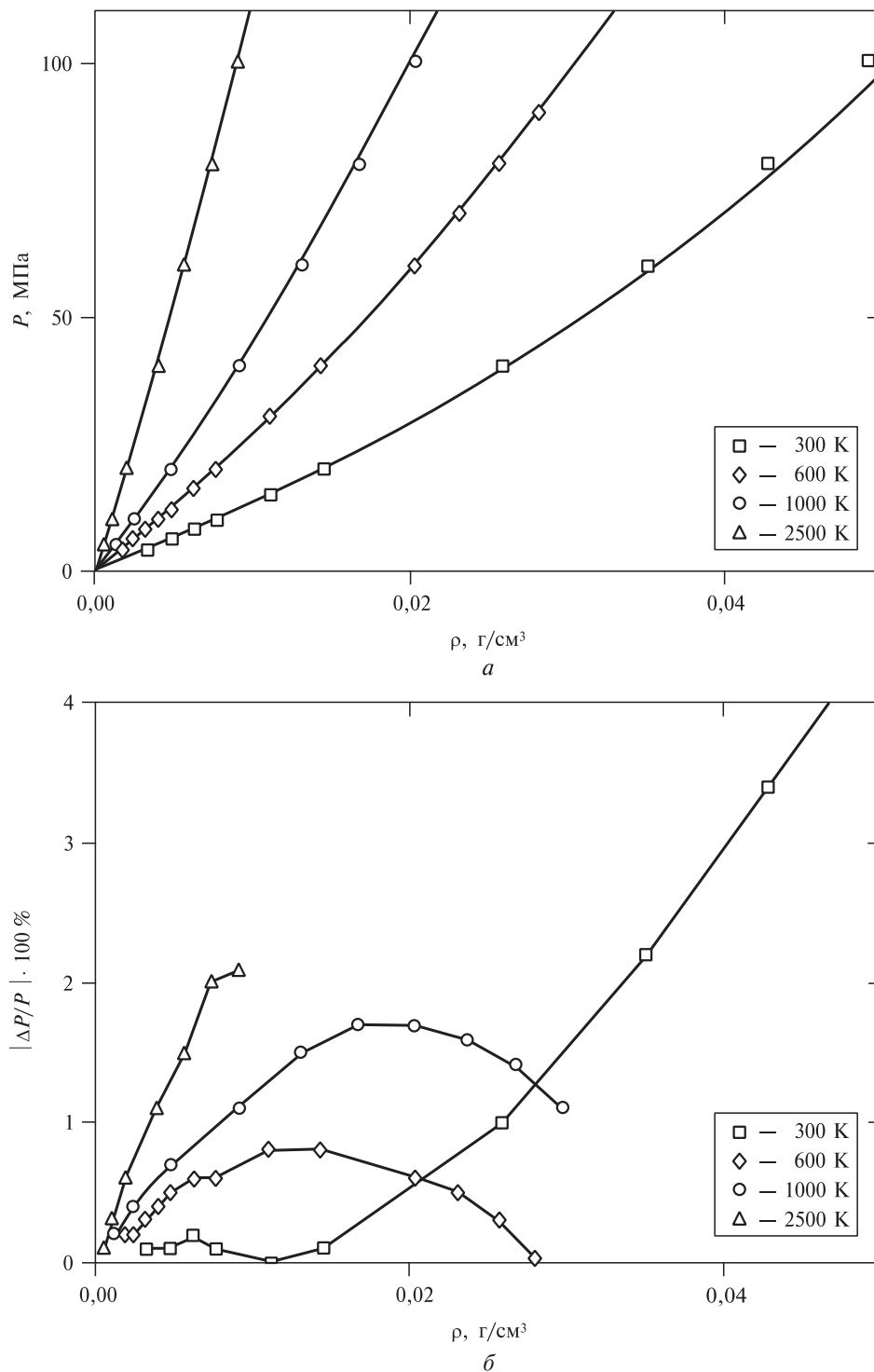


Рис. 5. Зависимости:

$a$  — давления от плотности диоксида углерода на разных изотермах: точки — справочные данные, сплошные кривые — расчеты по термическому уравнению состояния (1);  $b$  — погрешности аппроксимации справочных данных на разных изотермах от плотности диоксида углерода





**Рис. 6.** Зависимости:

*a* — давления от плотности водорода на разных изотермах: точки — справочные данные, сплошные кривые — расчеты по термическому уравнению состояния (1); *b* — погрешности аппроксимации справочных данных на разных изотермах от плотности водорода

### КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

**Внутренняя энергия ( $E$ ), теплоемкость при постоянном объеме ( $c_v$ ), энтальпия ( $H$ ) и теплоемкость при постоянном давлении ( $c_p$ ) индивидуальных веществ**

#### Внутренняя энергия и теплоемкость при постоянном объеме

Внутренняя энергия газа ( $E$ ) складывается из энергии идеального газа  $E_{id}$  и так называемой избыточной энергии  $E_{exc}$ :

$$E = E_{id} + E_{exc}. \quad (11)$$

Избыточная энергия определяется интегралом

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} [p - T(\partial p / \partial T)_\rho] \rho^{-2} d\rho. \quad (12)$$

Вследствие линейной зависимости давления от температуры в уравнении состояния (1) его подстановка в (12) дает

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} p_c(\rho) \rho^{-2} d\rho = a\rho + b\rho^2/2 + c\rho^3/3 + d\rho^4/4. \quad (13)$$

Из (13) следует, что  $E_{exc}$  не зависит от температуры и, соответственно, избыточная теплоемкость при постоянном объеме  $(c_v)_{exc} = 0$ . Другими словами, теплоемкости  $c_v$  всех веществ с уравнением состояния (1) — такие же, как в идеальном газе. Достаточно точные и вместе с тем простые и удобные в практических расчетах формулы для внутренней энергии и теплоемкости  $c_v$  идеальных газов всех рассматриваемых веществ получены в [15, 16].

#### Энтальпия и теплоемкость при постоянном давлении

По определению энтальпия  $H$  одного моля связана с внутренней энергией соотношением

$$H = E + PV, \quad (14)$$

где  $V$  — молярный объем.

Из термодинамического соотношения  $c_p = (\partial H / \partial T)_p$  и из (14) следует для молярной теплоемкости:

$$c_p = (\partial E / \partial T)_p + P(\partial V / \partial T)_p. \quad (15)$$

Представляя в (15) энергию и давление как сумму тепловых и «холодных» составляющих, получим

$$c_p = [dE_{exc}/dV + P_c + P_T](\partial V / \partial T)_p + c_v,$$

где  $P_T$  — тепловое давление, а  $P_c$  — «холодная» составляющая давления, зависящая только от плотности. Поскольку  $dE_{exc}/dV = -P_c$ , окончательно получим

$$c_p = P_T(\partial V / \partial T)_p + c_v. \quad (16)$$

Напомним, что здесь  $c_p$  и  $c_v$  — молярные теплоемкости. Удельные теплоемкости связаны также формулой (16), если в ней заменить молярный объем  $V$  на удельный объем  $v$ .

Подчеркнем, что формула (16) справедлива в том случае, когда давление (и внутренняя энергия) складывается из двух составляющих — «холодной» и тепловой, причем тепловая составляющая пропорциональна температуре.

Общая связь теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$ , справедливая для произвольного уравнения состояния, дается известным термодинамическим соотношением [3]

$$c_p = -T(\partial P/\partial T)_V^2 / (\partial P/\partial V)_T + c_v. \quad (17)$$

Применяя эту формулу для уравнения состояния (1) и замечая, что в этом случае

$$P_T = (\rho RT/\mu)f(\rho) \text{ и } (\partial P/\partial T)_V = P_T/T,$$

перепишем уравнение (17) в виде

$$c_p = -P_T(\partial P/\partial T)_V / (\partial P/\partial V)_T + c_v. \quad (18)$$

Если теперь принять во внимание формулу, известную в математике из теории частных производных от функции, связывающей три переменные (в нашем случае это  $P$ ,  $T$  и  $V$ ):

$$(\partial P/\partial T)_V (\partial V/\partial P)_T (\partial T/\partial V)_P = -1,$$

то эквивалентность формул (17) и (18) становится очевидной.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработаны термические и калорические УС основных компонентов газовых смесей, с которыми обычно приходится иметь дело при расчетах газодинамических процессов, включая горение и детонацию, а также при решении задач внутренней баллистики. Полученные УС содержат семь параметров и имеют погрешность в среднем менее 1 % при температурах от 500 К до 2000 — 2500 К и при плотностях вплоть до критической. Влияние диссоциации и ионизации, существенное в окрестности верхней температурной границы при малых плотностях, может быть учтено дополнительно.

Работа выполнена в рамках программы РАН «Разработка пакета прикладных программ проектного предсказательного моделирования рабочих процессов в импульсных тепловых машинах и устройствах», а также при поддержке РФФИ (грант 08-08-00068).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Н.М. Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 4. С. 858.
2. Кузнецов Н.М. Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 613.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Гостехиздат, 1951.
4. Кузнецов Н.М. ЖПМТФ. 1961. № 1. С. 112.
5. Кузнецов Н.М., Шведов К.К. Химическая физика. 1999. Т. 18. № 2. С. 35.
6. Гирифельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИИЛ, 1961.

7. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматгиз, 1963.
  8. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства кислорода. ГСССД. Серия «Монографии». М.: Изд-во стандартов, 1981.
  9. R.T. Jacobsen, R.B. Stewart. J. of Physical and Chemical Reference Data. 1973. Vol. 2. No. 4. P. 757.
  10. Ривкин С.Л., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1984.
  11. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Атомиздат, 1965.
  12. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
  13. Goodwin R.D. J. of Physical and Chemical Reference Data. 1985. Vol. 14. No. 4. P. 849.
  14. Зубарев В.Н., Козлов А.Д., Кузнецов В.М. Теплофизические свойства технически важных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1989.
  15. Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С. СКФ-ТП. 2009. Т. 4. № 3. С. 56.
  16. Фролов С.М., Кузнецов Н.М., Крюгер С. СКФ-ТП. 2009. Т. 4. № 4. С. 3.
- 
- 

**ANALYTICAL APPROXIMATION OF THERMAL AND CALORIC  
REAL-GAS EQUATIONS OF STATE IN THE WIDE RANGE OF DENSITY  
AND TEMPERATURE**

**N.M. Kuznetsov, A.V. Dubrovskii, S.M. Frolov**

*Semenov Institute of Chemical Physics RAS*

Thermal and caloric equations of state (EOS) of main species in gaseous mixtures used in the calculations of various gas dynamic processes, including combustion and detonation as well as internal ballistics, are presented in the analytical formulation. The EOS contain a relatively low number of parameters and exhibit the approximation error which is in average less than 1 % at temperatures from 500 to 2000 – 2500 K and at densities up to the critical density.

**Key words:** oxygen, nitrogen, water vapor, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, real-gas thermal and caloric equations of state.

---

---