

АНАЛИТИЧЕСКАЯ АППРОКСИМАЦИЯ
УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ
В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЯ
И ПЛОТНОСТИ

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

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Основными газами в продуктах горения и взрыва во многих случаях являются азот, водяной пар, углекислый газ, окись углерода, кислород и водород. Для расчета газодинамических процессов, включая горение, нужны термические и калорические уравнения состояния (УС) компонент.

В справочной литературе данные по УС указанных компонент представлены в основном в виде обширных таблиц. 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, Бенедикта–Вебба–Рубина и др.) содержат малое число параметров, но недостаточно точны.

Данная работа является логическим продолжением работ [1, 2]. Ранее были представлены аналитические аппроксимации термических и калорических уравнений состояния названных выше газов с анализом точности аппроксимаций. Область температур и плотностей газов, представляющую основной интерес в газодинамических задачах с горением, можно приближенно ограничить условиями $T \leq 3000\text{--}4000$ К, $\rho \leq \rho_L$, где ρ_L — плотность жидкости в нормальных условиях. Давления, которые соответствуют верхней границе указанных температур и плотностей, очень высоки и

составляют десятки килобар. Контроль точности, выполненный в [2], относился к области плотностей $\rho \leq \rho_c$, где ρ_c — критическая плотность, и, соответственно, к давлениям до 1–2 кбар. Цель работы заключалась в значительном расширении диапазона высоких давлений и, соответственно, плотности, в котором выполнен контроль точности наших уравнений состояния и где они, по существу, представляют собой экстраполяцию. Форма уравнений состояния такова, что экстраполяция качественно физически обоснована,

Таблица 1 Иллюстрация точности термических уравнений состояния (1)–(4) H_2

P , кбар	V_{data} , $\text{см}^3/\text{моль}$ [6, 7]	V_{calc} , $\text{см}^3/\text{моль}$	$\frac{ V_{\text{data}} - V_{\text{calc}} }{V_{\text{data}}} \cdot 100\%$
Изотерма $T = 298,15$ К			
1,5	32,31	31,20	3,43
2,0	27,91	26,86	3,76
2,5	25,16	24,17	3,94
3,0	23,22	22,31	3,93
3,5	21,77	20,93	3,86
4,0	20,63	19,86	3,75
4,5	19,69	18,99	3,55
5,0	18,91	18,27	3,37
5,5	18,24	17,67	3,15
6,0	17,65	17,14	2,88
6,5	17,13	16,69	2,60
7,0	16,66	16,28	2,28
Изотерма $T = 423,15$ К			
1,5	39,27	38,16	2,82
2,0	33,13	31,92	3,66
2,5	29,33	28,10	4,18
3,0	26,70	25,51	4,45
3,5	24,76	23,63	4,58
4,0	23,24	22,18	4,56
4,5	22,02	21,03	4,48
5,0	21,01	20,10	4,35
5,5	20,15	19,31	4,15
6,0	19,70	18,93	3,91
6,5	18,75	18,07	3,63
7,0	18,17	17,57	3,32

Таблица 2 Иллюстрация точности термических уравнений состояния (1)–(4) СО

P , кбар	V_{data} , см ³ /моль [7, 8]	V_{calc} , см ³ /моль	$\frac{ V_{\text{data}} - V_{\text{calc}} }{V_{\text{data}}} \cdot 100\%$
Изотерма $T = 308,15$ К			
1,5	43,28	43,19	0,20
2,0	39,54	39,38	0,41
2,5	37,05	36,84	0,57
3,0	35,22	34,98	0,69
3,5	33,80	33,53	0,80
4,0	32,64	32,35	0,88
4,5	31,67	31,37	0,94
5,0	30,84	30,54	0,99
5,5	30,12	29,81	1,04
6,0	29,49	29,17	1,09
6,5	28,98	28,60	1,33
7,0	28,40	28,08	1,12
7,5	27,93	27,61	1,13
8,0	27,50	27,19	1,13
8,5	27,11	26,80	1,16
9,0	26,74	26,43	1,14
9,5	26,40	26,10	1,14
10,0	26,08	25,79	1,13
Изотерма $T = 573,15$ К			
2,5	47,00	47,05	0,10
3,0	43,68	43,65	0,06
3,5	41,18	41,13	0,13
4,0	39,22	39,15	0,17
4,5	37,62	37,55	0,19
5,0	36,28	36,21	0,19
5,5	35,13	35,07	0,16
6,0	34,14	34,08	0,16
6,5	33,27	33,21	0,17
7,0	32,49	32,44	0,15
7,5	31,79	31,74	0,14
8,0	31,16	31,11	0,15
8,5	30,58	30,54	0,14
9,0	30,04	30,01	0,10
9,5	29,55	29,52	0,10
10,0	29,09	29,07	0,07

Таблица 3 Иллюстрация точности термических уравнений состояния (1)–(4) CO₂

P , кбар	V_{data} , см ³ /моль [7, 9]	V_{calc} , см ³ /моль	$\frac{ V_{\text{data}} - V_{\text{calc}} }{V_{\text{data}}} \cdot 100\%$
Изотерма $T = 323,15$ К			
2,026	36,45	35,76	1,88
2,533	35,10	34,54	1,60
3,04	34,15	33,55	1,75
3,546	33,50	32,74	2,28
4,053	32,85	32,04	2,48
4,56	32,35	31,43	2,86
Изотерма $T = 473,15$ К			
2,026	43,80	42,99	1,84
2,533	41,24	40,41	2,01
3,04	39,45	38,51	2,38
3,546	38,05	37,03	2,68
4,053	36,90	35,82	2,92
4,56	35,95	34,81	3,16
5,066	35,10	33,95	3,27
5,573	34,35	33,20	3,35
6,079	33,65	32,54	3,31
6,586	32,40	31,94	1,41
Изотерма $T = 673,15$ К			
2,026	53,60	54,11	0,94
2,533	49,45	49,83	0,77
3,04	46,45	46,74	0,63
3,546	44,10	44,35	0,56
4,053	42,25	42,40	0,36
4,56	40,70	40,77	0,17
5,066	39,25	39,38	0,32
5,573	38,05	38,17	0,31
6,079	36,95	37,11	0,42
6,586	35,50	36,17	1,87

но какова ее точность, можно установить только путем сравнения с экспериментальными (справочными) данными. (Ранее мы не располагали такими данными в области достаточно высоких давлений.) Выполненный теперь контроль точности подробно проиллюстрирован табл. 1–4.

Таблица 4 Иллюстрация точности термических уравнений состояния (1)–(4) O₂

P , кбар	V_{data} , см ³ /моль [7]	V_{calc} , см ³ /моль	$\frac{ V_{\text{data}} - V_{\text{calc}} }{V_{\text{data}}} \cdot 100\%$
Изотерма $T = 373,15$ К			
2,026	37,05	35,42	4,39
3,039	30,46	31,15	2,26
4,053	29,30	28,69	2,07
5,066	27,46	27,02	1,59
6,079	25,42	25,77	1,39
Изотерма $T = 473,15$ К			
2,026	40,85	40,21	1,56
3,039	34,66	34,40	0,76
4,053	31,25	31,23	0,06
5,066	29,26	29,14	0,42
6,079	27,83	27,60	0,82
7,092	26,78	26,40	1,41
Изотерма $T = 673,15$ К			
2,026	51,10	50,23	1,70
3,039	41,00	41,15	0,35
4,053	35,88	36,42	1,52
5,066	32,64	33,32	2,07
6,079	30,42	31,33	2,99
7,092	28,76	29,72	3,35
8,106	27,56	28,43	3,17
9,119	26,56	27,37	3,05
10,132	25,75	26,46	2,78

Напомним, что полученные нами термические уравнения состояния индивидуальных компонент содержат две составляющие — холодную $P_c(\rho)$, зависящую только от плотности, и тепловую, пропорциональную температуре,

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

где μ — молекулярная масса. Такая форма уравнения состояния теоретически обоснована для твердых тел [3] и для идеального газа ($P_c(\rho) = 0$, $f(\rho) = 0$). Применительно к жидкостям и плотным газам уравнение (1) — приближение, точность которого может быть

Таблица 5 Коэффициенты в уравнениях состояния газов O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂ и H₂

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

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

проверена по имеющимся справочным данным. Уравнения состояния в форме (1) для воды и продуктов детонации гексогена были определены ранее в [4, 5]. Конкретные рабочие формулы для вычисления функций $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$ имеют вид [2]:

$$P_c(\rho) = \Sigma(\rho) - \frac{\rho RT_1}{\mu} (f(\rho) - 1); \quad (2)$$

$$\Sigma(\rho) = a\rho^2 + b\rho^3 + c\rho^4 + d\rho^5; \quad (3)$$

$$f(\rho) = \frac{1 + A\rho + B\rho^2 + c\rho^4}{1 + (C/6,69)\rho^6}, \quad (4)$$

где $R = 8,31434$ Дж/(моль·К), а размерность ρ — г/см³. Значения параметров и коэффициентов в (1)–(4) представлены в табл. 5.

Как видно из табл. 1–4, «экстраполяционный запас прочности» УС (1)–(4) оказался вполне удовлетворительным для практических применений в газодинамических расчетах при давлениях до 10 Кбар и температурах до 700 К. Погрешность вычисления давления в сред-

нем составляет 1%–3%. Максимальная погрешность, относящаяся к отдельным малым интервалам термодинамических параметров, не превышает 5%. При более высоких температурах, но при меньших давлениях анализ точности УС (1)–(4) см. в [2].

Литература

1. Кузнецов Н. М., Дубровский А. В., Фролов С. М., Губин С. А. Аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры // Горение и взрыв. Вып. 3. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. С. 83–89.
2. Кузнецов Н. М., Дубровский А. В., Фролов С. М. Аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры // Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2011. № 1.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Гостехиздат, 1951.
4. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и теплоемкость воды в широком диапазоне термодинамических параметров // ПМТФ, 1961. № 1. С. 112.
5. Кузнецов Н. М., Шведов К. К. Уравнение состояния продуктов детонации гексогена // ФГВ, 1966. Т. 4. С. 84–95.
6. Циклис Д. С. и др. // ДАН СССР, 1975. Т. 220. № 6. С. 1384–1386.
7. Циклис Д. С. Плотные газы. — М.: Химия, 1977. 168 с.
8. Babb, S. E., S. E. Robertson, and G. T. Scott. PVT properties of gases at high pressures. Final Report. University of Oklahoma Research Institute. Dec. 1968.
9. Циклис Д. С., Линшиц Л. Р., Циммерман С. С. // ЖФХ, 1969. Т. 43. № 7. С. 1919.