

## АППРОКСИМАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЦЕТИЛЕНА\*

А. В. Дубровский<sup>1</sup>, Н. М. Кузнецов<sup>2</sup>, С. М. Фролов<sup>3</sup>

**Аннотация:** Ацетилен ( $C_2H_2$ ) — индивидуальный непредельный углеводород, широко используемый в различных химических технологиях, в частности при производстве взрывчатых веществ. В последнее время интерес к ацетилену возрос в связи с возможностью его использования в качестве жидкого ракетного топлива в смеси с аммиаком. Получены термическое и калорическое уравнения состояния (УС) ацетилена в однофазной и двухфазной областях термодинамических параметров. Термическое УС ацетилена представлено в виде двух составляющих — «холодной», зависящей только от плотности, и «тепловой», пропорциональной температуре. Такая форма УС теоретически обоснована для твердых тел и асимптотически выполняется для идеального газа. Применительно к плотному газу и жидкости такое УС — приближение, точность которого оценивается путем сравнения расчетов с имеющимися справочными данными. Уравнения состояния представлены математическими формулами и имеют точность, достаточную для газодинамических приложений.

**Ключевые слова:** ацетилен; термическое уравнение состояния; калорическое уравнение состояния; однофазная область; двухфазная область

### Введение

Ацетилен ( $C_2H_2$ ) — индивидуальный непредельный углеводород, широко используемый в различных химических технологиях, в частности при производстве взрывчатых веществ. В последнее время интерес к ацетилену возрос в связи с возможностью его использования в качестве жидкого ракетного топлива в виде раствора в аммиаке — «ацетама» [1–4]. Для расчета физико-химических процессов в двигателях с таким топливом нужны термические и калорические УС его компонентов. В справочной литературе данные по УС ацетилена представлены, в основном, в виде обширных таблиц. Такие таблицы имеют достаточно высокую

---

\* Работа выполнена при поддержке Фонда Сколково (проект «Ацетам — высокоэффективное горючее для кислородных ЖРД») и РФФИ (проект № 15-08-00782).

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», dubrovskii.alex@gmail.com

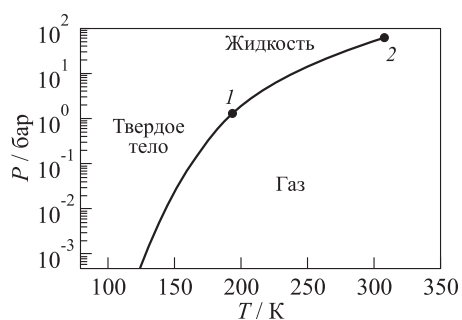
<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, N-M-Kuznetsov@yandex.ru

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», smfrol@chph.ras.ru

точность (до  $\sim 1\%$ ), но они неудобны для многомерных газодинамических расчетов. Это же можно сказать и об аналитических аппроксимациях таблиц, каждая из которых содержит десятки 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 содержат малое число параметров, но недостаточно точны.

Цель данной работы заключается в получении термического и калорического УС для ацетилена в однофазной и двухфазной областях, представленных математическими формулами с точностью, достаточной для газодинамических приложений. Подход, применяемый в данной работе, был ранее предложен авторами в [5, 6] и применен для получения термических и калорических УС аммиака [2, 4] и компонентов продуктов горения углеводородных топлив [5, 6].

## 1 Термическое уравнение состояния ацетилена в однофазной области



**Рис. 1** Часть фазовой диаграммы для ацетилена (без линии затвердевания): 1 — тройная точка (1,282 бар, 192,4 К); 2 — критическая точка (62,45 бар, 308,3 К)

вана для твердых тел [9] и для идеального газа ( $P_c(\rho) = 0, f(\rho) = 1$ ). Применительно к плотному газу и жидкости УС (1) — это приближение, точность которого оценивается путем сравнения расчетов с имеющимися справочными данными.

Функции  $P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$  могут быть вычислены по справочным данным  $P-\rho-T$  [8, 10] на двух изотермах  $T = T_1$  и  $T = T_2$  или по данным на одной изотерме  $T = T_1$  и на линии насыщения  $P = P(\rho, T(\rho))$  (см. разд. 5).

Для построения УС (1) в окрестности линии насыщения вплоть до критической температуры второй способ дает более точную аппроксимацию. При этом значения

На рис. 1 показана часть диаграммы фазового равновесия ацетилена (без линии затвердевания), построенная по справочным данным [7, 8]. Следуя [5, 6], термическое УС ацетилена можно представить в виде двух составляющих — холодной  $P_c(\rho)$ , зависящей только от плотности, и тепловой, пропорциональной температуре:

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

где  $\mu = 26,038$  г/моль — молекулярная масса ацетилена. Отметим, что такая форма УС теоретически обоснована для твердых тел [9] и для идеального газа ( $P_c(\rho) = 0, f(\rho) = 1$ ).

Применительно к плотному газу и жидкости УС (1) — это приближение, точность которого оценивается путем сравнения расчетов с имеющимися справочными данными.

$P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$  при каждом значении плотности  $\rho$  вычисляются по двум уравнениям:

$$\left. \begin{aligned} P_c(\rho) + \frac{\rho RT_1}{\mu} f(\rho) &= P(\rho, T_1); \\ P_c(\rho) + \frac{\rho RT(\rho)}{\mu} f(\rho) &= P(\rho, T(\rho)). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Разрешая систему уравнений (2) относительно  $P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$ , получаем:

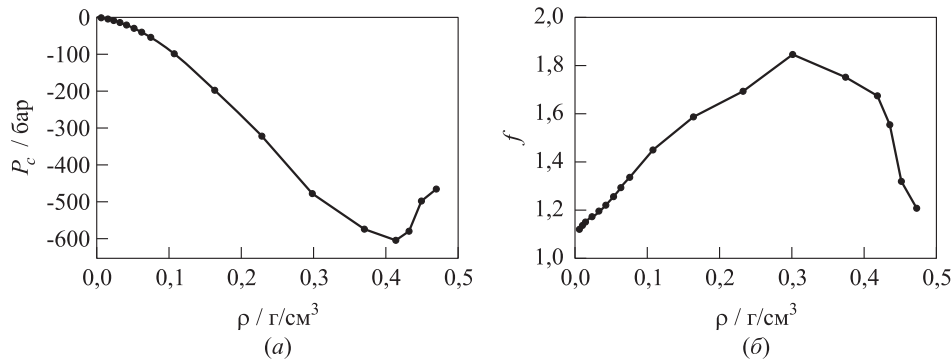
$$\left. \begin{aligned} f(\rho) &= \frac{[P(\rho, T_1) - P(\rho, T(\rho))]\mu}{\rho R(T_1 - T(\rho))}; \\ P_c(\rho) &= P(\rho, T(\rho)) - \frac{\rho RT(\rho)}{\mu} f(\rho). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

По дискретному представлению линии насыщения  $P(\rho, T(\rho))$  в [8] функции, выраженные формулами (3), найдены также при соответствующих значениях плотности (рис. 2 и табл. 1). Функции  $P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$  могут быть аппроксимированы полиномами.

Точность предложенного УС ацетилена иллюстрируется в табл. 2, в которой представлены результаты расчетов давления  $P(\rho, T)$  по УС (1) и экспериментальные данные [10].

Максимальные погрешности, достигаемые в относительно небольшой области параметров на изотерме  $T = 310$  К вблизи критической точки, составляют 4%–5%. На остальных изотермах погрешности значительно меньше.

По полученным дискретным данным о функциях  $P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$  их промежуточные значения вычисляются путем линейной интерполяции между двумя соседними точками в табл. 1 или на рис. 2.



**Рис. 2** Функции  $P_c(\rho)$  (а) и  $f(\rho)$  (б) для ацетилена

**Таблица 1** Значения  $P_c(\rho)$  и  $f(\rho)$  в (1)

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P_c$ , бар	$f$
0,00791	-1,212760	1,122144
0,0110	-2,102815	1,136096
0,0157	-3,779237	1,152715
0,0238	-7,355258	1,172199
0,0324	-12,231800	1,194173
0,0416	-18,751604	1,221880
0,0517	-27,459468	1,256477
0,0629	-38,594863	1,294035
0,0754	-53,042912	1,338228
0,107	-97,466063	1,445078
0,164	-194,566250	1,584205
0,230	-320,369423	1,688588
0,298	-477,639865	1,838360
0,371	-573,027807	1,754928
0,414	-602,140267	1,674090
0,432	-574,702777	1,552590
0,449	-494,403912	1,312466
0,469	-464,986345	1,205502

Аномальная, немонотонная зависимость функции  $f(\rho)$  (см. рис. 2, б) указывает на то, что УС (1) для ацетилена является формальной аппроксимацией, относящейся только к той области термодинамических параметров, где оно получено, т. е. на линии насыщения и вблизи нее. При  $\rho > \rho_k$  ( $\rho_k = 0,23$  г/см<sup>3</sup> — критическая плотность ацетилена) в области высоких температур такое УС может приводить к большим погрешностям. Уточненное УС ацетилена в этой области термодинамических параметров будет получено в дальнейшем.

## 2 Термическое уравнение состояния ацетилена в двухфазной области жидкость—пар

В [11–13] на примере многих двухфазных систем показано, что линия насыщения с хорошей точностью аппроксимируется формулой:

$$P(T) = \left[ \left( \frac{T}{\alpha} \right)^{1/8} - A \right]^8, \quad (4)$$

где  $A$  и  $\alpha$  — параметры, найденные по экспериментальным значениям давления и температуры [8] на линии насыщения ацетилена:

$$A = 9,48398 \text{ бар}^{1/8}; \quad \alpha = 1,284099 \cdot 10^{-6} \text{ К/бар}.$$

**Таблица 2** Результаты расчетов давления  $P(\rho, T)$  по УС (1) и их сравнение с табличными значениями  $P$  [10] (второй столбец таблицы)

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , бар	$P_{\text{расч.}}$ , бар	$\Delta P/P$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , бар	$P_{\text{расч.}}$ , бар	$\Delta P/P$ , %
Изотерма $T = 523$ К				Изотерма $T = 473$ К			
0,00791	13,2	13,610	-2,87	0,00791	12,1	12,193	-1,11
0,0110	18,2	18,767	-2,90	0,0110	16,6	16,772	-1,34
0,0157	25,7	26,443	-2,96	0,0157	23,2	23,554	-1,59
0,0238	38,1	39,234	-3,07	0,0238	34,2	34,780	-1,80
0,0324	50,7	52,381	-3,30	0,0324	45,3	46,204	-1,89
0,0416	63,9	66,133	-3,57	0,0517	69,3	70,650	-1,90
0,0517	78,1	81,021	-3,75	0,0754	97,5	99,351	-1,94
Изотерма $T = 353$ К				Изотерма $T = 333$ К			
0,0110	12,2	11,983	1,58	0,0110	11,7	11,185	4,14
0,0157	17,1	16,619	2,53	0,0157	16,2	15,464	4,40
0,0238	24,9	24,090	3,14	0,0324	30,2	28,908	4,21
0,0324	32,4	31,379	3,28	0,0416	36,7	35,295	3,87
0,0416	39,8	38,541	3,17	0,0517	43,1	41,611	3,40
0,0517	47,1	45,760	2,87	0,0629	49,3	47,951	2,66
0,0629	54,4	53,149	2,32	0,0754	55,2	54,245	1,79
0,0754	61,7	60,689	1,66	0,107	67,0	66,943	0,03
0,107	77,1	76,817	0,43	0,164	80,3	81,686	-1,72
0,164	98,3	98,277	0,00	0,230	89,8	92,584	-3,16
0,230	117,4	117,386	0,00	0,298	101,3	104,861	-3,47
Изотерма $T = 315$ К				Изотерма $T = 310$ К			
0,164	66,6	66,753	-0,30	0,371	72,6	71,439	1,60
0,230	70,6	70,263	0,49	0,414	80,5	83,895	-4,21
0,298	75,0	73,375	2,14	0,432	84,6	89,205	-5,47
0,414	95,0	94,960	0,02	0,449	88,9	88,909	0,02
0,432	99,9	99,914	0,02	0,469	94,7	94,653	0,05

Точность аппроксимации (4) иллюстрирует табл. 3.

Формула (4) разрешима относительно  $T$ , т. е. позволяет выразить зависимость температуры от давления на линии насыщения в явном виде:

$$T = \alpha \left( A + P^{1/8} \right)^8 \text{ [K]}, \quad (5)$$

где давление  $P$  выражено в барах. Погрешность аппроксимации (5) на порядок меньше по сравнению с (4) и данными табл. 3.

Точность аппроксимации (5) иллюстрирует табл. 4.

**Таблица 3** Сравнение (4) со справочными данными [8] для ацетилена

$T, K$	$P, \text{бар [8]}$	$P, \text{бар (4)}$	$\delta P, \%$
192,4*	1,283*	1,31*	-2,20*
209,4	3,039	2,98	1,86
230,4	7,091	6,95	2,06
253,2	15,20	14,91	1,93
271,6	25,33	25,31	0,09
284,9	35,45	35,70	-0,71
300,0	50,65	51,07	-0,83
308,7**	62,45**	61,91**	0,87**

\*Тройная точка.

\*\*Критическая точка.

**Таблица 4** Сравнение (5) со справочными данными [8] для ацетилена

$P, \text{бар [8]}$	$T, K [8]$	$T, K (5)$	$\delta T, \%$
1,283*	192,4*	191,99*	0,21*
3,039	209,4	209,82	-0,20
7,091	230,4	230,97	-0,25
15,20	253,2	253,84	-0,25
25,33	271,6	271,63	-0,01
35,45	284,9	284,61	0,10
50,65	300,0	299,64	0,12
62,45**	308,7**	309,11**	-0,13**

\*Тройная точка.

\*\*Критическая точка.

### 3 Калорическое уравнение состояния ацетилена в однофазной области

Внутренняя энергия газа ( $E$ ) складывается из энергии идеального газа  $E_{id}$  (см. ниже) и так называемой избыточной энергии  $E_{exc}$ , определяемой интегралом:

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho} \right] \frac{d\rho}{\rho^2} [\text{Дж/г}]. \quad (6)$$

Вследствие линейной зависимости давления от температуры в УС (1), его подстановка в (6) дает:

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} P_c(\rho) \frac{d\rho}{\rho^2} [\text{Дж/г}]. \quad (7)$$

По определению энтальпия моля газа равна

$$H = E + PV,$$

где  $V$  — молярный объем.

Из (7) следует, что избыточная теплоемкость при постоянном объеме  $(c_V)_{exc} = 0$ , т. е. теплоемкость  $c_V$  у ацетилена с УС (1) такая же, как в идеальном газе.

Теплоемкости  $c_V$  и  $c_p$  связаны общим термодинамическим соотношением [9]:

$$c_p = - \frac{T (\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} + c_v. \quad (8)$$

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

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{P_T}{T}; \quad P_T = \frac{\rho RT}{\mu} f(\rho),$$

перепишем (8) в виде:

$$c_p = -\frac{P_T^2}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + c_v.$$

Идеальногазовая молярная теплоемкость  $c_v$  ацетилена зависит только от температуры и выражается формулой [9]:

$$\frac{c_v}{R} = \frac{5}{2} + \sum_{i=1}^7 \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{(\exp(x_i) - 1)^2}, \quad (9)$$

где  $x_i = \theta_i/T$ ;  $\theta_1 = 4852,83$  К;  $\theta_2 = 2839,9$  К;  $\theta_3 = 4724,77$  К;  $\theta_4 = \theta_5 = 881,81$  К и  $\theta_6 = \theta_7 = 1050,74$  — характеристические колебательные температуры молекулы  $C_2H_2$  [14];  $T$  — температура, К.

Интегрирование (9) дает для молярной внутренней энергии (с точкой отсчета  $T = 0$ ) в идеальногазовом состоянии:

$$\frac{E_0}{R} = \frac{5}{2} T + \sum_{i=1}^7 \frac{\theta_i}{\exp(\theta_i/T) - 1}. \quad (10)$$

Выбор системы единиц, в которой требуется выразить теплоемкость и внутреннюю энергию, пользуясь уравнениями (9) и (10), определяется значением универсальной газовой постоянной  $R$ . Например, для выражения молярной теплоемкости и энергии соответственно в единицах Дж/(моль·град) и Дж/моль нужно подставить в (9) и (10) значение  $R$  в единицах Дж/(моль·град):

$$R = 8,31434 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Для выражения теплоемкости и энергии в удельных единицах Дж/(г·град) и Дж/г нужно в (9) и (10) вместо  $R$  подставить отношение  $R/\mu$ :

$$R_g \equiv \frac{R}{\mu} = 0,319 \text{ Дж/(г·К)}.$$

Молярные теплоемкости идеального газа  $C_{p0}$  и  $C_{v0}$  связаны соотношениями:

$$C_{p0} = C_{v0} + R.$$

В таких же обозначениях удельные теплоемкости (на 1 г) связаны соотношениями:

$$C_{p0} = C_{v0} + R_g.$$

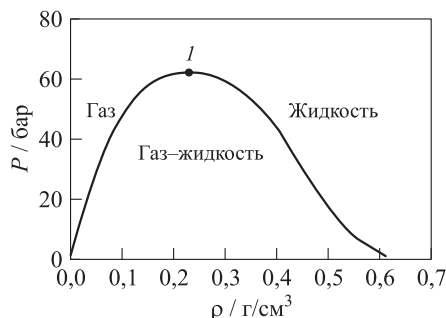
Аналогичные соотношения связывают энтальпию и внутреннюю энергию идеального газа

$$H_0 = E_0 + RT,$$

и если  $E_0$  и  $H_0$  — удельные энергия и энтальпия (на 1 г), то

$$H_0 = E_0 + R_g T.$$

#### 4 Калорическое уравнение состояния ацетилена в двухфазной области жидкость—пар



**Рис. 3** Фазовая диаграмма  $P-\rho$  для ацетилена: 1 — критическая точка (62,45 бар, 0,23 г/см<sup>3</sup>)

На рис. 3 показана диаграмма  $P-\rho$  фазового равновесия ацетилена, построенная с помощью справочных данных [8]. В данном разделе предложено калорическое УС ацетилена, описывающее двухфазную область жидкость—пар и границы двухфазной области с жидкостью и с паром — линии насыщения.

Калорическое УС двухфазной системы, выражающее зависимость удельной внутренней энергии  $E$  от давления  $P$  и удельного объема  $V$ , можно представить в виде:

$$E = f_1(P) + f_2(P)V.$$

Здесь

$$f_1(P) = \frac{E_I V_{II} - E_{II} V_I}{V_{II} - V_I} = \frac{H_I V_{II} - H_{II} V_I}{V_{II} - V_I} \text{ [Дж/г]}; \quad (11)$$

$$f_2(P) = \frac{E_{II} - E_I}{V_{II} - V_I} = \frac{H_{II} - H_I}{V_{II} - V_I} - 0,1P \text{ [Дж/см}^3\text{]}, \quad (12)$$

где  $E_I, E_{II}, H_I, H_{II}, V_I$  и  $V_{II}$  — удельные энергия, энтальпия и объем жидкости ( $I$ ) и пара ( $II$ ) на линии насыщения при том же давлении, при котором вычисляется  $E$ . В формуле (12) все слагаемые должны быть выражены в одинаковых единицах. Используемая единица удельной энтальпии — Дж/г — при делении на удельный объем, выраженный в см<sup>3</sup>/г, равна 0,1 бар.

Функция  $f_1(P)$  наиболее просто выражается в параметрическом виде с температурой  $T$  в качестве параметра. С хорошей точностью справедлива следующая линейная зависимость:

$$f_1(P) = a + bT, \quad (13)$$

где  $a = -98,99402$  Дж/г;  $b = 2,62541$  Дж/(г·К). Точность аппроксимации (13) иллюстрирует табл. 5.

Важно отметить, что значение коэффициента  $a$  в формуле (13) зависит от точки отсчета энтальпии (и соответственно внутренней энергии). В калорических УС газов за нуль энтальпии и внутренней энергии принимается такое состояние газа, где нет взаимодействия частиц и они не движутся. Этому условию удовлетворяет точка  $\rho = 0$  и  $T = 0$  К, в которой равно нулю и давление. Однако используются и другие точки отсчета. В справочнике [8], данные по энтальпии которого исполь-



**Таблица 5** Сравнение (13) со справочными данными [8] для ацетилена

$T, \text{K}$	$f_1^*, \text{Дж/г [8]}$	$f_1, \text{Дж/г (13)}$	$\delta f_1, \%$
200,9	408,20	428,45	-4,96
221,5	485,45	482,53	0,60
240,7	550,82	532,94	3,24
263,0	597,66	591,49	1,03
278,9	631,27	633,23	-0,31
290,4	657,65	663,43	-0,88
300,0	681,27	688,63	-1,08
307,8	704,87	709,11	-0,60

\* Расчет по данным [8] для удельной энтальпии и удельного объема фаз на линии насыщения.

зованы авторами для вычисления функции  $f_1(P)$  по формуле (11), энтальпия ацетилена отсчитывается от состояния твердого тела при  $T = 0 \text{ K}$  и  $P = 0$ , в котором плотность  $\rho$  не равна нулю. Значение энтальпии в этой точке меньше, чем в бесконечно разреженном газе, на величину  $800,77 \text{ Дж/г}$ . В случае указанной выше альтернативной точки отсчета энтальпии коэффициент  $a$  в формуле (13) следует уменьшить на  $800,77 \text{ Дж/г}$ :  $a = -899,76402 \text{ Дж/г}$ .

Функция  $f_2(P)$ , представленная формулой (12), не зависит от выбора точки отсчета энтальпии и преобразуется с использованием формулы Клапейрона–Клаузиуса к виду:

$$f_2(P) = T \frac{dP}{dT} - 0,1P \text{ [Дж/см}^3\text{]} , \quad (14)$$

где  $dP/dT$  — производная давления по температуре вдоль линии насыщения  $P(T)$  — границы фаз жидкости и пара на плоскости  $P-T$ . Чтобы представить функции  $f_1(P)$  и  $f_2(P)$  в (13) и (14) в явном виде от давления, необходимо иметь аналитическую формулу линии  $P(T)$  и разрешить ее относительно  $T$ .

Искомый явный вид функции  $f_1(P)$  получается подстановкой температуры из (5) в (13):

$$f_1(P) = a + b \left[ \alpha \left( A + P^{1/8} \right)^8 \right] . \quad (15)$$

Точность аппроксимации (15) иллюстрирует табл. 6.

Для получения явной функции давления  $f_2(P)$  продифференцируем формулу (5):

$$\frac{dT}{dP} = \alpha \left( A + P^{1/8} \right)^7 P^{-7/8} . \quad (16)$$

Из (5) и (16) следует

$$T \frac{dP}{dT} = P^{7/8} \left( A + P^{1/8} \right) \text{ [бар]} . \quad (17)$$

**Таблица 6** Сравнение (15) со справочными данными [8] для ацетилена

$P$ , бар	$f_1$ , Дж/г [8]	$f_1$ , Дж/г (15)	$\delta f_1$ , %
2,026	408,20	428,78	-5,04
5,065	485,45	484,08	0,28
10,13	550,82	534,15	3,03
20,26	597,66	593,01	0,78
30,39	631,27	632,27	-0,16
35,45	644,85	648,23	-0,52
40,52	657,65	662,60	-0,75
50,65	681,27	687,67	-0,94
60,78	704,87	709,24	-0,62

**Таблица 7** Сравнение (18) со справочными данными [8] для ацетилена

$P$ , бар	$f_1^*$ , Дж/см <sup>3</sup> [8]	$f_2$ , Дж/см <sup>3</sup> (18)	$\delta f_2$ , %
2,026	1,85	1,76	5,16
5,065	3,94	3,92	0,36
10,13	6,96	7,19	-3,31
20,26	13,03	13,19	-1,28
30,39	19,00	18,81	1,01
35,45	22,10	21,52	2,62
40,52	24,94	24,19	2,97
50,65	30,94	29,41	4,96
60,78	37,27	34,50	7,45

\* Расчет по данным [8] для удельной энтальпии, удельного объема фаз и по давлению на линии насыщения, используя (4).

Искомое явное выражение функции  $f_2(P)$  получаем подстановкой (17) в (14):

$$f_2(P) = 0,1AP^{7/8} \text{ [Дж/см}^3\text{]}. \quad (18)$$

Точность аппроксимации (18) иллюстрирует табл. 7.

## 5 Границы двухфазной области жидкость–пар

Термодинамические переменные  $P$ ,  $\rho$  и  $T$  на границах двухфазной области с жидкостью и паром образуют однопараметрическую систему, в которой каждая из трех переменных может быть выражена в виде функции от любой из оставшихся переменных. Справочные табличные данные [8] о зависимости  $T = T(\rho)$  на границах двухфазной области с жидкостью и паром аппроксимированы следующим образом.

Граница двухфазной области с жидкостью аппроксимирована полиномом:

$$T(\rho) = T_{\text{тр}} - 867,376(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}}) - 2919,363(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^2 - 7007,1896(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^3 - 10\,523,1658(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^4 - 5909,3128(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^5 \text{ при } \rho \geq \rho_{\text{к}}, \quad (19)$$

где  $T_{\text{тр}} = 192,4$  К — температура ацетилена в тройной точке;  $\rho_{\text{тр}}^{\text{ж}} = 0,609$  г/см<sup>3</sup> — плотность жидкого ацетилена в тройной точке;  $\rho_{\text{к}} = 0,23$  г/см<sup>3</sup> — критическая плотность ацетилена. Погрешность аппроксимации (19) составляет  $\sim 1\%$ .

Параметры на границе двухфазной области с паром представлены в табл. 8.

Границы на плоскости  $P-\rho$  ( $P = P(\rho)$ ), т. е. функцию  $P = P(\rho)$ , можно получить подстановкой (19) в (4).

**Таблица 8** Справочные данные [8] для зависимости  $T = T(\rho)$  на границе двухфазной области с паром

$T, \text{К}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$T, \text{К}$	$\rho, \text{г/см}^3$
192,4	0,0022	271,6	0,0416
200,9	0,0033	278,9	0,0517
209,4	0,0048	284,9	0,0629
221,5	0,0079	290,4	0,0754
230,4	0,0110	300,0	0,1070
240,7	0,0157	307,8	0,1640
253,2	0,0238	308,7	0,2300
263,0	0,0324		

## Заключение

Получены термическое и калорическое УС ацетилена в однофазной и двухфазной областях термодинамических параметров. Термическое УС ацетилена представлено в виде двух составляющих — «холодной», зависящей только от плотности, и «тепловой», пропорциональной температуре. Такая форма УС теоретически обоснована для твердых тел и асимптотически выполняется для идеального газа. Применительно к плотному газу и жидкости такое УС — приближение, точность которого оценивается путем сравнения расчетов с имеющимися справочными данными. Уравнения состояния представлены математическими формулами и имеют точность, достаточную для газодинамических приложений.

Фамилии в списке авторов перечислены в алфавитном порядке.

## Литература

1. [http://community.sk.ru/press/events/april2012/popechitelsky\\_sovet/p/energomash\\_akademika\\_glushko.aspx](http://community.sk.ru/press/events/april2012/popechitelsky_sovet/p/energomash_akademika_glushko.aspx).
2. Дубровский А. В., Козында В. В., Фролов С. М. Термическое уравнение состояния аммиака // Горение и взрыв, 2012. Вып. 5. С. 120–124.
3. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Кинетический механизм химических превращений в газовых смесях ацетилена и аммиака // Горение и взрыв, 2013. Вып. 6. С. 26–30.
4. Дубровский А. В., Кузнецов Н. М., Фролов С. М. Аппроксимация термодинамических свойств аммиака // Горение и взрыв, 2015. Т. 8. № 1. С. 198–214.
5. 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. Т. 6. № 1. С. 25–52.
6. Кузнецов Н. М., Дубровский А. В., Фролов С. М. Аналитическая аппроксимация уравнений состояния реальных газов в расширенном диапазоне давления и плотности // Горение и взрыв, 2011. Вып. 4. С. 68–74.

7. Миллер С. А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Т. 1. — Л.: Химия, 1969. 681 с.
8. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. 721 с.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Гостехиздат, 1951. 480 с.
10. Teranishi H. On the thermodynamic properties of acetylene under high pressures // Rev. Phys. Chem. Japan, 1955. Vol. 25. No. 1. P. 25–33.
11. Кузнецов Н. М. Двухфазная смесь вода–пар. Уравнение состояния, скорость звука, энтропии // Докл. АН СССР, 1981. Т. 257. № 4. С. 858–860.
12. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и кривая фазового равновесия систем жидкость–пар // Докл. АН СССР, 1982. Т. 266. № 3. С. 613–616.
13. Кузнецов Н. М., Александров Е. Н., Давыдова О. Н. Аналитическое представление кривых фазового равновесия жидкость–пар для насыщенных углеводородов // Теплофизика высоких температур, 2002. Т. 40. № 3. С. 359–363.
14. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. Кн. 1. — М.: Наука, 1979. 440 с.

Поступила в редакцию 01.11.14

---

---

## APPROXIMATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ACETYLENE

A. V. Dubrovskii<sup>1,2</sup>, N. M. Kuznetsov<sup>1</sup>, and S. M. Frolov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

<sup>2</sup>National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation

**Abstract:** Acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) is the individual unsaturated hydrocarbon widely used in various chemical technologies, particularly, in the manufacture of explosives. Recently, interest has grown to acetylene in connection with its possible use as a liquid propellant in a mixture with ammonia. Derived in the paper are the thermal and caloric equations of state (EOS) of acetylene in the single- and two-phase regions of thermodynamic parameters. Thermal EOS of acetylene is presented in the form of two components — the “cold” component, which depends only on the density, and “thermal” component proportional to temperature. This form of EOS is theoretically justified for solids and holds asymptotically for an ideal gas. With respect to the dense gas and liquid, such an EOS is the approximation, the accuracy of which is estimated by comparing the calculations with the available reference data. The EOS are represented by mathematical formulae and are accurate enough for gasdynamic applications.

**Keywords:** acetylene; thermal equation of state; caloric equation of state; single-phase region; two-phase region

## Acknowledgments

The work was supported by the Skolkovo Foundation (project "Acetam — high-efficiency fuel for liquid-propellant rocket engines with oxygen as an oxidizer") and by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 15-08-00782). Names of authors appear in alphabetical order.

## References

1. [http://community.sk.ru/press/events/april2012/popechitelsky\\_sovet/p/energomash\\_akademika\\_glushko.aspx](http://community.sk.ru/press/events/april2012/popechitelsky_sovet/p/energomash_akademika_glushko.aspx) (accessed February 5, 2105).
2. Dubrovskii, A. V., V. V. Kozynda, and S. M. Frolov. 2012. Termicheskoe uravnenie sostoyaniya ammiaka [Thermal equation of state of ammonia]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 5:120–124.
3. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, and S. M. Frolov. 2013. Kineticheskiy mekhanizm khimicheskikh prevrashcheniy v gazovykh smesyakh atsetilena i ammiaka [Kinetic mechanism of chemical transformations in gaseous mixtures of acetylene and ammonia]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 6:26–30.
4. Dubrovskii, A. V., N. M. Kuznetsov, and S. M. Frolov. 2015. Aproksimatsiya termodinamicheskikh svoystv ammiaka [Approximation of the thermodynamic properties of ammonia]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 8(1):198–214.
5. Kuznetsov, N. M., A. V. Dubrovsky, and S. M. Frolov. 2011. Analytical approximation of the thermal and caloric equations of state for real gases over a wide density and temperature range. *Russ. J. Phys. Chem. B* 5(7):1084–1105.
6. Kuznetsov, N. M., A. V. Dubrovsky, and S. M. Frolov. 2011. Analiticheskaya aproksimatsiya uravneniy sostoyaniya real'nykh gazov v rasshirennom diapazone davleniya i plotnosti [Analytical approximation of the thermal and caloric equations of state for real gases over a wide pressure and density range]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 4:68–74.
7. Miller, S. A. 1969. *Atsetilen, ego svoystva, poluchenie i primenenie* [Acetylene, its properties, production, and application]. Vol. 1. — Leningrad: Khimiya. 681 p.
8. Vargaftik, N. B. 1972. *Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkosti* [Textbook on thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow: Nauka. 721 p.
9. Landau, L. D., and E. M. Lifshitz. 1951. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics]. Moscow: Gostekhizdat. 480 p.
10. Teranishi, H. 1955. On the thermodynamic properties of acetylene under high pressures. *Rev. Phys. Chem. Japan* 25(1):25–33.
11. Kuznetsov, N. M. 1981. Dvukhfaznaya smes' voda—par. Uravnenie sostoyaniya, skorost' zvuka, izentropiy [Two-phase water—steam mixture. Equation of state, sound velocity, isentropes]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* [Dokl. Phys.] 257(4):858–860.
12. Kuznetsov, N. M. 1982. Uravnenie sostoyaniya i krivaya fazovogo ravnovesiya system zhidkost'—par [Equations of state and phase equilibrium curve for liquid—vapor systems]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* [Dokl. Phys.] 266(3):613–616.
13. Kuznetsov, N. M., E. N. Aleksandrov, and O. N. Davydova. 2002. Analiticheskoe predstavlenie krivykh fazovogo ravnovesiya zhidkost'—par dlya nasyshchennykh uglevodorodov [Analytical

representation of the curves of phase equilibrium liquid–vapor for saturated hydrocarbons]. *Teplofizika Vysokikh Temperature* [High Temp.] 40(3):359–363.

14. Gurvitch, L. V., I. V. Vetz, and V. A. Medvedev. 1979. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv* [Thermodynamic properties of individual substances]. Vol. 2. Bk. 1. Moscow: Nauka. 440 p.

*Received November 1, 2014*

## **Contributors**

**Dubrovskii Alexey V.** (b. 1989) — research engineer, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; PhD student, National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; [dubrovskii.alex@gmail.com](mailto:dubrovskii.alex@gmail.com)

**Kuznetsov Nikolay M.** (b. 1929) — Doctor of Science in physics and mathematics, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; [N-M-Kuznetsov@yandex.ru](mailto:N-M-Kuznetsov@yandex.ru)

**Frolov Sergey M.** (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; [smfrol@chph.ras.ru](mailto:smfrol@chph.ras.ru)