

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

Н. М. Кузнецов¹, А. В. Дубровский², С. М. Фролов¹,
С. А. Губин²

¹ИХФ РАН

г. Москва, Россия

²НИЯУ МИФИ

г. Москва, Россия

Для расчета газодинамических процессов в различных энергопреобразующих устройствах, работающих на горении и взрыве, нужны термические и калорические уравнения состояния (УС) компонентов. В [1, 2] нами предложены УС газофазных n-алканов, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂ и H₂ для моделирования рабочего процесса в поршневых двигателях. В настоящей работе публикуются новые УС для азота, водяного пара, оксида и диоксида углерода, а также водорода и кислорода — основных компонентов в газообразных продуктах горения и взрыва — для более высоких значений плотности, чем в [1, 2].

Имеющиеся в справочной литературе данные по УС указанных компонентов, в основном, представлены в виде обширных таблиц. Такие таблицы имеют высокую точность — от сотых долей процента до ~ 1%, но они неудобны для использования в газодинамических расчетах. То же самое можно сказать и об аналитических аппроксимациях таблиц (имеющихся, например, для легких алканов, воды, азота и кислорода), каждая из которых содержит около 100 коэффициентов. Аппроксимации охватывают интервал плотностей вплоть до плотности жидкости.

Для экономии времени трудоемких машинных расчетов, в которых к УС нужно обращаться на каждом шаге вычислительной пространственно-временной сетки, требуются оптимальные вари-

анты УС, удовлетворяющие таким трудно совместимым условиям, как достаточно высокая точность и малое число параметров в аппроксимационных формулах. Известные УС типа Ван-дер-Ваальса (само уравнение Ван-дер-Ваальса, а также уравнения Пенга–Робинсона, Бенедикта–Вебба–Рубина и др.) содержат малое число параметров, но недостаточно точны.

Цель данной работы — получить оптимальные в указанном смысле (близкие к оптимальным) УС, достаточные для многих газодинамических приложений.

Область температур и плотностей, представляющую основной интерес в газодинамических задачах с горением и взрывом, можно приближенно ограничить условиями $T \leq 3000\text{--}4000$ К и $\rho \leq \rho_L$, где ρ_L — плотность жидкости.

Полученные нами термические уравнения состояния индивидуальных компонентов построены на основе подхода, используемого в физике твердого тела, и содержат две составляющие — «холодную» $p_c(\rho)$, зависящую только от плотности, и тепловую:

$$p(\rho, T) = p_c(\rho) + \frac{RTf(\rho)}{\mu}, \quad (1)$$

где μ — молекулярная масса компонента. 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 образом. Сначала с использованием подробных данных об УС, имеющихся в справочниках и монографиях в виде двумерных таблиц зависимости давления от температуры и плотности, выделялись 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 градусов Кельвина. Произвол выбора был ограничен условием, чтобы меньшая температура (T_1) была выше критической температуры рассматриваемого компонента. Далее таблицы этих двух изотерм аппроксимировались полиномами:

$$p(\rho, T_1) = a_{11}\rho + a_{21}\rho^2 + \dots + a_{51}\rho^5;$$

$$p(\rho, T_2) = a_{12}\rho + a_{22}\rho^2 + \dots + a_{52}\rho^5.$$

Затем согласно (1) составлялась система двух уравнений:

$$p(\rho, T_1) = p_c(\rho) + \frac{\rho RT_1 f(\rho)}{\mu}, \quad p(\rho, T_2) = p_c(\rho) + \frac{\rho RT_2 f(\rho)}{\mu}, \quad (2)$$

в которой неизвестны только функции $p_c(\rho)$ и $f(\rho)$. Разрешая систему (2) относительно этих неизвестных, находим:

$$\frac{R\rho f(\rho)}{\mu} = \frac{p(\rho, T_2) - p(\rho, T_1)}{T_2 - T_1}; \quad p_c(\rho) = p(\rho, T_1) - \frac{\rho RT_1 f(\rho)}{\mu}.$$

Отметим, что функции $f(\rho)$ и $p_c(\rho)$ при линейной температурной зависимости давления не зависят от произвольно выбранных температур T_1 и T_2 . Явные зависимости $f(\rho)$ и $p_c(\rho)$ имеют вид:

$$f(\rho) = \frac{1 + A\rho + B\rho^2 + C\rho^6}{1 + C\rho^6/6,69}; \quad p_c(\rho) = a\rho^2 + b\rho^3 + c\rho^4 + d\rho^5. \quad (3)$$

Значения коэффициентов A, B, C, a, b, c и d в формулах (3) получены для всех шести газов, указанных выше. В качестве примера приведем функции (3) для СО:

$$p_c(\rho) = \sigma(\rho, T_1) - \frac{\rho RT_1}{\mu} [f(\rho) - 1]$$

$$\sigma = (-219,1371\rho^2 + 1713,012\rho^3 - 384,9404\rho^4 + 4943,099\rho^5) \cdot 0,1 \text{ МПа}; \quad \rho \leq 1 \text{ г/см}^3;$$

$$f(\rho) = \frac{1 + 1,891096\rho + 1,682727\rho^2 + 4,382102\rho^6}{1 + 0,6592243\rho^6}$$

$$T_1 = 300 \text{ К}$$

Графики функций $p_c(\rho)$ и $f(\rho)$ для H_2 , H_2O , CO , N_2 , O_2 и CO_2 представлены на рис. 1.

В пределе малых плотностей, т. е. при $\rho \rightarrow 0$, аппроксимации (1) и (3), как и должно быть, переходят в УС идеального газа. В этом пределе $f(\rho) = 1$ и $p_c = 0$. С ростом плотности функция $f(\rho)$ монотонно возрастает и выходит на плато при плотности жидкой фазы.

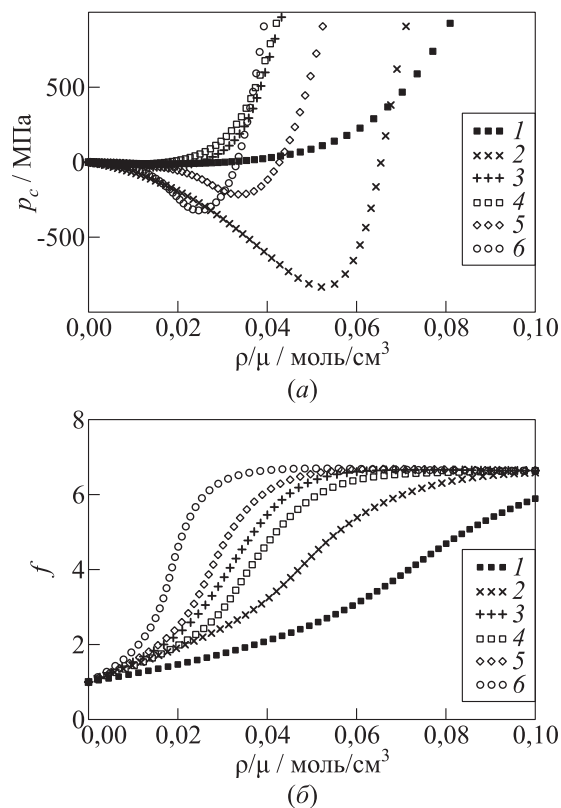


Рис. 1 Графики функций (3) для H_2 (1), H_2O (2), CO (3), N_2 (4), O_2 (5) и CO_2 (6)

Все эти свойства $f(\rho)$ качественно соответствуют общим теоретическим представлениям. Количественно степень точности аппроксимаций (1) и (3) на примерах трех газов иллюстрируется в табл. 1–3. Как видно из этих таблиц, погрешность аппроксимации давления как функции плотности и температуры в среднем не превышает 1%–2%.

Ниже обсуждаются калорические УС для указанных компонентов. Внутренняя энергия газа складывается из энергии идеального

Таблица 1 Точность аппроксимации (1) для кислорода на изотерме $T = 1000$ К

ρ , г/см ³	p_1 , МПа [3]	p , МПа (расч.)	$ p_1 - p /p_1$, %
0,0038	1	0,9904	0,959
0,0190	5	5,0125	0,249
0,0374	10	10,0138	0,138
0,0729	20	20,0925	0,462
0,1064	30	30,1526	0,509
0,1382	40	40,2298	0,574
0,1971	60	60,3746	0,624
0,2501	80	80,3389	0,424
0,2980	100	100,1158	0,116

Таблица 2 Точность аппроксимации (1) для воды на изотерме $T = 1073$ К

ρ , г/см ³	p_1 , МПа [4]	p , МПа (расч.)	$ p_1 - p /p_1$, %
0,0020	1	0,9989	0,108
0,0102	5	4,9755	0,490
0,0206	10	9,9107	0,893
0,0419	20	19,6983	1,508
0,0640	30	29,4640	1,787
0,0867	40	39,2339	1,915
0,1339	60	59,1938	1,344
0,1822	80	79,8156	0,231
0,2301	100	101,0424	1,042

Таблица 3 Точность аппроксимации (1) для диоксида углерода на изотерме $T = 1073$ К

ρ , г/см ³	p_1 , МПа [5]	p , МПа (расч.)	$ p_1 - p /p_1$, %
0,0049	1	1,0012	0,118
0,0244	5	5,0286	0,571
0,0483	10	10,110	1,100
0,0943	20	20,368	1,841
0,1379	30	30,6735	2,245
0,1791	40	40,9809	2,452
0,2178	50	51,1939	2,388
0,2543	60	61,3402	2,234

газа E_{id} и так называемой избыточной энергии E_{exc} , определяемой интегралом

$$E_{exc} = - \int_0^{\rho} \frac{T(\partial p / \partial T)_{\rho} - p}{\rho^2} d\rho. \quad (4)$$

Вследствие линейной зависимости давления от температуры в УС (1) его подстановка в (4) дает

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} \frac{p_c(\rho)}{\rho^2} d\rho = a\rho + b\frac{\rho^2}{2} + c\frac{\rho^3}{3} + d\frac{\rho^4}{4}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что для избыточной теплоемкости при постоянном объеме имеем $(c_v)_{exc} = 0$. Другими словами, теплоемкости c_v для всех компонентов с УС (1) такие же, как в идеальном газе.

Теплоемкости компонентов были выражены аналитическими формулами в виде суммы двух слагаемых — теплоемкости с гармоническим приближением для молекулярных колебаний и малой поправки Δ , выражающей разность имеющихся справочных данных и теплоемкости в гармоническом приближении. В отличие от многопараметрических аппроксимаций, имеющихся в справочной литературе (см., например, [6]), эта поправка содержит всего три параметра, но имеет ту же точность. В качестве типичного примера приведем выражения для молярных теплоемкостей $c_{p,id}$ и c_v молекулярного кислорода:

$$\frac{c_{p,id}}{R} = \frac{7}{2} + \frac{x^2 \exp(x)}{\exp(x) - 1} + \Delta; \quad c_v = c_{p,id} - R,$$

где $\Delta = 2,16 \cdot 10^{-2} + 1,3 \cdot 10^{-5}T + 1,9786T^2$; R — универсальная газовая постоянная; $x = \theta/T$; $\theta = 2272,79$ К — характеристическая температура молекулярных колебаний кислорода.

В дополнение к термическим и калорическим УС нами разработаны правила смешения для получения уравнения состояния газовых смесей при заданных концентрациях компонентов.

Работа выполнена в рамках Государственных контрактов № П502 и № П1147 по Федеральной целевой программе «Научные

и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., программы РАН «Разработка пакета прикладных программ проектного предсказательного моделирования рабочих процессов в импульсных тепловых машинах и устройствах», а также при частичной поддержке РФФИ (гранты 08-08-00068 и 07-08-00558).

Литература

1. Frolov, S. M., N. M. Kuznetsov, and C. Krueger. 2009. Real-gas properties of *n*-alkanes, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂, and H₂ for Diesel engine operation conditions. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 3(8):61–122.
2. Кузнецов Н. М., Фролов С. М. Уравнения состояния газофазных *n*-алканов для моделирования рабочего процесса в поршневых двигателях // Горение и взрыв / Под общ. ред. С. М. Фролова. — М.: ТОРУС ПРЕСС, 2009. Вып. 2. С. 35–38.
3. Сычѳв В. В., Вассерман А. А., Козлов А. Д., Спиридонов Г. А., Цымарный В. А. Термодинамические свойства кислорода: ГСССД. — М.: Изд-во стандартов, 1981.
4. Ривкин С. А., Александров А. А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1975.
5. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода пара. — М.: Атомиздат, 1965.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. — Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1982.