

УДК 533.27

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕШАННОГО ВИРИАЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА $B_{12}$ ПО БАРИЧЕСКОМУ ЭФФЕКТУ СМЕШЕНИЯ ГАЗОВ

Павлов А.М.

*Восточно-Казахстанский государственный университет, Усть-Каменогорск,  
e-mail: ampavlov@mail.ru*

Смешанный второй вириальный коэффициент, определяемый энергией взаимодействия молекул разного сорта, традиционно находится либо по комбинационным соотношениям для этих коэффициентов, либо по силовым постоянным потенциала взаимодействия молекул одного и того же сорта по соответствующим комбинационным правилам для этих постоянных, либо из опыта по PVT данным и концентрациям компонент. В статье предлагается определять  $B$  по барическому эффекту смешения газов. С этой целью записано уравнение состояния газов с учётом степени их кластеризации, под которой понимается средний размер кластера. Далее показано, что комбинационные соотношения для  $B$  дают слишком большую погрешность. Поэтому и предлагается для определения этого коэффициента использовать барический эффект смешения газов, формула для которого получена автором в монографии [5]. В качестве примера определён коэффициент  $B$  для двух смесей газов: O–CO при  $T = 303$  К и  $P = 1$  МПа и He–CO при  $P = 4$  МПа и двух температурах 293 К и 303 К. Показано, что предлагаемый метод даёт вполне удовлетворительные результаты

**Ключевые слова:** уравнение состояния, комбинационные соотношения, второй вириальный коэффициент, кластер, объёмная и молярная концентрация, барический эффект смешения газов

## $B_{12}$ MIXED VIRIAL COEFFICIENT DETERMINATION BY THE PRESSURE EFFECT OF GASES MIXING

Pavlov A.M.

*East-Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk, e-mail: ampavlov@mail.ru*

Compound second virial coefficient determined by energy of interaction of molecules of a different grade, traditionally is found either by combinational correlations for these coefficients, or by power constants of potential of interaction of molecules of the same grade on the appropriate combinational rules for these constants, or from experience in PVT data and concentration of a component. In article it is offered to define  $B$  by baric effect of gases mixture. With this purpose the equation of gases condition is written down in view of a degree of its clustering, which is understood as the average size of cluster. Further it is shown, that the combinational correlations for  $B$  give too large error. Therefore, for definition of this coefficient, it is offered to use baric effect of gases mixture, the formula for which is received by the author in the monography [5]. As an example,  $B$  coefficient is determined for two mixes of gases: O–CO at  $T = 303$  K and  $P = 1$  MPa and He–CO at  $P = 4$  MPa and at two temperatures 293 K and 303 K. It is shown, that the offered method gives quite satisfactory results.

**Keywords:** equation of state, combination relations, second virial coefficient, cluster, bulk and mole concentration, pressure effect of gases mixing

Обычно второй вириальный коэффициент  $B_{12}$  вычисляется либо по комбинационным соотношениям, либо по силовым постоянным потенциала Леннарда-Джонса. В статье предлагается новый способ определения этого коэффициента, а именно по барическому эффекту смешения газов. Автором получена для этого эффекта формула, учитывающая кластеризацию газов. Погрешность определения  $B_{12}$  меньше, если учитывается средний размер кластеров.

Уравнением состояния газов с учётом комплексов молекул в форме Ван-дер-Ваальса занимались М.П. Вукалович и И.И. Новиков [1]. В [5] автором записано подобное уравнение в вириальной форме. Уравнение состояния для смеси газов приводится многими авторами, например в [2 и 3]. Оно легко обобщается и на кластеризованные газы:

$$P = \frac{m_{\text{см}} RT}{\mu_{\text{см}} V X} \left( 1 + \frac{m_{\text{см}} B_{\text{см}}}{\mu_{\text{см}} V} + \frac{m_{\text{см}}^2 C_{\text{см}}}{\mu_{\text{см}}^2 V^2} + \dots \right), \quad (1)$$

где  $m_{\text{см}}$ ,  $\mu_{\text{см}}$  – масса и молярная масса смеси;  $B_{\text{см}}$  и  $C_{\text{см}}$  – второй и третий вириальные коэффициенты смеси;  $P$  – давление;  $V$  – объём;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Вириальные коэффициенты связаны с концентрацией компонент. Если молярные концентрации компонент обозначить  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  ( $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$ ), то [3, с. 137]

$$B_{\text{см}} = \gamma_1^2 B_1 + 2\gamma_1 \gamma_2 B_{12} + \gamma_2^2 B_2. \quad (2)$$

Аналогичное соотношение записывается для  $C_{\text{см}}$ . В (2)  $B_1$  и  $B_2$  – вторые вириальные коэффициенты чистых газов, которые можно найти используя таблицу из [3] по заданной приведённой температуре и известному диаметру молекул, а  $B_{12}$  – смешанный вириальный коэффициент, учитывающий взаимодействие молекул разных сортов.

Для определения  $B_{12}$  существует несколько комбинационных соотношений [2]. Самое простое из них

$$B_{12} = 0,5(B_1 + B_2). \quad (3)$$

Если экспериментальные данные из [4] считать точными, то погрешность этой формулы составляет порядка 300 %.

Комбинационное соотношение Вулли

$$B_{12} = \sqrt{B_1 B_2} \quad (4)$$

вообще не применимо, если  $B_1$  и  $B_2$  имеют разные знаки.

Наиболее точное комбинационное соотношение Амдура–Мейсона

$$\frac{\Delta P}{P} = C_{V1} \cdot C_{V2} \left[ \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_{см}} E + X_1 + X_2 - 2 - \rho_1 B_1 (X_1 - 1) - \rho_2 B_2 (X_2 - 1) + \dots \right], \quad (6)$$

где  $C_{V1}$  и  $C_{V2}$  – объемные концентрации компонент

$$\left( C_{V1} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \right);$$

$\rho_1$ ,  $\rho_2$  и  $\rho_{см}$  – молярные плотности чистых газов до смешивания и смеси;  $X_1$  и  $X_2$  – средний размер кластеров первого и второго газов до смешивания;

$$E = 2B_{12} - B_1 - B_2;$$

$\Delta P$  – изменение давления при смешивании газов, когда  $T = \text{const}$  (барический эффект смещения).

Из (6) видно, что зная  $C_{V1}$  и  $C_{V2}$  из опыта, определив молярные плотности  $\rho_1$  и  $\rho_2$  по справочным данным [6] и подсчитав  $\rho_{см}$  по формуле

$$\rho_{см} = C_{V1} \rho_1 + C_{V2} \rho_2 \quad (7)$$

можно определить  $E$ , а затем  $B_{12}$ . Средние размеры кластеров можно определить по их концентрациям, которые находятся с помощью закона действующих масс:

$$X = \sum g x_g, \quad (8)$$

где  $g$  – размерность кластера;  $x_g$  – концентрация кластеров размерности  $g$ .

Однако  $X$  можно определить и из уравнения (1), записав его для чистых компонент и определив предварительно  $B_1$  и  $B_2$ . Так, например,  $X_1$  находится следующим образом:

$$X_1 = \rho_1 R T P^{-1} (1 + \rho_1 B_1 + \rho_1^2 C_1 +). \quad (9)$$

В качестве примера определим  $B_{12}$  для смеси  $O_2$  и  $CO_2$  при  $T = 303$  К. Из опыта [7] известно, что при  $P = 1$  МПа,  $\Delta P = 0,0053$  МПа. Относительный барический эффект  $\Delta P/P = 0,0053$ .

Из [3] находим: у кислорода  $\sigma_1 = 3,5$  Å,  $\epsilon_1/k = 110$  К. Тогда,

$$b_0 = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 N_A = 0,054 \text{ м}^3/\text{кмоль},$$

$$B_{12} = \frac{1}{8} \left( B_1^{\frac{1}{3}} + B_2^{\frac{1}{3}} \right)^3. \quad (5)$$

Однако и оно даёт погрешность порядка 90 %.

Экспериментальное определение  $B_{12}$  основывается обычно на уравнениях (1) и (2). Оказывается можно определить  $B_{12}$  и другим способом. В [5] получена следующая формула для барического эффекта смещения газов:

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} = 2,75.$$

По таблицам из [3] находим  $B_1^* = -0,2040$ ; тогда

$$B_1 = B_1^* \cdot b_0 = 0,0110 \text{ м}^3/\text{кмоль},$$

$\rho_1 = 0,4033$  кмоль/м<sup>3</sup>. Записав уравнение (9) для кислорода, определим  $X_1$ :  $X_1 = 1,011$ .

Точно так же находятся параметры углекислого газа. Для  $CO_2$ , проделав все эти же вычисления, получаем:

$$\sigma_2 = 4 \text{ Å}; \epsilon_2/k = 190 \text{ К};$$

$$b_0 = 0,0807 \text{ м}^3/\text{кмоль}; T_2^* = 1,59;$$

$$B_2^* = -1,0519; B_2 = -0,0849 \text{ м}^3/\text{кмоль};$$

$$X_2 = 1,02 \text{ и } \rho_2 = 0,42 \text{ кмоль/м}^3.$$

Определив по формуле (6)  $E$ , затем находим

$$B_{12} = -0,0494 \text{ м}^3/\text{кмоль}.$$

В [3] приводится экспериментальное значение для этой смеси и при этой температуре  $B_{12} = -41,5$  см<sup>3</sup>/кмоль и вычисленное значение  $-B_{12} = -49,4$  см<sup>3</sup>/кмоль. У нас получилось  $B_{12} = 49,4$  см<sup>3</sup>/кмоль. Как видим, точность определения  $B_{12}$  данным методом достаточно хорошая (19%); особенно, если учесть, что  $\epsilon/k$  определяется с погрешностью, доходящей до 30%. Так в [3] приведено четыре различных значения  $\epsilon/k$  и  $\sigma$ , полученных разными методами и авторами. Поэтому здесь взяты средние значения этих параметров или близкие к ним.

Необходимо отметить, что вычисление  $E$  без  $X$  даёт гораздо большую погрешность. Поэтому учет среднего размера кластеров при подсчете  $B_{12}$  необходим, особенно при давлениях, превышающих 5 бар. При давлениях 1–2 бара можно считать  $X = 1$ . Это значит, что при низких давлениях кластеры в газах отсутствуют. При повышении давления степень кластеризации будет расти и увеличивается.

Нами определялся также  $B_{12}$  для смеси He-CO<sub>2</sub> при  $P = 4$  МПа. Параметры CO<sub>2</sub> приведены выше. Для гелия были взяты следующие значения:  $\varepsilon/k = 10,22$  и  $\sigma = 2,6$  Å. Вычисления  $B_{12}$  проводились для двух температур 293 К и 303 К. Были получены следующие значения  $B_{12}$ : 0,0377 и 0,0253 соответственно. В [4] приведено значение этого коэффициента при  $T = 303$  К  $B_{12} = 0,0213$ . Погрешность нашего результата около 19%. Если вычислять  $B_{12}$  по  $\varepsilon_{см}$  и  $\sigma_{см}$  согласно [3], то при этих температурах получаются следующие значения: 0,158 и 0,0163. Отклонение этих значений от эксперимента тоже достаточно большое – 23,5%.

### Вывод

Определение  $B_{12}$  по эффекту смешения газов дает вполне удовлетворительные результаты и этот метод может быть использован для составления таблиц  $B_{12}$ , а также для контрольной проверки значений  $B_{12}$ , полученных по PVT данным.

### Список литературы

1. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.: Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.
2. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. – М.: Мир, 1972.
3. Гиршфельдер Дж., Каргисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: Ин.л., 1961. – 930 с.
4. Карпушин А.Г., Проходцева Т.А., Шангиреева Г.Х. Второй вириальный коэффициент и параметры потенциала Леннарда – Джонса (6-12) некоторых газовых смесей // И.Ф.Ж. – 1989. – Т. 57, №1. – С. 160.
5. Павлов А.М. Комплексы молекул и их влияние на свойства газов. – Усть-Каменогорск: Изд-во ВКГУ им. С. Аманжолова, 2010. – 282 с.

6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963.

7. Шамсутдинов И.Г. Исследование эффектов смешения некоторых газов при различных давлениях и температурах до линии насыщения одного из компонентов: автореф. дис. ... канд. – Алма-Ата, 1982.

### Список обозначений

$B_1$  и  $B_2$  [м<sup>3</sup>/моль] – вторые вириальные коэффициенты чистых газов;

$B_{12}$  [м<sup>3</sup>/моль] – смешанный вириальный коэффициент;

$C$  [м<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>] – третий вириальный коэффициент;

$C_{i1}$  и  $C_{i2}$  – объёмные концентрации первого и второго газов;

$P$  [Па] – барический эффект смешения газов;

$\varepsilon$  [Дж] – глубина потенциальной ямы в потенциале Леннарда-Джонса;

$\gamma$  – молярная концентрация-отношение числа молей чистого газа к числу молей смеси;

$k$  [Дж/К] – постоянная Больцмана;

$m$  [кг] – масса;

$\mu$  [кг/моль] – молярная масса;

$N_A$  [1/моль] – число Авогадро;

$P$  [Па] – давление;

$R$  [Дж/моль·К] – газовая постоянная;

$\rho$  [моль/м<sup>3</sup>] – молярная плотность;

$\sigma$  [м] – диаметр молекулы;

$T$  [К] – абсолютная температура;

$V$  [м<sup>3</sup>] – объём;

$x_n$  – концентрация кластеров размерности  $g$  в чистом газе до смешивания;

$X$  – среднее число частиц в кластере.