К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СМЕСЕЙ ГАЗОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ БЕНЕДИКТА-ВЕББА-РУБИНА

Н.В. Калинкевич (СумГУ),
А.Н. Шевцов (ОАО "Сумское НПО им. М. В. Фрунзе")

Модифицированное уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина имеет вид

$$\frac{p_r}{T_r \cdot \rho_r} = 1 + B \cdot \rho_r + C \cdot \rho_r^2 + D \cdot \rho_r^5 + \frac{c_4}{T_r^3} \cdot \rho_r^2 \cdot (\beta + \gamma \cdot \rho_r^2) \cdot e^{-\gamma \cdot \rho_r^2}, \qquad (1)$$

где индекс $_r$ относится к приведенным параметрам состояния рассматриваемого вещества.

Калорические параметры определяются на основании дифференциальных уравнений термодинамики.

Согласно [1] изотермическая поправка к энтальпии определяется из выражения:

$$\frac{\Delta i}{R \cdot T_{кр}} = T_r \cdot z - T_r - \left[b_2 + \frac{2 \cdot b_3}{T_r} + \frac{3 \cdot b_4}{T_r^2} \right] \cdot \rho_r - \left[c_2 - \frac{3 \cdot c_3}{T_r^2} \right] \cdot \frac{\rho_r^2}{2} + \\ + \frac{d_2}{5} \cdot \rho_r^5 + \frac{3 \cdot c_4}{2 \cdot T_r^2 \cdot \gamma} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 - \gamma \cdot \rho_r^2 \right) \cdot e^{-\gamma \cdot \rho_r^2} \right] \qquad (2)$$

Обозначим $\dfrac{\Delta i}{R \cdot T_{ęd}} = I$, тогда поправка к изобарной теплоемкости

$$\frac{\Delta c_p}{R} = \left(\frac{\partial I}{\partial T_r} \right)_p = Z - 1 + T_r \cdot \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_p - \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_p \cdot \left(b_2 + \frac{2b_3}{T_r} + \frac{3b_4}{T_r^2} \right) - \\ \rho_r \cdot \left(-\frac{2b_3}{T_r^2} - \frac{6 \cdot b_4}{T_r^3} \right) - \rho_r \cdot \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_p \cdot \left(C_2 - \frac{3C_3}{T_r^2} \right) - \frac{\rho_r^2}{2} \cdot \frac{2 \cdot 3 \cdot C_3}{T_r^3} + d_2 \cdot \rho_r^4 \cdot \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_p - \\ + \frac{3 \cdot C_4}{2 \cdot T_r^2 \cdot \gamma} \cdot \left[(2 \cdot \rho_r \cdot \gamma) \cdot e^{-\gamma \rho_r^2} \cdot \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_p \cdot e^{-\gamma \rho_r^2} + \left(\beta + 1 + \gamma \cdot \rho_r^2 \right) \cdot e^{-\gamma \rho_r^2} \cdot (-2\rho_r \cdot \gamma) \cdot \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_p \right] - \\ - \frac{3 \cdot C_4}{T_r^3 \cdot \gamma} \cdot \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \gamma \cdot \rho_r^2 \right) \cdot e^{-\gamma \rho_r^2} \right] \qquad (3)$$

После преобразований получаем

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T_r}\right)_P = Z - 1 + T_r\cdot\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_P + \rho_r\cdot\left(\frac{2b_3}{T_r^2}+\frac{6\cdot b_4}{T_r^3}\right) -$$

$$-\frac{3\cdot C_4}{T_r^3\cdot\gamma}\cdot\left[\beta+1-\left(\beta+1+\gamma\cdot\rho_r^2\right)\cdot e^{-\gamma\rho_r^2}\right] - \frac{3\cdot C_3\cdot\rho_r^2}{T_r^3} -$$

$$-\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P\cdot\left(b_2+\frac{2b_3}{T_r}+\frac{3b_4}{T_r^2}+C_2\rho_r-\frac{3C_3\rho_r}{T_r^2}-d_2\cdot\rho_r^4+\frac{3C_4\rho_r}{T_r^2}\cdot e^{-\gamma\rho_r^2}\cdot\left(\beta+\gamma\cdot\rho_r^2\right)\right) \quad (4)$$

Производную $\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_P$ находим из (1):

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_P = B\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P + 2\cdot C\cdot\rho_r\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P + 5\cdot\rho_r^4\cdot D\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P +$$

$$+2\cdot\rho_r\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P\cdot\frac{C_4}{T_r^3}\cdot\left[\beta+\gamma\cdot\rho_r^2\right]\cdot e^{-\gamma\rho_r^2} -$$

$$-\frac{3\cdot C_4}{T_r^4}\cdot\rho_r^2\cdot\left[\beta+\gamma\cdot\rho_r^2\right]\cdot e^{-\gamma\rho_r^2} + \frac{C_4}{T_r^3}\cdot\rho_r^2\cdot 2\cdot\rho_r\cdot\gamma\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P\cdot e^{-\gamma\rho_r^2} + \quad (5)$$

$$+\frac{C_4}{T_r^3}\cdot\rho_r^2\cdot\left[\beta+\gamma\cdot\rho_r^2\right]\cdot e^{-\gamma\rho_r^2}\cdot\left(-2\cdot\gamma\cdot\rho_r\right)\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P$$

Дифференцируя $Z=\frac{p_r}{T_r\cdot\rho_r}$ по T_r, получаем еще одно уравнение:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_P = p_r\cdot\left[-\frac{1}{\rho_r\cdot T_r^2}-\frac{1}{\rho_r^2\cdot T_r}\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P\right] =$$

$$= -\frac{p_r}{\rho_r\cdot T_r^2}\cdot\left[1+\frac{T_r}{\rho_r}\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P\right] = -\frac{Z}{T_r}\cdot\left[1+\frac{T_r}{\rho_r}\cdot\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P\right]. \quad (6)$$

Из (5) и (6) находятся производные $\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_P$ и $\left(\frac{\partial\rho_r}{\partial T_r}\right)_P$, и затем из уравнения (3) определяется поправка к изобарной теплоемкости.