

Г. И. БЕРЕЗИН

**СВОЙСТВА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОГО ГАЗА ПРИ ЦЕПНОЙ  
АССОЦИИИ ЕГО МОЛЕКУЛ**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 30 III 1973)

Наряду с развитием статистической теории реальных газов <sup>(1)</sup> представляет интерес использование приближенных молекулярных моделей состояния газа <sup>(2)</sup>, позволяющих с достаточной точностью выражать зависимости основных термодинамических функций реального газа от плотности и температуры. В настоящей работе используются приближения, принятые в молекулярной теории адсорбции газов и паров <sup>(3-6)</sup>. Эти приближения позволяют также упростить, не внося существенных изменений, теорию ассоциации ван-дер-ваальсовского газа <sup>(7, 8)</sup>.

Рассмотрим реальный газ как смесь ван-дер-ваальсовых газов, частицы которых содержат разные количества единичных молекул (ассоциатов). Для смеси ван-дер-ваальсовых газов уравнение состояния имеет вид

$$(P+a_{cm}/V^2)(V-b_{cm})=(N_1+N_2+N_3+\dots)RT/N, \quad (1)$$

где  $P$  — давление,  $V$  — мольный объем газа (в расчете на неассоциированный газ),  $b_{cm}$  — константа отталкивания для смеси газов, а  $a_{cm}$  — константа, учитывающая взаимное притяжение всех частиц разной кратности,  $N_1, N_2, N_3$  — числа единичных, двойных, тройных и т. д. ассоциатов. Их общее число в газе  $N_{ac}=N_1+N_2+N_3+\dots$ . Суммарное содержание единичных молекул во всех ассоциатах с учетом их кратности  $N=N_1+2N_2+3N_3+\dots$ . Разность  $N-N_{ac}$  определяет число единичных молекул, участвующих в образовании ассоциатов, и связана со степенью ассоциации отношением

$$\beta=(N-N_{ac})/N. \quad (2)$$

Образование ассоциатов в газе можно выразить квазихимическими реакциями по схемам:  $N_1+N_1 \rightleftharpoons N_2$ ,  $N_2+N_1 \rightleftharpoons N_3$  и т. д. Константы равновесия этих реакций выражаются формулами:

$$K_{11}=c_2\gamma_2/(c_1\gamma_1)^2; \quad K_{21}=c_3\gamma_3/(c_2\gamma_2 c_1\gamma_1); \quad \dots; \quad K_{i1}=c_{i+1}\gamma_{i+1}/(c_i\gamma_i c_1\gamma_1), \quad (3)$$

где  $c_i$  — мольная концентрация ассоциата  $i$ -го типа, а  $\gamma_i$  — коэффициент его активности в реакции ассоциации.

Константы ассоциации в общем случае не равны между собой. Однако при образовании незамкнутых цепных ассоциатов можно внести значительные упрощения и константу образования димера приравнять, как это сделано в теории адсорбции <sup>(4-6)</sup>, константам образования всех остальных  $i$ -меров при увеличении их кратности на одну молекулу:  $K_{11} \approx K_{21} \approx K_{31} \approx \dots \approx K_{ac}$ . Это также равносильно предположению, что и все коэффициенты активности, независимо от их кратности, одинаковы:  $\gamma_1 \approx \gamma_2 \approx \gamma_3 \approx \dots \approx \gamma_{ac}$ . Введем еще одно предположение: активность всех частиц, приводящая к ассоциации, увеличивается с уменьшением свободной части объема (величина  $(V-b_{cm})$ ). В связи с этим можно принять, что  $\gamma_{ac}=V/(V-b_{cm})$ . В рассматриваемом случае, с учетом, что  $c_i=N_i/NV$ , из уравнения (3) следует:  $K_{i1}=N_i N/(V-b_{cm})/N_{i-1}N_1$ ; а выражения для

числа ассоциированных частиц разной кратности приобретают вид:

$$N_2 = K_{ac} N_1^2 / [N(V - b_{cm})]; \quad N_3 = K_{ac}^2 N_1^3 / [N(V - b_{cm})]^2; \dots;$$

$$N_i = K_{ac}^{i-1} N_1^i / [N(V - b_{cm})]^{i-1}. \quad (4)$$

После подстановки их в выражения для  $N$ , получаем

$$N = N_1 \{ 1 + 2K_{ac} N_1 / [N(V - b_{cm})] + 3K_{ac}^2 N_1^2 / [N(V - b_{cm})]^2 \dots \}.$$

Величина  $K_{ac} N_1 / [N(V - b_{cm})]$  меньше единицы, поэтому ряд в фигурных скобках сходящийся и

$$N = N_1 \{ 1 - K_{ac} N_1 / [N(V - b_{cm})] \}^{-2},$$

$$N_{ac} = N_1 \{ 1 - K_{ac} N_1 / [N(V - b_{cm})] \}^{-1},$$

$$N_1 = 4N \{ 1 + [1 + 4K_{ac} / (V - b_{cm})]^{1/2} \}^{-2}.$$

Степень ассоциации с учетом полученных выражений имеет вид:

$$\beta = \frac{4K_{ac}}{V - b_{cm}} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{4K_{ac}}{V - b_{cm}} \right)^{1/2} \right]^{-2}. \quad (5)$$

Используя правила аддитивности для  $\bar{V}_a$  и  $b$ , можно показать, что для однотипных молекул в ассоциатах константы  $a_{cm}$  и  $b_{cm}$  для смеси равны константам  $a_0$  и  $b_0$  для одиночных молекул (2).

При сделанных допущениях получаем следующее уравнение состояния ассоциированного ван-дер-ваальсовского газа

$$P = \frac{2RT}{V - b_0} \left[ 1 + \left( 1 + \frac{4K_{ac}}{V - b_0} \right)^{1/2} \right]^{-1} - \frac{a_0}{V^2}. \quad (6)$$

Константа  $K_{ac}$  в отличие от констант  $a_0$  и  $b_0$ , зависит от температуры:  $d \ln K_{ac} / dT = q_{ac} / RT^2$ , где  $q_{ac}$  — теплота ассоциации.

Приравнявая производные  $(\partial P / \partial V)_{T_K}$  и  $(\partial^2 P / \partial V^2)_{T_K}$  к нулю находим выражения критического объема и критической температуры ассоциированного газа

$$V_K = b_0 \{ 2 - 3K_{ac}' + [1 + (3K_{ac}')^2]^{1/2} \}, \quad (7)$$

$$T_K = \frac{2a_0}{b_0} \frac{(\theta - 1)^2}{\theta^3} \left( 1 + \frac{4K_{ac}'}{\theta - 1} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\theta = V_K / b_0$ ,  $K_{ac}' = K_{ac} / b_0$ . Выражение критического давления получается при подстановке уравнений (7) и (8) в (6).

На рис. 1а приведена зависимость  $V_K$  от относительной константы ассоциации  $K_{ac} / b_0$ . Для этой модели ассоциации характерно резкое падение критического объема уже при небольшой ассоциации молекул. При большей ассоциации  $V_K$  изменяется мало и приближается к значению  $2b_0$ . Следует отметить, что для большинства газов значения  $V_K$  ближе к  $2b_0$ , чем к  $3b_0$ , как это следует из модели Ван-дер-Ваальса (в данном случае при  $K_{ac} = 0$  в уравнении (7)). Критический коэффициент  $RT_K / P_K V_K$  также зависит от величины константы ассоциации. Эта зависимость показана на рис. 1б.

Мольная внутренняя энергия ассоциированного газа при температуре выше критической, при сделанных в рассматриваемой модели допущениях, определяется выражением:  $U = [U_1 N_1 + (2U_1 - \Delta U_{ac}) N_2 + (3U_1 - 2\Delta U_{ac}) N_3 + \dots] / N - a_0 / V$ , где  $U_1$  — внутренняя энергия единичной молекулы,  $\Delta U_{ac}$  — изменение внутренней энергии при взаимодействии пары молекул в цепном ассоциате, принимаемое не зависящим от числа молекул в ассоциате и равное теплоте ассоциации  $q_{ac}$ . С учетом выражений для  $N$ ,  $N_{ac}$  и  $\beta$  получаем

$$U = U_1 - \Delta U_{ac} \beta - a_0 / V. \quad (9)$$

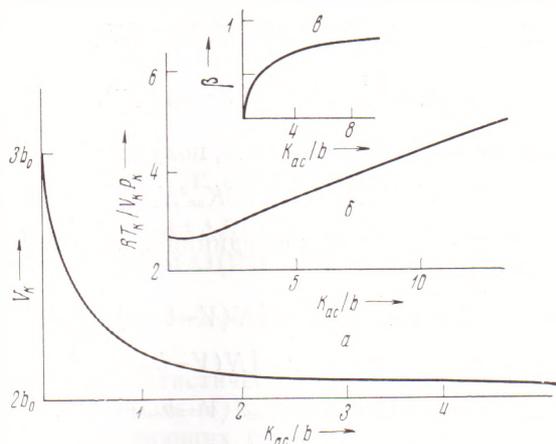


Рис. 1. Влияние константы ассоциации  $K'_{ac}$  на критические параметры ассоциированного ван-дер-ваальсового газа: критический объем (а), критический коэффициент (б) и степень ассоциации (в)

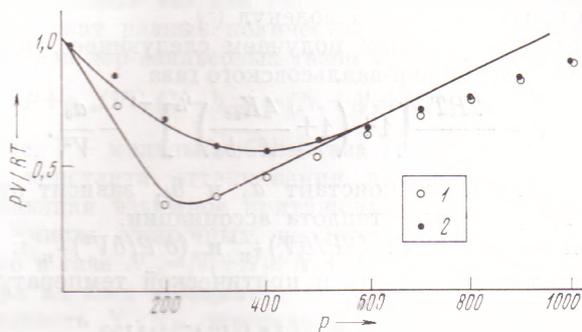


Рис. 2. Зависимость  $PV/RT$  от давления  $P$  для газа  $NH_3$  при 440 (1) и 500° К (2). Кривые вычислены по уравнению (6), точки – принятые значения по (9)

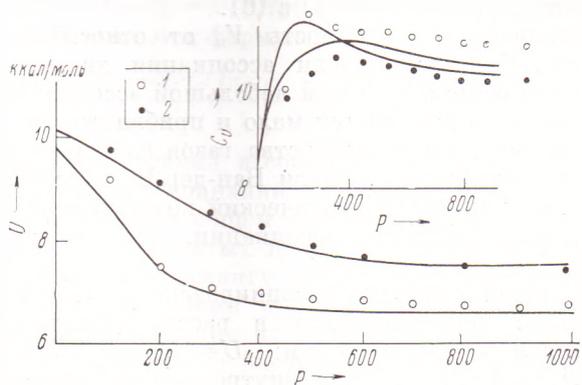


Рис. 3. Зависимость внутренней энергии  $U$  и теплоемкости  $C_V$  газа  $NH_3$  от давления при 440° (1) и 500° К (2). Кривые вычислены по уравнениям (9) и (10), точки – принятые значения по (9)

Теплоемкость газа при постоянном объеме получается дифференцированием выражения (9) по температуре:

$$C_v = C_0 + (C_{ac} - C_0) \beta + \frac{(1-\beta)\beta}{1+\beta} \frac{q_{ac}^2}{RT^2}. \quad (10)$$

Первые два члена в этом выражении представляют собственную теплоемкость молекул газа (связанную с поступательными, вращательными и колебательными движениями молекул и входящих в них атомов), третий определяет вклад в теплоемкость теплоты распада ассоциатов при нагревании системы на один градус.

Уравнения (6), (9) и (10) содержат пять констант, определяющих неидеальность газа:  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $K_{ac}$ ,  $q_{ac}$ ,  $c_{ac}$ . Эти константы в настоящей работе найдены непосредственно из опытных данных. При критической температуре величина  $RT_c/P_c V_c$  определяется только величиной константы ассоциации и она находилась графически из рис. 1б. По найденной таким образом константе ассоциации определялась константа  $b_0$  по уравнению (7) и затем по уравнению (8) константа  $a_0$ . Это позволяет находить по выражению (6) в каждом значении  $P$ ,  $V$  и  $T$  константу ассоциации, соответствующую этой температуре. Из графика зависимости  $\ln K_{ac}$  от  $1/T$  определялась теплота ассоциации. Затем найденная теплота ассоциации уточнялась из сопоставления опытной зависимости внутренней энергии и от  $P$  с рассчитанной по уравнению (9). Заключительным этапом является определение теплоемкости ассоциатов по выражению (21) с использованием известных констант  $K_{ac}$ ,  $q_{ac}$  и  $c_{ac}$ .

На рис. 2 и рис. 3 приведены зависимости термодинамических функций от  $P$  газообразного  $NH_3$  для двух температур:  $440^\circ K$  (1) и  $500^\circ K$  (2) по данным (9). Сплошные кривые вычислены по уравнениям (6), (9) и (10) при значениях констант:  $a_0 = 0,75 \cdot 10^{-6}$  см<sup>-6</sup>ат/моль,  $b_0 = 35,7$  см<sup>3</sup>.  $K_{ac}^{440}/b_0 = 2,8$ ,  $K_{ac}^{500}/b_0 = 4,2$ ,  $q_{ac}^{440} = 3,1$ , а  $q_{ac}^{500} = 2,8$  ккал/моль,  $c_{ac} \approx c_{P=0} + R$ . Как видно из рисунков, вычисленные значения удовлетворительно описывают опытные данные до давления 500–700 ат.

Лучшего согласия рассматриваемой модели с реальными системами ожидать трудно при сделанных допущениях о линейных цепных ассоциатах. Вероятно, учет образования ассоциатов сложных структур приведет к более полному согласию с опытом.

Автор выражает глубокую благодарность А. В. Киселеву за обсуждение статьи и ценные замечания.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
26 III 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Е. Майер, Сборн. термодинамика газов, М., 1970. <sup>2</sup> М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, М.-Л., 1948. <sup>3</sup> S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 306 (1938). <sup>4</sup> А. В. Киселев, ДАН, 117, 103 (1957). <sup>5</sup> А. В. Киселев, Голл. журн., 20, 338 (1958). <sup>6</sup> G. I. Beregin, A. V. Kiselev, J. Coll. Interface Sci., 38, 227 (1972). <sup>7</sup> М. П. Вукалович, И. И. Новиков, ДАН, 23, № 8, 767 (1939). <sup>8</sup> М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Изв. отд. техн. наук АН СССР, № 5, 33 (1939); № 6, 111 (1939); № 8, 101 (1939). <sup>9</sup> Н. Б. Варгафтик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., 1963.