

4. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. Wang Y., Huang X., Shepler B., Braams B.C. and Bowman J.M. Flexible, ab initio potential, and dipole moment surfaces for water. I. Tests and applications for clusters up to the 22-mer. // J. Chem. Phys. - 2011. - V. 134. - P. 094509
6. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела М.: Мир, 1975, 382 с.
7. Chao S.W., Li A.H., Chao S.D. Molecular dynamics simulations of fluid methane properties using ab initio intermolecular interaction potentials. // J. Comput Chem. - 2009. - V.12. - P. 1839-49.

УДК 538.953

**А.В. Гелиев, Ю.Е. Маркачев**

*Центральный аэрогидродинамический институт  
имени проф. Н.Е.Жуковского (ЦАГИ)*

#### **КВАЗИХИМИЧЕСКАЯ КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ РЕАЛЬНОГО ГАЗА И УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА**

*Аннотация.* В рамках квазихимической кластерной модели реального газа получено выражение эмпирических параметров уравнения состояния реального газа Ван-дер-Ваальса через константы равновесия реакций димеризации мономеров газа. Проведено сравнение полученных таким образом теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными для аргона.

*Ключевые слова:* уравнение Ван-дер-Ваальса, вириальное уравнение состояния, квазихимическая кластерная модель, димеризация

**A. Geliev, Yu. Markachev**

*Central aerohydrodynamic institute named after prof. N.E.Zhukovsky (TsAGI)*

#### **QUASICHEMICAL CLUSTER MODEL OF REAL GAS AND VAN-DER-VAALS EQUATION**

*Abstract.* Within quasicheical cluster model of real gas empirical parameters of Van der Waals equation of state are derived in terms of equilibrium constants of reactions of dimerization of gas monomers. Comparison of the theoretical results received with the available experimental data for argon is carried out.

*Keywords:* Van der Waals's equation, virial equation of state, quasicheical cluster model, dimerization

Эмпирическое уравнение состояния реального газа, предложенное Ван-дер-Ваальсом в 1873г., имеет вид [1,2]:

$$\left(P + \frac{a}{V_\mu^2}\right)(V_\mu - b) = RT \quad (1)$$

Здесь  $V_\mu = V/n$  - молярный объем ( $n$  - число молей вещества в объеме  $V$ ),  $a, b$  - постоянные Ван-дер-Ваальса. При условии  $b/V_\mu < 1$  уравнение (3) можно представить в виде ряда [3,4]:

$$PV_\mu = RT + \frac{RTb - a}{V_\mu} + RT \sum_{n=2}^{\infty} \frac{b^n}{V_\mu^n} \quad (2)$$

Наиболее теоретически обоснованное уравнение для описания P, V, T - свойств реального газа - вириальное уравнение состояния, которое можно записать в виде [3]:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \quad (3)$$

Здесь  $\rho = 1/V$  - плотность газа, а  $B, C, D$  - второй, третий и четвертый вириальный коэффициенты соответственно. В работах [2,3] был дан обзор одного из старейших подходов к проблеме составления уравнения состояния реального газа в виде смеси групп молекул ассоциатов - кластеров. В работах [4,5] уравнение (3) было представлено в виде:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + (B_f + B_b + B_m)\rho + \dots \quad (4)$$

В уравнении (4) оставлены члены вплоть до второго вириального коэффициента, который равен сумме  $B_f, B_b, B_m$  - составляющих второго вириального коэффициента, учитывающих взаимодействие двух свободных частиц, двух связанных в стабильный димер частиц и двух частиц, вращающихся около общего центра масс - метастабильный димер.

Сравнивая уравнения (2) и (4), получим с точностью до второго вириального коэффициента:

$$B = B_f + B_b + B_m = b - \frac{a}{RT} \quad (5)$$

Согласно работам [1,5] величины  $b$  и  $B_f$  тождественны и равны исключенному объему газа. Поэтому из соотношения (5) можно найти параметр Ван-дер-Ваальса:

$$a = -RT(B_b + B_m) \quad (6)$$

Отметим, что найденные таким образом параметры Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  зависят только от температуры. Величина  $b = B_f$  зависит только от взаимодействия свободных частиц, в то время как величина  $a$  зависит от взаимодействия частиц, связанных в стабильный ( $B_b$ ) и метастабильный ( $B_m$ ) димеры. Согласно [5,6] величины  $B_b$  и  $B_m$  можно выразить через величины констант равновесия образования стабильных ( $K_b > 0$ ) и метастабильных ( $K_m > 0$ ) димеров газа:  $B_b = -K_b(T)$ ,  $B_m = -K_m(T)$ .

Константы равновесия реакции димеризации  $K_b$  и  $K_m$  рассчитывались на основе квазихимической кластерной модели газа [6] с использованием современных пакетов прикладных программ квантовой химии. Далее параметр Ван-дер-Ваальса  $a$  вычислялся согласно (6), а параметр  $b$  вычислялся по соотношению (5) с использованием экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту [7]. Давление реального газа  $P$  вычислялось с использованием найденных таким образом параметров  $a$  и  $b$  согласно уравнению (1) для различных значений молярного объема  $V_\mu$  при фиксированных значениях температуры.

На рис.1 приведены результаты расчетов изотерм аргона по уравнению (1) в сравнении с экспериментальными данными [7].

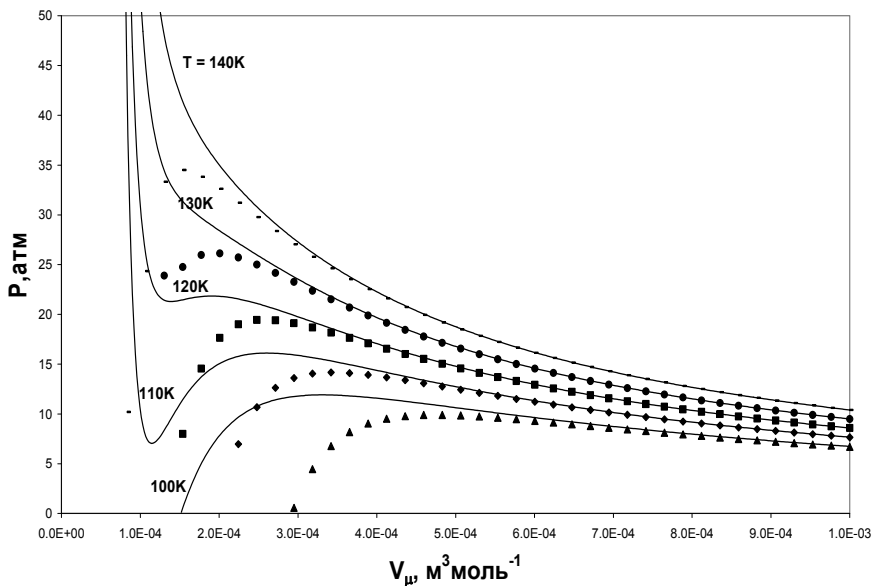


Рис. 1. Сравнение результатов расчетов изотерм аргона по уравнению (1) с экспериментальными данными [7].

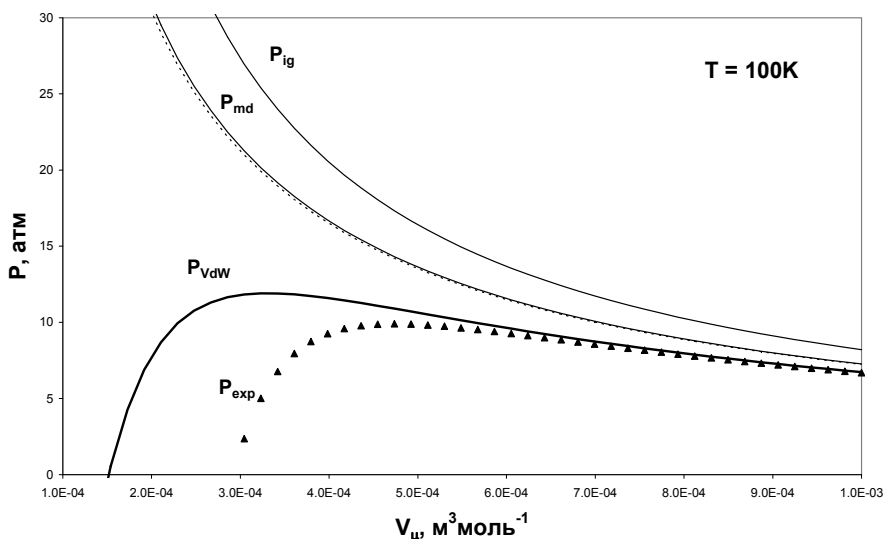


Рис. 2. Результаты расчетов изотерм аргона при фиксированной температуре  $T = 100K$  для разных моделей газа: идеальный газ (кривая  $P_{ig}$ ), реальный газ, представленный в виде идеальной равновесной смеси мономеров и димеров (кривая  $P_{md}$ ), мономеров, димеров и тримеров (кривая  $P_{mdt}$ ) и квазихимическая кластерная модель газа Ван-дер-Ваальса (кривая  $P_{vdw}$ ), экспериментальные данные (треугольники  $P_{exp}$  [7]).

Видно, что в области относительно больших молярных объемов и в диапазоне температур  $100K < T < 140K$ , наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными. С ростом температуры согласие с экспериментальными данными сохраняется до всё более малых объёмов (больших плотностей).

На рис.2 приведены результаты расчетов изотерм аргона при фиксированной температуре  $T = 100K$  для разных моделей газа – идеальный газ (кривая  $P_{ig}$ ), реальный газ, представленный в виде идеальной равновесной смеси мономеров и димеров (кривая  $P_{md}$ ), мономеров, димеров и тримеров (кривая  $P_{mdt}$ ) и квазихимическая кластерная модель газа Ван-дер-Ваальса (кривая  $P_{vdw}$ ). Для сравнения приведены эксперименталь-

ные данные (треугольники  $P_{\text{exp}}$  [7]). Видно, что при достаточно низких плотностях все модели (особенно кластерные) дают неплохое согласие с экспериментом, но при возрастании плотности газа в области близкой к переходу в жидкость только учет исключенного объема и более тщательный учет взаимодействия между молекулами, который в первом приближении обеспечивает теория Ван-дер-Ваальса с параметрами, вычисляемыми в рамках квазихимической кластерной модели газа, дает лучшее согласие с экспериментом.

Хотя проведенные теоретические расчеты на основании уравнения Ван-дер-Ваальса (1) с параметрами  $a$  и  $b$ , рассчитанными с использованием развитого квазихимического кластерного подхода (6) указывают на принципиальную возможность описания перехода в жидкое состояние, они не согласуются с экспериментальными данными. Настоящая модель учитывает только процессы димеризации в реальном газе, дальнейшее развитие ее с учетом кластеров больших размеров, по-видимому, позволит продвинуться в область перехода в жидкое состояние. В заключение авторы выражают благодарность Терешкиной К.Б. за помощь в проведении квантово-химических расчетов кластеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Van-der-Waals I.D. в книге Handbuch der Physik, Bd. X, 1927. (I.D. Van der Waals. Diss. Leiden, 1873)
2. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. - М. Л.: Гос.энергo издат, 1948.
3. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. - М.: Мир, 1972.
4. Хилл Т. Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. - М.: Иностранная литература, 1960.
5. Stogrin D.E., Hirschfelder J.O. Contribution of bound, metastable and free molecules to the second virial coefficient and some properties of double molecules // J.Chem. Phys. – 1959. V. 31, N.6, P.1531-1545.
6. Гелиев А.В. и др. Корреляционная зависимость критического числа Рейнольдса ламинарно-турбулентного перехода от константы равновесия реакции димеризации в газе // Химическая физика – 2011. – Т.30, №1, С.1-7.
7. Tegeler Ch., Span R., Wagner W. A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data – 1999. - V.28, N.3, P.779-850.