

1. SAFT (Statistical Associating Fluid Theory).

Это статистико-термодинамическое уравнение, основанное на теории возмущений цепочечных молекул. Учитывает:

- водородные связи,
- форму молекул,
- полярность,
- длинные углеводородные цепочки.

Применяется в нефтегазовых отраслях, проектировании химических растворов, включая электролиты.

2. GERG-2008 (German-Russian Equation of State).

Это многочленное уравнение, построенное на основе экспериментальных данных. Это аналитическое уравнение, и представляет собой разложение в ряд по плотности и температуре.

Применяется при расчете сжимаемости, взаимодействия газов под высоким давлением.

3. CPA (Cubic-Plus-Association)

Это модификация классического кубического уравнения (например, SRK), дополненная моделью ассоциации.

$$P = P_{\text{кубическое}} + P_{\text{ассоциация}}.$$

Подходит для работы с водой, спиртами, кислотами, аминами.

На данный момент насчитывает около 150-200 уравнений состояния, однако широко используется около 20-30. Это показывает, что подобрать уравнение, идеально описывающее все вещества при всех параметрах - невозможно. Также тяжело найти баланс между точностью и простотой использования.

4 Сравнение некоторых уравнений

В данном разделе предлагается пронаблюдать зависимость $P - V - T$ в координатах $P - V$ при некоторых T . Обозначения:

- **красный** – уравнение Менделеева-Клапейрона (идеальный газ),
- **оранжевый** – уравнение Ван-дер-Ваальса,
- **зеленый** – уравнение Битти-Бриджмена,
- **синий** – уравнение Редлиха-Квонга,
- **фиолетовый** – уравнение Соаве-Редлиха-Квонга,
- **черный** – уравнение Пенга-Робинсона,
- скрыто: **красный** пунктир – вириальное уравнение.

В открытом можно найти коэффициенты для некоторых газов уравнения Битти-Бриджмена (в приложении они взяты из оригинальной статьи). Коэффициенты для уравнения Ван-дер-Ваальса были взяты из книги Лабораторный практикум по общей физике, Том I, Термодинамика и молекулярная физика. Критические температуры и давления взяты тоже оттуда, а объем из приложения. Все остальные необходимые параметры можно найти в приложении.

Экспериментальные коэффициенты для уравнений RK, SRK и PR найти не удалось в связи с тем, что бесплатных открытых источников практически нет (однако если читатель может их предоставить, то это бы сильно помогло). Поэтому мы пользовались формулами соотношений постоянных и критических параметров. Как мы дальше увидим, это приведет в случае PR к неточному построению. Ссылка на построение в Desmos (дата обращения 18.06.2025):

- N_2 : <https://www.desmos.com/calculator/mj5jolx1gp>,
- CO_2 : <https://www.desmos.com/calculator/zkhsuoilkw>,
- He : <https://www.desmos.com/calculator/f8ht6qa0za>,
- H_2O : <https://www.desmos.com/calculator/2kdq2ihwje>,
- H_2 : <https://www.desmos.com/calculator/ubchzwrmys>,
- O_2 : <https://www.desmos.com/calculator/xncelfhisb>,

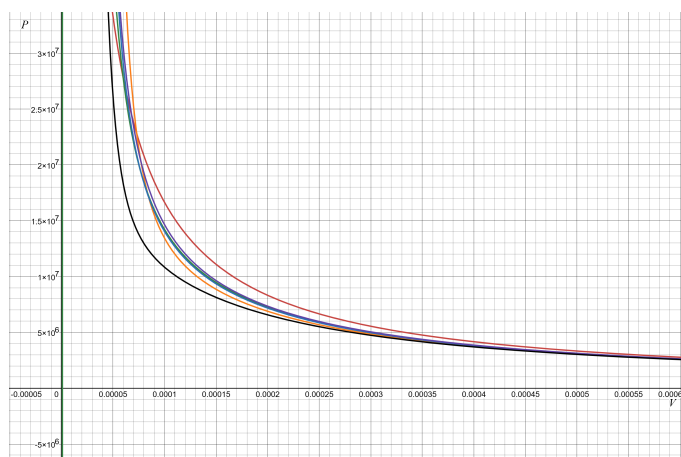


График 6. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния азота N_2 , $T = 200$ K

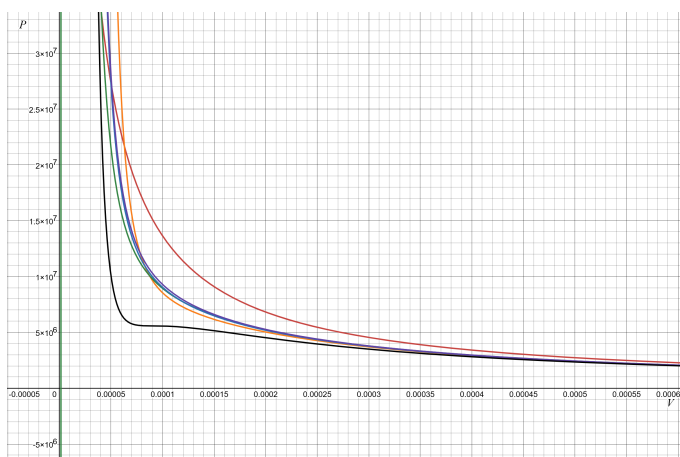


График 7. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния азота N_2 , $T = 164$ K

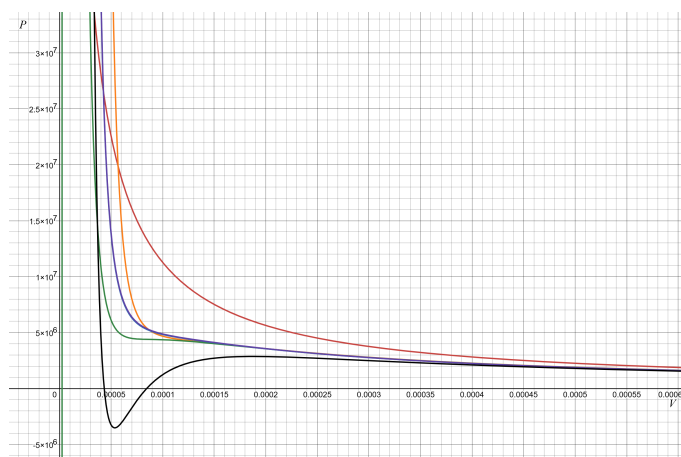


График 8. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния азота N_2 , $T = 135.5$ K

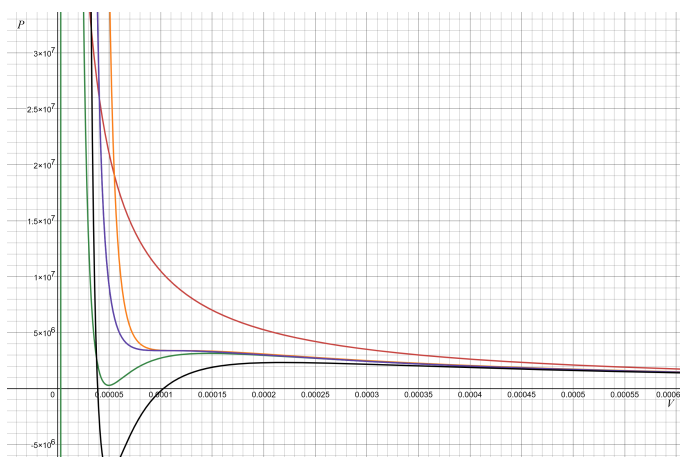


График 9. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния азота N_2 , $T = 126.21$ K

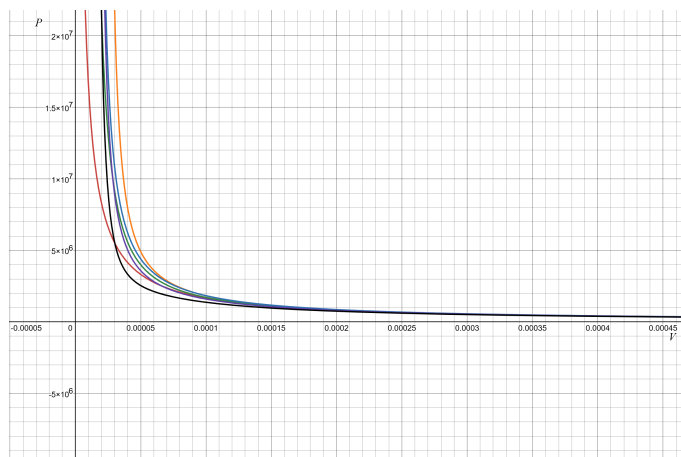


График 10. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния гелия He , $T = 20$ K

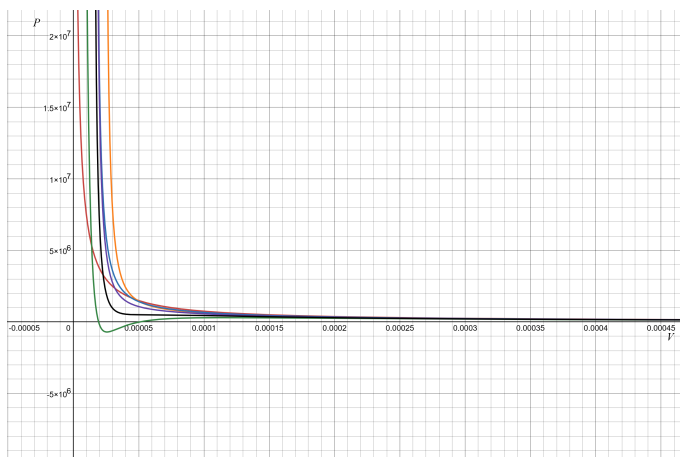


График 11. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния гелия He , $T = 9$ K

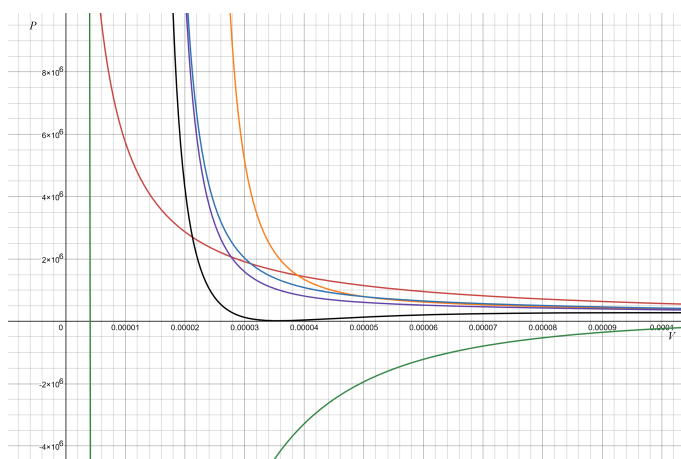


График 12. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния гелия He , $T = 6.9$ K

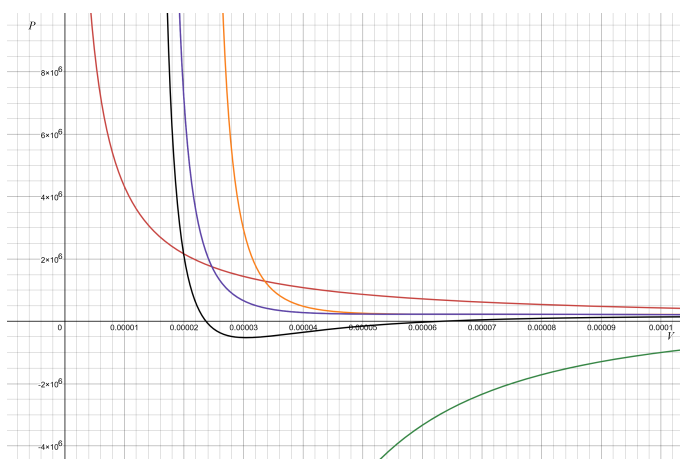


График 13. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния гелия He , $T = 5.2$ K

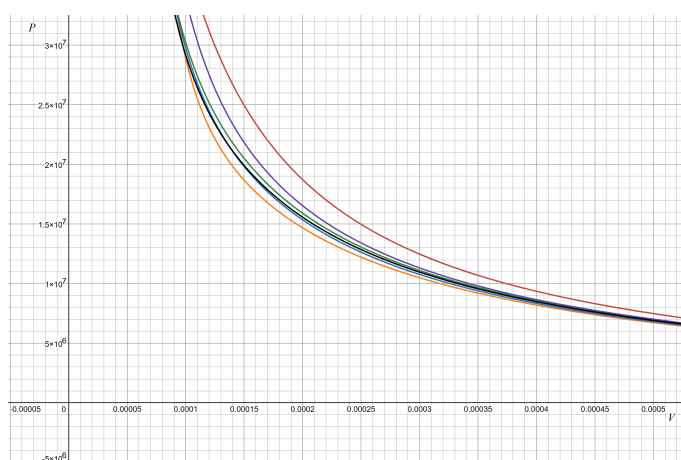


График 14. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния углекислого газа CO_2 , $T = 450$ K

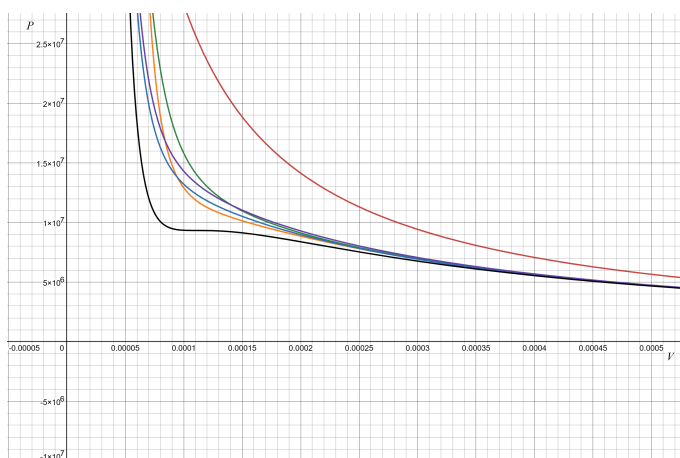


График 15. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния углекислого газа CO_2 , $T = 340.1$ K

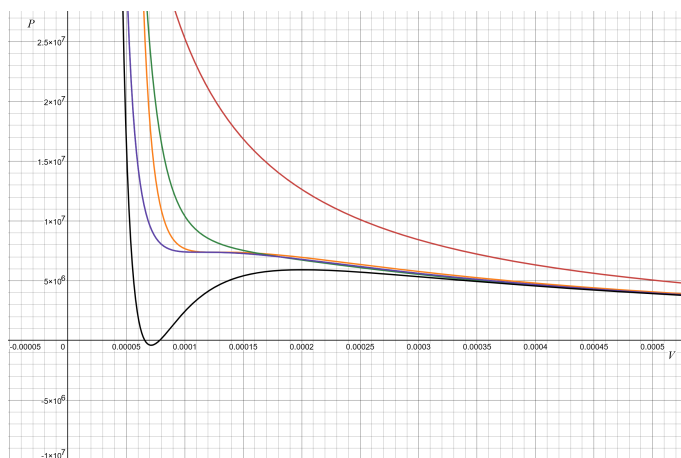


График 16. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния углекислого газа CO_2 , $T = 304.15$ K

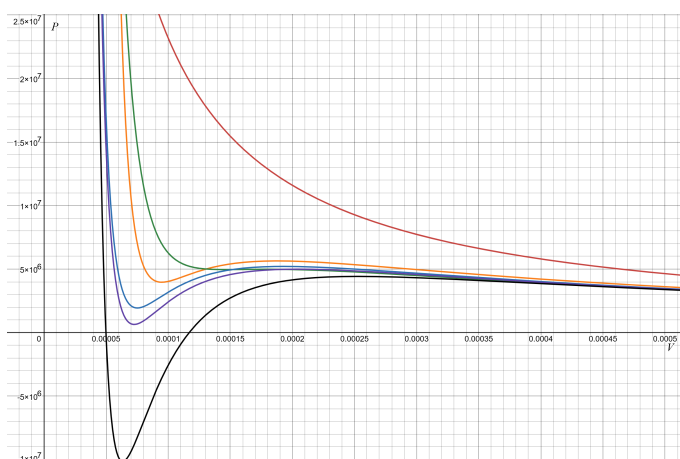


График 17. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния углекислого газа CO_2 , $T = 279$ K

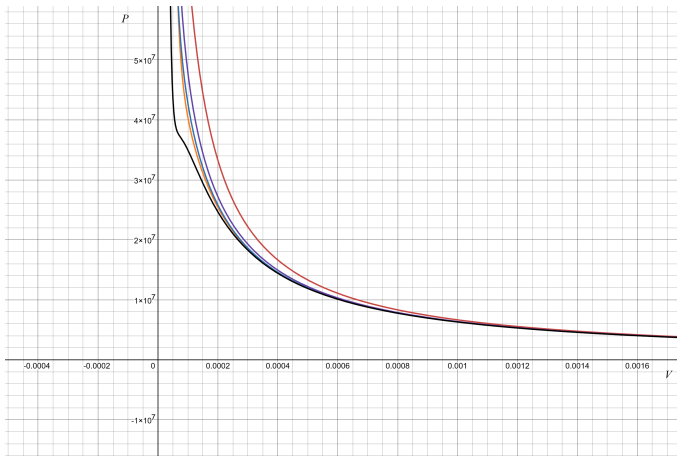


График 18. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния воды H_2O , $T = 800$ K

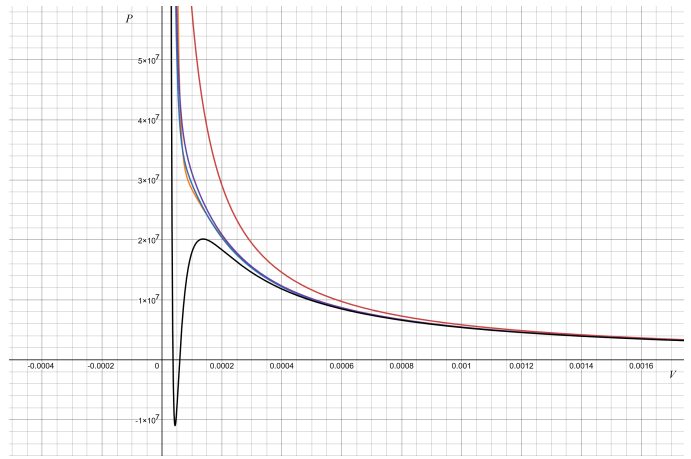


График 19. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния воды H_2O , $T = 700$ K

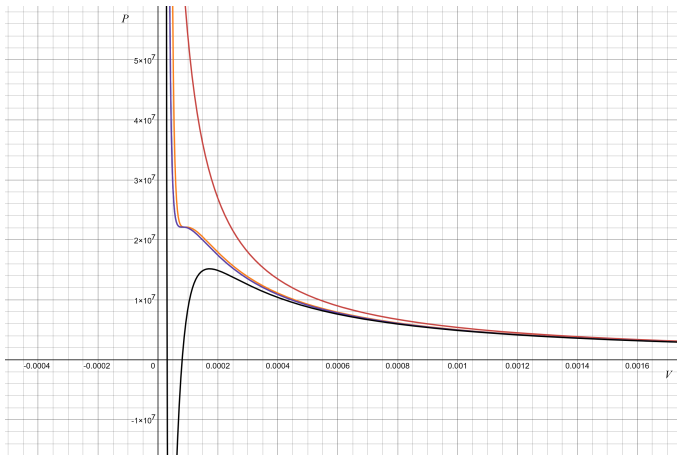


График 20. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния воды H_2O , $T = 647.3$ K

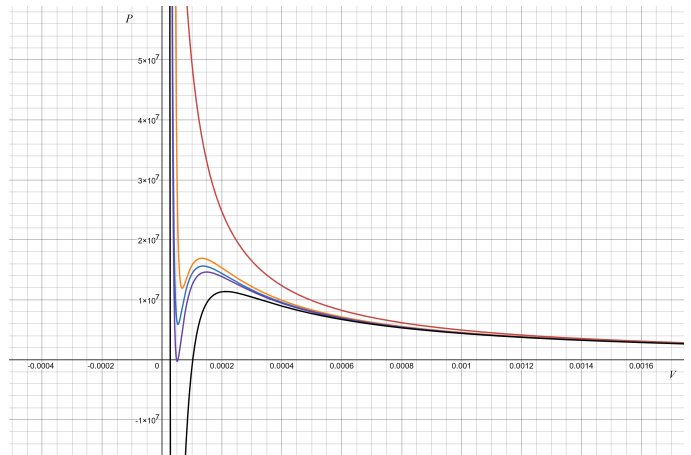


График 21. $P - V$ сравнительное построение графиков уравнений состояния воды H_2O , $T = 594$ K

Как мы видим, уравнения PR и Битти-Бриджмена не точно отражают действительные критические температуры. В первом случае из-за нетабличных коэффициентов, во втором из-а простоты уравнения. Лучше всего критическую точку описывают уравнения Ван-дер-Ваальса, RK и SRK.

5 Выводы

В данной работе мы разобрали основные исторические этапы развития уравнения состояния вещества: от Менделеева-Клапейрона, до самых современных. Сравнили некоторые из них, построив графики. Попытались обосновать физически модели уравнений, привели для некоторых строгие доказательства.