Ещё один взгляд на уравнение состояния ван дер Ваальса - почти 150 лет спустя

Самуков К.И.

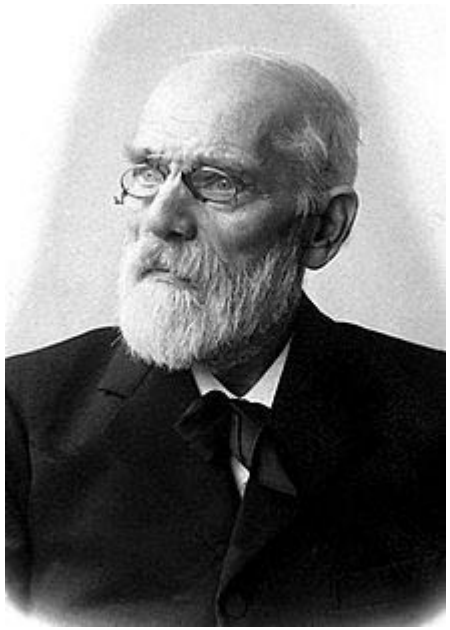
Авторы статьи

Georgios M. Kontogeorgis

Romain Privat

Jean-Noël Jaubert

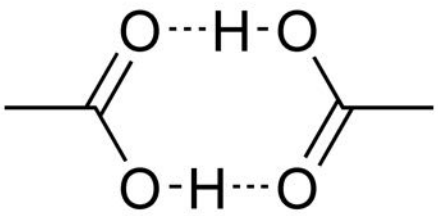
Уравнение состояния ван дер Ваальса (вдВ)



- 1873 г. – Докторская диссертация “О неразрывности газообразного и жидкого состояний”
- 1910 г. – Нобелевская премия по физике

Ограничения уравнения состояния вдВ

- “Псевдоассоциация”



"Фактически, честно говоря, получение уравнение состояния, абсолютно совместимого с экспериментальными данными, совершенно невозможно. Нет, такое уравнение возможно, пока в него что-то не добавлено, а именно: ***молекулы связаны с образованием более крупных комплексов****"*
"Я назвал это ***псевдоассоциацией****, чтобы отделить от ассоциации, которая имеет химическое происхождение"*
*"****Количество сформированных комплексов*** *увеличивается с уменьшением температуры. В критический момент, поэтому я был вынужден сделать вывод: только очень небольшая часть их массы присутствует в виде комплексов"*
"Что является источником этого ***сложного образования, этой псевдоассоциации****?”*

Van der Waals, J. D. The Equation of State for Gases and Liquids (December 12, 1910). In Nobel lectures including presentation speeches and laureates’ biographies. Physics, 1901−1921; Amsterdam Elsevier, 1967; pp 254−265.

Ограничения уравнения состояния вдВ

- Вклад отталкивания

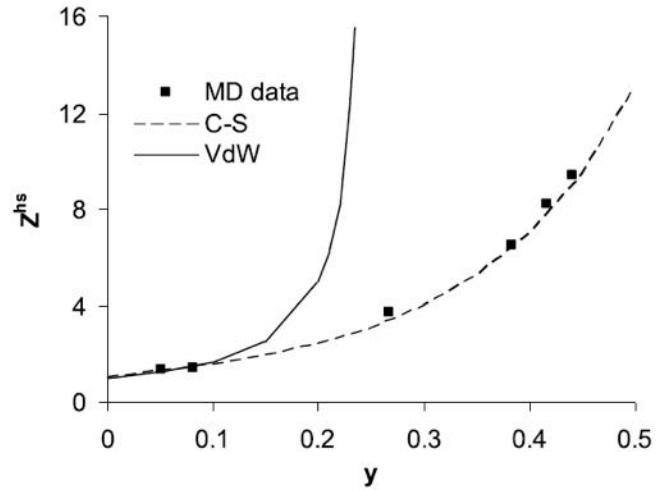


Figure 1. Repulsive part of vdW EoS compared to the Carnahan–Starling (C–S) equation[18] and Molecular Dynamics data. y is the reduced density $b\rho/4$.

"RT/(v –b) is wrong, but somehow will exist in the most popular (reliable) models"

Улучшение вклада отталкивания

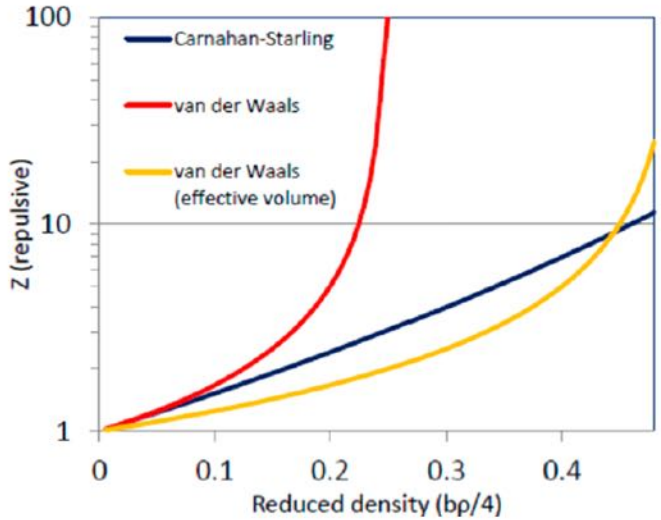


Figure 2. Repulsive part of vdW EoS, with the original covolume and an "effective co-volume" (half of the original covolume) compared to the Carnahan–Starling equation. Figure reprinted with permission from ref 23. Copyright 2016 Technical University of Denmark.

$$b^{\mathrm{vdW}} = \frac{2}{3}\pi N_{\mathrm{A}}\sigma^3 = 4V_{\mathrm{molecule}}$$

$$b^{\mathrm{effective}} = \frac{b^{\mathrm{vdW}}}{2} = \frac{1}{3}\pi N_{\mathrm{A}}\sigma^3 = 2V_{\mathrm{molecule}}$$

1,5 для CO_2

Расчет из критических параметров

$$a(V_c,\ T_c) = \frac{9}{8}(RT_cV_c)$$

$$a(P_c,\ T_c) = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{P_c}$$

$$a(P_c,\ V_c) = 3P_cV_c^2 \qquad b(V_c) = \frac{1}{3}V_c$$

$$b(P_c,\ T_c) = \frac{1}{8}\left(\frac{RT_c}{P_c}\right)$$

Метод определения	Критический фактор сжимаемости, Z_c
vdW EoS	0,375
SRK EoS	0,333
PR EoS	0,307
Эксперимент	0,26 – 0,28 (для большинства веществ)

Расчет из критических параметров

*"... $V_c = 3b$. И это снова видно из уравнения, что то, что я назвал слабым местом моей теории, на самом деле отвечает за теоретическую невозможность точного вычисления критического объёма. Используя формулу аппроксимации для b, я определяю V_c как приблизительно **2,2b**"*

Модель	Соотношение между V_c и V_w
vdW EoS	$V_c = 4{,}4b_{eff} = 5{,}1V_w$
Bondi/Elbro	$V_c = 5{,}3V_w$

Зависимость параметров от T

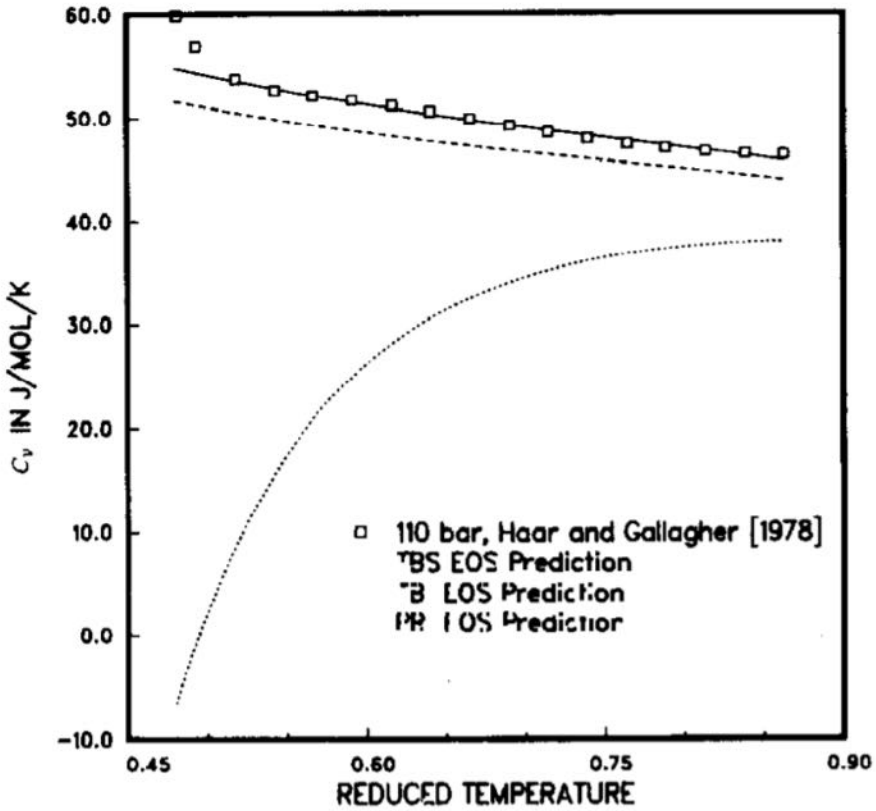


Fig. 2. Isochoric heat capacity for ammonia.

Разделяемость вкладов

$$\frac{g^{E}}{RT} = \ln\varphi - \sum x_i \ln\varphi_i = \frac{g^{res}}{RT} - \sum x_i \frac{g_i^{res}}{RT}$$

$$\ln\varphi = -\ln\left(\frac{P(V-b)}{RT}\right) + \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) - \frac{1}{RT}\frac{a}{V}$$

$$\longrightarrow \quad \frac{g^{E}}{RT} = \frac{PV^{E}}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{V_i - b_i}{V - b}\right) + \frac{1}{RT}\left[\sum_i x_i\left(\frac{a_i}{V_i}\right) - \left(\frac{a}{V}\right)\right]$$

$$S^{E} = S^{res} - \sum x_i S_i^{res}$$

$$h^{E} = h^{res} - \sum x_i h_i^{res}$$

$$\longrightarrow \quad \frac{g^{E}}{RT} = -\frac{S^{E}}{R} + \frac{h^{E}}{RT}$$

$$= \sum_i x_i \ln\left(\frac{V_i - b_i}{V - b}\right) - \frac{1}{R}\left(\frac{a'}{V} - \sum_i x_i \frac{a_i'}{V_i}\right) + \frac{PV^{E}}{RT}$$

$$+ \frac{1}{RT}\left[\sum_i x_i\left(\frac{a_i - Ta_i'}{V_i}\right) - \left(\frac{a - Ta'}{V}\right)\right]$$

Модель коэффициентов активности

$$\frac{g^{E}}{RT} = \frac{g^{E,comb-FV}}{RT} + \frac{g^{E,res}}{RT}$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb\text{-}FV} + \ln \gamma_i^{res}$$

UNIQUAC

$$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual})$$

$$\frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + (z/2)\left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2}\right)$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 x_1 \ln [\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln [\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]$$

NRTL

$$g^E = x_1 x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12}(g_{12} - g_{22})$$

Модель коэффициентов активности

$$\frac{g^{E}}{RT} = -\frac{S^{E}}{R} + \frac{h^{E}}{RT} = \frac{g^{E,\text{comb-FV}}}{RT} + \frac{g^{E,\text{res}}}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial g^{E}}{\partial T}\right)_{P,x} = -S^{E}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{g^{E}}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{h^{E}}{T^{2}}$$

$$-TS^{E} = g^{E,\text{comb-FV}} - TS^{E,\text{res}}$$

$$h^{E} = g^{E,\text{res}} + TS^{E,\text{res}}$$

$$S^{E,\text{res}} = \frac{a'}{V} - \sum_{i} x_i \frac{a_i'}{V_i}$$

Правила смешения для уравнения вдВ

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \qquad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij})$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}(1 - l_{ij})$$

Table 3a

Performance of the PR, SRK, and vdW - 711 EoS in the Correlation of VLE Data: CO_2 - Alkane Systems

System	vdW - 711				SRK				PR			
	k_{12}	D_y	D_P	D_V	k_{12}	D_y	D_P	D_V	k_{12}	Dy	D_P	D_V
CO_2 - C_3	0.139	11	1.79	3.7	0.139	10	1.66	17.0	0.131	11	1.44	6.7
CO_2 - nC_4	0.146	12	1.86	3.3	0.144	8	1.44	15.2	0.134	9	1.29	6.0
CO_2 - nC_5	0.141	10	3.78	2.6	0.139	9	3.83	12.8	0.130	11	3.73	2.3
CO_2 - nC_{10}	0.130	2	4.41	2.2	0.128	2	4.61	14.7	0.116	3	5.25	6.7
CO_2 - C_{16}	0.096	23	6.65	-	0.094	21	6.50	-	0.081	24	6.17	-
CO_2 - C_{20}	0.125	0	2.93	1.6	0.120	0	2.84	53.4	0.102	0	2.72	37.1
Overall Average		10	3.57	2.68		8	3.48	22.6		10	3.43	11.8

Оценка k_{ij}

$$\varepsilon\sigma^3 = \sum_i \sum_i x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3$$

$$\sigma^3 = \sum_i \sum_i x_i x_j \sigma_{ij}^3$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$$

$$\Gamma_{12} = \sqrt{\Gamma_1 \Gamma_2} \left(\frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \right)$$

$$\downarrow$$

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \left(\frac{\sqrt{\sigma_1 \sigma_2}}{\sigma_{12}} \right)^n \left(\frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \right)$$

$$\downarrow$$

$$\varepsilon \propto \frac{a}{b} \qquad \sigma^3 \propto b$$

$$\downarrow$$

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \left(\frac{\sqrt{b_1 b_2}}{b_{12}} \right)^{n/3-2}$$

$$\downarrow$$

$$\boxed{k_{12} = 1 - \left(\frac{\sqrt{b_1 b_2}}{b_{12}} \right)^{n/3-2}}$$

Правила смешения типа EoS/G^E

$$\frac{g^{E}}{RT} = \frac{PV^{E}}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{V_i - b_i}{V - b}\right) + \frac{1}{RT}\left[\sum_i x_i\left(\frac{a_i}{V_i}\right) - \left(\frac{a}{V}\right)\right]$$

$$\boxed{\frac{g^{E,\infty}}{RT} = \frac{1}{RT}\left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{a}{b}\right)}$$

Правила смешения Гурона-Видаля

$$\frac{g^{E}}{RT} = \frac{b}{RT}\Phi_i\Phi_j E_{ij}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i b_i}{\sum_j x_j b_j} \quad \text{and} \quad \delta_i = \frac{\sqrt{a_i}}{b_i}$$

$$E_{ij} = \delta_i^2 + \delta_j^2 - 2\delta_i\delta_j(1 - k_{ij})$$

Правила смешения Гурона-Видаля

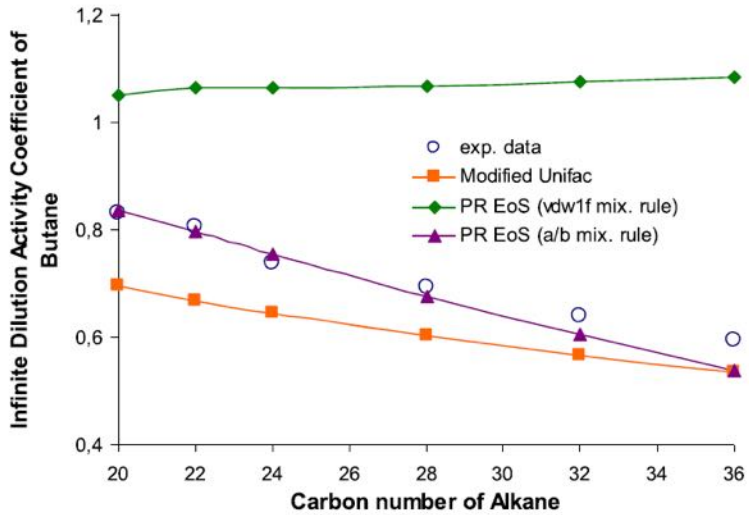


Figure 3. Activity coefficients at infinite dilution of *n*-butane in alkane solvents at 373 K as a function of the alkane carbon number using the Peng–Robinson equation of state. Results are shown using the vdw 1f mixing rules (with $k_{ij} = 0$) and the a/b mixing rule (which is essentially the Huron–Vidal mixing rule without the term for "residual" interactions; $g^E = 0$). For comparison are shown the results with the modified UNIFAC activity coefficient model. Reprinted with permission from ref 32. Copyright 2010 John Wiley and Sons.