

УДК 530.1; 536.7; 544.2

СВОЙСТВА НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В МОДЕЛИ ИСИКАВЫ – ЧАНГА – ЛУ

Е.А. Дей, Г.Ю. Тюменков

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

PROPERTIES OF NON-IDEAL GAS IN THE ISHIKAWA – CHUNG – LU MODEL

E.A. Dey, G.Yu. Tyumenkov

F. Scorina Gomel State University

В рамках термодинамического метода исследованы свойства неидеального газа, описываемого уравнением состояния Исикавы – Чанга – Лу. Параметры уравнения выражены через характеристики критического состояния и получена приведенная форма уравнения. Выполнен вывод аналитических соотношений для физических параметров, энтропии и термодинамических потенциалов газа. Рассмотрен процесс Джоуля–Томсона, определена форма кривой инверсии знака эффекта в приведенных переменных. Найдены выражения для параметров уравнения, обеспечивающие совпадение кривой инверсии для аргона с результатами эксперимента.

Ключевые слова: неидеальный газ, критические параметры, уравнение состояния Исикавы – Чанга – Лу, приведенные переменные, процесс Джоуля – Томсона, кривая инверсии, критический коэффициент сжимаемости.

In the framework of thermodynamic method the properties of non-ideal gas are considered in the paper, using the Ishikawa – Chung – Lu equations of state. The parameters of the equation are expressed by characteristics of critical state and reduced form of the equation is found as well. Analytical relations are derived for physical parameters, entropy, and thermodynamic potentials of gas. The Joule-Thomson process is considered, the shape of the inversion curve of the sign of the effect in the reduced variables is determined. Expressions for the parameters of the equation are found ensuring the coincidence of the argon inversion curve with the experimental results.

Keywords: non-ideal gas, critical parameters, Ishikawa – Chung – Lu equation of state, reduced variables, Joule – Thomson process, inversion curve, critical compressibility coefficient.

Введение

Для термодинамического описания свойств неидеальных газов используются полуэмпирические уравнения состояния. Классическим примером такого рода уравнений является уравнение Ван-дер-Ваальса [1], [2], на основании которого были предсказаны метастабильные состояния переохлажденной жидкости и пересыщенного пара. В настоящее время на практике, наряду с уравнением Ван-дер-Ваальса, используются и другие уравнения состояния [3]–[8], точнее описывающие реальные газы в определенных областях значений термодинамических параметров.

Одним из лучших вариантов уравнения состояния неидеального газа вплоть до настоящего времени остается уравнение Редлиха – Квонга [5], в котором явным образом была введена зависимость слагаемого, учитывающего межмолекулярное отталкивание, от температуры вида $1/\sqrt{T}$. Такой подход стимулировал развитие нового направления в создании и применении уравнений состояния с температурно-зависимыми параметрами. Так, в уравнениях Соаве – Редлиха – Квонга [6] и Пенга – Робинсона [7] температурная зависимость уже введена в параметр $a(T, \omega)$, связанный с межмолекулярным притяжением, и имеет линейный по температуре вид. Кроме того, этот параметр считается зависящим от ацентрического фактора Питцера ω [3], что позволяет

учесть свойства газов, молекулы которых не являются сферически-симметричными. Параметр b во всех перечисленных уравнениях состояния считается постоянным.

Использование температурно-зависимых параметров получило дальнейшее развитие в работах Т. Исикавы, У.К. Чанга и Б. Лу [8], [9], в которых было предложено уравнение с новой формой «отталкивательного» слагаемого и двумя температурно-зависимыми параметрами. Для одного моля газа это уравнение записывается в виде

$$P = \frac{RT(2V + b(T))}{V(2V - b(T))} - \frac{a(T)}{\sqrt{TV}(V + b(T))} \quad (0.1)$$

с параметрами, имеющими структуру

$$a(T) = \Omega_a \alpha(\tilde{T}) \frac{R^2 T_k^{5/2}}{P_k}, \quad b(T) = \Omega_b \beta(\tilde{T}) \frac{RT_k}{P_k}, \quad (0.2)$$

$$\alpha(1) = \beta(1) = 1,$$

где T_k, P_k – температура и давление критического состояния, $\tilde{T} = T/T_k$ – безразмерная приведенная температура.

Функции $\alpha(\tilde{T}), \beta(\tilde{T})$ в работе [8] представлялись в виде полиномов

$$\alpha(\tilde{T}) = \sum_{k=0}^3 a_k \tilde{T}^k, \quad \beta(\tilde{T}) = \sum_{k=0}^3 b_k \tilde{T}^k, \quad (0.3)$$

коэффициенты которых для каждого вещества подбирались по критерию наилучшего совпадения

с экспериментальными данными о давлении насыщенного пара, теплоте парообразования, значении второго вириального коэффициента. Диапазон рассматриваемых значений приведенной температуры составлял $0,6 \leq \tilde{T} \leq 1,6$.

В другой работе этих же авторов [9] для описания свойств газа в сверхкритической области зависимость параметров уравнения (0.1) от температуры была выбрана в ином виде, а именно:

$$\alpha(\tilde{T}) = \sum_{k=0}^2 c_k \tilde{T}^{-k}, \quad \beta(\tilde{T}) = \sum_{k=0}^2 d_k \tilde{T}^{-k}. \quad (0.4)$$

В статье [10] уравнение Исикавы – Чанга – Лу [8] было проанализировано с точки зрения PVT критерия и отмечены его достоинства и недостатки. В [11] было проведено сравнение одиннадцати уравнений состояния по их способности описывать экспериментальные параметры жидкой и газовой фаз в двухфазных системах и показано, что уравнение Исикавы – Чанга – Лу с параметрами (0.4) по большинству критериев превосходит уравнение Редлиха – Квонга и может рассматриваться как одно из лучших.

Дальнейшим развитием уравнений состояния типа Исикавы – Чанга – Лу можно считать уравнение, предложенное в работе [12], в которой введены отдельные параметры для числителя и знаменателя «отталкивательного» слагаемого.

Следует отметить, что в упомянутых работах основное внимание уделялось анализу уравнений состояния с точки зрения химической технологии и в меньшей мере рассматривались вытекающие из них физические свойства неидеальных газов.

В настоящей работе для уравнения состояния Исикавы – Чанга – Лу найдена связь параметров уравнения с критическими параметрами газа, выведены теоретические соотношения для важных физических характеристик газа, уравнение выражено в безразмерных приведенных переменных. Получены расчетные формулы и численно построена кривая инверсии эффекта Джоуля – Томсона в приведенных переменных для аргона, выполнено графическое сопоставление ее с кривыми для других уравнений состояния и усредненными экспериментальными данными. Предложены новые выражения для температурно-зависимых параметров уравнения, обеспечивающие хорошее согласие кривой инверсии с усредненной экспериментальной кривой.

1 Критическое состояние и параметры уравнения

Одним из элементов сопоставления уравнений состояния с экспериментальными данными является рассмотрение критического состояния вещества, при котором исчезают различия в физических свойствах жидкости и пара. На графике изотермы при критической температуре этому состоянию соответствует единственная точка,

являющаяся одновременно точкой перегиба и точкой схождения экстремумов изотермы. Математически это означает, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{кр}} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{кр}} = 0. \quad (1.1)$$

Условия (1.1) образуют систему уравнений, решение которой с учетом (0.1) позволяет выразить характеристики критического состояния газа (критическую температуру T_k , критическое давление P_k и критический объем V_k) через параметры a, b уравнения состояния

$$V_{кр} = \chi b, \quad T_{кр} = \sigma^2 \left(\frac{a}{bR}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad P_{кр} = \varphi \left(\frac{a^2 R}{b^5}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1.2)$$

где использованы обозначения для коэффициентов

$$\chi = 2,89812008, \quad \sigma = \frac{2\chi - 1}{2\chi + 2} = 0,61519913,$$

$$\varphi = \frac{3}{(\chi + 1)^2 (2\chi - 1)} = 0,04116327.$$

В формулах (1.2) введен параметр $\chi = V_{кр} / b$, имеющий смысл коэффициента критического объема. В случае уравнения состояния (0.1) численное значение этого параметра является корнем кубического уравнения

$$8\chi^3 - 12\chi^2 - 30\chi - 7 = 0$$

и определяется выражением

$$\chi = \sqrt{6} \cos\left(\frac{1}{3} \arccos\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)\right) + \frac{1}{2} = 2,89812008.$$

Соотношения (1.2) позволяют вычислить такую важную характеристику феноменологического уравнения состояния газа как критический коэффициент сжимаемости

$$Z_{кр} = \frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} = \frac{2\chi}{6\chi + 1} = 0,31520628.$$

Такое значение $Z_{кр}$ близко к наблюдаемым значениям $0,27 \div 0,30$ для большинства реальных газов и точнее соответствующих значений, полученных из уравнения Ван-дер-Ваальса ($Z_{кр} = 3/8 = 0,375$) и уравнения Редлиха – Квонга ($Z_{кр} = 1/3$).

Соотношения (1.2) также используются для получения численных значений параметров уравнения состояния по экспериментальным значениям критических температур и давлений газов

$$\Omega_a = \frac{8(\chi + 1)^3}{3(6\chi + 1)^2} = 0,46712311,$$

$$\Omega_b = \frac{2}{6\chi + 1} = 0,10876233.$$

Критические параметры во многих случаях удобно использовать в качестве единиц измерения термодинамических величин. Это означает переход в соотношениях к приведенным, то есть, относительным безразмерным переменным

$$\tilde{P} = \frac{P}{P_{кр}}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_{кр}}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_{кр}}.$$

В приведенных переменных уравнение Исикавы – Чанга – Лу (0.1) принимает вид

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}(2\chi\tilde{V} + \beta(\tilde{T}))}{\Omega_b\chi\tilde{V}(2\chi\tilde{V} - \beta(\tilde{T}))} - \frac{\Omega_a\alpha(\tilde{T})}{\Omega_b^2\sqrt{\tilde{T}}\chi\tilde{V}(\chi\tilde{V} + \beta(\tilde{T}))}. \quad (1.3)$$

2 Некоторые физические параметры газа

На основании уравнения состояния получают аналитические выражения для многих физических параметров реального газа, имеющих технические приложения. Например, для коэффициента изотермического сжатия получаем

$$k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} = V \left[\frac{RT(4V^2 + 4Vb(T) - b^2(T))}{(2V - b(T))^2} - \frac{a(T)(2V + b(T))}{\sqrt{T}(V + b(T))^2} \right]^{-1}.$$

Аналогичным образом находим соотношение для разности изобарной и изохорной молярных теплоемкостей. При этом учитываем главные слагаемые и пренебрегаем величинами старших порядков малости с учетом физических условий применимости уравнения состояния ($V \gg b$)

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P^{-1} \approx R \left\{ 1 + \frac{3}{RVT^{3/2}} \left[a(T) - 2T \frac{da}{dT} \right] \right\}.$$

Несомненный интерес также представляет так называемая температурная точка Бойля, удовлетворяющая условию

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0; \quad P_B \equiv P(T_B, V_B) = 0.$$

Соответствующее значение T_B является верхней температурной границей для состояния растянутой жидкости, характеризующегося отрицательным давлением [1], [2]. Для уравнения (0.1) получаем соотношения, определяющие эту точку

$$T_B = \left[\frac{2\sqrt{6}a(T_B)}{(5\sqrt{6} + 12)Rb(T_B)} \right]^{2/3} = 0,344 \left(\frac{a(T_B)}{Rb(T_B)} \right)^{2/3},$$

$$V_B = \frac{\sqrt{6} + 1}{2} b(T_B) = 1,725b(T_B).$$

3 Энтропия и термодинамические потенциалы

Определим вначале полный дифференциал энтропии, соответствующий уравнению состояния (0.1):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV =$$

$$= \frac{c_v(T)}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = \frac{c_v(T)}{T} dT + \left\{ \frac{R}{V} \left[\frac{2V + b(T)}{2V - b(T)} \right] + \frac{4RT}{(2V - b(T))^2} \cdot \frac{db}{dT} \right\} dV + \left\{ \frac{1}{\sqrt{TV}(V + b(T))} \left[a(T) \left(\frac{1}{2T} + \frac{1}{(V + b(T))} \cdot \frac{db}{dT} \right) - \frac{da}{dT} \right] \right\} dV. \quad (3.1)$$

Пренебрегая возможной слабой температурной зависимостью молярной изохорной теплоемкости и полагая c_v постоянной, после интегрирования полного дифференциала (3.1) получаем выражение для самой энтропии

$$S(T, V) = c_v \ln T + \frac{1}{b(T)} \left[\frac{a(T) - 2T \frac{da}{dT}}{2T^{3/2}} + \frac{a(T)}{\sqrt{T}b(T)} \frac{db}{dT} \right] \ln \frac{V}{V + b(T)} + 2R \ln \frac{2V - b(T)}{\sqrt{V}} + \frac{db}{dT} \left[\frac{a(T)}{\sqrt{T}b(T)(V + b(T))} - \frac{2RT}{2V - b(T)} \right] + C_1,$$

$$C_1 = S_0 - c_v \ln T_0 - \frac{1}{b(T_0)} \left[\frac{a(T_0) - 2T_0 \frac{da}{dT} \Big|_{T_0}}{2T_0^{3/2}} + \frac{a(T_0)}{\sqrt{T_0}b(T_0)} \frac{db}{dT} \Big|_{T_0} \right] \times$$

$$\times \ln \frac{V_0}{V_0 + b(T_0)} - 2R \ln \frac{2V_0 - b(T_0)}{\sqrt{V_0}} + \frac{db}{dT} \Big|_{T_0} \left[\frac{a(T_0)}{\sqrt{T_0}b(T_0)(V_0 + b(T_0))} - \frac{2RT_0}{2V_0 - b(T_0)} \right]. \quad (3.2)$$

Здесь нулевыми считаются параметры произвольного фиксированного состояния.

Найдем внутреннюю энергию газа Исикавы – Чанга – Лу. Используя дифференциальную форму первого начала термодинамики

$$dU = TdS - PdV$$

и само уравнение, для полного дифференциала внутренней энергии получаем

$$dU = c_v dT + \frac{1}{2\sqrt{TV}(V + b(T))} \left(3a(T) - 2T \frac{da}{dT} \right) dV + \frac{db}{dT} \left[\frac{4RT^2}{(2V - b(T))^2} + \frac{a(T)\sqrt{T}}{V(V + b(T))^2} \right] dV. \quad (3.3)$$

После интегрирования (3.3) внутренняя энергия представляется в виде

$$U = U(T, V) = c_v T +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{b(T)} \left[\frac{3a(T) - 2T \frac{da}{dT}}{2\sqrt{T}} + \frac{a(T)\sqrt{T}}{b(T)} \frac{db}{dT} \right] \ln \frac{V}{V+b(T)} + \\
 & + \frac{db}{dT} \left[\frac{a(T)\sqrt{T}}{b(T)(V+b(T))} - \frac{2RT^2}{2V-b(T)} \right] + C_2, \\
 & C_2 = U_0 - c_v T_0 - \\
 & - \frac{1}{b(T_0)} \left[\frac{3a(T_0) - 2T_0 \frac{da}{dT}|_{T_0}}{2\sqrt{T_0}} + \frac{a(T_0)\sqrt{T_0}}{b(T_0)} \frac{db}{dT}|_{T_0} \right] \times \\
 & \times \ln \frac{V_0}{V_0+b(T_0)} - \\
 & - \frac{db}{dT}|_{T_0} \left[\frac{a(T_0)\sqrt{T_0}}{b(T_0)(V_0+b(T_0))} - \frac{2RT_0^2}{2V_0-b(T_0)} \right]. \quad (3.4)
 \end{aligned}$$

Явное выражение для энтальпии W получаем на основании ее определения $W = U + PV$ и с учетом (3.4) и (0.1),

$$\begin{aligned}
 W(T, V) &= U(T, V) + PV = \\
 &= c_v T + \frac{1}{b(T)} \left[\frac{3a(T) - 2T \frac{da}{dT}}{2\sqrt{T}} + \frac{a(T)\sqrt{T}}{b(T)} \frac{db}{dT} \right] \times \\
 & \times \ln \frac{V}{V+b(T)} + \frac{a(T)}{\sqrt{T}(V+b(T))} \left[\frac{T}{b(T)} \frac{db}{dT} - 1 \right] + \\
 & + \frac{RT}{2V-b(T)} \left[2V+b(T) - 2T \frac{db}{dT} \right] + C_2. \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

Полученные выше выражения для S , U и W позволяют также найти явный вид свободной энергии F и термодинамического потенциала Гиббса Φ , что несложно сделать, используя их определения

$$\begin{aligned}
 F &= U - TS, \\
 \Phi &= U - TS + PV = W - TS = F + PV
 \end{aligned}$$

и полученные в работе формулы (3.2), (3.4) и (3.5).

4 Изэнтальпическое охлаждение газа

Применим уравнение Исикавы – Чанга – Лу для исследования изэнтальпического подсистемно-равновесного процесса прокачки реального газа сквозь пористую перегородку. При этом процессе наблюдается изменение температуры газа (эффект Джоуля – Томсона). Математически это изменение характеризуется коэффициентом Джоуля – Томсона

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_W = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] = -\tilde{\lambda} \frac{P_\kappa}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

где приведенный коэффициент определяется аналогично [13], [14]

$$\tilde{\lambda} = \tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right)_{\tilde{V}} + \tilde{V} \left(\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{T}}. \quad (4.1)$$

Для выполнения расчетов удобно ввести параметр $x = \chi \tilde{V}$, тогда уравнение в приведенных переменных (1.3) примет вид

$$\tilde{P} = \frac{(6\chi + 1)\tilde{T}(2x + \beta(\tilde{T}))}{2x(2x - \beta(\tilde{T}))} - \frac{2(\chi + 1)^3 \alpha(\tilde{T})}{3\sqrt{\tilde{T}}x(x + \beta(\tilde{T}))}. \quad (4.2)$$

Выполняя соответствующие (4.1) дифференцирования с учетом температурной зависимости параметров (0.2), получаем явное выражение для приведенного параметра $\tilde{\lambda}$ в модели Исикавы – Чанга – Лу. При уменьшении давления по условию протекания процесса $dP < 0$ возможны два варианта изменения температуры в зависимости от знака параметра:

$$\tilde{\lambda} > 0 \Rightarrow dT < 0, \quad \tilde{\lambda} < 0 \Rightarrow dT > 0.$$

Первый вариант соответствует положительному эффекту Джоуля – Томсона (газ остывает), второй – отрицательному (газ нагревается). Условием же $\tilde{\lambda} = 0$ задаются точки инверсии (состояния газа, в которых изменяется знак эффекта).

$$\begin{aligned}
 \tilde{\lambda} &= \frac{3(6\chi + 1)}{(\chi + 1)^3} x(x + \beta(\tilde{T}))^2 \left[\tilde{T}^2 \left(\frac{d\beta}{d\tilde{T}} \right) - \tilde{T}\beta(\tilde{T}) \right] + \\
 & + (2x - \beta(\tilde{T}))^2 (x + \beta(\tilde{T})) \left[\frac{3\alpha(\tilde{T})}{2\sqrt{\tilde{T}}} - \sqrt{\tilde{T}} \left(\frac{d\beta}{d\tilde{T}} \right) \right] + \\
 & + (2x - \beta(\tilde{T}))^2 \left[\sqrt{\tilde{T}}\alpha(\tilde{T}) \left(\frac{d\beta}{d\tilde{T}} \right) + \frac{x}{\sqrt{\tilde{T}}}\alpha(\tilde{T}) \right] = 0.
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Из формулы (4.3) следует, что при заданной температуре \tilde{T} условие $\tilde{\lambda} = 0$ приводит к кубическому уравнению по параметру x .

В частном случае постоянных параметров

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_k^{5/2}}{P_k}, \quad b = \Omega_b \frac{RT_k}{P_k} \quad (4.4)$$

из (4.3) для температуры инверсии получаем

$$\tilde{T}_i(x) = \left[\frac{(\chi + 1)^3 (2x - 1)^2 (5x + 3)}{6(6\chi + 1)x(x + 1)^2} \right]^{2/3}.$$

Численное нахождение точек кривой инверсии для параметров (0.2) выполнялось следующим образом. В заданном диапазоне приведенных температур выбирался массив значений и для каждого значения \tilde{T} на основании уравнения (4.3) вычислялось значение корня уравнения x и соответственно значения $\tilde{V} = \chi/x$ и \tilde{P} по формуле (4.2). Для сопоставления свойств различных уравнений состояния при описании кривой инверсии эффекта Джоуля – Томсона для аргона аналогичные расчеты были выполнены для уравнений Редлиха – Квонга [13], Соаве – Редлиха – Квонга и Пенга – Робинсона при значении ацентрического фактора $\omega = 0$. Графики кривых инверсии в приведенных переменных для всех рассмотренных уравнений показаны на рисунке 4.1. Кроме того, на рисунке 4.1 приведена обобщенная экспериментальная кривая инверсии,

полученная при обработке данных для ряда простых веществ, в том числе аргона [15]. Полиномиальная аппроксимация обобщенной кривой имеет вид $\tilde{P} = \sum_{k=0}^6 \beta_k \tilde{T}^k$. Значения параметров

аппроксимации:

$$\begin{aligned} \beta_0 &= -32.5209374, \quad \beta_1 = 65.6922312, \\ \beta_2 &= -39.738430, \quad \beta_3 = 12.9300299, \\ \beta_4 &= -2.46176904, \quad \beta_5 = 0.25378553, \\ \beta_6 &= -0.0109865. \end{aligned}$$

Область положительного эффекта ограничивается сверху кривой инверсии, а снизу осью приведенных температур, что очевидно из поведения $\tilde{\lambda}$ при больших значениях \tilde{T} и \tilde{P} .

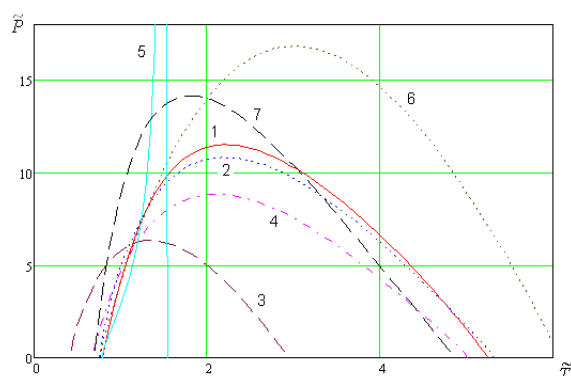


Рисунок 4.1 – Графики кривых инверсии для аргона: 1 – по результатам обработки экспериментальных данных [15];

- 2 – для уравнения Редлиха – Квонга;
- 3 – для уравнения Соаве – Редлиха – Квонга;
- 4 – для уравнения Пенга – Робинсона;
- 5 – для уравнения Исакавы – Чанга – Лу с параметрами (0.3);
- 6 – для уравнения Исакавы – Чанга – Лу с параметрами (0.4);
- 7 – для уравнения Исакавы – Чанга – Лу с постоянными параметрами (4.4).

Анализ поведения кривых инверсии для наиболее часто используемых уравнений состояния показывает, что за исключением уравнения Редлиха – Квонга, все остальные уравнения не дают приемлемых результатов. В связи с этим возникает задача нахождения таких температурно-зависимых параметров уравнения состояния, при которых точки инверсионной кривой наиболее близки экспериментальным данным.

Эта задача была решена в данном случае для уравнения Исакавы – Чанга – Лу. Наилучшее согласие с экспериментальными данными было получено при выборе следующей параметризации

$$\begin{aligned} \alpha(\tilde{T}) &= 0,94162 + 0,48023\tilde{T} - \frac{0,42185}{\tilde{T}}; \\ \beta(\tilde{T}) &= 0,83056 + 0,21595\tilde{T} - 0,04651\tilde{T}^2. \end{aligned} \quad (4.5)$$

На рисунке 4.2 показана кривая инверсии знака эффекта Джоуля – Томсона для уравнения Исакавы – Чанга – Лу, полученная с использованием параметров (4.5).

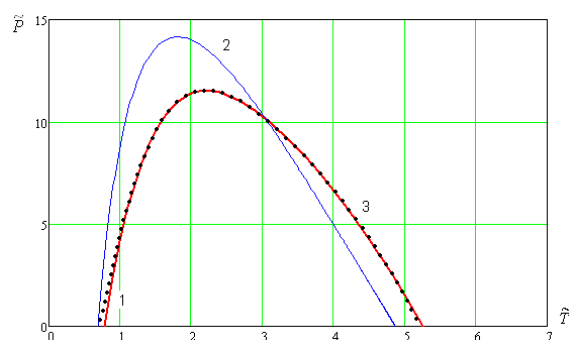


Рисунок 4.2 – Графики кривых инверсии для аргона: 1 – по результатам обработки экспериментальных данных (сплошная линия) [15]; 2 – для уравнения Исакавы – Чанга – Лу с постоянными параметрами (4.4); 3 – для уравнения Исакавы – Чанга – Лу с параметрами (4.5).

Заключение

Таким образом, в работе определены параметры критического состояния и получен явный вид уравнения Исакавы – Чанга – Лу в приведенной форме. Выполнен вывод соотношений, определяющих энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию и другие параметры газов, подчиняющихся данному уравнению состояния. Получено уравнение для расчета кривой инверсии эффекта Джоуля – Томсона в приведенных переменных, выполнен расчет и построены графики кривых инверсии эффекта для аргона при использовании уравнения Исакавы – Чанга – Лу и других популярных уравнений состояния. Впервые найдены параметры уравнения, обеспечивающие хорошее согласие расчетных результатов с экспериментальными данными. Важно отметить, что предложенная аналитическая форма и значения коэффициентов температурно-зависимых параметров уравнения Исакавы – Чанга – Лу обеспечивают также и корректные значения характерных точек кривой инверсии: минимальной и максимальной приведенной температуры инверсии и максимального приведенного давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Издательство Новосибирского университета, 2000. – 608 с.
2. Кудинов, В.А. Техническая термодинамика и теплопередача: учебник для академического бакалавриата / В.А. Кудинов, Э.М. Карташов, Е.В. Стефанюк. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 442 с.

3. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес – М.: Мир, 1989. – 304 с.
4. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
5. Redlich, O. On the thermodynamics of solutions V. equation of state: fugacity of gaseous solutions / O. Redlich, J.N.S. Kwong // Chemical Reviews. – 1949. – Vol. 44. – P. 233–244.
6. Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich – Kwong equation of state / G. Soave // Chem. Eng. Sci. – 1972. – Vol. 27. – P. 1197–1203.
7. Peng, D.Y. A new two-constant equation of state / D.Y. Peng, D.B. Robinson // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1976. – Vol. 15. – № 1. – P. 59–64.
8. Ishikawa, T. A Cubic Perturbed, Hard Sphere Equation of State for Thermodynamic Properties and Vapor – Liquid Equilibrium Calculations / T. Ishikawa, W.K. Chung, B.C.Y. Lu // AIChE Journal. – 1980. – Vol. 26. – P. 372–378.
9. Ishikawa, T. Simple and generalized Equation of State for Vapor – Liquid Equilibrium Calculations / T. Ishikawa, W.K. Chung, B.C.Y. Lu // Advances in Cryogenic Engineering. – 1980. – Vol. 25. – P. 671–681.
10. Martin, J.J. PVT Analysis of a New Cubic–Perturbed, Hard–Sphere Equation of State / J.J. Martin // AIChE Journal. – 1983. – Vol. 29. – P. 369–372.
11. Adachi, Y. Evaluation of cubic Equation of State / Y. Adachi, H. Sugie, B.C.Y. Lu // J. Chem. Eng. of Japan. – 1984. – Vol. 17. – № 6. – P. 624–631.
12. Farrokh-Niae, A.H. A three-parameter cubic equation of state for prediction of thermodynamic properties of fluids / A.H. Farrokh-Niae, H. Moddarress, M. Mohsen-Nia // J. Chem. Thermodynamics. – 2008. – Vol. 40. – P. 84–95.
13. Дей, Е.А. Расчет параметров изоэнтальпического охлаждения газов Редлиха – Квонга / Е.А. Дей, О.В. Новикова, Г.Ю. Тюменков // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2012. – № 6 (75). – С. 39–42.
14. Дей, Е.А. Кривые инверсии эффекта Джоуля – Томсона для обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса / Е.А. Дей, Г.Ю. Тюменков // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2015. – № 6 (93). – С. 117–120.
15. Hendricks, R.C. Joule–Thomson Inversion Curves and Related Coefficients for Several Simple Fluids / R.C. Hendricks, I.C. Peller, A.K. Baron // NASA Technical Note TN D-6807. – NASA, 1972. – 59 p.

Поступила в редакцию 02.08.17.