

УДК 530.1; 539.12

О НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРАХ И ИЗОЭНТАЛЬПИЧЕСКОМ ОХЛАЖДЕНИИ ГАЗОВ ДИТЕРИЧИ-II

Г. Ю. ТЮМЕНКОВ, кандидат физико-математических наук, доцент

Е. А. ДЕЙ, кандидат физико-математических наук, доцент

О. В. ТАРНАВСКАЯ, студентка

Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», г. Гомель, Республика Беларусь

Для второго уравнения Дитеричи определен явный вид основных термодинамических функций и параметров, получено значение коэффициента сжимаемости газа, вычислены границы области положительности эффекта Джоуля-Томсона.

Ключевые слова: реальные газы, второе уравнение Дитеричи, внутренняя энергия, энтальпия, эффект Джоуля-Томсона

Введение

В рамках термодинамики при рассмотрении реальных газов широко используются полуэмпирические уравнения состояния. Наиболее изученным в настоящее время является уравнение Ван-дер-Ваальса, применение которого позволило качественно предсказать ряд экспериментально подтвержденных результатов, например, метастабильные состояния переохлажденной жидкости и пересыщенного пара. В большинстве литературных источников, наряду с уравнением Ван-дер-Ваальса, рассматриваются и другие уравнения, лучше описывающие реальные газы в определенных областях термодинамических параметров, например, уравнение Бертло, уравнение Вукаловича-Новикова [1]–[5]. В последние годы в ряде работ исследуется первое уравнение Дитеричи (с экспоненциальной частью) и его различные модификации [6].

Следует отметить, что еще один вариант уравнения Дитеричи, так называемое второе уравнение Дитеричи [1]–[3]

$$\left(P + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = RT \quad (1)$$

подробно не рассматривалось в литературе и представляет несомненный интерес, в частности, в плане сопоставления его основных термодинамических результатов с результатами для уравнения Ван-дер-Ваальса. Данная работа призвана в определенной мере восполнить существующий пробел.

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 кри-

тической температуре этому состоянию соответствует единственная (критическая) точка, являющаяся точкой перегиба изотермы. Математически это означает

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

Условия (2) образуют систему уравнений, решение которой с учетом (1) позволяет выразить характеристики критического состояния газа (критическую температуру $T_{\text{к}}$, критическое давление $P_{\text{к}}$ и критический объем $V_{\text{к}}$) через параметры a , b уравнения состояния

$$V_{\text{кр}} = 4b, \quad P_{\text{кр}} = \frac{a}{4b^{5/3}}, \quad T_{\text{кр}} = \frac{15a}{16b^{2/3}R}. \quad (3)$$

Соотношения (3) позволяют вычислить такую важную характеристику феноменологического уравнения состояния газа, как критический коэффициент сжимаемости

$$Z_{\text{кр}} = \frac{P_{\text{кр}} V_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}} = \frac{a}{4b^{5/3}} \cdot 4b \cdot \frac{16b^{2/3}}{15a} = \frac{4}{15} = 0,2667. \quad (4)$$

Такое значение $Z_{\text{кр}}$ соответствует наблюдаемым значениям $0,27 \div 0,30$ для большинства реальных газов и лучше, чем соответствующее значение, полученное из уравнения Ван-дер-Ваальса ($3/8 = 0,375$).

На практике соотношения (3) используются для получения численных значений параметров уравнения состояния по экспериментальным значениям критических температур и давлений газов

$$b = \frac{RT_{\text{кр}}}{15P_{\text{кр}}}; \quad a = \frac{4^{8/3}RT_{\text{кр}}^{5/3}}{15^{5/3}P_{\text{кр}}^{2/3}} = \frac{16b^{2/3}}{15}RT_{\text{кр}}. \quad (5)$$

В таблице приведены вычисленные по (5) значения параметров второго уравнения Дитеричи для некоторых газов (использованы данные справочника [8])

Таблица 1 – Значения параметров второго уравнения Дитеричи

Газ	$T_{\text{кр}}, \text{К}$	$P_{\text{кр}}, 10^6 \text{ Па}$	$a, \text{ м}^5 \text{ Па/моль}^{5/3}$	$b, 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$
Ne	44,4	2,654	0,438	0,927
N ₂	126,2	3,4	2,118	2,057
Ar	150,725	4,865	2,242	1,717
O ₂	154,576	5,043	2,283	1,699
Kr	209,286	5,4931	3,573	2,112

Критические параметры во многих случаях удобно использовать в качестве единиц измерения термодинамических величин. Это означает переход в соотношениях к приведенным, или относительным безразмерным переменным. В приведенных переменных второе уравнение Дитеричи (1) принимает вид

$$\left(\tilde{P} + \frac{4}{\tilde{V}^{5/3}}\right)(\tilde{V} - 1) = 15\tilde{T}; \quad \tilde{P} = \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_{\text{кр}}}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_{\text{кр}}}. \quad (6)$$

На основании уравнения состояния получают аналитические выражения для многих технических параметров реального газа. Например, для коэффициента изотермического сжатия получаем

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^{-1} = -\frac{1}{V} \left[-\frac{RT}{V-b} + \frac{5a}{3V^{8/3}} \right]^{-1}. \quad (7)$$

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 Дитеричи ($V \gg b$, $P \gg a/V^{5/3}$):

$$c_P - c_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P^{-1} = \frac{R \left(P + \frac{a}{V^{5/3}} \right)}{P - \frac{2a}{3V^{5/3}} + \frac{5ab}{3V^{8/3}}} \approx R \left(1 + \frac{5a}{3RTV^{2/3}} \right). \quad (8)$$

Энтродия, внутренняя энергия и энтальпия для второго уравнения Дитеричи

Для нахождения явных выражений для внутренней энергии и энтальпии найдем вначале полный дифференциал энтропии, соответствующий уравнению (1):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T dV = \frac{c_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV. \quad (9)$$

Пренебрегая возможной слабой температурной зависимостью молярной изохорной теплоемкости и полагая $c_V = \text{const}$, после интегрирования полного дифференциала (9) получаем выражение для самой энтропии

$$S = S(T, V) = S_0 + c_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V-b}{V_0-b} \right) = c_V \ln T + R \ln (V-b) + C_1, \quad (10)$$

где $C_1 = S_0 - c_V \ln T_0 - R \ln (V_0 - b)$, а нулевыми будем считать параметры произвольного фиксированного состояния.

Найдем внутреннюю энергию газа Дитеричи-II. На основании соотношения $dU = TdS - PdV$ и самого уравнения для полного дифференциала внутренней энергии получаем

$$dU = c_V dT + \frac{a}{V^{5/3}} dV. \quad (11)$$

После интегрирования (11) получаем

$$U = U(T, V) = U_0 + c_V (T - T_0) + \frac{3a}{2} \left(\frac{1}{V^{2/3}} - \frac{1}{V_0^{2/3}} \right) = c_V T - \frac{3a}{2V^{2/3}} + C_2; \quad C_2 = U_0 - c_V T_0 + \frac{3a}{2V_0^{2/3}}. \quad (12)$$

Явное выражение для энтальпии получим на основании общего соотношения $W = U + PV$ с учетом (1) и (12):

$$W = W(T, V) = \left(c_V + \frac{RV}{V-b} \right) T - \frac{5a}{2V^{2/3}} + C_2. \quad (13)$$

Изоэнтальпическое охлаждение газов

Применим уравнение Дитеричи для исследования изоэнтальпического ($dW = 0$) подсистемно-равновесного процесса прокачки реального газа сквозь пористую перегородку [1]–[5]. При этом наблюдается изменение температуры газа (эффект Джоуля–Томсона). Математически это изменение характеризуется коэффициентом Джоуля–Томсона $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_W$. Выполняя соответствующие преобразования и

дифференцирования, получаем явное выражение для расчета коэффициента Джоуля-Томсона при заданных значениях V, T в модели Дитеричи-II

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_w = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] = \frac{1}{c_p} \left(\frac{5a(V-b)^2 - 3bRTV^{5/3}}{3RTV^{5/3} - \frac{5a}{V}(V-b)^2} \right). \quad (14)$$

При уменьшении давления по условию протекания процесса ($dP < 0$) возможны два варианта изменения температуры в зависимости от знака параметра: $\mu_J > 0 \Rightarrow dT < 0$, $\mu_J < 0 \Rightarrow dT > 0$. Первый вариант соответствует положительному эффекту Джоуля-Томсона (газ остывает), второй – отрицательному (газ нагревается). Условием же $\mu_J = 0$ задаются точки инверсии (состояния газа, в которых изменяется знак эффекта). Это условие позволяет получить выражение для температуры инверсии.

В отличие от уравнения Ван-дер-Ваальса, для второго уравнения Дитеричи невозможно выразить температуру инверсии через давление в виде аналитического выражения. Для применения численных методов более удобным является использование уравнения, записанного в приведенной форме. В этом случае результат имеет общий для всех реальных газов характер, и численное решение достаточно выполнить только один раз. Из (14) и уравнения (6) получаем систему соотношений

$$\tilde{T}_i = \frac{4(\tilde{V}-1)^2}{9\tilde{V}^{5/3}}; \tilde{T}_i = \frac{1}{15} \left(\tilde{P} + \frac{4}{\tilde{V}^{5/3}} \right) (\tilde{V}-1), \quad (15)$$

позволяющую исключить температуру и получить уравнение, выражающее значение приведенного объема для точки инверсии в зависимости от приведенного давления

$$f(\tilde{V}) = 3\tilde{P}\tilde{V}^{5/3} - 80\tilde{V} + 32 = 0. \quad (16)$$

Анализ уравнения (16) показывает, что для каждого выбранного значения \tilde{P} оно имеет два корня. Это связано с поведением функции $f(\tilde{V})$, а именно: $f(0) = 32 > 0$, причем $f'(0) = -80 < 0$, т. е., функция убывает от положительного значения. Так как при больших значениях \tilde{V} функция становится положительной и монотонно возрастающей, это означает наличие точки минимума ($f'(\tilde{V}) = 0$ при $\tilde{V}_{\min} = (6/\tilde{P})^{3/2}$) и, следовательно, двух корней функции.

Уравнение (16) для каждого выбранного значения \tilde{P} решалось численно с применением вычислительной среды Mathcad при уровне точности вычислений 10^{-6} . Для каждого значения \tilde{P} уравнение (11) имеет два корня: нижнее и верхнее значение приведенного объема $\tilde{V}_{iн}$, $\tilde{V}_{iв}$. По этим значениям с помощью (15) вычислялись соответствующие нижняя и верхняя температуры инверсии $\tilde{T}_{iн}$, $\tilde{T}_{iв}$. Полученный график инверсионной кривой приведен на рисунке.

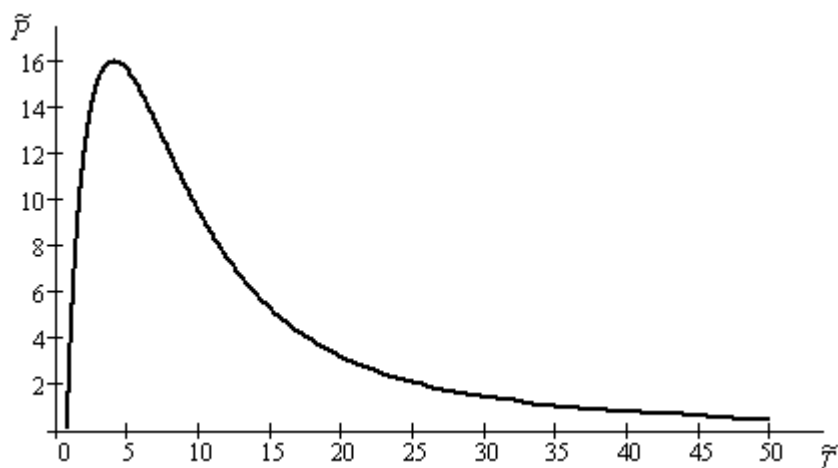


Рисунок 1 – График инверсионной кривой в приведенных координатах

Анализ графика позволяет сформулировать следующие результаты, характеризующие поведение кривой инверсии знака эффекта Джоуля–Томсона для реальных газов, рассматриваемых в рамках модели Дитеричи-2:

– область положительного эффекта процесса изоэнтальпического охлаждения находится под линией графика, начинается на уровне $P_{\max} = 16P_{\text{кр}} = 4a / (b)^{2/3}$ и расширяется в направлении уменьшения P , где существуют две температуры инверсии – верхняя $T_{iв}$ и нижняя $T_{iн}$, которые при максимальном давлении сливаются в одну

$$T_{i\max} = 4T_{\text{кр}} = \frac{15a}{4(b)^{2/3}R};$$

– при $P \rightarrow 0$ нижняя температура инверсии $T_{iн} \rightarrow (5)^{1/3}T_{\text{кр}} = 0,737T_{\text{кр}}$, а верхняя температура инверсии проявляет резкое асимптотическое поведение, то есть, $T_{iв} \rightarrow \infty$, что явно обусловлено структурой самого уравнения Дитеричи. Это может означать, что при слишком низких давлениях верхняя температура инверсии может быть практически недостижимой;

– уровень нормального давления находится в пределах области положительности эффекта и соответствующие верхние температуры инверсии для почти всех реальных газов (исключение составляют H_2 и He) весьма велики, что делает процесс Джоуля–Томсона эффективным.

Заключение

В работе определен явный вид энтропии, внутренней энергии энтальпии и других параметров для газов, подчиняющихся второму уравнению Дитеричи, получено выражение для расчета коэффициента Джоуля-Томсона и определена область положительного эффекта процесса Джоуля-Томсона в приведенных переменных. Установлена связь точек инверсии эффекта с термодинамическими константами. Полученные результаты могут быть использованы в качестве критериев при выборе уравнения состояния для теоретического описания реальных газов.

Литература

1. Румер, Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – Москва : Наука, 1977. – 552 с.
2. Базаров, И. П. Термодинамика / И. П. Базаров. – Москва : Высш. шк., 1991. – 376 с.

3. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – Москва : Наука, 1990. – 592 с.
4. Кудинов, В. А. Техническая термодинамика / В. А. Кудинов, Э. М. Карташов. – Москва : Высш. шк., 2001. – 261 с.
5. Болгарский, А. В. Термодинамика и теплопередача / А. В. Болгарский [и др.]. – Москва : Высш. шк., 1975. – 495 с.
6. Sadus, R. J. Equations of state for fluids: The Dieterici approach revisited / J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 115, N 3. – P. 1460–1462.
7. Скачѣк, Т. В. Об эффекте Джоуля–Томсона в газах Бертло и Дитеричи-I / Т. В. Скачѣк, С. В. Станкевич, Г. Ю. Тюменков // Изв. ГГУ им. Ф. Скорины. – 2009. – № 4 (55). – Ч. 2. – С. 184–187.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание : в 4 т. / под ред. В. П. Глушко. – Москва : Наука, 1978. – Т. 1. Кн. 2. – 328 с.

Поступила в редакцию 17.02.2011

G. Tyumenkov, E. Dey, O. Tarnavskaya
ON SOME PARAMETERS AND ISOENTHALPIC COOLING OF THE
DIETERICI GASES

In this paper in the framework of phenomenological method two thermodynamic potentials and their asymptotic behaviour for gases, described by the Dieterici equation, are considered. The Joule-Tomson process and corresponding positive effect's problem are concerned as well. It's shown that the area of positivity and the form of inversion curve depend on thermodynamic constants.