

А. М. РОЗЕН

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС СЖАТИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком Л. Д. Ландау 1 XII 1949)

1. В предыдущих работах (1-3) был развит общий метод решения задач термодинамики реальных газов, основанный на применении коэффициентов отклонения (отношений соответствующих производных $p-v-T$ реального и идеального газа). Этот метод позволяет непосредственно оперировать экспериментальными данными $p-v-T$, не прибегая к уравнению состояния. и в ряде случаев сохранить внешний вид некоторых формул термодинамики идеальных газов (в том числе и при неизотермических процессах).

В частности, в (1-3) было выведено уравнение для изменения температур при адиабатическом процессе*:

$$\begin{aligned} T_2/T_1 &= (p_2/p_1)^{\overline{(\partial v/\partial T)_p/C_p}} = \\ &= (p_2/p_1)^{R\mu_p/C_p} = (p_2/p_1)^{(k-1)/k\mu_p}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $k = C_p/C_v$, μ_p и μ_v — коэффициенты отклонения, вычисляемые графическим дифференцированием экспериментальных данных $p-v-T$: $\mu_p = (p/R)(\partial v/\partial T)_p$, $\mu_v = (T/p) \cdot (\partial p/\partial T)_v$ (см. рис. 1); третий коэффициент $\mu_T = \mu_p/\mu_v$

(классификация коэффициентов отклонения см. в (2)).

В (1-3) мы обратили внимание на удивительно слабую зависимость величины $R\mu_p/C_p$ от давления, что резко отличается от поведения k

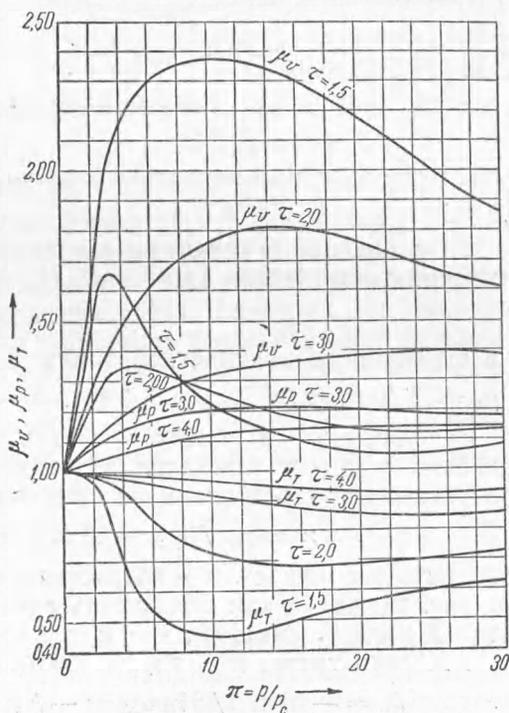


Рис. 1. Коэффициенты отклонения (обобщенный график, построен по данным для N_2 , CO и CH_4)

* Недавно в американском журнал Chemical Engineering Progress появилась статья Эдмистера и Мак Гарри (4), повторяющая соотношения (1) — (2) без ссылки на наши работы (1-3), хотя реферат одной из них имеется в Chemical Abstracts. В связи с этим настоящая заметка направляется нами также в редакцию Chemical Engineering Progress.

и μ_v . Это позволило нам ввести понятие «температурного» показателя адиабаты и написать для реального газа уравнение Пуассона:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\kappa-1)/\kappa}, \quad (2)$$

где

$$\kappa = C_p / [C_p - p(\partial v / \partial T)_p] = C_p / (C_p - R\mu_p) = C_p / C_{v \text{ id}}. \quad (3)$$

Величина, стоящая в знаменателе формулы (3), имеет размерность теплоемкости и действительно является теплоемкостью политропического процесса при «постоянном идеальном объеме», $RT/p = \text{const}$ (т. е. процесса с линейной зависимостью давления от температуры, тогда как при $v = \text{const}$ $p_2/p_1 = (T_2/T_1)^{\mu_v}$).

В (1-3) приведены вычисленные нами значения κ для азота до 6000 атм., метана, водорода, аммиака, окиси углерода и азото-водородной смеси — до 1000 атм.

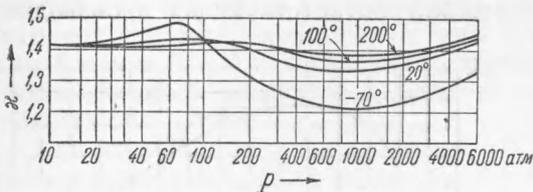


Рис. 2. Температурный показатель адиабаты азота

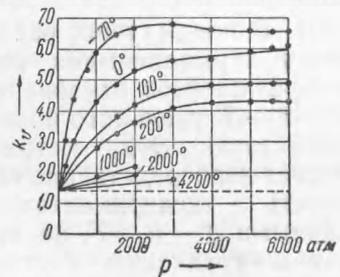


Рис. 3. Объемный показатель адиабаты азота

2. Особенностью величины κ является ее конечное значение в критической точке (тогда как $k = C_p / C_v \rightarrow \infty$). Поскольку

$$C_p - C_v = R\mu_p\mu_v \quad (4)$$

и в окрестности критической точки

$$\mu_v = (T/p) (dp/dT)_{\text{coex}} \approx 7 \div 8; \quad \mu_p \sim (\partial v / \partial T)_p \sim (p - p_c)^{-1/2} \rightarrow \infty,$$

то из формулы (3) следует, что в критической точке показатель адиабаты κ имеет конечное значение, в пределах точности закона соответственных состояний не зависящее от природы газа:

$$\kappa_c = \mu_{vc} / (\mu_{vc} - 1) \approx 1,16, \quad d\kappa / dp_c \rightarrow \infty.$$

Другая особенность κ — возрастание с температурой (при $\pi = p/p_c > 8$, см. рис. 2), тогда как показатель адиабаты идеального газа с температурой падает. Заметим, что при $\mu_v > 1$ $\kappa < k$.

3. Можно также (1-3) ввести объемный показатель адиабаты:

$$k_v = -(\partial \ln p / \partial \ln v)_s = -k(v/p) (dp/\partial v)_T = zk/\mu_T, \quad (5)$$

где $z = pv/RT$.

Тогда можно написать и для объемов соотношение, аналогичное уравнению Пуассона:

$$pv^{\bar{k}_v} = \text{const}. \quad (6)$$

Необходимость усреднения величины k_v при использовании формулы (6) вносит известную неопределенность в расчеты, поскольку k_v , в отличие от κ , сильно зависит от давления и температуры (причем $dk_v/dp > 0$, $dk_v/dT < 0$, см. рис. 3). Однако, так как при адиабатическом процессе давление и температура растут одновременно, а влияние p и T на k_v прямо противоположно, то происходит взаимное гашение, и k_v остается примерно постоянным. Так, при сжатии азота

от 1000 до 3000 атм. ($t_1 = 0^\circ$, $t_2 \cong 100^\circ$) k_v меняется лишь в пределах 4,3—4,4. Аналогичное гашение, повидимому, имеет место и при детонации в. в. — в последнем случае, как показали Л. Ландау и К. Станюкович⁽⁵⁾, также применимо соотношение (3), $k_v \cong 3$.

В критической точке k_v , так же как и x , имеет конечное значение:

$$k_{vc} = z_c \mu_{vc}^2 R / C_{vc} \approx 2 \div 4, \quad \partial k_v / \partial p_c \sim (p - p_c)^{-1/2} \rightarrow \infty.$$

4. Из (6) может быть получена формула для работы сжатия адиабатического цикла:

$$L = \int v dp = \frac{k_v}{k_v - 1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(k_v - 1)/k_v} - 1 \right] = z_1 L_{id}(k_v) \quad (7)$$

(знак усреднения над k_v опущен для упрощения записи).

Применение формулы (7) облегчается ее слабой чувствительностью к изменениям k_v . При $p_2/p_1 = 3$ и изменении k_v от 1 до ∞ величина $L/p_1 v_1$ меняется от 1,1 до ~ 3 ; с некоторым приближением $\Delta L/L = \Delta k_v / 2k_v^2$, так что

при $k_v = 3$ ошибка в значении $k_v \sim 10\%$ приведет к ошибке

в значении L всего на 1% . Поэтому при низких давлениях (например, в случае аммиака или углекислоты до 20 атм.) можно вообще положить $k_v = k_{id}$, откуда $L = z_1 L_{id}(k_{id})$. Более точно:

$$L = \bar{\mu}_T L_{id}(x) + \Delta p v (T_1) = L_{id}(x) + b_S (p_2 - p_1). \quad (8)$$

Средние интегральные значения величины $b = v - RT/p$ для азота, воздуха и других газов (до 1000 атм.) приведены в (2,3); $\bar{\mu}_T \cong (\mu_{T1} + \mu_{T2})/2$.

Из соотношений (7), (8) следует, что при низких давлениях и $\tau < 3$, когда $z < 1$, $b < 0$, на сжатие реального газа необходимо затратить меньше работы, чем в случае идеального газа. Наоборот, при высоких давлениях добавочная работа $b_S \Delta p$ становится положительной и может даже превосходить L_{id} (для азота при $p_1 = 1000$ атм., $p_2 = 3000$ атм., $L_{id} = 2,08 RT_0$, а $b_S \Delta p = 3,1 RT_0$).

5. Из соотношений (5) — (7) и поведения k_v следует, что скорость звука в сжатом газе c и критический перепад давлений при истечении растут с давлением, поскольку

$$c = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_S} = \sqrt{g k_v p v} = c_{id} \sqrt{z k_v / k_{id}},$$

$$p_{kp} / p_0 = [(k_0 + 1) / 2]^{k_v / (k_v - 1)}. \quad (9)$$

Это иллюстрируется некоторыми данными для азота (табл. 1).

6. Чтобы получить общее представление о поведении температурного и объемного показателей адиабаты, необходимо рассмотреть также случай низких давлений. Для этого мы используем уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом ($v = RT/p + B(T)$). Тогда нетрудно показать, что

$$z = 1 + pB/RT, \quad \mu_p = \mu_v = 1 + pB'/R, \quad \mu_T = 1; \quad C_p = C_p^0 - TB''p, \quad (10)$$

$$C_p - C_v = 1 + 2pB'/R \quad (B' = dB/dT; B'' = d^2B/dT^2),$$

где индекс 0 относится к величинам при нулевом давлении.

Из (3), (5) и (10) следует, что

$$\Delta x = x - x_0 = (p x_0 / C_{v0}) [B' + TB''(x_0 - 1) / x_0],$$

$$\Delta k_v = k_v - x_0 = (p x_0 / C_{v0}) [2B' + TB''(x_0 - 1) / x_0 + B / (x_0 - 1) T]. \quad (11)$$

В случае ван-дер-ваальсовского газа $B = b - a/RT$, откуда

$$\Delta x = ap(x_0 - 1)(2 - x_0) / R^2 T^2; \quad \Delta k_v = p x_0 [b - a(2 - x_0) / x_0 RT] / RT.$$

Таблица 1

p , атм.	1	500	1000	5000
c , м/сек.	330	550	820	1700
p_{kp}/p_0	1,91	2,72	3,34	4,30

Таким образом, в приближении Ван-дер-Ваальса κ и k растут с давлением всегда, а k_v — при достаточно высоких температурах, когда $T > (2 - \kappa_0) a / bR\kappa_0$ (случай рис. 3). В области же жидкость — пар при $T < T_k$ ($\partial k_v / \partial p)_T < 0$.

В общем случае неполярных газов можно воспользоваться уравнением Битти и Штокмайера ⁽⁶⁾, передающим значения $B(T)$, вычисленные этими авторами в предположении о взаимодействии между молекулами типа $\varepsilon = \lambda r^{-12} - \mu r^{-6}$; тогда для неполярных газов при $\tau < 15$ мы получим тот же характер зависимости κ , k и k_v от давления, что и в приближении Ван-дер-Ваальса: $\partial k_v / \partial p < 0$ для одноатомных газов при $\tau < 0,2$, для двухатомных — при $\tau < 0,8$.

При достаточно высоких температурах ($\tau > 15$), когда $B' < 0$, κ и k уменьшаются с давлением (гелий при комнатной температуре, азот при 2000°).

В случае же полярных газов (аммиак, водяной пар) κ падает с давлением и при низких температурах (до $\sim 0,8 T_c$, т. е. для H_2O до $\sim 270^\circ$). В этом нетрудно убедиться, воспользовавшись эмпирическими уравнениями Кейса ⁽⁷⁾ для $B(T)$ паров H_2O и NH_3 .

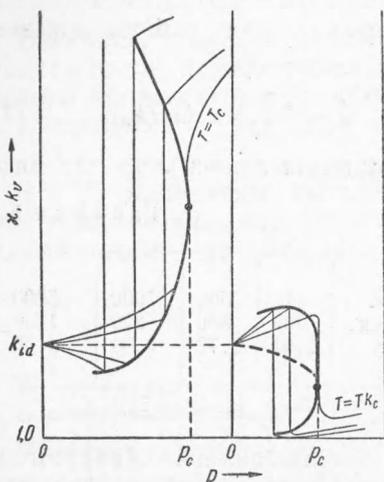


Рис. 4. k_v (слева) и κ (справа) в двухфазной области

Для иллюстрации приводим приближенные значения κ и k_v водяного пара на линии насыщения, рассчитанные по (3), (5), (10) и (7) (табл. 2).

7. В области жидкости $\kappa = 1 + R_{v,p} / C_p \approx 1 + \alpha TzR / C_p$, $k_v \approx 1 / p\beta$, где $\alpha = (1/v) \cdot (\partial v / \partial T)_p$, $\beta = -(1/v) \cdot (\partial v / \partial p)_T$. Соответствующие значения κ близки к единице, а k_v — очень велики. Так, для воды при 1 атм. и 100° $\alpha \sim 8 \cdot 10^{-4}$, $\beta \sim 40 \cdot 10^{-6}$, откуда $\kappa - 1 \cong 2 \cdot 10^{-5}$ и $k_v \cong 2,5 \cdot 10^4$.

С давлением κ растет, а k_v резко падает. Так, для воды при 10 000 атм. будем иметь $\kappa - 1 = 0,084$, $k_v \approx 10$ ($\alpha = 3,5 \cdot 10^{-4}$, $\beta = 9 \cdot 10^{-6}$).

Из изложенных соображений следует, что диаграмма двухфазного равновесия для κ и k_v будет иметь вид, изображенный на рис. 4.

8. В заключение отметим, что для предсказания значений κ и k_v под давлением может быть применен закон соответственных состояний, поскольку этому закону подчиняются коэффициенты отклонения (см. рис. 1) и величины ΔC_p , z . Следует, однако, иметь в виду, что для производных закон соответственных состояний менее точен, чем для объемов; поэтому целесообразно применять этот закон лишь для групп газов с близкими свойствами.

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступило
30 IX 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Розен, Диссертация, МИХМ, 1941. ² А. Розен, ЖФХ, 19, 469 (1945), Chem. Abstr., 40, 1712 (1946). ³ А. Розен, Хим. пром., № 9, 10 (1945). ⁴ W. Edmister and G. McGarry, Chem. Eng. Progr., 45, 421 (1949). ⁵ Л. Ландау и К. Станюкович, ДАН, 46, 399 (1945). ⁶ W. Stokmayer and J. Beattie, Journ. Chem. Phys., 10, 476 (1942). ⁷ F. Keyes, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 1761 (1938).