

Л. М. РОЗЕНФЕЛЬД

МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ЭНТРОПИЙНЫХ ДИАГРАММ РАВНОВЕСНЫХ ФАЗ ВОДО-АММИАЧНОГО РАСТВОРА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 14 XII 1951)

Работы А. Ф. Иоффе ⁽¹⁾, В. А. Михельсона ⁽²⁾ и др. показали, что холодильные термодинамические циклы могут быть применены не только с целью получения искусственного холода, но также и для отопления. Такие циклы могут осуществляться с помощью различных рабочих тел, исследование свойств которых важно не только в технике получения низких температур, но и для теплоэнергетики ⁽³⁾.

В термодинамике холодильных циклов существенную роль играет водо-аммиачный раствор, являющийся рабочим телом большинства абсорбционных холодильных машин.

В отличие от термодинамики однокомпонентного тела ⁽⁴⁾, для анализа холодильных циклов раствора до настоящего времени энтропийные диаграммы не применялись ⁽⁵⁾. Отсутствие энтропийных диаграмм не давало возможности выявить чрезвычайно важные особенности названного рабочего тела в циклах холодильных и отопительных машин.

Настоящее сообщение посвящено изложению метода построения двух новых термодинамических диаграмм равновесных фаз водо-аммиачного раствора: температура — энтропия и энтальпия — энтропия.

Составление термодинамических диаграмм требует наличия согласованного метода вычисления всех нужных параметров рабочего тела. Такой метод вычисления энтальпий, энтропий и концентраций равновесных фаз водо-аммиачного раствора можно получить, исходя из условий термодинамического равновесия.

Выражая энтальпии \dot{i} и энтропии S равновесных фаз как функции давления p , температуры T и молярных концентраций раствора z' и составляя с помощью этих функций равенства дифференциальных изобарных потенциалов μ в состоянии равновесия, можно получить уравнение равновесных концентраций. Вычисленные таким путем равновесные концентрации находятся в полном соответствии со значениями энтальпий и энтропий для заданных температур и давлений.

Пользуясь имеющимся экспериментальным материалом по водо-аммиачному раствору и результатами его обработки ⁽⁶⁾, дифференциальный изобарный потенциал жидкой фазы одного из компонентов этого раствора — аммиака — можно выразить следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \mu'_1 = \varphi'_1 + AR_1 \gamma_1 z'_2 (0,84 z_2^{\prime 2} - 4,89 z_2^{\prime 3} + 5,68 z_2^{\prime 4} - 0,42) + \\ + AR_1 T (\ln z'_2 + 15,2 z_2^{\prime 2} - 11,4 z_2^{\prime 3}), \end{aligned} \quad (1)$$

где φ_1' — изобарный потенциал компонента в чистом виде при давлении и температуре раствора; AR_1 — характеристическая газовая постоянная компонента в чистом виде; коэффициент $\nu_1 = -1556$.

Считая далее паровую фазу идеальным раствором, что соответствует опытным данным, нетрудно написать выражение изобарного термодинамического потенциала паровой фазы этого же компонента;

$$\mu_1'' = \varphi_1'' + AR_1 T \ln z_1'' \quad (2)$$

Условия термодинамического равновесия фаз при постоянных давлении и температуре выражаются равенствами:

$$\mu_1' = \mu_1'' \quad (3)$$

$$\mu_2' = \mu_2'' \quad (3a)$$

Подставляя в равенства (3) и (3a) значения изобарных потенциалов для обоих компонентов и производя соответствующие преобразования, в конечном итоге получаем следующее уравнение равновесных концентраций жидкой фазы раствора:

$$z_1' = \frac{1 - e^{a(p, T, z')}}{e^{b(p, T, z')} - e^{a(p, T, z')}} \quad (4)$$

где e — основание натуральных логарифмов.

Функция $a(p, T, z')$ определяется следующим равенством:

$$a = \frac{\varphi_1' - \varphi_2''}{AR_1 T} + \frac{\nu_1 z_2''}{T} (0,84 z_2'' - 4,89 z_2'' + 5,62 z_2' - 0,42) + (15,2 z_2'' - 11,4 z_2'') \quad (5)$$

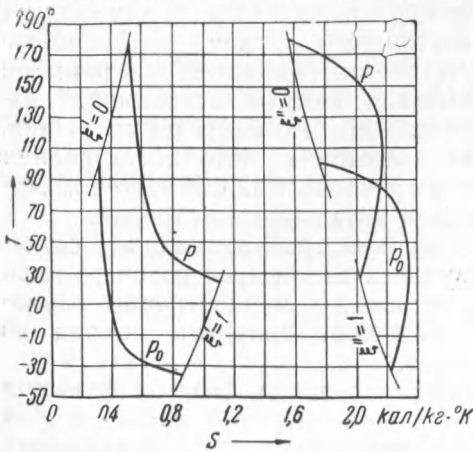


Рис. 1. Схема диаграммы температура — энтропия

Аналогичным образом определяется и функция $b(p, T, z')$ из уравнения (3a) с помощью выражений изобарных потенциалов второго компонента обеих фаз раствора.

Решение уравнения (4) в аналитической форме довольно сложно, однако, применяя графические методы, численные результаты можно получить довольно просто.

Концентрация паровой фазы определяется из уравнения

$$z_1'' = z_1' e^{a(p, T, z')} \quad (6)$$

Последнее уравнение также получается из равенств (3) и (3a).

Задаваясь давлением p и температурой T раствора, по уравнениям (4) и (6) вычисляются равновесные концентрации жидкой и паровой фаз, а затем, пользуясь исходными выражениями равенств (1) и (2), находят энтальпии и энтропии. Для этих вычислений необходимо воспользоваться таблицами водяного пара (4) и таблицами перегретых паров аммиака (5).

В примененном методе вычисления необходимых термодинамических параметров концентрации, энтальпии и энтропии при заданных давлении и температуре взаимно соответствуют друг другу, и на этом основании он может быть положен в основу составления таблиц и диаграмм.

Пользуясь этим методом, автор построил две новые диаграммы равновесных фаз водо-аммиачного раствора: температура — энтропия и энтальпия — энтропия, которые схематически изображены на рис. 1 и 2. На этих рисунках нанесены пограничные кривые аммиака и воды и изобары 1 и 10 ата паровой и жидкой фаз. Отметим, что пограничные кривые являются линиями постоянных весовых концентраций $\xi = 0$ и $\xi = 1$ паровой и жидкой фаз. Каждая пара линий постоянных концентраций промежуточного значения этой величины между 0 и 1 изображает пограничные кривые такого раствора. Таким образом, энтропийные диаграммы раствора по существу представляют собой сетку пограничных кривых, располагающихся между линиями чистого аммиака и воды. Разумеется, каждая пара пограничных кривых дает основу для своей полной энтропийной диаграммы. Нанесение всего множества таких диаграмм на один лист не представляется возможным, почему в диаграммах автор ограничился только пограничными кривыми для некоторых значений концентраций.

Для более полной характеристики состояния рабочего тела в диаграммах нанесены изобары жидкой и паровой фаз, представляющие собой геометрическое место точек одного и того же давления на различных пограничных кривых.

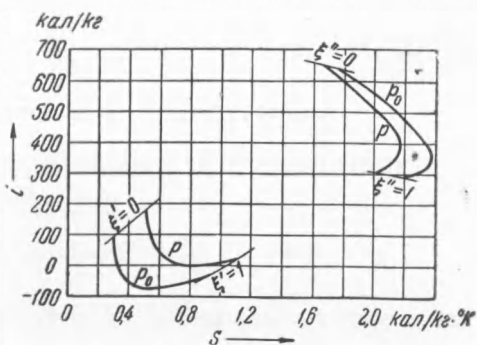


Рис. 2. Схема диаграммы энтальпия — энтропия

Ленинградский институт холодильной и молочной промышленности

Поступило
18 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Иоффе, Курс физики, 1, 1940. ² В. А. Михельсон, Собр. соч., 1, 1930. ³ А. Н. Ложкин, Трансформаторы тепла, 1949. ⁴ М. П. Вукалович, Термодинамические свойства воды и водяного пара, 1950. ⁵ И. И. Левин, А. Г. Ткачев и Л. М. Розенфельд, Холодильные машины, 1939. ⁶ V. Fischer, Forschung a. d. Gebiete des Ingenieurwesens, 6, 59 (1935).