

# Линия насыщения аммиака

С.В. РЫКОВ, *д-р техн. наук* В.А. САМОЛЕТОВ, *д-р техн. наук* В.А. РЫКОВ  
СПбГУНХИТ

*The equations of a line of elasticity and saturation line allow: to make a basic file of points  $(p_{u,p}, \rho_i^{\pm}, T_{s,i})$  which is necessary for using for maintenance of a coordination of thermal parametres on a line of phase equilibrium; to construct the uniform nonanalytic equation of state, in function of singularities which included instead of classical scale variable  $x$  generalised scale variable  $\tilde{x}$ ; to make a basic file of points  $(\mu_i^{\pm}, \rho_i^{\pm}, T_{s,i})$ . This file is necessary to using, if it is required to provide equality of chemical potentials at the same temperature on steam and liquid branches of a line of phase equilibrium. The known equations of a line of elasticity and saturation line of ammonia do not allow transferring behaviour of a thermodynamic surface in a vicinity of a critical point according to requirements of the modern theory of the critical phenomena. In the given work the equations describing a line of phase balance of ammonia according to requirements of the modern theory of the critical phenomena are offered.*

Уравнения линии упругости и кривой сосуществования позволяют:

✓составить опорный массив точек  $(p_{u,p}, \rho_i^{\pm}, T_{s,i})$ , который необходимо использовать при построении уравнения состояния для обеспечения согласованности термических параметров на линии фазового равновесия;

✓построить единое неаналитическое уравнение состояния, в сингулярную составляющую которого вместо классической масштабной переменной  $x$  включена обобщенная масштабная переменная  $\tilde{x}$ ;

✓составить опорный массив точек  $(\mu_i^{\pm}, \rho_i^{\pm}, T_{s,i})$ . Этот массив необходимо использовать, если требуется обеспечить равенство химических потенциалов при одной и той же температуре на паровой и жидкостной ветвях линии фазового равновесия.

Известные уравнения линии упругости и кривой сосуществования аммиака [1] не позволяют передать ни качественно, ни количественно равновесные свойства ам-

миака в окрестности критической точки в соответствии с требованиями современной теории критических явлений [2]. В данной работе предложены уравнения, описывающие линию фазового равновесия аммиака в соответствии с [2].

Линия упругости от тройной точки до критической точки может быть с высокой точностью описана уравнением:

$$p = p_c \exp(-a_0/t\tau^2) [1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^m a_i\tau^{s(i)}], \quad (1)$$

где  $a_i$  – постоянные коэффициенты;

$p_c$  – критическое давление;

$\tau = T/T_c - 1$ ,  $t = T/T_c$  – относительная температура,

$T_c$  – критическая температура;

$\alpha$  – асимптотический критический индекс;

$\Delta$  – неасимптотическая поправка.

В качестве опорного массива использовались экспериментальные данные [5, 6, 7, 8, 9] и табличные значения давления на линии фазового равновесия, приведенные в [1].

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения (1) присвоены следующие значения:

$$a_0 = 10,6; a_1 = 7,5061589580213; a_2 = 46,927302729049;$$

$$a_3 = -30,903697568886; a_4 = -21,479220623941;$$

$$a_5 = -11,455966089778; a_6 = -4,0978605796790;$$

$$a_7 = 2,1090036715281; \alpha = 0,112; \Delta = 0,5; s(4) = 2; s(5) = 3;$$

$$s(6) = 5; s(7) = 7;$$

параметры аммиака:  $p_c = 11,353$  МПа;  $T_c = 405,37$  К.

Отклонения давления насыщения  $p_n$ , рассчитанного по (1), от данных других авторов приведены на рис. 1.

Отклонения между значениями  $p_n$ , рассчитанными по уравнению (1) данной работы, и табличными данными [1] не превышают 0,3 %, а среднеквадра-

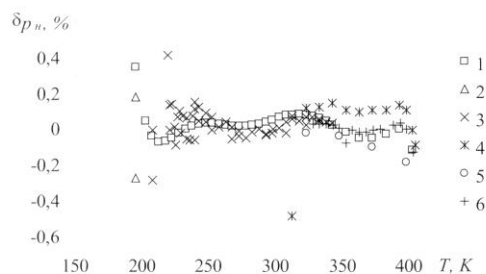


Рис. 1. Отклонения значений давления насыщения на линии упругости, рассчитанных по уравнению (1) данной работы от данных: 1 – [1]; 2 – [9]; 3 – [7]; 4 – [6]; 5 – [8]; 6 – [5]

тическое отклонение между ними равно 0,045 %.

Уравнение паровой ветви линии фазового равновесия аргона выбрано в виде выражения

$$1/\rho^- = r^*(t)/T [dp_{11}(t)/dt], \quad (2)$$

где зависимость «кажущейся» теплоты  $r^*$  от температуры имеет вид

$$r^*(t) = p_c/\rho_c (d_1 + d_2|t|^\beta + d_3|t|^{\beta+\Delta} + d_4|t|^{1-\alpha} + \sum_{i=5}^{m_i} d_i t^{s(i)}), \quad (3)$$

где  $d_i$  – постоянные коэффициенты;

$d_c$  – критическая плотность;

$\beta$  – асимптотический критический индекс.

В качестве опорного массива данных при поиске коэффициентов уравнения (2) использовались табличные значения [1] плотности  $\rho^-$  на линии фазового равновесия.

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения (2) присвоены следующие значения:

$$\begin{aligned} d_1 &= 12,7943615959; d_2 = 79,0488580931; \\ d_3 &= -57,1712544385; d_4 = 20,6951352837; \\ d_5 &= 25,9314104575; \beta = 0,321; s(5) = 3; s(6) = 4; \\ &\text{критическая плотность } \rho_c = 0,235 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

Значения остальных параметров такие же, как и в уравнении линии упругости (1).

Следует отметить, что отклонения между значениями  $\rho^-$ , рассчитанными по уравнению (3) данной работы, и табличными данными [1] не превышают 0,4 %, а среднеквадратическое отклонение между ними равно 0,077 %.

Форма уравнения жидкостной ветви линии фазового равновесия выбрана в соответствии с рекомендациями масштабной теории критических явлений:

$$T_s(p) = T_c (1 - x_0|\Delta p|^{1/\beta} + c_1|\Delta p|^\delta + c_2|\Delta p|^{3/(2\beta)} + c_3|\Delta p|^{\delta-\alpha\beta}), \quad (4)$$

где  $T$  – температура;

$c_i$  – постоянные коэффициенты;

$x_0 = (a_1/d_1)^{1/\beta}$  – значение масштабной переменной  $x$  на линии насыщения;

$\beta$  – асимптотический критический индекс;

$$\Delta p = \rho/\rho_c.$$

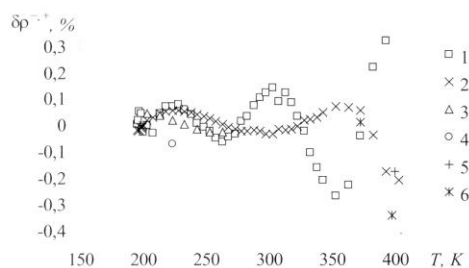


Рис. 2. Отклонения значений плотности на линии фазового равновесия в области  $p < \rho_c$  (1), в области  $p > \rho_c$  (2, 3, 4, 5, 6), рассчитанных по уравнениям (2), (4), от данных: 1, 2 – [1]; 3 – [10]; 4 – [3]; 5 – [4]; 6 – [8]

В качестве опорного массива использовались экспериментальные данные [1, 3, 8, 10] и табличные значения давления на линии фазового равновесия, приведенные в [1].

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения (4) присвоены следующие значения:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,683376338349611; c_2 = -2,28091107875742; \\ c_3 &= 1,69956829083216; \delta = 4,8629; x_0 = 0,1938125781691. \end{aligned}$$

Значения остальных параметров такие же, как и в уравнениях (1) и (3).

Отклонения между значениями  $\rho^+$ , рассчитанными по уравнению (3) данной работы, и табличными данными [1] не превышают 0,3 %, а среднеквадратическое отклонение между ними равно 0,004 %.

Отклонения значений  $\rho^-$  и  $\rho^+$ , рассчитанных по уравнениям (2), (4), от экспериментальных и табличных данных представлены на рис.2.

### Список литературы

1. Клецкий А.В. Аммиак // Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. – М.: Изд-во стандартов, 1978. Вып. 4.
2. Ма Ш. Современная теория критических явлений. – М.: Мир, 1980.
3. Манжелий В.Г., Толкачев А.М. Плотность аммиака и метана в твердом состоянии // Физика твердого тела, 1963. Т. 5.
4. Исследование некоторых теплофизических свойств хладагентов / О.Б. Цветков, Н.А. Полякова, А.В. Клецкий и др. // Теплофизические свойства газов. – М.: Наука, 1976.
5. Baehr H.D., Garnjost H., Pollak R. The vapour pressure of liquid ammonia. New measurements above 328 K and a rational vapour-pressure equation. – J. Amer. Chem. Therm., 1976. V. 8, № 2.
6. Beattie J.A., Lawrence C.K. Some of the Thermodynamic Properties of Ammonia. // J. Amer. Chem. Soc., 1930. V. 52.
7. Cragoe C.S., Meyers C.H., Taylor C.S. The Vapor Pressure of Ammonia // J. Amer. Chem. Soc., 1920. V. 42.
8. Date K. Studies on the P–V–T Relations of Fluids at High Pressure II – Rev. Phys. Chem. Japan, 1973. V. 43, № 1.
9. Mc Kelyv E.C., Taylor C.S. Composition, purification and certain constants of ammonia // Sci. Pap. Bur. Stand., 1923. V. 18, № 465.
10. Timmermans J. Nouvelles recherches experimentales sur la densite des liquids en dessous de 0° // Bull. Soc. Ch. Belg., 1923. V. 32, № 7.