

УДК 536.7

Соотношения между термодинамическими свойствами рабочего вещества

Д-р техн. наук, проф., академик МАХ А.В. КЛЕЦКИЙ
Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

Relationships between thermodynamic properties of a working substance are presented that may prove useful in the case of discrepancies between experimental data of different authors, in the calculation of corrections for the values, taking into account the deviation of actual course of the experiment from the theoretical version and in the other cases.

Следующие из первого и второго законов термодинамики строгие дифференциальные соотношения между различными характеристиками рабочего тела, например уравнения Максвелла и характеристические функции с их производными, предоставляют большие возможности для вывода полезных для практического использования формул, позволяющих уточнить имеющуюся информацию по термодинамическим свойствам вещества.

Многообразие используемых в промышленности рабочих тел, по каждому из которых выполнены экспериментальные исследования для индивидуального перечня свойств, в конкретных интервалах параметров состояния, с определенным уровнем погрешности измерений, побуждает искать новые, эффективные для определенных ситуаций соотношения.

На мой взгляд, эти соотношения особенно часто могут оказаться полезными в следующих случаях:

расхождение между опытными данными разных авторов или между аппроксимирующими эти данные аналитическими зависимостями существенно превышает указанную погрешность измерений, и неясно, какой информации следует отдать предпочтение;

сложность измерения с достаточной точностью нужного параметра в определенной области из-за больших погрешностей измерения, отсутствия приборов нужного класса точности или других причин;

проверка внутренней термодинамической согласованности между значениями различных свойств, представленных в справочных таблицах;

расчет поправок к величинам, учитывающих отклонение реального хода эксперимента от теоретической версии.

Проиллюстрируем изложенное примерами. В справочных термодинамических таблицах свойства рабочих веществ на линии равновесия жидкость – пар стремятся представить во всем диапазоне температур – от

тройной точки до критической. Когда ограниченность опытных данных не позволяет это сделать, все равно стремятся охватить возможно больший температурный интервал. Известно, что многие холодильные агенты имеют весьма низкие температуры замерзания. Попытки проэкстраполировать зависимость давления насыщения от температуры, найденную по опытными данным, далеким от тройной точки, может привести к значительным погрешностям. Отметим также, что прецизионные измерения давлений насыщения (в несколько раз меньших атмосферного) сопряжены с определенными трудностями. Вместе с тем некоторые соотношения термодинамики позволяют выполнить экстраполяцию термодинамических свойств рабочих веществ на линии равновесия фаз в сторону низких температур весьма корректно.

Дифференцируя по температуре тождество $r = h'' - h'$ и полагая, что паровая фаза при очень низких температурах обладает свойствами идеального газа, а произведение $v'(dp_s/dT)$ пренебрежимо мало, получим соотношение

$$\frac{dr}{dT} = c_p^o - c_x', \quad (1)$$

где r – теплота парообразования;

c_p^o – изобарная теплоемкость идеального газа;

c_x' – теплоемкость насыщенной жидкости.

В указанной области параметров состояния $v'' \gg v'$ теплота парообразования в соответствии с уравнением Клапейрона – Клаузиуса определяется формулой:

$$r = \frac{RT^2}{p_s} \frac{dp_s}{dT}, \quad (2)$$

где p_s – давление насыщения.

Из формулы (2) следует, что уменьшение давления насыщения при самой низкой в рассматриваемом диа-

пазоне температуре, ведущее к росту уклона линии равновесия фаз dp_s/dT , вызывает значительное увеличение теплоты парообразования. Это приводит к росту абсолютной величины производной dr/dT и в соответствии с формулой (1) к увеличению теплоемкости c'_x .

Таким образом, опытные данные по теплоемкости насыщенной жидкости при низких температурах позволяют выполнить правильную экстраполяцию зависимости p_s от T в область низких температур. Отметим, что теплоемкости c_p^o и c'_x большинства технически важных рабочих веществ известны. Измерения теплоемкости c'_x при низких температурах с помощью калориметрической установки можно выполнить с высокой точностью.

Уравнения (1) и (2) справедливы при давлениях порядка 1 кПа и ниже. При более высоких давлениях (примерно до 10 кПа) отклонения свойств реального газа от идеального в полной мере учитываются вторым вириальным коэффициентом [1]. В этом случае расчетные значения теплоемкости c'_x могут быть найдены дифференцированием полученного нами выражения для энтальпии насыщенной жидкости:

$$h' = h_o + \frac{RT}{v''} \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) - T v'' \frac{dp_s}{dT}, \quad (3)$$

где B – второй вириальный коэффициент;

h_o – энтальпия в идеально-газовом состоянии;

$v'' = RT / p_s + B$ – удельный объем сухого насыщенного пара.

Зависимость давления насыщения от температуры нужно корректировать, добиваясь совпадения вычисленных по уравнению (3) и опытных значений c'_x .

Как показывает практика, в таблицах термодинамических свойств хладагента, составленных без учета соотношений (1) – (3), значения теплоемкости c'_x при низких температурах могут отличаться на 20 % по сравнению с опытными, что более чем на порядок превышает погрешность современного эксперимента.

Другой пример. Для многих рабочих веществ, в том числе хладагентов, исследования насыщенной жидкости выполнены весьма подробно и охватывают широкий перечень свойств. Соответствующая информация представлена в термодинамических таблицах. Аналогичные данные по свойствам ненасыщенной (сжатой) жидкости отсутствуют. Однако с помощью дифференциальных уравнений термодинамики можно вывести соотношения, которые позволяют восполнить этот про-

бел. Дифференцируя по температуре при $x = 0$ (линия насыщенной жидкости) выражение дифференциала давления, как функции температуры и плотности, получим

$$\frac{dp_s}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{p=p'} + \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T_s} \frac{d\rho'}{dT}, \quad (4)$$

где производная $(\partial p / \partial T)_p$ определяет величину уклона изохор жидкости в p, T -координатах в точках их пересечения с линией равновесия жидкость – пар, т.е. начального (стартового) уклона изохор жидкости, уходящих в область высоких давлений. По величине уклона можно рассчитать плотность ненасыщенной жидкости, пользуясь тем, что в p, T -координатах изохоры жидкости практически прямолинейны. Производные $(\partial p_s / \partial T)$ и $(\partial \rho' / \partial T)$, входящие в соотношение (4), находят по зависимостям давления насыщения и плотности насыщенной жидкости от температуры. Наконец, последняя величина, входящая в уравнение (4), производная $(\partial p / \partial \rho)_{T_s}$ (начальный уклон изотерм в p, ρ -координатах) может быть определена по точному термодинамическому соотношению

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T_s} = (w')^2 \frac{c'_v}{c'_p}, \quad (5)$$

где w' – скорость распространения звука в насыщенной жидкости;

c'_v и c'_p – изохорная и изобарная теплоемкости насыщенной жидкости со стороны однофазной области.

Для проверки предложенного способа расчета плотности жидкости при высоких давлениях с помощью соотношений (4) и (5) был вычислен начальный уклон изохоры аммиака, соответствующий плотности 638,5 кг/м³, а затем по формуле

$$p = p_s + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{p'} (T - T_s) \quad (6)$$

найдено давление при температуре 10 °С, равное с учетом погрешности опытных данных 196 ± 4 МПа, что соответствует ошибке в определении плотности жидкого аммиака по сравнению со стандартными справочными данными [2], меньше чем 0,05 %.

Отметим, что кривизна изотерм жидкости в p, ρ -координатах значительно превышает кривизну изохор. Это приводит к тому, что расчет плотности ненасыщенной жидкости путем экстраполяции по изотермам оказывается заметно более грубым.

При отсутствии информации по изохорной и изобарной теплоемкостям насыщенной жидкости ее можно

получить по данным о теплоемкости c'_x , используя следующие соотношения:

$$c'_v = c'_x + \frac{T}{(\rho')^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho'} \frac{d\rho'}{dT}; \quad (7)$$

$$c'_p = c'_x + \frac{T}{(\rho')^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho'} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T_s} \frac{dp_s}{dT}. \quad (8)$$

Если эти выражения для изохорной и изобарной теплоемкостей насыщенной жидкости подставить в формулу (5) и полученное уравнение решить совместно с соотношением (4), то после преобразований получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho'} = \frac{\frac{dp_s}{dT} - w^2 \frac{d\rho'}{dT}}{1 - \frac{T}{c'_x (\rho')^2} \frac{d\rho'}{dT} \left(\frac{dp_s}{dT} - w^2 \frac{d\rho'}{dT} \right)}. \quad (9)$$

Формула (9) выведена из точных термодинамических соотношений и потому справедлива во всем диапазоне температур – от тройной точки до критической. Она позволяет рассчитать начальный уклон любой жидкостной изохоры в p, T -координатах. Так как производная $(\partial \rho' / \partial T) = 0$ при критической температуре, легко показать, что формула (9) обеспечивает соблюдение правила Планка – Гиббса в критической точке.

Еще один пример. При измерениях изохорной теплоемкости веществ стремятся сделать калориметр легким и тонкостенным, чтобы уменьшить ту часть подводимой теплоты, которая расходуется на нагрев самого калориметра. Это приводит к тому, что к неизбежному увеличению объема калориметра из-за повышения температуры добавляется деформация калориметра в результате увеличения давления. В итоге измеряют не изохорную теплоемкость, а квазиизохорную. При пересчете результатов опыта на c_v необходимо знать соотношение между указанными теплоемкостями. Для его вывода представим энтропию в виде функции температуры и удельного объема. Продифференцируем дифференциал этой функции по температуре вдоль квазиизохоры. Получаем известное соотношение между частными производными:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_s = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v. \quad (10)$$

Производные, отмеченные индексом “э”, взяты вдоль экспериментальной квазиизохоры. Умножая левую и правую части этого уравнения на абсолютную температуру и учитывая, что по одному из соотношений Максвелла

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad (11)$$

найдем:

$$c_s = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s + c_v. \quad (12)$$

Таким образом, поправка к полученным в эксперименте значениям теплоемкости c_s равна

$$\Delta c = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_s. \quad (13)$$

В двухфазной области производная $(\partial p / \partial T)_v = dp_s / dT$. Обычно поправка мала при низких температурах, но может достигать при высоких температурах нескольких процентов от величины c_s .

Для пересчета полученных значений c_v на фиксированное значение удельного объема или на пограничные кривые жидкости и пара необходимо иметь данные, как минимум, на двух изохорах. Отметим, что внутри двухфазной области параметров состояния изохорная теплоемкость на изотерме увеличивается линейно от значения c'_v до значения c''_v при росте удельного объема от v' до v'' . В соответствии с известным термодинамическим тождеством

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (14)$$

в области двухфазных состояний имеем:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \frac{d^2 p_s}{dT^2}. \quad (15)$$

Соотношение (15) связывает результаты калорического эксперимента со второй производной от давления насыщения по температуре, которая может быть рассчитана по результатам термических измерений. В определенном температурном интервале оно оказывается полезным для согласования и совместной обработки на ЭВМ этих разнородных опытных данных.

Переход от опытных значений изохорной теплоемкости насыщенной жидкости со стороны двухфазной области к теплоемкости насыщенной жидкости c'_x вдоль пограничной кривой определяется соотношением

$$c'_x = c'_v + T \frac{dp_s}{dT} \frac{dv'}{dT}. \quad (16)$$

При низких температурах указанные теплоемкости весьма близки друг к другу. При повышении температуры расхождение между ними увеличивается.

Список литературы

1. Клецкий А. В. Второй вириальный коэффициент хладагентов // Вестник МАХ. 2003. № 2.
2. Клецкий А. В., Голубев И. Ф., Перельштейн И. И. Аммиак жидкий и газообразный. Плотность, энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость // ГСССД 91-85. – М.: Изд-во стандартов, 1986.