



А. П. Васильев

## КРИВАЯ ИНВЕРСИИ ПРОЦЕССА ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА ДЛЯ ГАЗА ДИТЕРИЧИ

Рассматривается эффект адиабатического дросселирования Джоуля-Томсона. В качестве термического уравнения состояния выбрано двухпараметрическое второе уравнение Дитеричи. Методом малого параметра отыскивается уравнение кривой инверсии реального газа в плоскости  $P, T$ . Приводится сравнение с результатами расчета на основе двухпараметрического уравнения состояния реального газа ван-дер-Ваальса, а также с экспериментальными данными.

Необратимый процесс адиабатического дросселирования газов находит широкое применение в различных технологических процессах газовой промышленности и представляет значительный интерес для технологов. Однако в литературе отсутствует исследование этого процесса на базе второго уравнения термического состояния реального газа Дитеричи [1].

В данной работе проводится термодинамический анализ процесса адиабатического дросселирования и дается вывод уравнения кривой инверсии для газа Дитеричи.

1. Коэффициент Джоуля-Томсона  $\alpha_i$  (дифференциальный дроссель-эффект), определяющий температуру необратимо расширяющегося газа в конце адиабатического процесса дросселирования, как известно [2], дается следующим выражением:

$$\alpha_i = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_i = \frac{1}{C_P} \left[ T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right]. \quad (1)$$

Здесь все обозначения общеприняты в технической термодинамике [2], а индексы  $i$  и  $p$  означают постоянство энтальпии и давления.

Множество точек на диаграмме состояний  $(v, p)$  или  $(p, T)$ , в которых дифференциальный дроссель-эффект обращается в ноль, образует кривую инверсии процесса адиабатического дросселирования газа.

Как известно, процесс Джоуля-Томсона проявляется только на реальном газе. Одним из термических уравнений состояния реальных газов является двухпараметрическое уравнение Дитеричи [1]:

$$\left( P + \frac{a}{v^3} \right) (v - b) = R_\mu T, \quad (2)$$

в котором параметры  $a$  и  $b$ , также как и в уравнении состояния ван-дер-Ваальса, характеризуют силы взаимного притяжения между молекулами и их собственный объем.

2. Параметры уравнения Дитеричи  $a$  и  $b$  могут быть найдены по критическим параметрам состояния газа  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$ . Действительно, в критической точке выполняются условия:

Уравнение (2) и условия (3) приводят к следующей системе уравнений:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{кр} = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{кр} = 0. \quad (3)$$

$$\left( P_{кр} + \frac{a}{v_{кр}^3} \right) (v_{кр} - b) = R_\mu T_{кр},$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_{кр} = - \frac{R_\mu T_{кр}}{(v_{кр} - b)^2} + \frac{5}{3} \frac{a}{v_{кр}^3} = 0, \quad (4)$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{кр} = 2 \frac{R_\mu T_{кр}}{(v_{кр} - b)^3} - \frac{40}{9} \frac{a}{v_{кр}^3} = 0,$$

решая которую, получим:

$$a = \frac{32}{225} \sqrt[3]{30} (R_\mu T_{кр})^{5/3} / (P_{кр})^{2/3} = \alpha (R_\mu T_{кр})^{5/3} / (P_{кр})^{2/3},$$

$$b = \frac{1}{15} \frac{R_\mu T_{кр}}{P_{кр}} = \beta \frac{R_\mu T_{кр}}{P_{кр}},$$

$$v_{кр} = \frac{4}{15} \frac{R_\mu T_{кр}}{P_{кр}} = \gamma \frac{R_\mu T_{кр}}{P_{кр}},$$

где коэффициенты пропорциональности равны:  $\alpha = 9,44$ ;  $\beta = 0,067$ ;  $\gamma = 0,267$ .

По уравнению состояния (2) можно вычислить частную производную  $v'_{T^*}$ , подставив которую в (1) и исключив температуру из полученного выражения с учетом (2), найдем уравнение кривой инверсии в переменных P и v:

$$v^{5/3} - \frac{5a}{3bP}v + \frac{8a}{3P} = 0. \quad (5)$$

3. Необходимо отметить, что анализ процесса Джоуля-Томсона удобнее всего вести по уравнению кривой инверсии в интенсивных параметрах состояния P и T. В связи с этим произведем замену переменных в уравнении (5), что связано с решением данного уравнения относительно удельного объема v. При этом обратим внимание на одну особенность уравнения (5), позволяющую найти его приближенное решение, поскольку точное решение данного уравнения весьма громоздко и не представляет интереса.

Так, в частности, для азота критические параметры составляют:  $T_{кр} = 126 \text{ K}$ ,  $P_{кр} = 3,39 \text{ МПа}$ , тогда по уравнению (4) параметры уравнения Дитеричи для этого газа будут равны:  $a = 819,5$  и  $b = 7,358 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ . При дросселировании газа в среду с атмосферным или большим давлением свободный член уравнения (5)  $\mu = (8a)/(3P)$  становится малым  $\mu \sim 10^{-2}$ ,

поэтому решение уравнения (5) можно искать по методу малого параметра [3].

Подстановка  $t = v^{1/3}$  позволяет привести уравнение (5) к рациональному виду

$$t^5 - \frac{5a}{3bP}t^3 + \mu = 0, \quad \mu = \frac{8a}{3P}. \quad (6)$$

При малых значениях параметра  $\mu \rightarrow 0$  уравнение имеет два “нулевых” корня:

$$t_0^{(1)} = \sqrt{\frac{5a}{3bP}}, \quad t_0^{(2)} = 0,$$

причем, второй корень легко уточняется с учетом того, что при  $t \rightarrow 0$   $t^5 \ll t^3$ , тогда

$$t_0^{(2)} = 3\sqrt[3]{\frac{3bP}{5a}}\sqrt[3]{\mu} = \beta\sqrt[3]{\mu}$$

Точные решения уравнения (6) будем искать в окрестности “нулевых” решений  $t_0^{(1)}$  и  $t_0^{(2)}$ . Существование этих корней иллюстрирует график на рис.1, показывающий зависимость левой части (5) от величины удельного объема для азота при разных p.

Следуя методу малого параметра, представим первое решение уравнения (6) вблизи корня  $t_0^{(1)}$  в виде степенного ряда по малому параметру  $\mu$ :

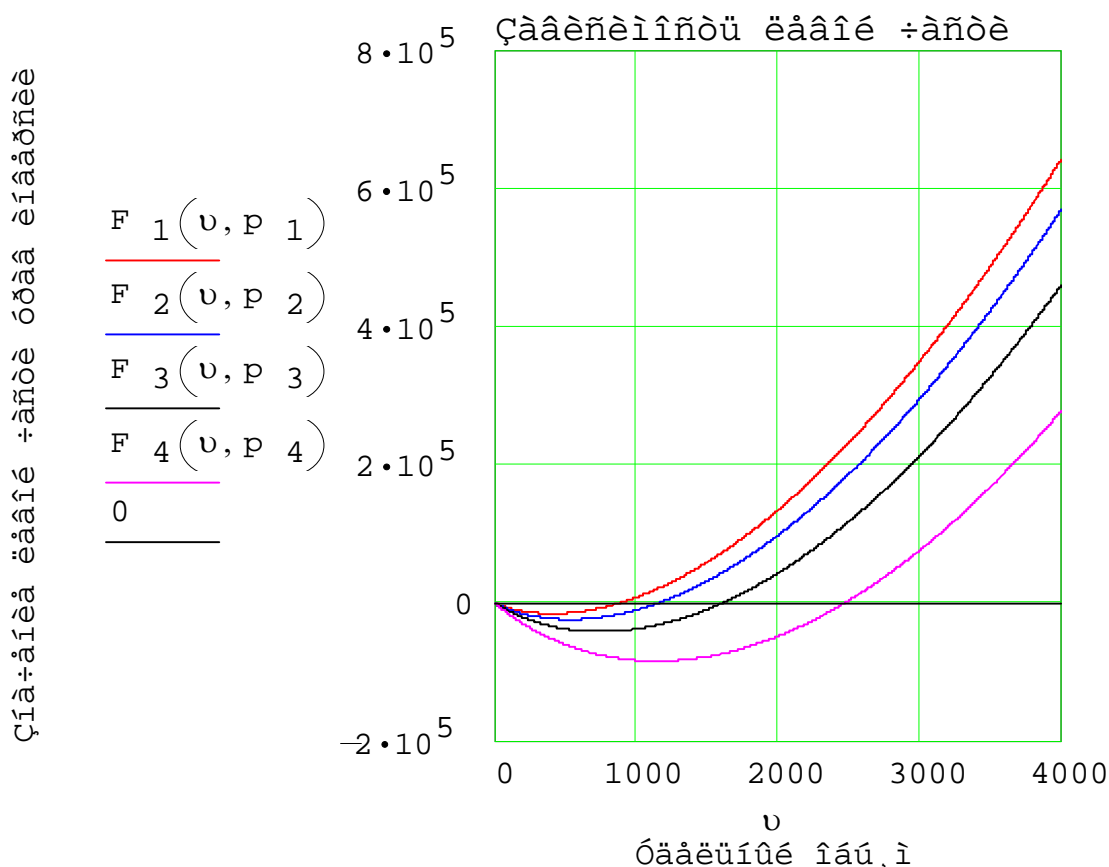


Рис.1. Зависимость левой части уравнения (5) от удельного объема для различных давлений: кривая 1- $P=0.006 \cdot P_{кр}$ , 2- $0.005 \cdot P_{кр}$ , 3- $0.004 \cdot P_{кр}$ , 4- $0.003 \cdot P_{кр}$ .

$$t_1 = t_0^{(1)} (1 + A_1 \mu + A_2 \mu^2 + A_3 \mu^3 + \dots) = t_0^{(1)} \sum_{n=0}^{\infty} A_n \mu^n, \quad (7)$$

где коэффициент  $A_0=1$ .

Подставляя в уравнение (6)  $t_1$  и вводя новую неизвестную  $X=t_1/t_0^{(1)}$ , приведем уравнение инверсии к виду:

где  $\alpha=1/[t_0^{(1)}]^5$ .

Далее заменяем в этом выражении  $X$  с учетом (7) и приравниваем коэффициенты при

$$X^5 - X^3 + \mu \alpha = 0,$$

одинаковых степеней малого параметра  $\mu$ , тогда получим следующую цепочку алгебраических уравнений для нахождения неизвестных коэффициентов  $A_n$  ряда (7)

$$\begin{aligned} 2A_1 + \alpha &= 0, \\ 2A_2 + 7A_1^2 &= 0, \\ 2A_3 + 14A_1A_2 + 9A_1^3 &= 0, \\ 2A_4 + 5A_1^4 + 7A_2^2 + 27A_1^2A_2 - 14A_1A_3 &= 0, \\ \dots \dots \dots \end{aligned}$$

откуда последовательно можно вычислить первые коэффициенты  $A_n$ :

$$A_1 = -\frac{1}{2}\alpha, \quad A_2 = -\frac{7}{8}\alpha^2, \quad A_3 = -\frac{5}{2}\alpha^3, \quad A_4 = -\frac{1105}{128}\alpha^4, \dots,$$

тогда первый корень уравнения (5) примет вид:

$$v_1 = \left( \frac{5a}{3bP} \right)^{3/2} (1 + A_1 \mu + A_2 \mu^2 + A_3 \mu^3 + \dots). \quad (8)$$

Второй корень уравнения (5) будем искать также в виде ряда по степеням параметра  $\mu$ :

Подставляя ряд (9) в уравнение (6) и сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $\mu$ , найдем, что все коэффициенты с нечетными индексами обращаются в ноль, т.е.  $B_{2n-1}=0$ , а для коэффициентов с четными индексами получим следующую систему

$$\begin{aligned} t_1 &= t_0^{(2)} (1 + B_1 \mu^{1/3} + B_2 \mu^{2/3} + B_3 \mu^{3/3} + \dots) = \\ &= \beta \mu^{1/3} \sum_{n=0}^{\infty} B_n (\mu^{1/3})^n, \quad B_0 = 1. \quad (9) \end{aligned}$$

рекуррентных уравнений:

$$\begin{aligned} -3B_2 + \beta^3 &= 0, \\ 5\beta^5 B_2 - 3B_4 - 3B_2^2 &= 0, \\ -4B_2 B_4 - 3B_6 - B_2(2B_4 + B_2^2) + \beta^6(5B_4 + 10B_2^2) &= 0, \end{aligned}$$

откуда последовательно найдем несколько первых коэффициентов ряда

$$B_2 = \frac{1}{3}\beta^5, \quad B_4 = \frac{4}{9}\beta^{10}, \quad B_6 = \frac{65}{81}\beta^{15},$$

где параметр  $\beta$  задачи определен выражением

$$\beta = \left( \frac{3bP}{5a} \right)^{1/3}.$$

С учетом этих выражений второе решение уравнения (5) можно представить в виде:

$$v_2 = t_2^3 = \beta^3 \mu^3 \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} (\mu^{1/3})^{2n} \right)^3 = \frac{8}{5} b \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \mu^{2n/3} \right)^3. \quad (10)$$

Обратим внимание на тот факт, что оба решения (8) и (10) для данного газа зависят только от давления, т.е.  $v_1=v_1(P)$ ,  $v_2=v_2(P)$ .

Полученные решения позволяют найти уравнение кривой инверсии газа Дитеричи в переменных (P,T), если заменить в уравнении состояния Дитеричи удельный объем  $v$  либо по решению (8), либо по решению (10), т.е.

$$T_1 = \frac{1}{R_\mu} \left( P + \frac{a}{[v_1(P)]^{5/3}} \right) (v_1(P) - b), \quad (11)$$

$$T_2 = \frac{1}{R_\mu} \left( P + \frac{a}{[v_2(P)]^{5/3}} \right) (v_2(P) - b).$$

Эти функции описывают две ветви инверсионной кривой, как и в случае газа ван-дер-Ваальса.

4. Найдем параметры критической точки на кривой инверсии газа Дитеричи. Формально это задача сводится к решению уравнения:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{in*} = 0,$$

но такой подход ведет к громоздким выкладкам, и не применим к приближенным решениям (11). Проще всего использовать тот очевидный (рис.2) факт, что в критической точке (параметры отмечены \*) на кривой инверсии (in) оба решения  $v_1(P)$  и  $v_2(P)$  должны совпадать и, кроме того, давление в этой точке  $P_{in}^*$  должно быть наибольшим из всех возможных. При этом условии формально полагая в (8) и (10)  $P \rightarrow \infty$  и удерживая в (8) коэффициент  $(5/3)a/(bP)$  с учетом условия, что  $\mu \rightarrow 0$  при  $P \rightarrow \infty$ , для удельных объемов в критической точке можно получить следующие выражения

$$v_{1*} = \left( \frac{5a}{3bP_{in*}} \right)^{3/2}, \quad v_{2*} = \frac{8}{5}b.$$

Приравняв правые части этих выражений, а также учитывая выражения (8) и (10), найдем параметры состояния в критической точке на кривой инверсии:

$$P_{in*} = \frac{5}{3} \sqrt[3]{\frac{25a}{64b^5}}, \quad T_{in*} = \frac{11}{8} \sqrt[3]{\frac{25a}{64R_\mu b^3}}, \quad v_{in*} = \frac{8}{5}b.$$

В частности, для азота, у которого  $a=819,5$  и  $b=7,358 \cdot 10^{-4}$ , вычисления по этим формулам дают следующие значения:  $P_{in*}=166,4$  МПа,  $T_{in*}=92,6$  К,  $v_{in*}=1,18 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/кг, или в приведенном виде:

$$\frac{T_{in*}}{T_{кр}} = 0,735 \quad \frac{P_{in*}}{P_{кр}} = 49,1.$$

Другой характеристикой инверсионной кривой газа Дитеричи, так же как и ван-дер-ваальсовского газа, являются температуры  $T_a$  и  $T_b$ , при которых кривая инверсии пересекает ось давлений, причем  $T_a$  определяется левой ветвью  $v_1(P)$ , а  $T_b$  - правой  $v_2(P)$ .

Для нахождения этих температур, имеющих место при малых  $P$ , нельзя использовать решения уравнения (5) в форме (8) или (10), поскольку они получены в предположении малости параметра  $\mu$ . При малых  $P$  этот параметр не удовлетворяет условию малости, а ряды (8) и (10) становятся расходящимися.

Вследствие этого найдем решение уравнения (5) при малых давлениях, для чего умножим его на  $P^{5/3}$  и приведем к виду:

$$(Pv)^5 - \frac{5}{3} \frac{a}{b\sqrt{P}} (Pv) + \frac{8}{3} a^3 \sqrt{P^2} = 0.$$

Полагая здесь  $Z^3 = Pv$ , перепишем уравнение в виде

$$Z^5 - \frac{5}{3} \frac{a}{b\sqrt{P}} Z^3 + v = 0, \quad (12)$$

где параметр  $v$ , равный

$$v = \frac{8}{3} a^3 \sqrt{P^2},$$

становится малым при  $P \rightarrow 0$ , поэтому решение уравнения (12) можно искать тем же методом.

При  $v=0$  уравнение (12) имеет два "нулевых" решения (третье тривиальное):

$$Z_0^{(1)} = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{a}{b\sqrt{P}}}, \quad Z_0^{(2)} = \sqrt[3]{\frac{3}{5} \frac{b\sqrt{P}}{a}} \sqrt[3]{v} = kv^{\frac{1}{3}},$$

в окрестности которых можно искать точные решения методом малого параметра.

Первое решение представим вблизи  $Z_0^{(1)}$  так:

$$Z_1 = Z_0^{(1)} (1 + C_1 v + C_2 v^2 + \dots) = Z_0^{(1)} \sum_{n=1}^{\infty} C_n v^n \quad (13)$$

или же, обозначив через  $X = Z_1 / Z_0^{(1)}$ , преобразуем (12) к виду:

$$X^5 - X^3 + \frac{v}{\left[ Z_0^{(1)} \right]^3} = 0,$$

но это уравнение совпадает с уже рассмотренным выше уравнением (6), поэтому коэффициенты ряда (13)  $C_n$  суть коэффициенты  $A_n$  ряда (7):

$$C_1 = -\frac{1}{2} \alpha, \quad C_2 = -\frac{7}{8} \alpha^2, \quad C_3 = -\frac{5}{2} \alpha^3, \quad C_4 = -\frac{1105}{128} \alpha^4,$$

с единственным отличием в параметре  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{1}{\left[ Z_0^{(1)} \right]^3} = \left( \frac{3}{5} \frac{b\sqrt{P}}{a} \right)^{5/2}.$$

При известных коэффициентах  $C_n$  решение уравнения (12) относительно  $v_1$  можно представить в виде:

$$v_1(P) = \sqrt{\left( \frac{5}{3} \frac{a}{bP} \right)^3 \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n v^n \right)^3} \quad (14)$$

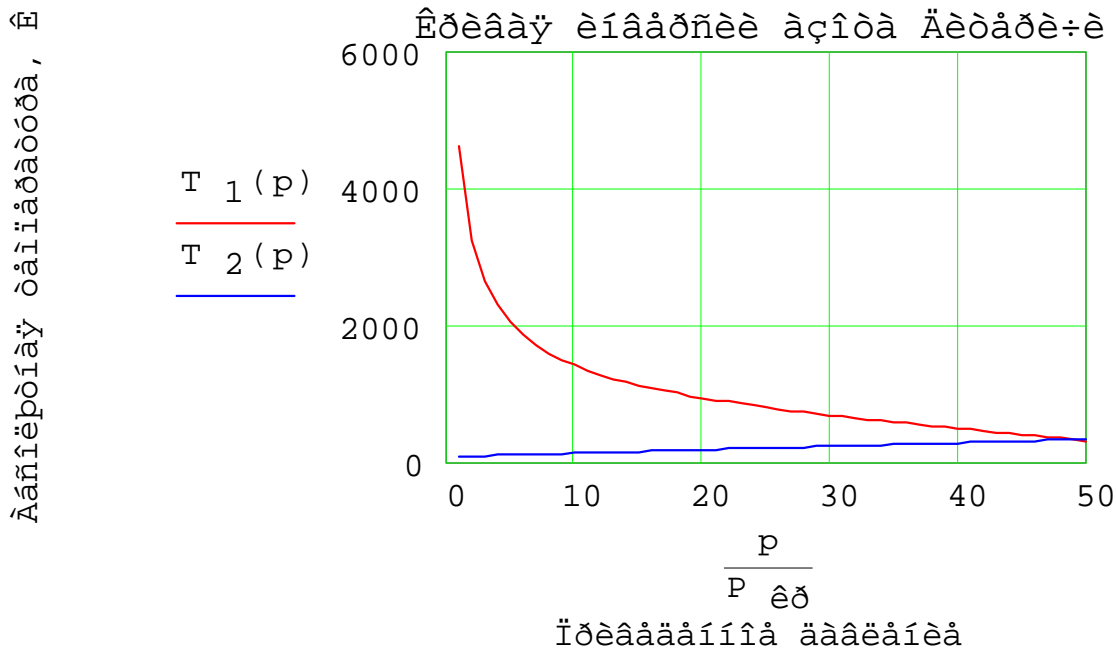


Рис.2. Кривая инверсии  $T=T(P)$  процесса Джоуля-Томсона для газа Дитеричи: кривая 1-  $T(p)$  по уравнению (8), кривая 2-  $T(p)$  по уравнению (10).<sup>2</sup>

Следует отметить, что давление физически не может устремиться к нулю, т.к. кривая  $v_1(P)$  пересечёт либо кривую сублимации, либо кривую насыщения.

Второе решение уравнения (12) будем искать вблизи второго корня  $Z_0^{(2)}$  в виде следующего ряда по степеням малого параметра  $v$ :

$$Z_2 = Z_0^{(2)} \left( 1 + D_1 v^{\frac{1}{3}} + D_2 v^{\frac{2}{3}} + \dots \right) = kv^{\frac{1}{3}} \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} v^{\frac{n}{3}} \right).$$

Но ряд этого вида с точностью до обозначений совпадает с решением уравнения (9), поэтому все коэффициенты  $D_{2n}$  совпадают с коэффициентами  $B_{2n}$ , если параметр  $\beta$  заменить на  $k$ :

$$D_2 = \frac{1}{3} k^5, D_4 = \frac{4}{9} k^{10}, D_6 = \frac{4}{9} k^{15}, \dots$$

но тогда второе решение уравнения (12) относительно удельного объёма примет вид

$$v_2(P) = \frac{8}{5} b \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} D_{2n} v^{2n/3} \right)^3, \quad v = \frac{8}{3} a^3 \sqrt{P^2}. \quad (15)$$

Соотнесем температуры  $T_a$  и  $T_b$  с решениями  $v_1(P)$  и  $v_2(P)$  соответственно, тогда, подставив в уравнение состояния Дитеричи  $v_1(P)$  и заменяя  $P$  давлением насыщения  $P_s$ , для температуры  $T_a$  можно получить следующую формулу:

$$T_a = \left( \frac{5a}{3b} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{R_{\mu} \sqrt{P_s}}.$$

Подставив же решение  $v_2(P)$  и устремив  $P \rightarrow 0$ , найдем температуру  $T_b$ :

$$T_b = \frac{3}{5} \left( \frac{5}{8} \right)^{\frac{5}{3}} \frac{a^3 \sqrt{b^2}}{R_{\mu}}.$$

Расчет по этому выражению приводит к значению  $T_b \cong 1$  К для азота.

5. Представляет интерес сравнить результаты расчета инверсионной кривой на основе уравнения Дитеричи с результатами

расчета на основе уравнения ван-дер-Ваальса, а также опытными значениями.

Так, расчет по уравнению ван-дер-Ваальса приводит к следующим значениям критических параметров на кривой инверсии [2]:  $P_{in}^*/P_{кр} = 9$ ,  $T_{in}^*/T_{кр} = 3$ . Эти же параметры рассчитанные по уравнению Дитеричи соответственно составляют 49,1 и 0,735, опытные данные (по азоту) приводят к значениям 11,2 и 2,48 [2]. Как видим, расхождение между опытными и расчетными значениями координат критической точки значительно расходятся друг с другом. В то же время опытные значения температур инверсионной кривой  $T_1(1P_{кр}) = 116$ ,  $T_2(5P_{кр}) = 130$  и  $T_3(10P_{кр}) = 223$  К хорошо соответствуют тем же температурам газа Дитеричи  $T_1(1P_{кр}) = 98$ ,  $T_2(5P_{кр}) = 120$  и  $T_3(10P_{кр}) = 214$  К, но лишь на ветви меньших температур. На ветви же больших температур имеет место значительное расхождение: а) опытные значения при указанных давлениях дают следующие температуры - 880, 516 и 393 К; б) расчёт по уравнению Дитеричи - 4600, 2000 и 1400 К. Другое отличие обнаруживается в точках пересечения инверсионной кривой с осью давлений: опыт и уравнение ван-дер-Ваальса дают  $T_a \cong 6,75 T_{кр} \cong 844$  К, то температура по уравнению Дитеричи приводит к  $T_a \sim 1/P_s^{1/2} \rightarrow \infty$ . Сравнение вторых точек пересечения инверсионной кривой с осью давлений даёт: опыт (газ ван-дер-Ваальса)  $T_b \cong 0,75 T_{кр} = 94$  К, газ Дитеричи  $T_b \cong 1$  К.

Следует отметить, что решение аналогичной задачи с использованием первого уравнения Дитеричи приводится в [4, задача 43], однако в преобразованиях допущена ошибка, что делает результаты неверными.

Сравнение расчета инверсионной кривой по уравнению Дитеричи с опытными данными позволяет сделать вывод о хорошем соответствии на левой ветви и при больших давлениях, на правой же ветви значения сильно расходятся.

#### Список использованной литературы

1. Базаров И. П. Термодинамика/М.: Высшая школа, 1976. - 447 С.
2. Кириллов В. А., Сычёв В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика/М.: Энергия, 1974. - 447 С.
3. Эльсгольц Л. Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление/М.: Наука, 1969. - 279 С.
4. Кубо Р. Термодинамика/М.: Мир, 1970. - 304 С.

Статья поступила в редакцию 12.10.99г.