

Автор ер,
с 32

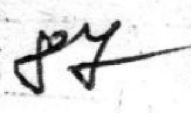
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М.В. Ломоносова

Аспирант СЕРДЮК Л.С.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА
ИССЛЕДОВАНИЕ
СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ОРТО-ПАРА СОСТАВОВ
С ПОМОЩЬЮ ЕДИНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

/ 274 - теоретические основы теплотехники /

Переучет 10. 

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1969

В В Е Д Е Н И Е

В настоящее время значительно ускорились темпы развития энергетики, холодильной и криогенной техники. В этих отраслях народного хозяйства непрерывно увеличивается использование водорода, который приобрёл в последнее время огромное практическое значение.

Существуют две молекулярные модификации водорода, отличающиеся направлением ядерных спинов — ортоводород / $o\text{-H}_2$ / и параводород / $p\text{-H}_2$ /. Обычный водород является при всех температурах смесью этих двух модификаций, причем соотношение между их концентрациями зависит в основном от температуры и почти совсем не зависит от давления. При комнатной температуре водород состоит из 75% $o\text{-H}_2$ и 25% $p\text{-H}_2$ /нормальный водород — $n\text{-H}_2$ /. При температурах порядка нормальной температуры кипения водорода почти весь водород состоит из пара-модификации /0,21% $o\text{-H}_2$ /. В литературе такую смесь называют просто параводородом. В отсутствие катализатора орто-пара конверсия происходит чрезвычайно медленно, так что вполне возможно существование концентрации, значительно отличающейся от равновесной. В связи с этим были проведены измерения многих теплофизических свойств нормального водорода и параводорода в широком диапазоне температур. Ранние исследования (примерно до 1930 г.) проводились при отсутствии сведений о существовании молекулярных модификаций у водорода. Экспериментаторы, вероятно, проводили опыты с нормальным водородом, имеющим требуемую температуру, не уделяя большого внимания времени выдержки вещества при низких температурах. Поэтому данные для низких температур, полученные до 1930 г., следует использовать весьма осторожно и лишь после тщательного анализа, тем более, что в экспериментальной установке могло оказаться вещество, в той или иной мере ускоряющее орто-пара конверсию.

Несмотря на повышенный интерес, проявляемый в последнее время к термодинамическим свойствам водорода и

обусловленный необходимостью проектирования и усовершенствования аппаратуры для производства и использования жидкого водорода, до настоящего времени не было проведено апробации и согласования всего накопленного экспериментального материала для водорода, так же как и сопоставления и увязки термодинамических величин для различных его составов, что весьма целесообразно ввиду их близости.

Целью настоящей работы является анализ, согласование и обобщение имеющихся термодинамических данных для параводорода, нормального водорода и равновесной орто-пара смеси, пополнение их в неисследованных областях и представление в наиболее компактной форме — в виде единых уравнений состояния. Учитывая широкий диапазон параметров использования водорода, единое уравнение состояния в этом случае приобретает особое практическое значение, так как разрешает надежно и одним и тем же методом согласовать все термодинамические данные в широком интервале температур и давлений. Получение единого уравнения состояния, с высокой точностью описывающего все термодинамические величины, имеет и самостоятельный научный интерес, так как такая попытка была сделана впервые.

С помощью единых уравнений состояния были рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств указанных составов водорода и построены диаграммы состояния. В процессе исследования наряду с практическими результатами получены новые теоретические выводы.

Диссертация состоит из четырех глав и приложения, в котором приведены сокращенные таблицы термодинамических свойств параводорода, нормального водорода и равновесной орто-пара смеси, а также фотографии некоторых диаграмм состояния.

1. МЕТОДИКА СОСТАВЛЕНИЯ ЕДИНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ПРЕДСТАВЛЕННОГО ЧЕРЕЗ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ФУНКЦИИ

Ван-дер-Ваальс, основываясь на представлении о непрерывности жидкого и газообразного состояния, предложил уравнение, которое оказалось в состоянии дать качественное описание термодинамического поведения газов и жидкостей в

довольно широком диапазоне параметров. Несмотря на многочисленные попытки усовершенствовать уравнение Ван-дер-Ваальса, оно сохранило за собой только качественный характер и непригодно для количественных расчетов. Со времен Ван-дер-Ваальса было предложено большое количество уравнений состояния. С помощью этих уравнений описаны с высокой точностью, не уступающей точности эксперимента, свойства жидкой и газообразной фаз многих веществ. Однако, хотя в литературе и упоминалось о принципиальной возможности составления единого уравнения состояния, до последнего времени не было составлено такого уравнения для какого-либо вещества, да и сам вопрос о возможности его составления считался спорным. Во многом это объясняется необходимостью использования сравнительно большого количества констант в едином уравнении состояния, и следовательно, трудностью вычислительных работ при его составлении и использовании для расчета термодинамических свойств, так же как и отсутствием общепризнанной единой для газа и жидкости формы уравнения состояния. С другой стороны, единое уравнение состояния имеет ряд существенных преимуществ перед уравнением, состоящим из отдельных частей. Во-первых, единое уравнение состояния дает возможность однозначно согласовать термические и калорические величины во всей однофазной области. Во-вторых, оно позволяет рассчитывать свойства вещества значительно точнее и проще, избегая при этом трудоемкой операции согласования данных на стыке частей уравнения. В-третьих, оно пригодно для расчета фазовых равновесий веществ, что является особо перспективным в применении к изучению свойств смесей. В-четвертых, единое уравнение состояния позволяет рассчитать свойства вещества в метастабильных состояниях внутри кривой насыщения, которые могут быть реализованы только в специальных условиях.

Широкое применение ЭЦВМ в последнее время устранило трудности вычислительных работ и способствовало решению проблемы составления единого уравнения состояния. Общее количество констант в едином уравнении состояния, как правило, не превосходит суммарного количества констант в уравнении, состоящем из отдельных частей и справедливым

в том же диапазоне параметров. Процесс же программирования при расчете термодинамических свойств с помощью единого уравнения состояния на ЭЦВМ значительно проще.

При составлении единого уравнения состояния форма уравнения приобретает особое значение, так как рациональная форма дает возможность разработать простую и надежную методику определения коэффициентов этого уравнения и тем самым способствует решению задачи. Нами для исследований была выбрана форма уравнения состояния, представленного через элементарные функции:

$$Z = \alpha_0(\omega) + \alpha_1(\omega) \bar{V} + \beta(\omega) B + \gamma(\omega) y(\bar{V}) + \dots, \quad (1)$$

где $Z = \frac{PV}{RT}$, $\omega = \frac{V_k}{V}$, $\bar{V} = \frac{T_k}{T}$, B - второй вириальный коэффициент. Форма (1) базируется на теоретически обоснованной вириальной форме и на учете особенностей конфигурации термодинамической поверхности реального газа. Она была предложена Я.З.Казавчинским в 1954 г. и давала возможность получить единое уравнение состояния путем определения объемных элементарных функций по данным в сверхкритической области, где изотермы непрерывны, а температурных функций для докритических изотерм - по имеющимся данным в паровой и жидкой фазах. Однако существовавшие методики определения элементарных функций были не в состоянии справиться с задачей составления единого уравнения состояния. Согласно всем этим методикам часть элементарных функций определялась по ограниченному числу P, V, T - данных и впоследствии не подвергалась никакой корректировке. Так как в этих функциях неизбежно присутствовали погрешности из-за неточности их определения и аналитического отбражения, область справедливости уравнения состояния значительно сокращалась. Сложную задачу составления единого уравнения состояния стало возможным решить благодаря использованию численно-графического метода, впервые получившего в настоящей работе свое конкретное применение и дальнейшее развитие.

Основной отличительной особенностью численно-графического метода является возможность корректировки любой элементарной функции на любом этапе составления уравнения состояния. Например, объемные функции α_0 и α_1 уточ-

няются при неизменных остальных элементарных функциях линейризацией изохор в координатах $Z - \beta V - \gamma y, \bar{V}$. Для уточнения β и γ производится линейризация изохор в координатах $\frac{Z - \alpha_0 - \alpha_1 \bar{V}}{B}, \frac{y}{B}$, а для уточнения температурных функций B и y - линейризация изотерм в координатах $\frac{Z - \alpha_0 - \alpha_1 \bar{V}}{\beta}, \frac{\gamma}{\beta}$. Первоначально элементарные функции можно определять с помощью наиболее достоверных экспериментальных данных и проводить корректировку функций с учетом всех опытных данных только на последних этапах. При этом можно избежать громоздкой работы по составлению согласованной сетки опорных P, V, T - данных и совместить корректировку элементарных функций с согласованием экспериментальных данных. Аппроксимация элементарных функций производится не сразу для всех функций, а последовательно; при этом погрешности аналитического описания каждой функции частично компенсируются корректировкой остальных табличных функций путем повторной линейризации.

В процессе получения уравнений состояния для пароводорода и нормального водорода, применения и развития в связи с этим численно-графического метода, нами была разработана методика составления единого уравнения состояния с помощью ЭЦВМ. К сожалению, ни один из опубликованных методов использования ЭЦВМ для аналитического описания термодинамической поверхности нельзя применить для составления единого уравнения состояния, справедливого в широком диапазоне параметров. В частности, метод последовательного выделения вириальных коэффициентов, предложенный М.П.Вукаловичем, В.В.Алтуниным и Г.А.Спиридоновым, удобен для нахождения только нескольких первых вириальных коэффициентов. Процесс аппроксимации P, V, T - данных в широкой области параметров методом наименьших квадратов оказывается достаточно тяжелым, поскольку система из большого числа уравнений, с помощью которой находятся коэффициенты уравнения состояния, оказывается плохо обусловленной. Не случайно количество коэффициентов в уравнениях, составленных с помощью ЭЦВМ методом наименьших квадратов, не превышает 16-22, причем дальнейшее увеличе-

ние числа коэффициентов ухудшает приближение к экспериментальным данным. В этом заключается существенный недостаток известных методик составления уравнения состояния с помощью ЭЦВМ методом наименьших квадратов^{х/}, приводящий к тому, что такие уравнения либо справедливы в узком диапазоне параметров, либо имеют невысокую точность.

Разработанная нами методика составления единого уравнения состояния на ЭЦВМ также основана на использовании метода наименьших квадратов, однако он применяется последовательно для нахождения отдельных групп постоянных уравнения при неизменных остальных. Особенностью методики является последовательное уточнение значений элементарных функций методом наименьших квадратов, которое заменяет графические построения, применявшиеся в численном графическом методе для этой цели. Применение ЭЦВМ позволяет многократно находить поправки к элементарным функциям и тем самым компенсировать погрешности аппроксимации полученных ранее функций при нахождении следующих. Уточнение продолжается до совпадения с заданной точностью двух последовательных значений $\sum \Delta Z_i^2$, что достигается, как правило, после трех-четырех циклов. Предлагаемая методика выгодно отличается от существующих способов составления уравнения состояния на ЭЦВМ тем, что практически не ограничивает общее число постоянных N в уравнении, и при ее использовании минимальное значение $\sum \Delta Z_i^2$, достигаемое в результате последовательных приближений уменьшается с увеличением N . Это дает возможность, используя необходимое число постоянных, составить уравнение состояния, имеющее высокую точность в широком диапазоне параметров. Эффективность методики и ее особенности были исследованы на примере параводорода. Полученное на ЭЦВМ уравнение состояния параводорода может иметь самостоятельное значение при расчете термодинамических свойств в соответствующем диапазоне параметров.

^{х/} После окончания настоящей работы нам стало известно, что в МЭИ В.В.Алтунин, Г.А.Спиридонов, О.Г.Гадецкий методом регуляризации решили задачу составления уравнения состояния, содержащего до 50 постоянных.

Дальнейшим развитием теории составления уравнения состояния, представленного через элементарные функции, явилась разработанная в диссертации методика составления уравнения на ЭЦВМ при непосредственном использовании экспериментальных данных о термических и калорических свойствах реального газа. Показаны ее особенности по сравнению со способом составления уравнения состояния по опорным P, V, T - данным.

11. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАВОДОРОДА

Хотя в последние годы термодинамические свойства параводорода были предметом тщательного изучения, до настоящего времени известна только одна работа (Гудвин, Диллер, Родер, Вебер. 1963) по измерению P, V, T - свойств этой модификации в широком интервале параметров. Данные этой работы охватывают диапазон температур 15-100°К при максимальном давлении 350 атм. При температурах выше 100°К опытные данные о термодинамических свойствах параводорода отсутствуют. Исследование относительного расположения термодинамических поверхностей $n-H_2$ и $H-H_2$ позволило установить, что разность коэффициентов сжимаемости ($Z_{n-H_2} - Z_{H-H_2}$) при одинаковых плотностях ρ и температурах T °К доходит до 3% от Z_{n-H_2} на критической изотерме и убывает с повышением температуры (Рис.1), причем начиная с $T=75$ °К, эта разность не превышает погрешности эксперимента. Поэтому при составлении уравнения состояния параводорода для температур выше 100°К допустимо использовать термические данные для нормального водорода. Наиболее точные исследования P, V, T - зависимости нормального водорода в этой области были выполнены Михельсом и соавторами (1959) и Джонстоном и Уайтом (1950). Измерения P, V, T - свойств, представленные в работах Холборна и Отто (1925), Бартлетта и соавторов (1928) и Вибе и Гедди (1938) уступают по точности результатам этих работ. На рис.2, в координатах ω, T , показаны пределы изменения параметров исследований различных экспериментаторов. Там же показана и граница справедливости составленного нами уравнения состояния. В незаштрихованной области

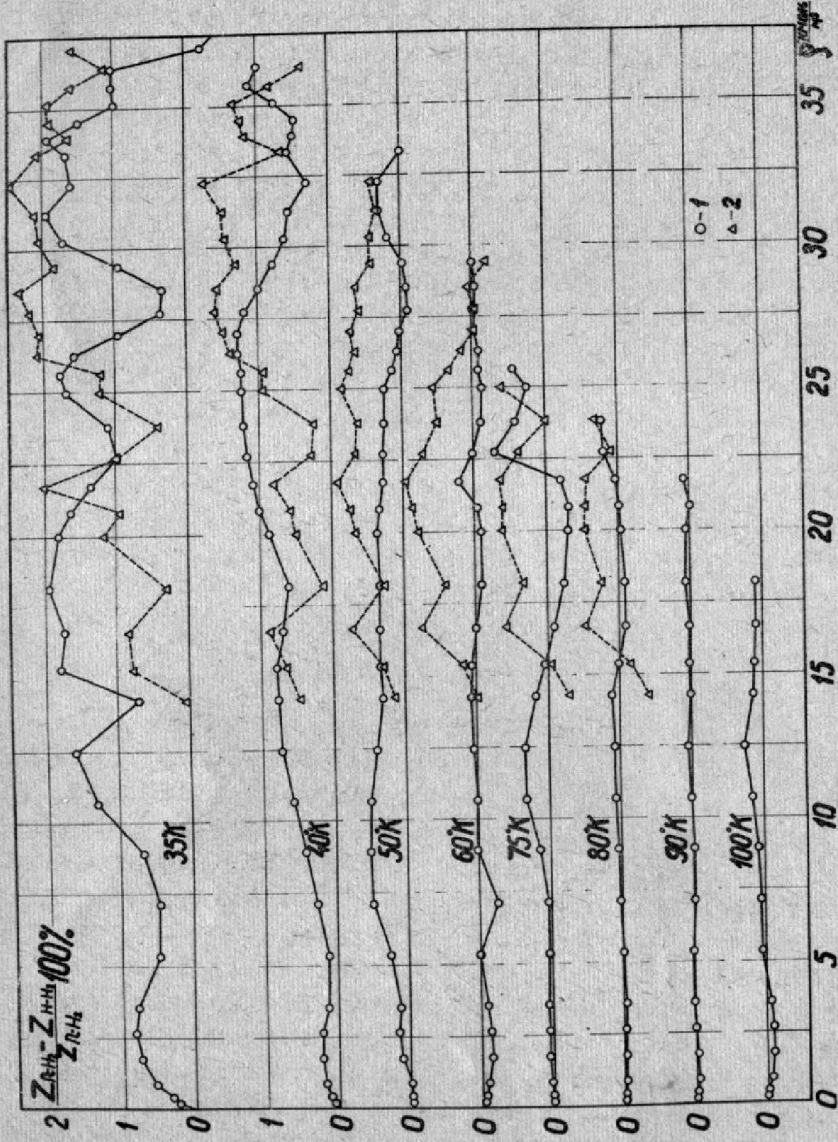


Рис. 1.

Разности коэффициентов сжимаемости $p-H_2$ и $n-H_2$ при одинаковых температурах и плотностях

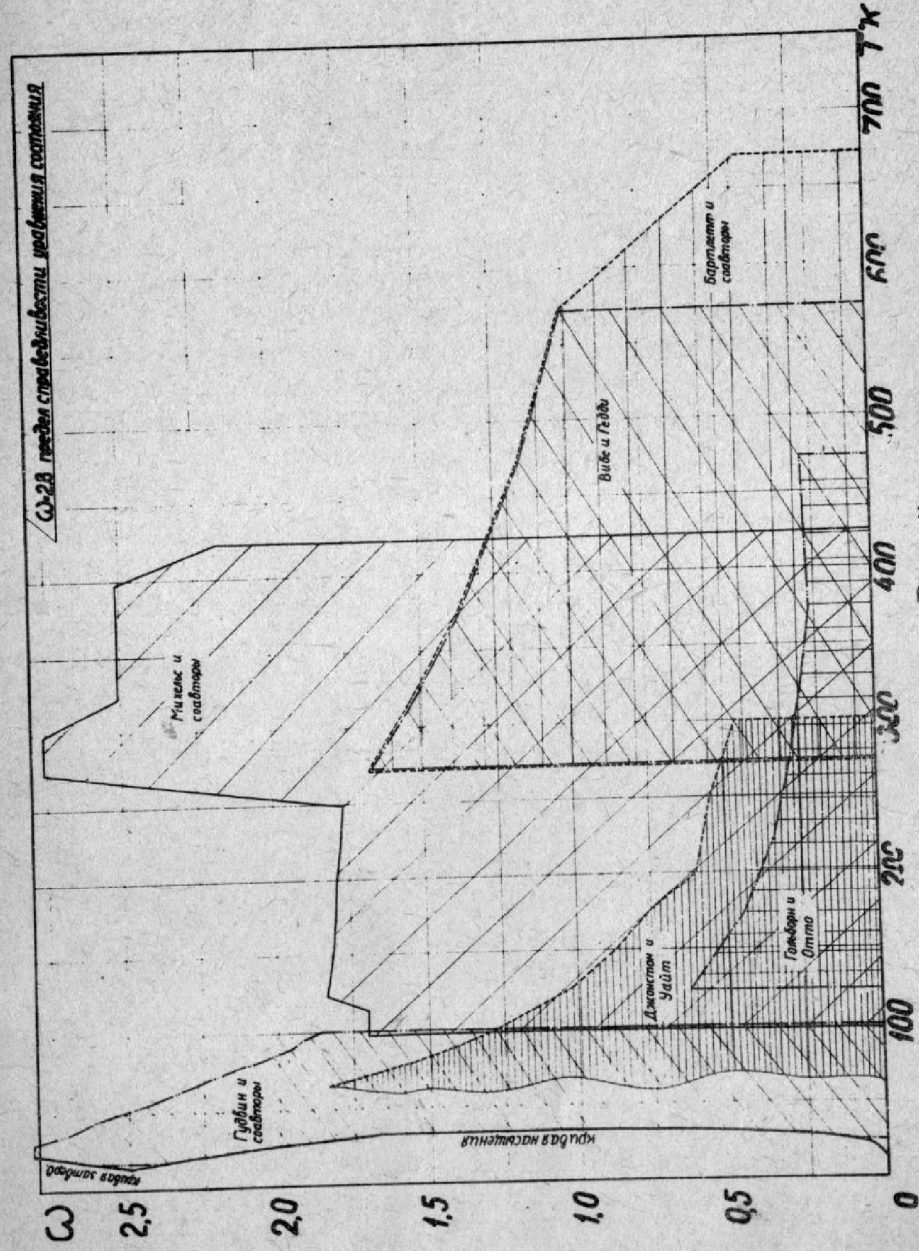


Рис. 2.

Экспериментальные P, V, T - данные, использованные при составлении уравнения состояния

экспериментальные P, V, T - данные отсутствуют, и составленное нами уравнение состояния, обеспечивающее надежную интерполяцию и экстраполяцию, является единственным источником информации о поведении вещества в этой области. С целью проверки уравнения состояния можно рекомендовать провести дополнительные экспериментальные исследования в диапазоне температур $50-300^\circ\text{K}$ и давлений $1000-3000$ бар.

Так как численно-графический метод позволяет учитывать все экспериментальные данные непосредственно при окончательной корректировке элементарных функций, в процессе получения уравнения состояния параводорода не производилось составления согласованной сетки опорных P, V, T - данных. Уравнение записывается в форме

$$Z = d_0 + d_1 v + \beta B + \gamma \varphi \quad (2)$$

где объемные элементарные функции имеют вид:

$$d_0 = 1 + \sum_{i=2}^{i=10} a_i \omega^i, \quad d_1 = \sum_{i=2}^{i=10} b_i \omega^i, \quad \beta = \sum_{i=1}^{i=10} c_i \omega^i, \quad \gamma = \sum_{i=2}^{i=10} d_i \omega^i \quad (3)$$

Температурная функция φ равна нулю при температурах, превышающих температуру Бойля. Для обеспечения этого условия при аппроксимации функции φ был введен множитель $e^{-k v^{-2}}$, резко убывающий при повышении температуры:

$$\varphi = [\exp(-0,23786 v^{-2})] \sum_{i=1}^{i=8} g_i v^i \quad (4)$$

Аналитическому описанию второго вириального коэффициента B предшествовала его экстраполяция в область высоких температур, выполненная с целью расширения области действия уравнения состояния.

Для обоснованного выбора подходящей формы потенциала межмолекулярного взаимодействия и определения его параметров нами были построены для наиболее широко используемых потенциалов межмолекулярного взаимодействия графики зависимости

$$\bar{B}_i^* = f(\lg \theta^*) \quad (5)$$

$$\text{где } \bar{B}_i^* = \left(\frac{B_i^*}{B_{n-d}^*} \right)_{\theta^* = idem} : \left(\frac{B_i^*}{B_{n-d}^*} \right)_{\theta^* = 1} \quad (6)$$

индекс i означает какой-то определенный потенциал межмолекулярного взаимодействия, индекс $n-d$ означает потенциал Леннарда-Джонса (6-12), θ^* - приведенная температура, равная $\frac{T_i^*}{T_{iB}^*}$, T_{iB}^* - температура Бойля. Достоинством примененных координат является то, что с помощью графиков можно наглядно судить о характере и величине отклонений вторых вириальных коэффициентов, рассчитанных с помощью различных потенциалов, от величин B_{n-d}^* при любых приведенных температурах θ^* . При совмещении графиков можно судить и о расхождениях между собой вириальных коэффициентов, рассчитанных с помощью соответствующих потенциалов. С помощью графиков легко может быть подобрана для любого вещества форма потенциала межмолекулярного взаимодействия и определены его параметры, наилучшим образом удовлетворяющие опытным данным о втором вириальном коэффициенте. Для водорода было найдено, что наилучшее совпадение с опытными данными дает потенциал Леннарда-Джонса (6-12) при следующих значениях силовых постоянных: $\frac{\epsilon}{K} = 32,21^\circ\text{K}$ и $b_0 = 32,12 \text{ см}^3/\text{моль}$. С помощью этих силовых постоянных была выполнена экстраполяция второго вириального коэффициента до 5000°K . При аппроксимации принятых значений B во всем диапазоне температур $14-5000^\circ\text{K}$ одним уравнением возникли большие затруднения, обусловленные наличием на кривой $B = f(v)$ острого максимума. Учитывая к тому же, что при $T > 110^\circ\text{K}$ значения второго вириального коэффициента для нормального водорода и параводорода совпадают, было признано целесообразным описать кривые $B = f(v)$ для каждого из составов в интервале $110-5000^\circ\text{K}$ общим уравнением, а в области более низких температур - различными уравнениями. Для $T < T_B$ второй вириальный коэффициент аппроксимирован полиномом от v :

$$B_{T \leq 110^\circ\text{K}} = \sum_{i=0}^{i=8} e_i v^i \quad (7)$$

Для описания изменения B при $T \geq 110^\circ\text{K}$ были исследованы несколько видов аппроксимирующих функций. Наилуч-

шее удовлетворение при минимальном числе постоянных по -
казала форма разложения второго вириального коэффициента
для потенциала Леннарда-Джонса (6-12):

$$B_{T \gg 110^\circ K} = \sum_{i=1}^{i=9} f_i v^{i/4} \quad (8)$$

При температуре $110^\circ K$ значения B и производных $\frac{dB}{dv}$
и $\frac{d^2B}{dv^2}$, рассчитанные по уравнениям (7) и (8), практиче -
ски не отличаются.

Метод представления уравнения состояния через эле -
ментарные функции позволяет использовать эксперименталь -
ные калорические величины для корректировки температурных
функций, найденных по термическим данным. Это значительно
повышает надежность уравнения состояния. Особенно удобны
для этой цели данные об изохорной теплоемкости, выражение
для которой имеет достаточно простой вид. Нами была про -
ведена корректировка аналитического выражения для второго
вириального коэффициента на основании данных Юнга и
Диллера (1962) с помощью соотношения

$$\frac{d^2B}{dv^2} = \left(\frac{C_{v\infty} - C_v}{Rv^2} - \frac{d^2\gamma}{dv^2} \int_0^\omega \gamma \frac{d\omega}{\omega} \right) : \int_0^\omega \beta \frac{d\omega}{\omega} \quad (9)$$

При расчетах принимались следующие параметры крити -
ческой точки:

$$T_K = 32,98^\circ K, \quad \rho_K = 15,59 \text{ кмоль/м}^3, \\ p_K = 12,933 \text{ бар.}$$

Для того, чтобы полученное уравнение полностью удов -
летворяло критической точке, первому и второму критическим
условиям, была проведена корректировка аналитического выра -
жения функции γ . При этом были обеспечены необходимые
расчетные значения γ_K , $\left(\frac{d\gamma}{d\omega}\right)_K$ и $\left(\frac{d^2\gamma}{d\omega^2}\right)_K$ в критической точ -
ке при незначительном изменении расчетных величин этой
функции во всем диапазоне плотностей, в котором справедли -
во уравнение состояния. Значения коэффициентов уравнения со -
стояния приведены в табл.1.

Составленное единое уравнение состояния, справедли -
вое в диапазоне приведенных плотностей $\omega = 0-2,8$ и от тем -

Таблица №1

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФУНКЦИЙ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ ПАРАВОДОРОДА

i:	a _i	b _i	c _i	d _i	e _i	f _i	g _i
0	-	-	-	-	20,472	-	0
1	-	-	0,01559	-	-36,88717	56,64	-0,1536
2	-0,0099	0,49206	0,002326	0,041	-176,05256	0	6,9752
3	0,12306	-0,36063	-0,004701	-0,165335	334,22725	-73,13	-24,1028
4	-2,57385	8,701637	0,121873	1,851077	-394,11916	0	39,479216
5	6,51620	-22,530818	-0,309650	-3,418055	264,42563	-48,828	-30,986244
6	-7,98900	28,166434	0,3797683	3,1836804	-99,317744	-	12,673656
7	5,464088	19,519020	-0,2597688	-1,8130507	19,344366	-	-2,591508
8	-2,1230419	7,6539207	0,1009351	0,64123564	-1,502101	-	0,206261
9	0,43856595	-1,591728	-0,0208506	-0,12824830	-	-	-
0	-0,037444	0,1365997	0,0017802	0,01097327	-	-	-

пературы тройной точки до появления заметной диссоциации, было тщательно проверено по всем известным экспериментальным данным о термических и калорических свойствах параводорода. Приведенные в диссертации сопоставительные таблицы и графики позволяют сделать вывод, что уравнение состояния с достаточной точностью описывает не только P , V , T - измерения в однофазной области, включая кривые насыщения и затвердевания, но и данные об изохорной и изобарной теплоемкости, теплоемкости вдоль кривой насыщения, скрытой теплоте испарения, скорости звука.

Существенным достоинством единого уравнения состояния является возможность его использования при исследовании фазового равновесия. Доктрические изотермы, рассчитанные по единому уравнению состояния, в отличие от реальных изотерм, плавно переходят в область, ограниченную кривой насыщения, и имеют в координатах P, V такую же S -образную форму, как и по уравнению Ван-дер-Ваальса. Используя непрерывность уравнения состояния и его производных, можно определить свойства в состоянии насыщения из условия равенства давлений и химических потенциалов для газа и жидкости. Величины давления насыщенного пара, определенные таким образом, находятся в разумном согласии с экспериментальными данными, что дополнительно свидетельствует о высокой точности уравнения состояния вблизи кривой насыщения. Однако для упрощения программы расчета термодинамических свойств в состоянии насыщения было составлено уравнение кривой упругости

$$\lg P = -14,01086 + 0,005359 \frac{1}{\theta} + 151,1186\theta - 910,2424\theta^2 + 3071,66\theta^3 - 5432,9\theta^4 + 3936,98\theta^5, \quad \text{где } \theta = \frac{T}{100} \quad (10)$$

В случае использования при расчетах уравнения кривой упругости (10) найденные значения химических потенциалов газа и жидкости в состоянии насыщения μ' и μ'' несколько отличаются друг от друга, однако эти отличия несущественны. Практическое совпадение μ' и μ'' говорит о том, что уравнение состояния удовлетворяет правилу Максвелла.

С помощью составленного единого уравнения состояния были рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств параводорода в диапазоне температур 14-1500°K при

давлениях до 3000 бар. По табличным данным построены диаграммы состояния $T-S$, $T-S$, $T-T$, $T-P$.

Нами также составлено уравнение состояния параводорода, справедливое в диапазоне температур 24-423,15°K и приведенных плотностей $\omega=0-2,2$. Это уравнение явилось результатом отработки, проверки эффективности и изучения особенностей методики составления единого уравнения состояния с помощью ЭЦВМ. Учитывая, что уравнение (2), (3) было составлено намного раньше, по нему были рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств и построен ряд диаграмм состояния, а использование ЭЦВМ не могло существенно улучшить и без того хорошее удовлетворение экспериментальным данным, мы не ставили своей целью получение еще одного уравнения состояния для параводорода, справедливого в таком же широком диапазоне параметров. Поэтому диапазон изменения параметров был сознательно сужен. Это позволило использовать имеющуюся в нашем распоряжении ЭЦВМ "Урал-2", объем оперативной памяти которой сравнительно невелик, и устранило ряд других принципиальных трудностей. С другой стороны, наличие единого уравнения состояния разрешало сравнением результатов легко и быстро находить ошибки при отладке программы по осуществлению методики. Однако, уравнение, составленное на ЭЦВМ, может иметь и самостоятельное значение при расчетах в соответствующем диапазоне параметров.

III. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОРМАЛЬНОГО ВОДОРОДА

Проведен анализ опытных P, V, T - данных для нормального водорода. Обширный экспериментальный материал получен исследователями в разные годы, различными методами и с неодинаковой точностью, в связи с чем данные различных авторов недостаточно согласуются между собой, в особенности при низких температурах. Для получения сетки опорных P, V, T - данных нормального водорода использован развитый в работе относительный метод корреляции и экстраполяции экспериментальных данных для реальных газов. Достоинством метода является то, что при построе-

нии плотности одного вещества в функции от плотности другого (базисного), близкого по свойствам, при одинаковых значениях приведенной температуры ($\tau = T/T_K$) и приведенного давления ($\pi = P/P_K$) получается одна кривая в достаточно широком диапазоне температур. Это обстоятельство существенно по ряду соображений. Во-первых, оно позволяет весьма просто согласовать имеющиеся экспериментальные данные и одновременно обеспечить соблюдение всех особенностей термодинамической поверхности реального газа. Во-вторых, оно дает возможность получить для исследуемого вещества прямоугольную сетку опорных данных в координатах T, P на основании изотермы, имеющей наибольшую протяженность по плотности. В-третьих, зависимость $\rho_i = f(\rho_s), \tau, \pi = idem$ весьма близка к прямой линии, что позволяет при необходимости достаточно надежно экстраполировать изотермы исследуемого вещества. Заметим, что с помощью построенных $\rho_i = f(\rho_s), \tau, \pi = idem$ просто и надежно определяется критическая плотность ρ_{Ki} исследуемого вещества по известной величине $\rho_{K\delta}$ даже при наличии экспериментальных данных исследуемого вещества, весьма удаленных от критической точки.

В качестве базисного вещества для нормального водорода был выбран параводород, для которого ранее было составлено единое уравнение состояния. Было установлено, что зависимость $\rho_{n-H_2} = f(\rho_{n-H_2}), \tau, \pi = idem$, определенная с учетом всех экспериментальных данных для нормального водорода, может быть представлена в виде:

$$\rho_{n-H_2} = a\rho_{n-H_2} + b\rho_{n-H_2}^2 + c\rho_{n-H_2}^3, \quad \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3} \quad (11)$$

где $a = \frac{P_{Kn-H_2} \cdot T_{Kn-H_2}}{P_{K\delta n-H_2} \cdot T_{K\delta n-H_2}} = 1,010052, b = -0,00042, c = 0,000057$

Критическая плотность нормального водорода определялась равной $\rho_{Kn-H_2} = 15,66$ кмоль/м³ при условии, что $\rho_{K\delta n-H_2} = 15,59$ кмоль/м³. В дальнейшем величина ρ_{Kn-H_2} может быть изменена, если определится более достоверно значение $\rho_{K\delta n-H_2}$, так как разность $\rho_{Kn-H_2} - \rho_{K\delta n-H_2}$, как следует из относительных построений, должна быть порядка 0,07 кмоль/м³.

На основании уравнения состояния параводорода (2) и уравнения (11) была получена опорная сетка данных нормального водорода в диапазоне температур от тройной точки до температуры Бойля и приведенных плотностей 0-2,8.

Объемные элементарные функции α_0, α_1 и β в уравнениях состояния $n-H_2$ и $h-H_2$ совпадают при одинаковых плотностях ρ , так как согласно принятой методике они определяются по P, V, T - данным для температур, превышающих T_B , а эти данные у обоих составов совпадают. При переходе к безразмерным координатам Z, ω, ν аналитические выражения этих функций отличаются в связи с различием величин критической плотности. Элементарные функции γ, ψ и второй вириальный коэффициент для $T < T_B$, определенные по P, V, T - данным, аппроксимировались лишь после достижения регулярности хода разности одноименных функций для $n-H_2$ и $h-H_2$.

Уравнение состояния и элементарные функции нормального водорода имеют такой же вид, как и для параводорода. Коэффициенты элементарных функций нормального водорода приведены в табл. 2. В расчетах принято: $T_K = 33,23^\circ\text{K}$, $P_K = 13,162$ бар, $\rho_K = 15,66$ кмоль/м³. Уравнение состояния удовлетворяет критической точке, первому и второму критическим условиям.

В работе приведены результаты сопоставления расчетных величин давлений (или плотности для жидкой фазы), теплоемкости, дроссель-эффекта, скорости звука, расчетной кривой инверсии с опытными данными. Это сопоставление подтверждает пригодность полученного уравнения состояния для расчета как термических, так и калорических свойств.

Особое внимание уделено в работе исследованию свойств $h-H_2$ в состояниях насыщения и затвердевания. Расчетом показано, что разность давлений на кривой кипения и конденсации нормального водорода при одинаковых температурах меньше экспериментальной ошибки и можно принять, что они сливаются в одну кривую упругости. Для уточнения экспериментальных данных по кривой упругости нормального водорода и увязки их с измерениями для параводорода вынол -

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФУНКЦИЙ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ НОРМАЛЬНОГО ВОДОРОДА

i	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i	f_i	g_i
0	-	-	-	-	20,486	-	0,0013
1	-	-	0,01566	-	36,777	54,54	-0,11894
2	-0,0100	0,492766	0,002347	0,058609	-172,61225	0	6,87064
3	0,124722	-0,362754	-0,004765	-0,242279	323,79620	-72,721	-23,56288
4	-2,620261	8,792403	0,124077	1,977536	-378,43876	0	38,30448
5	6,663494	-22,868054	-0,316665	-3,549934	252,00497	-48,368	-28,83804
6	-8,206265	28,716373	0,3901155	3,285841	-94,002531	-	12,112216
7	5,637889	-19,989473	-0,26804477	-1,872495	18,192346	-	-2,498072
8	-2,2004068	7,8735914	0,10461839	0,6646339	-1,4045886	-	0,194169
9	0,4565884	-1,6447630	-0,021708507	-0,13352485	-	-	-
10	-0,03915808	0,14178488	0,0018617716	0,01147604	-	-	-

нены специальные относительные построения. С их помощью и при использовании уравнения (10) получено уравнение кривой упругости $n-H_2$:

$$\lg P = -10,99891 + 0,00396407 \frac{1}{\theta} + 119,98167\theta - 896,59984\theta^2 + 3002,8578\theta^3 - 5271,2447\theta^4 + 3791,1013\theta^5, \quad (12)$$

где $\theta = \frac{T}{100}$.

Рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств нормального водорода в диапазоне температур 14 - 1500°K и давлений 0,25-3000 бар. По табличным данным построены диаграммы состояния $T-S$, $J-S$, $J-T$, $J-P$.

1У. О РАСЧЕТЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ ОРТО-ПАРА МОДИФИКАЦИЙ ВОДОРОДА.

Орто-пара составы $n-H_2$ и $n-H_2$ являются равновесными только при определенных температурах, соответственных нормальной температуре кипения водорода и комнатной температуре. При всех промежуточных температурах эти составы находятся в заторможенном равновесии. В случае применения катализатора или длительной выдержки водорода при постоянной температуре возможно достижение равновесной концентрации, соответствующей данной температуре. Так как экспериментальные данные для таких равновесных составов весьма ограничены, особое значение в этом случае приобретают расчетные методы. Исследования термодинамических свойств равновесного водорода нами проводились в предположении, что смесь нормального водорода с параводородом можно рассматривать как идеальный раствор. Это предположение основывается на том факте, что их парциальные мольные объемы, как вытекает из экспериментальных исследований, незначительно меняются с изменением состава смеси. Расчет установлено, что во всем диапазоне приведенных плотностей $\omega = 0-2,8$ изменение состава равновесной орто-пара смеси с повышением давления на изотерме нецелесообразно учитывать, так как соответствующая ему поправка в калорических и, тем более, в термических величинах меньше погрешности эксперимента.

На основании закона Бартлетта и с помощью уравнений состояния параводорода и нормального водорода было получено уравнение состояния равновесного водорода. Элементарные функции этого уравнения имеют такой же вид, как и для параводорода. Значения коэффициентов элементарных функций приведены в табл.3. В качестве критических параметров равновесного водорода приняты параметры параводорода, так как поправки из-за изменения состава меньше экспериментальной ошибки.

Рассчитаны термодинамические свойства равновесного водорода и построены диаграммы состояния.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе получил дальнейшее развитие численно-графический метод составления уравнения состояния, позволяющий достигать высокой точности аналитического описания опытных данных для реальных газов. В результате применения этого метода впервые получено единое уравнение состояния, содержащее в себе всю информацию о термодинамическом поведении вещества в широком диапазоне параметров.

2. Разработана методика составления единого уравнения состояния на ЭЦВМ, имеющая преимущества по сравнению с известными способами использования ЭЦВМ для аналитического описания термодинамической поверхности. Рассмотрены особенности методики при составлении уравнения состояния по опорным P, V, T - данным и при непосредственном использовании экспериментальных данных о термических и калорических свойствах реального газа.

3. Составлены единые уравнения состояния для параводорода, нормального водорода и равновесной орто-пара смеси, справедливые во всей однофазной области, включая состояния насыщения и затвердевания, в диапазоне приведенных плотностей 0-2,8 и от температуры тройной точки до появления заметной диссоциации.

4. Показано, что используя непрерывность единого уравнения состояния и его производных, можно достаточно надежно определить свойства в состоянии насыщения из условия равенства давлений и химических потенциалов для газа и жидкости.

Таблица №3

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФУНКЦИЙ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ РАВНОВЕСНОГО ВОДОРОДА

i	a_i	b_i	c_i	d_i	e_i	f_i	g_i
-1	-	-	-	-	-	-	0,0064
0	-	-	-	-	20,5845	-	-0,0036
1	-	-	0,01559	-	-37,617413	56,64	-0,1536
2	-0,0099	0,49206	0,002326	0,041	-174,74008	0	6,9752
3	0,12306	-0,36063	-0,004701	-0,165335	339,21135	-73,13	-24,1028
4	-2,57385	8,701637	0,121773	1,851077	-393,75835	0	39,479216
5	6,51620	-22,530818	-0,309650	-3,418055	264,37726	-48,828	-30,986244
6	-7,98900	28,166434	0,3797683	3,1836804	-99,317744	-	12,673656
7	5,464088	-19,519020	-0,2597688	-1,8130507	19,344366	-	-2,591508
8	-2,1230419	7,6539207	0,1009351	0,64123564	-1,502101	-	0,206261
9	0,43856595	-1,591728	-0,0208506	-0,12824830	-	-	-
10	-0,037444	0,1365997	0,0017802	0,1097327	-	-	-

5. Разработан относительный метод корреляции и экстраполяции экспериментальных данных для реальных газов, который использовался для взаимной увязки термических величин параводорода и нормального водорода и получения сетки опорных P, V, T - данных нормального водорода.

6. Для экстраполяции второго вириального коэффициента в область высоких температур предложен способ обобщенного выбора формы потенциала межмолекулярного взаимодействия по имеющимся данным о втором вириальном коэффициенте.

7. Составлено уравнение состояния равновесной орто-пара смеси в предположении, что смесь нормального водорода с параводородом можно рассматривать как идеальный раствор.

8. По уравнениям состояния рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств параводорода, нормального водорода и равновесной орто-пара смеси в диапазоне температур 14-1500°K и давлений 0,25-3000 бар. Построен ряд диаграмм состояния.

Результаты работ опубликованы в статьях:

1. Казавчинский Я.З., Сердюк Л.С., Труды Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах. (Новосибирск, 25-30 июля 1966 г.), т.2, стр. 161. Изд. Стандартов. Москва. 1969.

2. Сердюк Л.С., „Холодильная техника и технология“, № 7, 10, 1968. Изд. „Техника“, Киев.

3. Сердюк Л.С., Журнал физической химии, 43, № 2, 485, 1969.

4. Сердюк Л.С., Журнал физической химии, 43, № 2, 488, 1969.

5. Вассерман А.А., Крейзерова А.Я., Сердюк Л.С., Журнал физической химии, 43, № 2, 465, 1969.

6. Вассерман А.А., Сердюк Л.С., Журнал физической химии, 43, № 7, 1916, 1969.

7. Вассерман А.А., Крейзерова А.Я., Сердюк Л.С., Сборник „Алгоритмизация расчета процессов и аппаратов химических производств, технологии переработки и транспорта нефти и газа на ЭЦВМ“. Выпуск 4, стр.64. Изд. „Наукова думка“, Киев. 1969.

Отдельные разделы работы доложены:

1. На Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах. Новосибирск, 1966.

2. На Всесоюзной конференции „Новые холодильные машины и области их применения“. Одесса, 1967 (тезисы опубликованы).

3. На Всесоюзной научно-технической конференции по термодинамике. Ленинград, 1968 (тезисы опубликованы).

4. На третьей Всесоюзной конференции по свойствам веществ при высоких температурах. Баку, 1968 (тезисы опубликованы).

5. На Республиканском семинаре „Алгоритмизация расчета процессов и аппаратов химических производств, технологии переработки и транспорта нефти и газа на ЭЦВМ“. Киев, 1968.

6. На семинарах во ВНИИКРИОГЕНМАШ (ноябрь 1966), ИВТ АН СССР (ноябрь 1967), ФТИНТ АН УССР (май 1968) и на кафедре ТОТ МЭИ (январь 1969).

7. На научных конференциях профессорско-преподавательского состава Одесского института инженеров морского флота (1966, 1967).