МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙІНСТИТУТ КОМП'ЮТЕРНОЇФІЗИКИТА ЕНЕРГЕТИКИ
Фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

Пояснювальна записка
до дипломної роботи
за освітньо-кваліфікаційним рівнем «магістр»

«Розрахунки параметрів технічних газів в області кріогенних температур»

Виконав студент 6 курсу,
групи НФ-61 Томах В.О.
Спеціальність: 105
«Прикладна фізика та наноматеріали»
Освітня програма:
«Прикладна фізика нетрадиційної енергетики»
Керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Кудрявцев І.М.

Харків 2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

ННІ Комп'ютерної фізики та енергетики
Кафедра Фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології
Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень) магістр

Спеціальність 105 — прикладна фізика та наноматеріали

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____О.П. Кулик

підпис ініціали, прізвище

"____"_____20___року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)
Томаху Веніаміну Олександровичу

(прізвище, ім'я, по батькові студента)

1. Тема роботи «Розрахунки параметрів технічних газів в області кріогенних температур»

керівник роботи____ кандидат фізико-математичних наук, доцент Кудрявцев І.М._____.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від "___"_____20__року №___

2. Строк подання студентом роботи_____

3. Перелік питань, які потрібно розробити)

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1.	Вибір теми, узгодження, закріплення за кафедрою
2.	Робота над літературою та іншими джерелами
3.	Експерементальна частина
4.	Аналіз отриманих даних
5.	Написання дипломної роботи
6.	Захист

5. Дата видачі завдання_____

Студент _____ Томах В.О.

підпис ініціали, прізвище

Керівник роботи _____ Кудрявцев І.М

підпис ініціали, прізвище

Вступ

У сучасному технологічному світі роль кріогенних температур та їх вплив на технічні гази стає все більш актуальною та значущою. Дослідження в цій області спрямоване на розуміння та оптимізацію параметрів технічних газів, що знаходяться в умовах кріогенних температур, що відкриває широкі можливості для подальшого вдосконалення та розвитку різноманітних технологій.

У цій роботі буде проведений аналіз основних характеристик технічних газів в контексті кріогенних температур, розглянуті методи розрахунків та моделювання їхньої поведінки, а також проаналізовані практичні застосування отриманих результатів.

Метою даної роботи є систематизація та узагальнення наукових знань у сфері вивчення параметрів технічних газів у кріогенних умовах, що відкриває можливості для подальших досліджень та розвитку нових технологій в промисловості, медицині, космічній техніці та інших галузях, де використання технічних газів у кріогенних температурах відіграє вагому роль.

Ця дипломна робота є спробою глибокого осмислення та аналізу складних взаємозв'язків між характеристиками технічних газів та впливом кріогенних температур на їхню ефективність, і, сподіваємось, вона стане корисною платформою для подальших досліджень у цьому напрямку.

Необхідно зазначити, що дана робота є лише початком вивчення теми та залишає багато невідповідених питань, які можуть стати об'єктом подальших наукових розвідок та досліджень.

Дипломна робота «Розрахунки параметрів технічних газів в області кріогенних температур» є результатом багатомірного аналізу та дослідження, спрямованого на розкриття нових перспектив та можливостей у цій важливій області технічних наук.

Сучасна фізика майже у всіх своїх галузях потребує кріогенних систем та технологій, які працюють при температурах нижчих за кімнатні. Кріогеніка тепер визначається не лише як холодильна техніка загалом, але як сфера, що використовує температури нижче 120 К, і це визначення було запропоноване на XIII Конгресі з холоду в 1971 році. Отже, кріогеніка це сфера техніки, яка створює та використовує найнижчі температури, що не існують у природних умовах Землі чи у космосі.

Величезне значення кріогеніки для промисловості та науки визначається кількістю галузей, які постійно збільшують використання кригенних систем. Це металургія, хімія, енергетика, атомна, авіаційна, ракетна і космічна техніка, сільське господарство, медицина, харчова промисловість та інші. Використання таких промислових газів, як кисень, азот, метан, аргон, водень, гелій, криптон та інші, як у рідкому, так і газоподібному стані, пов'язане з кріогенікою через їхні низькі температури кипіння.

Крім того, при низьких температурах матеріал стає надпровідним або надплинним, що знаходить широке застосування в охолодженні обмоток електричних машин, надпровідниках у сферах енергетики, приладобудуванні, транспорті та в нових галузях техніки.

Зниження температури призводить до зменшення ентропії і внутрішніх шумів. Використання цього феномену в далекому космічному радіозв'язку, інфрачервоній та лазерній техніці є надзвичайно важливим. Процеси, такі як виморожування, конденсація та кріосорбція, мають значення як ефективні методи створення високого й надвисокого вакууму. Дослідження впливу низьких температур на живі тканини та біоматеріали виявили нові властивості, що відкривають шляхи для подальшого розвитку біології, медицини та сільськогосподарського сектору. Кріогенні пристрої та установки відіграють ключову роль у проведенні складних фізичних досліджень.

Кріогенна техніка, кріоенергетика, кріофізика, кріоелектроніка, кріобіологія та кріомедицина є надзвичайно важливими галузями науки про холод і його застосування. Цю область вивчення температур нижче 120 К називають кріологією. Результати, отримані у розвитку кріогеніки передовими країнами, сприяли реалізації значних наукових та технічних програм. Успіх у вирішенні фундаментальних проблем людства в багатому вимірі залежить від унікальних можливостей, що відкриваються завдяки використанню низьких температур.

Істроія кріогеніки

Історія кріогеніки тісно пов'язана з розвитком фізики, зокрема з методами отримання низьких температур, рідких газів та дослідженням фізичних властивостей речовин при цих температурах (табл. 1.1). Використання низьких температур, яке постійно розширюється в практичній сфері, сформувало різноманітні галузі кріогенної техніки та технології.

Рік	Температура, К	Методи та умови дослідження
1	*2*	*3*
1740–1800	Приблизно 252	Змішування льоду та кухонної солі (ефект охолодження пояснено М. В. Ломоносовим)
1840–1845	Приблизно 223	Змішування льоду та хлористого кальцію
	Приблизно 163	Змішування твердої вуглекислоти й спирту (або ефіру) у вакуумному насосі (М. Фарадей)
1887	Приблизно 90	Одноразове адіабатне розширення стисненого та попередньо охолодженого кисню (Л. Кальєте і Р. Пікте)
1883–1885	77	Одноразове адіабатне розширення газу, стисненого та попередньо охолодженого киплячим у вакуумі етиленом; отримані стійкі температури рідкого кисню, повітря, азоту (Є. Ольшевський і С. Вроблевський)
1884–1890	Приблизно 50	У вакуумі рідкого кисню (Є. Ольшевський та С. Вроблевський)
1898	20,3	Зрідження водню методом дроселювання з використанням ефекту Джоуля–Томсона у поєднанні з теплообмінним апаратом і попереднім охолодженням рідким повітрям, що кипить у вакуумі (Дж. Дьюар)
1900	Приблизно 14	У вакуумі рідкого водню (Дж. Дьюар)
1908	4,2	Методом дроселювання гелію з використанням ефекту Джоуля–Томсона і попередньо охолодженого рідкого водню (Г. Камерлінг–Оннес)

1	*2*	*3*
1908	1,72	У вакуумі рідкого гелію за тисків 1 333,2 Па (Г. Камерлінг–Оннес)
1919	1,0	У вакуумі рідкого гелію за тиску 25,3 Па (Г. Камерлінг–Оннес)
1932	0,71	У вакуумі рідкого гелію за допомогою набору потужних масляних дифузійних насосів (В. Кізе)
1935	0,0044	Одноразове адіабатне розмагнічування парамагнетика сульфату гадолінія (В. де Гааз)
1956	0,00002	Одноразове адіабатне розмагнічування ядра атома міді (Н. Кюрті, Ф. Сімон, Р. Робінсон, Д. Спор)
1963	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	Одноразове адіабатне розмагнічування ядра атома міді (Н. Кюрті)

До 60-х років минулого століття основний промисловий акцент був на кріогенних повітророзподільних установках (ПРУ) з температурою до 70 К. Починаючи з 60-х років, інтенсивно розвивалося виробництво водневих та гелієвих систем з температурою до 4 К. У 80-ті роки широке практичне використання отримали гелієві установки, які працюють при низьких температурах, наближених до 1,8 К. Значне значення останнім часом набула технологія скраплення, транспортування і зберігання природного газу та метану. Спостерігається постійний ріст використання аргону, неону та інших рідкісних газів та їхніх ізотопів.

З'явилися нові ефективні кріогенні системи: системи охолодження надпровідних обмоток електричних машин і магнітів; охолодження лазерів і мазерів; установки для очищення газових середовищ методами низькотемпературної сорбції та ректифікації; потужні кріонасоси для створення високого вакууму; апарати для медичного кріохірургічного втручання та інші. У 90-ті роки рівень температур.

До середини 20-го століття головну роль у промисловості відіграли кріогенні повітророзподільні установки (ПРУ) з оптимальними температурами до 70 К. Починаючи з цього періоду, став зростати обсяг виробництва систем з використанням водню та гелію при температурах до 4 К. У 80-ті роки гелієві установки, які працюють при низьких температурах, наближених до 1,8 К, отримали широке використання. Останнім часом

велике значення набула технологія скраплення, транспортування і зберігання природного газу та метану, а також постійно зросло використання аргону, неону та інших рідкісних газів та їхніх ізотопів.

З'явилися нові ефективні кріогенні системи, такі як системи охолодження надпровідних обмоток електричних машин і магнітів; системи охолодження лазерів і мазерів; установки для очищення газових середовищ за допомогою методів низькотемпературної сорбції та ректифікації; потужні кріонасоси, які забезпечують створення високого вакууму; медичне обладнання для кріохірургії та інші. У 90-ті роки, температурний рівень, який був використований для практичних потреб, знизився до 0,33 К. Одночасно з розвитком найбільших зріджувачів і кріогенераторів, розвиток радіоелектроніки та обчислювальної техніки потребував розробки мініатюрних систем охолодження.

Термодинамічні властивості газоподібного та зрідженого азоту

Проблема створення ефективних методів розрахунку термодинамічних властивостей, застосовних одночасно для газоподібного і зрідженого станів, залишалася невирішеною аж до 70-х років.

Дійсно, можливості екстраполяцій емпіричних рівнянь у недосліджені експериментально області станів надто обмежені. Треба відзначити, що існували різного роду прогностичні алгоритми або спрощені модельні методи, огляд яких представлений у роботах [16,17]. Дані методи розрахунків забезпечували прийнятні результати для окремих термодинамічних характеристик в ізольованих областях станів, однак, у цілому виявлялися незадовільними, оскільки погрішності опису сукупності властивостей істотно перевищували експериментальні помилки.

З іншого боку, спроби використання для зазначених цілей сучасних статистико-механічних методів практично не застосовувалися. Ситуація змінилася за останню чверть століття, коли почали інтенсивно розвиватися методи термодинамічної теорії збурень. Це дозволило побудувати строгі та у той же час досить працездатні теоретичні моделі невпорядкованих (у тому

числі щільних) молекулярних середовищ [18]. На цій основі були отримані результати, необхідні для розробки універсальних процедур і алгоритмів розрахунків комплексу термодинамічних величин, фазових рівноваг, а також кінетичних, поверхневих та інших властивостей газів і рідин - як для індивідуальних речовин, так і для сумішей [17].

Основна ідея, що властива різним методам термодинамічної теорії збурень полягає в розбитті вихідного потенціалу міжмолекулярної взаємодії $u(\boldsymbol{r}_{12})$ на суму двох складових, одна з яких розглядається як збурення. Досить поширеним є розбиття $u = u_B + u_1$, де $u_B(\boldsymbol{r}_{12})$ - базисний потенціал, пов'язаний в основному з відштовхуванням, $u_1(\boldsymbol{r}_{12})$ - збурення. Зрозуміло, що способи такого розбиття визначаються зручностями послідуючих розрахунків термодинамічних властивостей вихідних систем з конкретним виглядом потенціалів $u(\boldsymbol{r}_{12})$.

Якими повинні бути основні вимоги до використовуваних моделей парних потенціалів взаємодії? Насамперед, вони повинні відбивати основні деталі міжмолекулярної взаємодії для гранично широкого класу речовин. Далі, вони повинні мати досить прості аналітичні вирази з наступних причин. Дослідження багатьох авторів [18] показали, що застосування дуже складних і, здавалося б, “точних” потенціалів для конкретної речовини, як правило, не підвищує в цілому точність опису його термодинамічних властивостей у широких діапазонах станів. Крім того, втрачається універсальність виразів для набору досліджуваних речовин.

У даній роботі використовується потенціал Ленард-Джонса

$$u(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}] , \qquad (6)$$

що відноситься до ізотропних двохпараметричних моделей потенціалів типу $u(r) = \varepsilon\varphi(r/\sigma)$, де $r = |\boldsymbol{r}_{12}|$, ε - глибина потенційної ями, σ - параметр довжини: $u(\sigma) = 0$. Парний потенціал (6) враховує за допомогою ефективних значень параметрів ε та σ внески в термодинамічні властивості, зумовлені багаточастковими взаємодіями, неізотропністю силових полів, квантовими та іншими ефектами. Ці параметри визначені в [16] за даними про властивості

речовин уздовж лінії рівноваги рідина-пара. Потенціал Ленард-Джонса, а також більш складні анізотропні потенціали, використані для розрахунків за методом теорії збурень термодинамічних величин для більш ніж 30 речовин та їхніх багатокомпонентних сумішей у газоподібному і зрідженому станах [17]. Для азоту застосування потенціалу (6) цілком виправдане, як показують результати, наведені нижче.

Термодинамічні характеристики досліджуваних молекулярних систем подаються у вигляді рядів теорії збурень по параметрах, що характеризують відмінності реального (вихідного) потенціалу $u(r)$ від потенціалу $u_0(r)$ системи нульового наближення. У якості такої звичайно використовується система твердих сфер (ТС). У цьому випадку метод має міцний фундамент у вигляді числових даних експериментів і точних аналітичних виразів, отриманих для властивостей системи ТС.

Основна проблема полягає в переході від базисного відштовхувального потенціалу $u_B(r)$ до потенціалу ТС як нульового наближення (d - діаметр ТС). У роботі [18] були запропоновані різні варіанти такого переходу, причому величина d завжди виявлялася залежною від параметрів стану (T, V). Відзначимо, що це робить подальші розрахунки, засновані на потенціалі $u_0(r/d(T,V))$, некоректними [19].

Нами запропонована [20] модифікована схема теорії збурень (МТЗ), в якій потенціал збурення $u_1(r) = \varepsilon\varphi_1(r)$ обраний у вигляді

$$u_1(r) = \begin{cases} 0, & r < a(T^*); \\ u(r), & r > a(T^*), \end{cases} \tag{7}$$

так що розбивка вихідного потенціалу $u(r) = \varepsilon\varphi(r)$ на базисний потенціал u_B і збурення (7) відбувається в "плаваючій" точці $a(T^*)$, де $T^* = kT/\varepsilon$ - безрозмірна (приведена) температура. Такий вибір точки a покликаний забезпечити температурну незалежність як діаметра ТС

$$d = \int_0^{a(T^*)} [1 - \exp(-\varphi(r)/T^*)]dr = const, \tag{8}$$

так і потенціалу ТС $u_0(r/d)$.

Питома вільна енергія $f = F/N$ системи N часток, взаємодіючих за допомогою вихідного потенціалу $u(r)$, при температурі T і густині числа часток $\rho = N/V$ визначається за виразом

$$\beta f = \beta f_0 + \rho^* (I_1 + I_2/T^*)/T^* + \dots , \qquad (9)$$

де $\beta = 1/kT$; $\rho^* = \rho\sigma^3$ - безрозмірна (приведена) густина; I_1 і I_2 - групові інтеграли МТЗ 1-го та 2-го порядків відповідно. Величина f_0 являє собою питому (на одну частку) вільну енергію системи ТС:

$$\beta f_0 = \psi(T^*) + \ln \rho^* + \eta\,(4-3\eta)/(1-\eta)^2, \qquad (10)$$

де $\psi(T^*)$ - температурна функція в ідеально-газовій частині f_0 , $\eta = (\pi/6)\rho_0^*$, $\rho_0^* = \rho \cdot d^3 = \xi^3\rho^*$.

Переваги схеми МТЗ полягають, зокрема, у швидкій збіжності рядів типу (9) та в істотному спрощенні розрахунків, особливо для фазових рівноваг і для властивостей сумішей. Це дозволяє обмежитися для рядів МТЗ членами не вище першого порядку (для термічних властивостей), або не вище другого порядку (для калоричних або змішаних властивостей - теплоємності C_v, C_p, швидкості звуку W та ін.).

Груповий інтеграл $I_1(T^*, \rho^*)$ має достатньо простий вигляд:

$$I_1 = 2\pi \int_0^\infty \varphi_1(x) g_0(x) x^2 dx, \qquad (11)$$

де $g_0(r/d;\ \rho_0^*)$ - радіальна функція розподілу системи ТС; $x = r/\sigma$. Вираз для $I_2(T^*,\rho^*)$ більш складний [20]. Інтеграли I_1 і I_2 у схемі МТЗ розраховані і представлені у вигляді аналітичних виразів $I_1 = T^*\chi_1[1]/\rho^*$, $I_2 = (T^*)^2\chi_2[1]/\rho^*$ у широких інтервалах станів досліджуваних речовин, у тому числі газоподібного і зрідженого азоту. Коефіцієнти a_{ik}, b_i, c_j форм $\chi_1[n]$ і $\chi_2[n]$, визначених згідно

$$\chi_1[n] = \sum_{i,k} n a_{ik} (\rho^*)^{i+1} / (T^*)^{k+1},$$

$$\chi_2[n] = \sum_i b_i (\rho^*)^{i+1} \sum_j n c_j / (T^*)^{j+1}, \qquad (12)$$

наведені в роботі [17].

Термодинамічні властивості досліджуваних речовин отримані на базі розрахованих згідно (9) поверхонь вільної енергії $f(T, V)$ або $F(T, \rho)$ з використанням стандартних термодинамічних співвідношень. Далі нас будуть цікавити масова густина D, теплоємність C_p і швидкість звуку W у газоподібному і зрідженому азоті. Розрахунки C_p і W взагалі є строгою перевіркою теоретичних моделей, що розвиваються, оскільки пов'язані з описом других (і, крім того, температурних) похідних термодинамічних потенціалів - у нашому випадку $F(T, \rho)$. Швидкість звуку, крім того, займає особливе місце через те, що пов'язує між собою термічні (стисливість β_T) і калоричні (C_p/C_v) властивості.

Початковим етапом розрахунків властивостей речовин є визначення їхньої густини D. В однофазній області станів при заданих температурі T и тиску p густина визначається з числового рішення рівняння

$$p(T,D) - p = 0, \tag{13}$$

а в двохфазній області (наприклад, на лінії рівноваги рідина-пара) - із рішення відомої системи рівнянь для фазових рівноваг [16]. В останньому випадку визначаються залежності $D_\text{L}(T)$ і $D_\text{V}(T)$ для рідкої (L) і парової (V) фаз на лінії рівноваги, тобто при тиску насиченої пари $p_s(T) = p(T,D_\text{L}) = p(T,D_\text{V})$, що визначається відповідно до (13).

Рівняння стану $p(T,D)$, теплоємність C_P і швидкість звуку W у схемі МТЗ мають наступний вигляд:

$$p = \tilde{P} T^* \rho^* \{1 + 2\eta \frac{2-\eta}{(1-\eta)^3} + \chi_1 [i+1]\} \ , \tag{14}$$

$$C_\text{p} = R\, c_\text{p} \ , \qquad c_p = c_\text{v} + \rho^* T^* \beta_T^* \{1 + 2\eta \frac{2-\eta}{(1-\eta)^3} - \chi_1 [(i+1)k]\}^2 \ , \tag{15}$$

$$W = (10^3 RE)^{1/2} w, \qquad w = [(c_\text{p}/c_\text{v})/\rho^* \beta_T^*]^{1/2}. \tag{16}$$

В цих виразах коефіцієнт ізотермічної стисливості $\beta_T = \beta_T^* / \tilde{P}$ і теплоємність дорівнюють, відповідно

$$\beta_T^* = \frac{1}{T^* \rho^*}\{1 + 2\eta\frac{4-\eta}{(1-\eta)^4} - \chi_1[(i+1)(i+2)]\}^{-1}, \qquad (17)$$

$$C_{\rm v}=Rc_{\rm v}, \qquad c_{\rm v} = c_p^0 - 1 - \chi_1[k(k+1)] - \chi_2[j(j+1)]. \qquad (18)$$

Тут $T^* = T/E$, $\rho^* = D/\tilde{D}$, $\eta = (\pi\xi^3/6)\rho^*$, ξ = 0.9274 [16], R - газова постійна, $C_{\rm p}^0 = Rc_{\rm p}^0$ - теплоємність речовини в стані ідеального газу; параметри $E = \varepsilon/k$, $\tilde{D} = M/(N_A\sigma^3)$, $\tilde{P} = RE\tilde{D}$, M - молярна маса, $N_{\rm A}$ - число Авогадро.

У виразах (14) - (18) величини виражені в наступних одиницях: p - МПа, D - кг/м^3, T - К, $C_{\rm p}$, $C_{\rm v}$ - кДж/(кг·К), W - м/с. Для азоту E=97.55 К, σ = 3.5996·10^{-10} м [17], $\tilde{D}$ = 997.38 кг/м^3, $\tilde{P}$ = 8.877 МПа, R=0.2968 кДж/(кг·К), $C_{\rm p}^0 = (7/2)R$.

У табл. 1 наведені розраховані з використанням рівняння (13) значення густини азоту в однофазній області. Частина даних стосується рідкої фази N_2 (позначені зірочкою). Оскільки отримані значення D відтворюють експериментальні дані практично в межах погрішностей експерименту (звичайно 0.1 %), виникає питання про розходження дослідних даних різних авторів, що виникають через систематичні помилки експериментів. Надалі ми будемо порівнювати розрахункові значення термодинамічних властивостей з даними робіт [15,21], що представляють в основному обробку і кореляцію найбільш надійних експериментальних значень. Порівняння результатів для густини азоту (табл.1) в області температур від 80 до 300 К і тисків від 0.1 до 5 МПа з результатами, наведеними в [15], показує, що середній для 132 значень D модуль їхніх розходжень складає 0.12 %. Характерно, що і самі відхилення одне від одного різних експериментальних даних про густину азоту в цій області станів досягають величини 0.22 % [17].

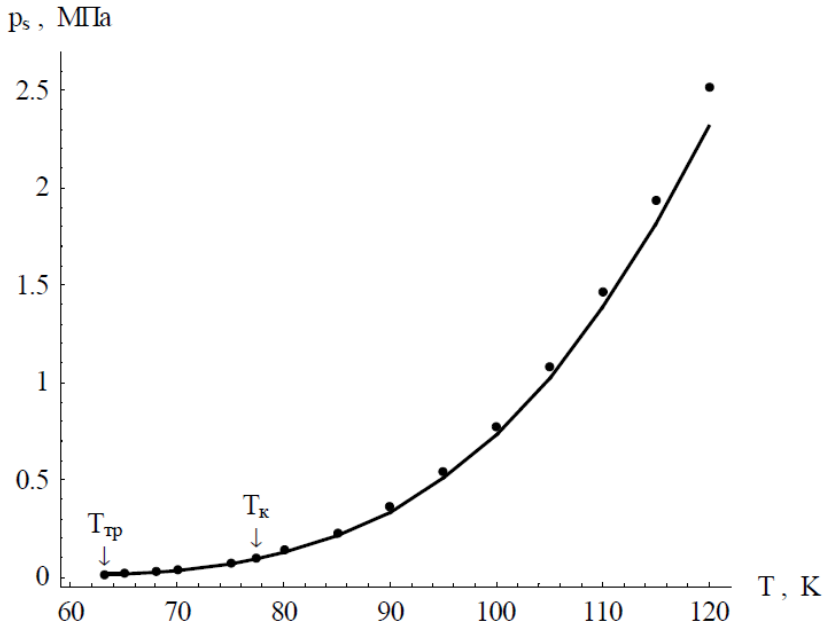


Рис. 2

Як видно з рис.2, розрахунки тиску насиченої пари $p_s(T)$ за схемою МТЗ також добре погоджуються з експериментальними даними. Виявляється, що аж до температур 120 K спостерігаються дуже незначні відхилення від рівняння Клапейрона–Клаузіуса – лінійної залежності логарифма p_s від зворотної температури.

На рис. 3 та 4 зображені температурні залежності теплоємності при постійному тиску як для зрідженого N_2 на лінії рівноваги рідина-пара, так і для ізобари 5 МПа. Звертає на себе увагу той факт, що у важливій для нас області зрідженого азоту від потрійної точки $T_{тр}$ = 63.15 K до точки кипіння при нормальному тиску $T_к$ = 77.35 K розходження в експериментальних даних [15] і [21] мають ще більш помітні (можна сказати, аномально великі) значення. Крім того, як видно з рис. 3 і 4, наближення ідеального газу C_p^0 для теплоємності є надзвичайно грубим при низьких температурах, тому що дає занижені приблизно в два рази значення C_p і ніяк не описує температурні залежності, що спостерігаються. Ясно, що особливості цих залежностей - більш-менш виражені максимуми $C_p(T)$ виявляються в міру наближення у

фазовій площині (T, p) до околу критичної точки T_c = 126.2 K, p_c = 3.40 МПа, в якій $C_p(T_c, p_c) = \infty$.

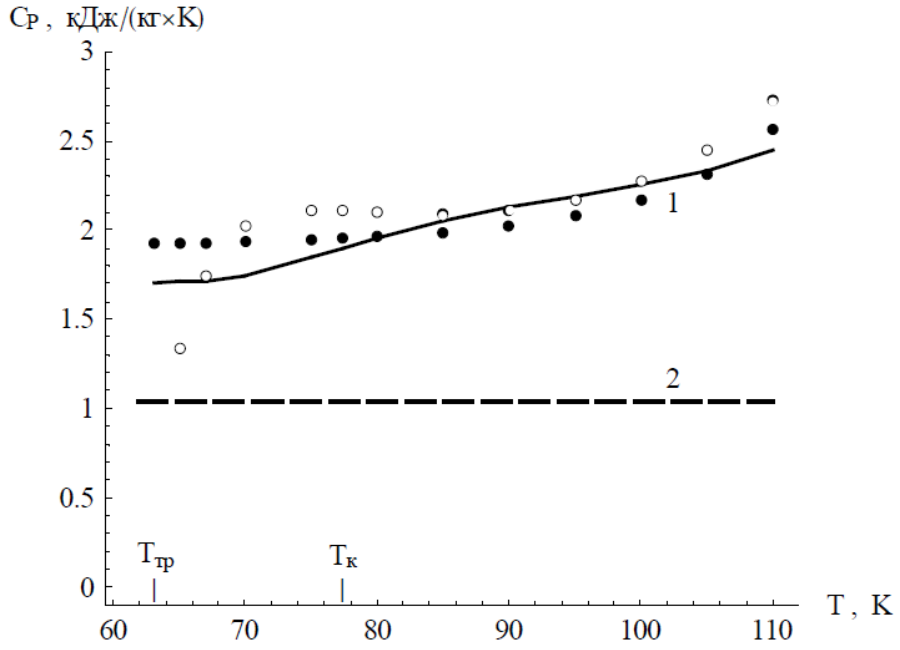


Рис. 3

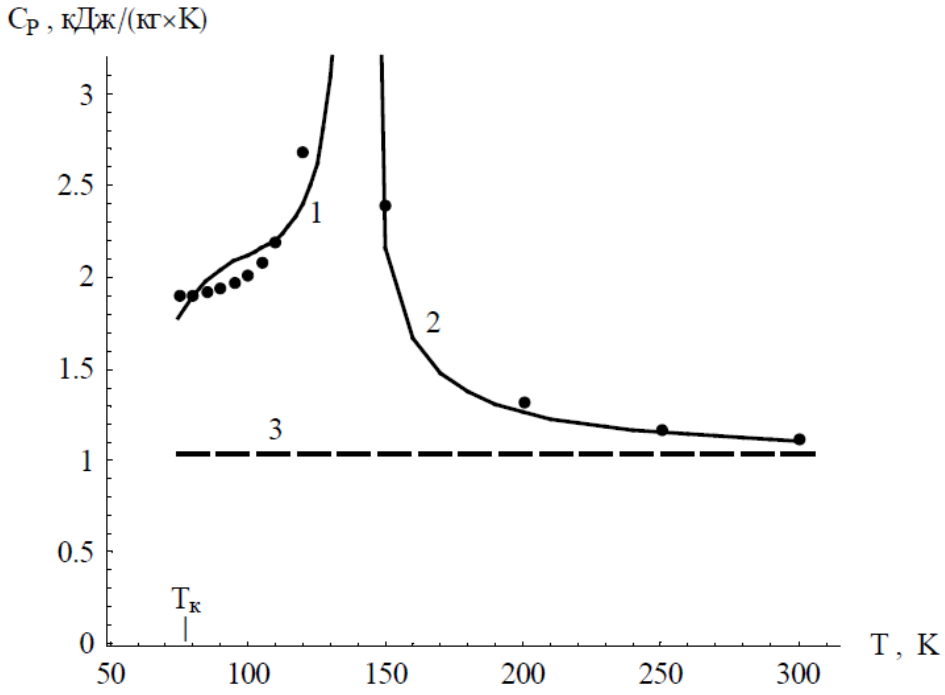


Рис. 4

Для швидкості звуку в азоті в наближенні ідеального газу можна одержати із (16) вираз

$$W^0 = \sqrt{10^3 (c_p^0 / c_v^0) RT} \quad \text{м/с}, \tag{19}$$

де $(c_p^0 / c_v^0) = 7/5$. Це наближення для W, на відміну від теплоємності C_p, дає прийнятні значення в області газоподібного стану N_2 не при кімнатних температурах (рис. 4), а вже при T > 150 K (рис. 5). Експериментальні дані наведені в роботі [21] лише для температур вище 180 K. Оскільки дані про швидкість звуку в рідкій фазі при заданому тиску в роботах [15,21] відсутні, ми провели також розрахунки $W(T)$ на лінії рівноваги з паровою фазою і порівняли їх з експериментом. Ці дані також зображені на рис. 5. Для рідкої фази N_2 наближення ідеального газу W^0 (T), як видно, цілком неприйнятне.

Аннотація

Ця методика дозволяє обчислювати сукупність термодинамічних властивостей молекулярного азоту у різних фазових станах з використанням аналітичних виразів на основі оригінальної схеми теорії збурень.

Особливостями даного підходу є малий обсяг початкової інформації, висока точність розрахунку для газового стану, застосовність для будь-яких практично важливих діапазонів станів, відсутність параметрів підгонки і емпіричних кореляцій.

Межі застосування

Розрахунковий діапазон тисків для рідкої фази - від ліній пароріднинної рівноваги до 1000 МПа (або до ліній кристалізації); для газової фази – від 0 до 1000 МПа.

Розрахунковий діапазон температур для рідкої фази – від потрійної точки до критичної точки, для газової фази – від критичної точки до 5000 К (або температур піролізу).

Існуючі методики розрахунку термодинамічних властивостей одно- та багатокомпонентних газів та рідин засновані головним чином на емпіричних

кореляціях та спрощених прогностичних алгоритмах. Недоліки, властиві таким методикам, полягають у суттєвих спотвореннях концентраційних залежностей, використанні великої кількості попередньої експериментальної інформації, обмежених діапазонах застосування тощо. Тим самим існує нагальна потреба в єдиному фізично обґрунтованому методі, який дозволяв би отримувати сукупність властивостей індивідуальних компонентів та їх сумішей у різних фазових станах за допомогою універсальних аналітичних виразів з необхідною точністю. Пропонований розрахунковий метод [1] вирішує це завдання.

Точність обчислень

Термодинамічні параметри газу, розраховані без застосування ідеально-газових функцій Пассата-Даннера:плотность;

- фактор стисливості;

- Коефіцієнт теплового розширення;

- Коефіцієнт ізотермічного стиску;

- Ізотермічний дросель-ефект.

Похибка розрахунків даних функцій всім фазових станів і в усьому діапазоні температур і тисків вбирається у 1% (результати розрахунків порівнювалися з даними [2]).

При розрахунку наведених нижче параметрів використовуються ідеально-газові функції Пассата-Даннера:

-вільна енергія;

-внутрішня енергія;

- Ентропія;

- ентальпія;

- Енергія Гіббса;

- ізохорна теплоємність;

- ізобарна теплоємність;

-швидкість звуку;

- Адіабатичний дросель-ефект.

Для цих функцій похибка обчислень у газовій фазі у всьому діапазоні тисків та температур не перевищує 1%, а для рідкої фази максимальна розбіжність із даними [2] становить не більше 15%.

Визначення фазового стану молекулярного азоту

Для визначення фазового стану пара-рідина необхідно знайти точку пароріднинної рівноваги.

Для визначення тиску насичення скористаємося рівнянням Пітцера в по-данні Лі-Кеслера [3]:

$$p^s = \begin{cases} P_c \exp\left[A_s + B_s / T_r + C_s \ln T_r + D_s T_r^6 + \right. \\ \qquad \left. + \omega\left(E_s + F_s / T_r + G_s \ln T_{ri} + H_s T_r^6\right)\right], \quad T_r \le 1; \\ P_c\left[1 + (5.824 + 4.83\omega)(T_r - 1)\right], \quad T_r > 1, \end{cases} \qquad (1)$$

де - приведена температура; - критична температура газу; - критичний тиск, МПа.

Коефіцієнти наведено в табл. 1, а ацентричні фактори для деяких газів - у табл. 2 (за даними роботи [4]).

Зазначимо, що в надкритичній області температур застосовано лінійне продовження рівняння Пітцера [5].

У разі, якщо , фазовим станом речовини є рідкий стан, в іншому разі - газоподібний..

Таблиця 1. Значення коефіцієнтів $A_s, B_s, C_s, D_s, E_s, F_s, G_s, H_s$.

A_s	B_s	C_s	D_s	E_s	F_s	G_s	H_s
5.92714	−6.09648	−1.28862	0.169347	15.2518	−15.6875	−13.4721	0.43577

Таблиця 2. Ацентричні фактори ω для деяких газів

Газ	H_2	N_2	O_2	CO_2	CH_4	C_3H_8
ω	-0.220	0.03583	0.021	0.225	0.008	0.152

Для визначення тиску кристалізації (переходу в тверду фазу) використовуємо рівняння Симона [6-8] у вигляді

$$p = p_0\left[(T/T_0)^C - 1\right], \qquad \textbf{(2)}$$

де p_0, T_0, C - деякі константи.

Значення дуже близьке до температури потрійної точки і тому йо-го можна взяти приблизно рівним . Значення констант для де-яких газів у рівнянні Симона наведено в табл. 3 за даними [6-8].

Таблица 3. Константы уравнения Симона.

Вещество	p_0, **МПа**	T_{tr}, **К**	C	**Литература**
H_2	**27.404**	**13.96**	**1.744**	**[6]**
N_2	**161.2**	**63.15**	**1.783**	**[7]**
O_2	**273.3**	**54.36**	**1.743**	**[7]**
CO_2	**336.06**	**216.6**	**3.0**	**[7]**
CH_4	**190.927**	**90.65**	**1.85**	**[8]**
C_3H_8	**718.0**	**85,45**	**1.283**	**[8]**

Опис ідеально-газового стану

Для опису ідеально-газового стану використовуються вирази Пасата-Даннера для ентальпії. h_0, ізобарної теплоємності c_{p0}, та ентропії s_0:

$$\begin{cases} \beta h_0 = 2.326\left(A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + Et^4 + Ft^5\right)/RT + \beta h_0^0, \\ s_0 = 4.1868\left(B\ln t + 2Ct + 3Dt^2/2 + 4Et^3/3 + 5Ft^4/4 + G\right)/R + s_0^0, \\ c_{p0} = 4.1868\left(B + 2Ct + 3Dt^2 + 4Et^3 + 5Ft^4\right)/R. \end{cases} \quad (3)$$

де $t = 1.8T$, h_0^0, s_0^0 - константи відліку (у розрахунках вважалися рівними $h_0^0 = s_0^0 = 0$), а необхідні посилання, параметри та області застосовності подано в роботі [9].

У табл. 4 наведено коефіцієнти Пассата-Даннера для деяких газів [9].

Таблиця 4. Коефіцієнти Пассата-Даннера

Вещество	A	B	C·10^3	D·10^6	E·10^{10}	F·10^{14}	G
N_2	-0.68925	0.253664	-0.014549	0.012544	-0.017106	-0.008239	0.050052
CO_2	4.77805	0.114433	0.101132	-0.026494	0.034706	-0.013140	0.343357
CH_4	-5.58114	0.564834	-0.282973	0.417399	-1.525576	1.958857	-0.623373
C_3H_8	-1.22301	0.179733	0.066458	0.250998	-1.247461	1.893509	0.178189

Модифікована схема теорії збурень

Основою методу теорії збурень у статистичній термодинаміці щільних молекулярних си-стем є той факт, що їхні структурні властивості визначаються, головним чином, відразли-вою взаємодією. У такий спосіб уявляється можливим урахувати термодинамічні ефекти сил тяжіння шляхом статистичного усереднення енергії тяжіння, розглянутої як збурення, за станами базисної системи з відштовхувальною взаємодією. Найбільш придатними вихідними потенціалами взаємодії з цих причин є потенціали із сильним відштовхуванням.

Таким чином, основна ідея, притаманна різним методам термодинамічної теорії збурень, полягає в розбивці вихідного потенціалу міжмолекулярної

взаємодії $u(\boldsymbol{r}_{12})$ на суму двох доданків, один з яких розглядають як збурення. Досить поширеним є розбиття $u = u_B + u_1$, де $u_B(\boldsymbol{r}_{12})$ - базисний потенціал, пов'язаний переважно з відштовхуванням $u_1(\boldsymbol{r}_{12})$ - - збурення. Способи такого розбиття визначаються зручностями подальших розрахунків термодинамічних властивостей вихідних систем із конкретним видом потенціалів $u(\boldsymbol{r}_{12})$.

У цій роботі використовується потенціал Леннард-Джонса

$$u(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}] , \qquad (4)$$

що належить до ізотропних двопараметричних моделей потенціалів типу $u(r) = \varepsilon\varphi(r/\sigma)$, где $r = |\boldsymbol{r}_{12}|$, ε - глибина потенційної ями, σ - безрозмірний параметр: $u(\sigma) = 0$. Парний потенціал (4) враховує за допомогою ефективних значень параметрів ε і σ внески в термодинамічні властивості, зумовлені багаторазовими взаємодіями, неізотропністю силових полів, квантовими та іншими ефектами. Ці параметри визначено в [10] за даними про властивості речовин уздовж лінії рівноваги рідина-пар. Потенціал Леннард-Джонса, а також складніші анізотропні потенціали використані для розрахунків за методом теорії збурень термодинамічних величин понад 30 речовин та їхніх багатокомпонентних сумішей у газоподібному та рідкому станах [5].

Термодинамічні властивості досліджуваних молекулярних систем подаються у вигляді рядів теорії збурень за параметрами, що характеризують відмінності реального (вихідного) потенціалу $u(r)$ від потенціалу $u_0(r$ системи нульового наближення. Як таку зазвичай використовують систему твердих сфер (ТС). У цьому разі метод має потужний фундамент у вигляді чисельних експериментів і точних аналітичних виразів, отриманих для властивостей системи ТС.

Основна проблема полягає в переході від базисного відштовхувального потенціалу uB(r) до потенціалу ТС як нульового наближення (d - діаметр ТС).

У роботі [11] було запропоновано різні варіанти такого переходу, причому величина d завжди виявлялася залежною від параметрів стану (T, V). Зазначимо, що це робить подальші розрахунки, засновані на потенціалі $u_0(r/d(T,V))$, некоректними [12].

Використано модифіковану схему теорії збурень (МТВ) [13], у якій потенціал збурення $u_1(r) = \varepsilon\varphi_1(r)$ обрано у вигляді

$$u_1(r) = \begin{cases} 0, r < a(T^*); \\ u(r), r > a(T^*), \end{cases} \tag{5}$$

так що розбиття вихідного потенціалу $u(r) = \varepsilon\varphi(r)$ на базисний потенціа u_B і збурення (5) відбувається в "плаваючій" точці $a(T^*)$, де $T^* = kT/\varepsilon$ - безрозмірна (приведена) температура. Такий вибір точки а покликаний забезпечити температурну незалежність як діаметра ТС

$$d = \int_0^{a(T^*)} [1 - \exp(-\varphi(r)/T^*)]dr = const, \tag{6}$$

так і потенціалу ТС $u_0(r/d)$.

Вільна енергія $F=Nf$ системи N частинок, що взаємодіють за допомогою вихідного потенціалу $u(r)$, за температури T і густини числа частинок $\rho = N/V$ має вигляд

$$\beta f = \beta f_0 + \rho^* (I_1 + I_2/T^*)/T^* + \dots , \tag{7}$$

де $\beta = 1/kT$; $\rho^* = \rho\sigma^3$ - - безрозмірна (наведена) густина; I_1 и I_2 - групові інтеграли МТВ 1-го і 2-го порядків відповідно. Величина f_0 являє собою питому (на одну частку) вільну енергію системи ТЗ:

$$\beta f_0 = \psi(T^*) + \ln \rho^* + \eta(4-3\eta)/(1-\eta)^2, \quad (8)$$

де $\psi(T^*)$ - температурна функція в ідеально-газовій частині f_0; $\eta = (\pi/6)\rho_0^*$; $\rho_0^* = \rho d^3 = \xi^3 \rho^*$.

Переваги схеми МТВ полягають, зокрема, у швидкій збіжності рядів типу (7) і в істотному спрощенні розрахунків, особливо для фазових рівноваг і для властивостей сумішей. Це дає змогу обмежитися для рядів МТВ членами не вище за перший порядок (для термічних властивостей) або не вище за другий порядок (для калоричних або змішаних властивостей - Cv, Cp, швидкості звуку Vs та ін.).

Груповий інтеграл $I_1(T^*, \rho^*)$ має простий вигляд:

$$I_1 = 2\pi \int_0^\infty \varphi_1(x) g_0(x) x^2 dx, \quad (9)$$

де $g_0(r/d; \rho_0^*)$ - радіальна функція розподілу системи ТС; $x = r/\sigma$. Вираз для $I_2(T^*, \rho^*)$ складніший [13]. Інтеграли I_1 та I_2 у схемі МТВ розраховані й подані у вигляді аналітичних виразів $I_1 = T^* \chi_1[1]/\rho^*$, $I_2 = (T^*)\chi_2[1]/\rho^*$ у широких інтервалах станів досліджуваних речовин. Функції $\chi_1[n]$ и $\chi_2[n]$ в наведених вище рівняннях визначаються за формулами

$$\chi_1[n] = \sum_{i,k=0}^{3} n a_{ik} \left(\rho^*\right)^{i+1} / \left(T^*\right)^{k+1}, \quad (10)$$

$$\chi_2[n] = \sum_{i=0}^{3} b_i \left(\rho^*\right)^{i+1} \sum_{j=0}^{4} n c_j / \left(T^*\right)^{j+1}, \quad (11)$$

де коефіцієнти aik , bi , cj , застосовні для простих класичних газів і рідин, подано в табл. 5, 6 за даними роботи [5].

Таблиця 5. Значення коефіцієнтів a_{ik}

i	k			
	0	1	2	3
0	-5,5896	-0,2681	-1,3358	0,2115
1	-2,7573	8,9226	-6,2375	2,7819
2	0,8321	-7,5416	2,1787	-1,3682
3	1,5895	3,0889	-0,2246	0,2152

Таблиця 6. Значення коефіцієнтів b_i и c_j

i, j	b_i	c_j
0	5,4564	0
1	-11,0780	0,3613
2	9,9206	-1,3171
3	-3,3069	1,7981
4	-	-0,6577

Термодинамічні властивості досліджуваних речовин отримують на базі розрахованих за формулою (7) поверхонь вільної енергії $f(T, V)$ або $F(T, \rho)$ з використанням стандартних термодинамічних співвідношень.

Початковим етапом розрахунків властивостей речовин є визначення їхньої густини D. В однофазній області станів, за заданих температури T і тиску p густина визначається шляхом чисельного розв'язання рівняння

$$p(T,D) - p = 0, \qquad (12)$$

а в двофазній ділянці (наприклад, на лінії рівноваги рідина-пара) - з розв'язання відомої системи рівнянь для фазових рівноваг [10]. В останньому випадку визначають залежності $D_L(T)$ и $D_V(T)$ для жидкой (L) для рідкої (L) і парової (V) фаз на лінії рівноваги, тобто за тиску насиченої пари $p_S(T) = p(T,D_L) = p(T,D_V)$, який визначають згідно з формулою (12).

Термодинамічні характеристики газу, що розраховуються без використання ідеально-газових функцій Пассата-Даннера

Фактор стисливості $z = 10^3 p / RTD$

$$z = 1 + 2\eta \frac{2-\eta}{(1-\eta)^3} + \chi_1[i+1]. \qquad (13)$$

Коефіцієнт теплового розширення $\alpha = \alpha^* / E$;

$$\alpha^* = \rho^* \beta_T^* \left\{ 1 + 2\eta \frac{2-\eta}{(1-\eta)^3} - \chi_1[(i+1)k] \right\}. \qquad (14)$$

Коефіцієнт ізотермічного стиснення $\beta_T = \beta_T^* / \tilde{P}$

$$\beta_T^* = \frac{1}{T^* \rho^*} \left\{ 1 + 2\eta \frac{4-\eta}{(1-\eta)^4} + \chi_1[(i+1)(i+2)] \right\}^{-1}. \qquad (15)$$

Ізотермічний дросель-ефект α_T

$$\alpha_T = \frac{10^3}{D} \left(T^* \alpha^* - 1 \right). \qquad (16)$$

Термодинамічні характеристики газу, що розраховуються з використанням ідеально-газових функцій Пасата-Даннера

Вільна енергія $F = RT(\beta f)$

$$\beta f = \beta h_0 - s_0 - 1 - \ln z_N + \eta \frac{4-3\eta}{(1-\eta)^2} + \chi_1[1] + \chi_2[1]. \qquad (17)$$

Внутрішня енергія $U = RT(\beta u)$

$$\beta u = \beta h_0 - 1 + \chi_1[k+1] + \chi_2[j+1]. \qquad (18)$$

Ентальпія $S = Rs \quad (s = \beta u - \beta f)$

$$s = s_0 + \ln z_N - \eta \frac{4-3\eta}{(1-\eta)^2} + \chi_1[k] + \chi_2[j]. \qquad (19)$$

Відносна ентальпія $H = RT(\beta h)$, абсолютна ентальпія $H = RT(\beta h) + Q_s^0$ $(\beta h = \beta u + z)$

$$\beta h = \beta h_0 + 2\eta \frac{2-\eta}{(1-\eta)^3} + \chi_1[i+k+2] + \chi_2[j+1]. \qquad (20)$$

Енергія Гіббса $G = RT(\beta\mu)$ ($\mu = f + z/\beta$ - хімічний потенціал)

$$\beta\mu = \beta h_0 - s_0 - \ln z_N + \eta \frac{8-9\eta+3\eta^2}{(1-\eta)^3} + \chi_1[i+2] + \chi_2[1]. \qquad (21)$$

Ізохорна теплоємність $C_v = Rc_v$

$$c_v = c_{p_0} - 1 - \chi_1[k(k+1)] - \chi_2[j(j+1)]. \qquad (22)$$

Ізобарна теплоємність $C_p = Rc_p$

$$c_p = c_v + \rho^* T^* \beta_T^* \left\{ 1 + 2\eta \frac{2-\eta}{(1-\eta)^3} - \chi_1[(i+1)k] \right\}^2. \qquad (23)$$

Швидкість звуку $W = (10^3 RE)^{1/2} w$

$$w = \left[\frac{(c_p / c_v)}{\rho^* \beta_T^*} \right]^{1/2}. \qquad (24)$$

Адіабатичний дросель-ефект α_H

$$\alpha_H = \frac{\alpha_T}{C_p}, \tag{25}$$

Тут введено такі позначення: $T^* = T/E$, $E = \varepsilon/k$, $\eta = 0.4177\rho^*$, $\rho^* = D/\tilde{D}$, $\tilde{D} = M/(N_A\sigma^3)$, $p^* = p/\tilde{P}$, $\tilde{P} = RE\tilde{D}$, $\sigma = \sigma_A \cdot 10^{-10}$ м, M - молярна маса, N_A - число Авогадро, R - газова постійна, $C_p^0 = Rc_p^0$ - теплоємність відповідного ідеального газу. Параметри E, σ, $\tilde{D}$ и $\tilde{P}$ обчислюються по опорних точках з експериментальних даних лінії рівноваги рідина-пар методом найменших квадратів і наведені в табл. 7 для деяких газів [5].

Таблиця 7. Параметри газів, що використовуються у розрахунках за методом МТВ.

Газ	M, кг/моль	E=ε/k, K	σ_A, м	$\tilde{D}$, кг/м^3	$\tilde{P}$, МПа
H_2	2.016	37.00	2.9280	133.36	20.351
N_2	28.0134	97.55	3.5996	997.38	28.877
O_2	31.9988	120.84	3.3806	1375.33	43.183
CO_2	44.011	228.36	3.5641	1614.24	69.640
CH_4	16.0430	150.86	3.7424	508.27	39.739
C_3H_8	44.0972	288.35	4.6623	722.55	39.283

Величини, наведені у формулах (13)-(25), виражені в наступних одиницях:

- газова постійна R - кДж/(кг·К);

- тиск p та параметр $\tilde{P}$ - МПа;

- густина $D, \tilde{D}$ - кг/м^3;

T, E - К; α - 1/К; β_T - 1/МПа;

F, U, H, G - кДж/кг; S, C_p, C_v - кДж/(кг·К);

V_s - м/с; α_T - кДж/(кг·МПа); α_H - К/МПа.

У виразах (17), (19) и (21) $z_N = 10^3 p_{st} / RTD$ - функція нормування на стандартний тиск $p_{st} = 0.101325$ МПа, а величини h_0, c_{p0}, s_0 - удельные питомі ентальпія, ентропія та ізобарна теплоємність в ідеально-газовому стані, Q_s^0 - теплота сублімації при $T = 0$ К.

Результати чисельних розрахунків для молекулярного азоту

Для розрахунків термодинамічних функцій молекулярного азоту використовувалися такі параметри:

E=97,55 К, σ=3,5996·10^{-10} м , $\tilde{D}$ = 997,38 кг/м^3, $\tilde{P}$ = 8,877 МПа,

R=0,2968 кДж/(кг·К), $C_p^0 = (7/2)R$, $Q_s^0 = 247.6$ кДж/кг [2].

Визначення фазового стану для азоту проводилося з використанням формул:

$T_c = 126.2$ К; $T_r = T / T_c$; p_c = 3.4 МПа;

$$p^s = \begin{cases} 3.4 \exp\left[5.92714 - 6.09648/T_r - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 + \right. \\ \quad \left. + 0.03583\left(15.2518 - 15.6875/T_r - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6\right)\right], & T_r \le 1; \\ 3.4\left[1 + \left(5.824 + 4.83 \cdot 0.03583\right)\left(T_r - 1\right)\right], & T_r > 1, \end{cases}$$

в разі $p > p^s$ початкове наближення за щільністю вибирається рівним $\rho = 1.097114$ кг/м^3 (газ), в іншому випадку $\rho = \frac{p \cdot E}{T} 0.034538$ кг/м^3 (Рідина).

Графік розрахованої залежності тиску насичення температури представлений на рис.

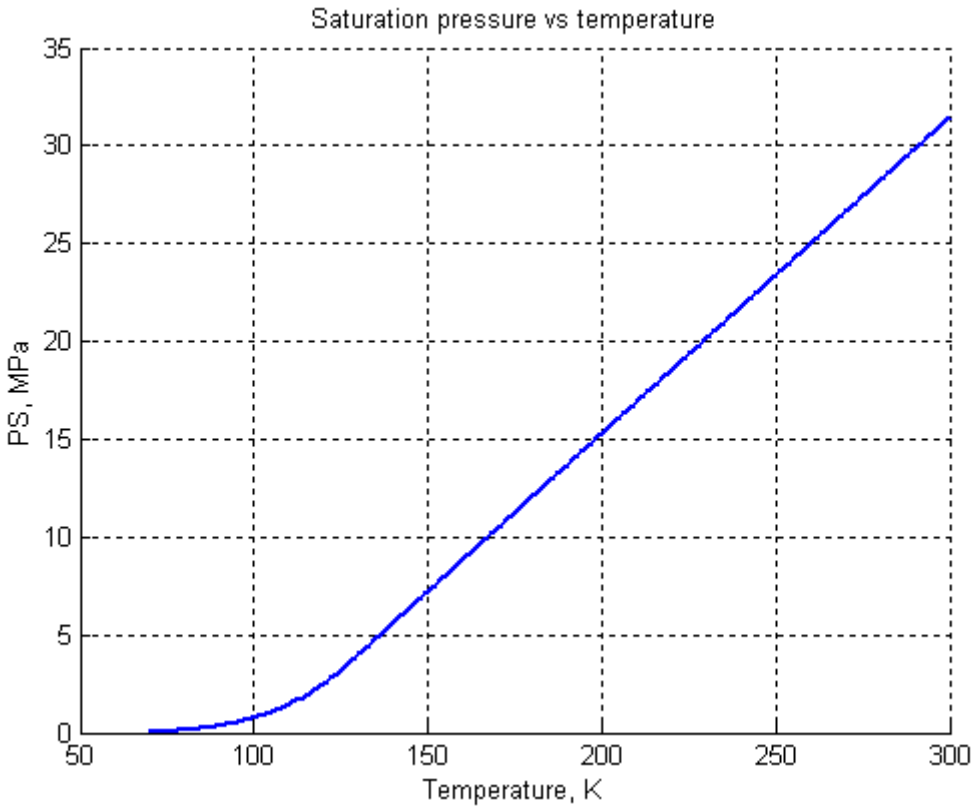


Рисунок 1. Графік залежності тиску насичення молекулярного азоту від температури

У табл. 8 наведено результати чисельних розрахунків термодинамічних параметрів азоту за наведеними вище формулами для нормальних умов.

Таблиця 8. Термодинамічні характеристики N2 при
P = 101.325 кПа, T = 273.15 K

.

ρ, кг/м^3	$1/\rho$, м^3/кг	z	v_m, см^3/моль	β_T, 1/МПа	α, 1/К	F, кДж/кг	U, кДж/кг
1.250478	0.799694	0.999480	22402.15	9874.377	3.673145	-1641.248	202.2497
S, кДж/(кг·К)	H, кДж/кг	G, кДж/кг	C_V, кДж/(кг·К)	C_p, кДж/(кг·К)	W, м/с	α_T, кДж/(кг·МПа)	α_H, К/МПа
6.749032	283.2788	-1560.219	0.740054	1.038519	337.1189	2.654614	2.556154

На рис.2-18 представлені розраховані за формулами (13)-(25) температурні залежності термодинамічних функцій молекулярного азоту за нормального тиску (0.101325 МПа) у сфері температур 65 – 85 К

Поверхні значень розрахункових термодинамічних функцій у діапазоні тисків від 0,1 МПа до 1 МПа та в інтервалі температур від 70 до 300 К представлені на рис. 19-36.

Як видно із рис. 2-36, результати розрахунків у запропонованому підході узгоджуються з наявними експериментальними даними для молекулярного азоту [2,14] у широкому діапазоні тисків та температур.

Висновки

В рамках модифікованої схеми теорії збурень отримано аналітичні вирази для термодинамічних функцій реальних газів, що мають просту структуру. Розрахунки проводяться з урахуванням статистико-механических методів, використовують дані про потенціали взаємодії, і містять емпіричних кореляцій.

Сукупність отриманих результатів показує можливість успішного застосування строгих статистико-механічних методів до опису властивостей молекулярних систем у різних фазових станах. Підсумовуючи основні характеристики розрахункового методу для термодинамічних властивостей, заснованого на схемі МТЗ, можна відзначити мінімальне число вихідних даних, необхідних для розрахунків, і відсутність підгінних параметрів або емпіричних кореляцій. Далі, адекватність фізичної моделі, що лежить в основі методу, виявляється в описі існуючих особливостей термодинамічних властивостей і в можливості аналізу факторів, відповідальних за походження цих особливостей. Нарешті, відзначимо придатність розрахункової процедури на базі МТЗ для широкого класу речовин і їхніх сумішей, працездатність у широких областях фазових станів і низькі погрішності термодинамічних характеристик, що визначаються.

Таким чином, у запропонованому теоретичному підході вдається описати наявні експериментальні дані з термодинамічних характеристик твердого, зрідженого і газоподібного азоту, а також обчислити їхні значення в більш широких інтервалах тисків і температур, які необхідні для розробки перспективних видів кріогенних транспортних засобів.

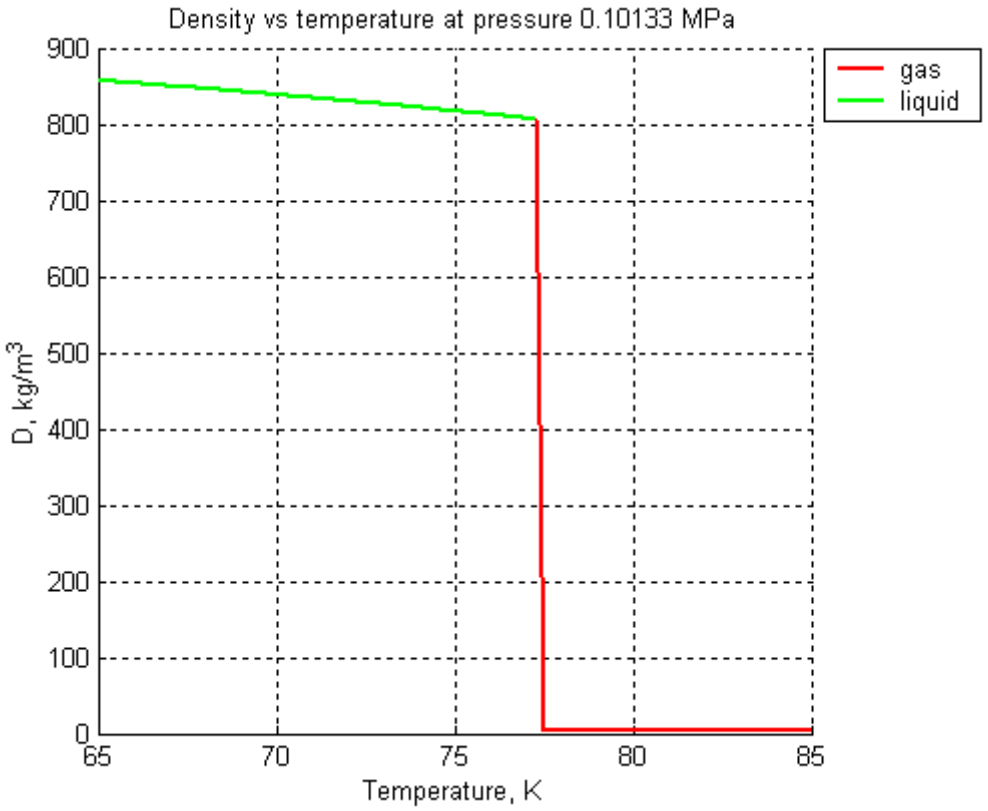


Рисунок 2 – Графік залежності густини від температури

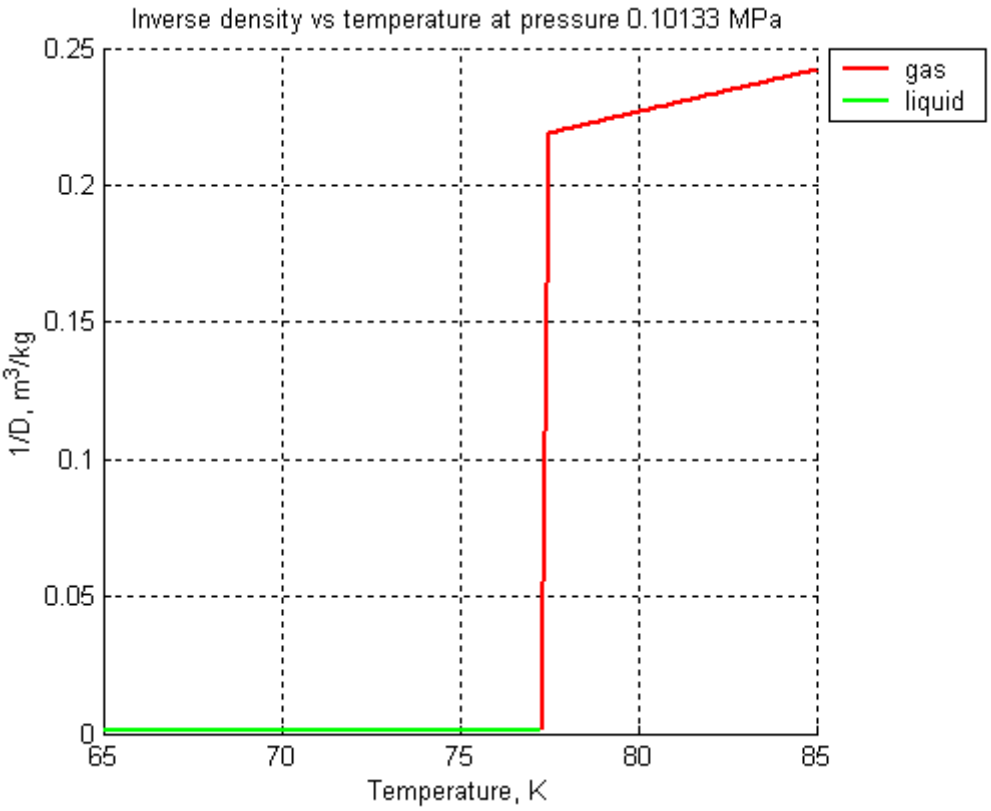


Рисунок 3 – Графік залежності величини зворотної густини від температури

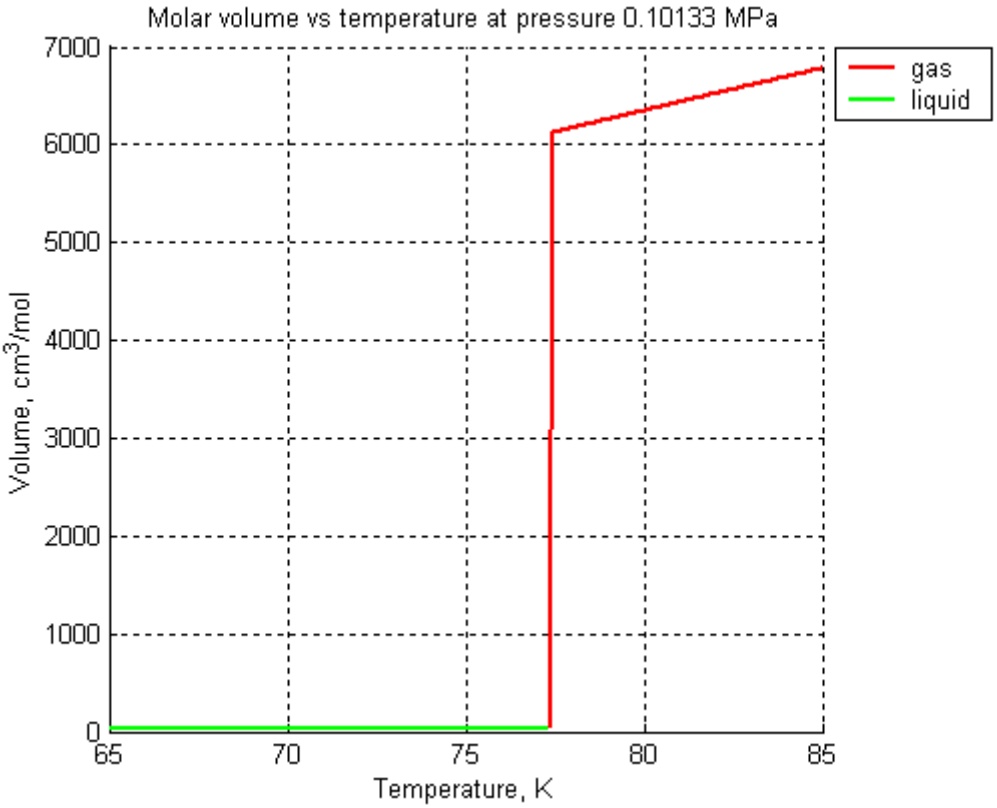


Рисунок 4 – Графік залежності молярного об'єму від температури

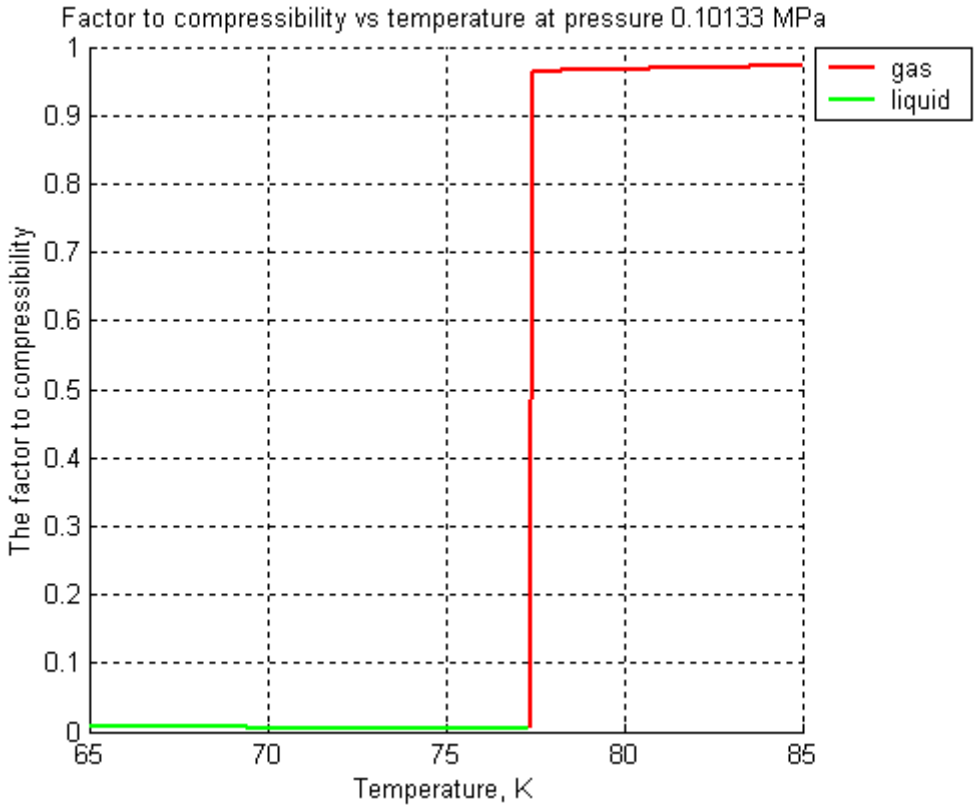


Рисунок 5 – Графік залежності коефіцієнта стисливості від температури

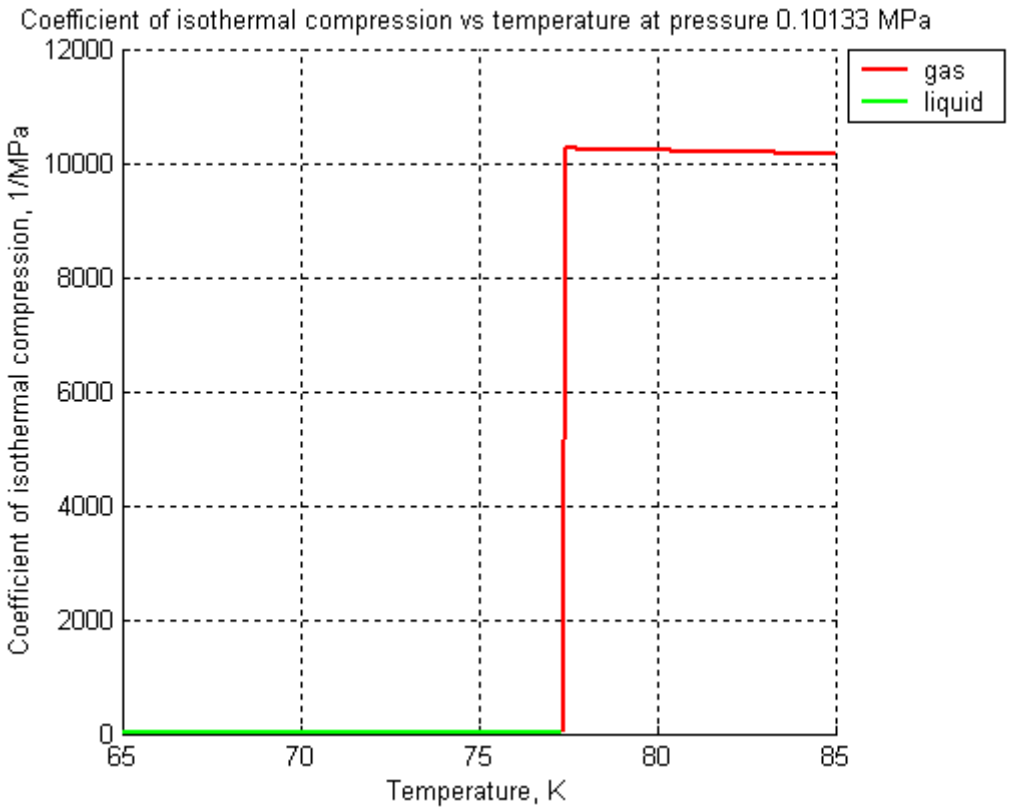


Рисунок 6 – Графік залежності коефіцієнта ізотермічного стискування від температури

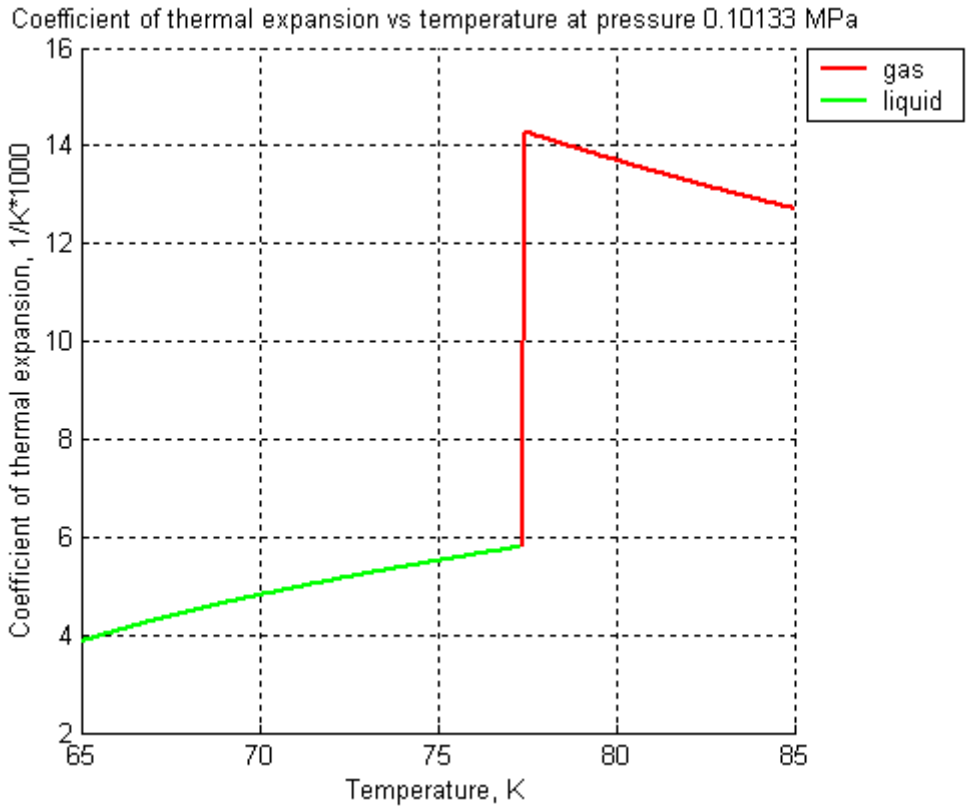


Рисунок 7 – Графік залежності коефіцієнта теплового розширення від температури

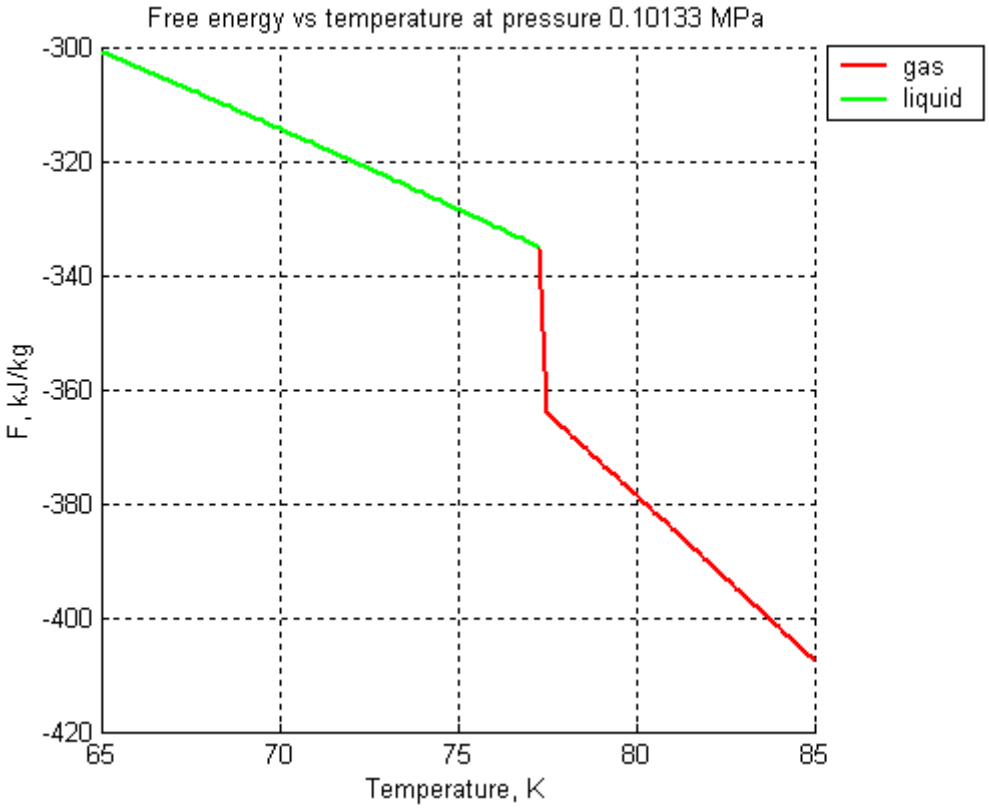


Рисунок 8 – Графік залежності вільної енергії від температури

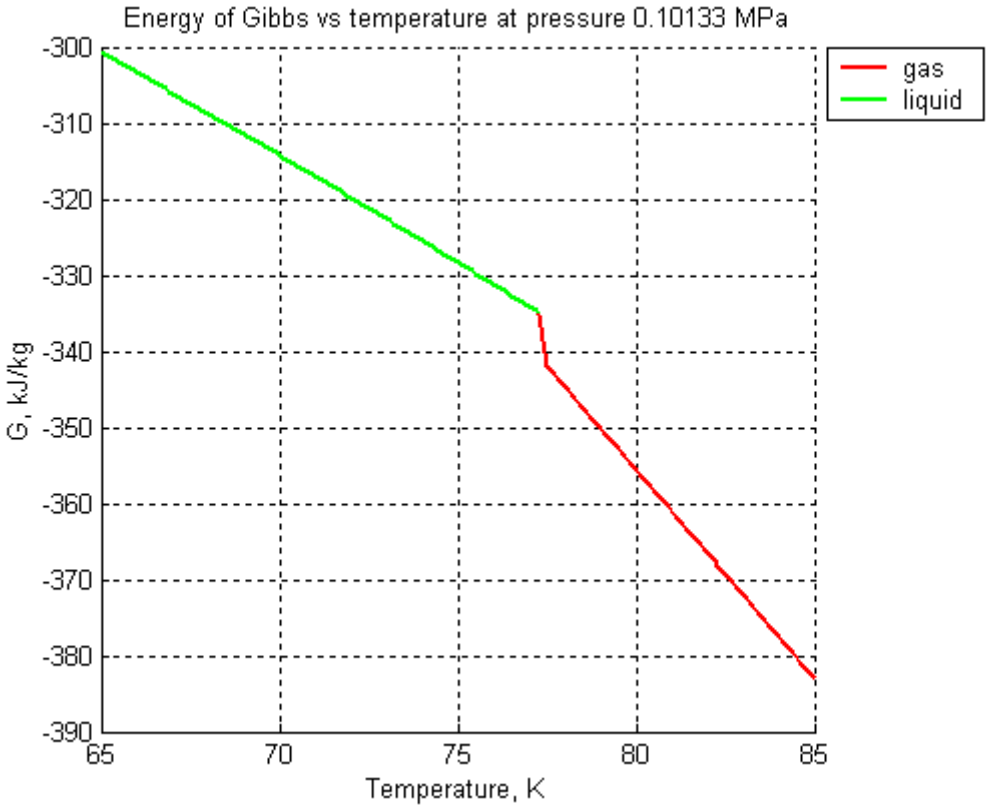


Рисунок 9 – Графік залежності енергії Гіббса від температури

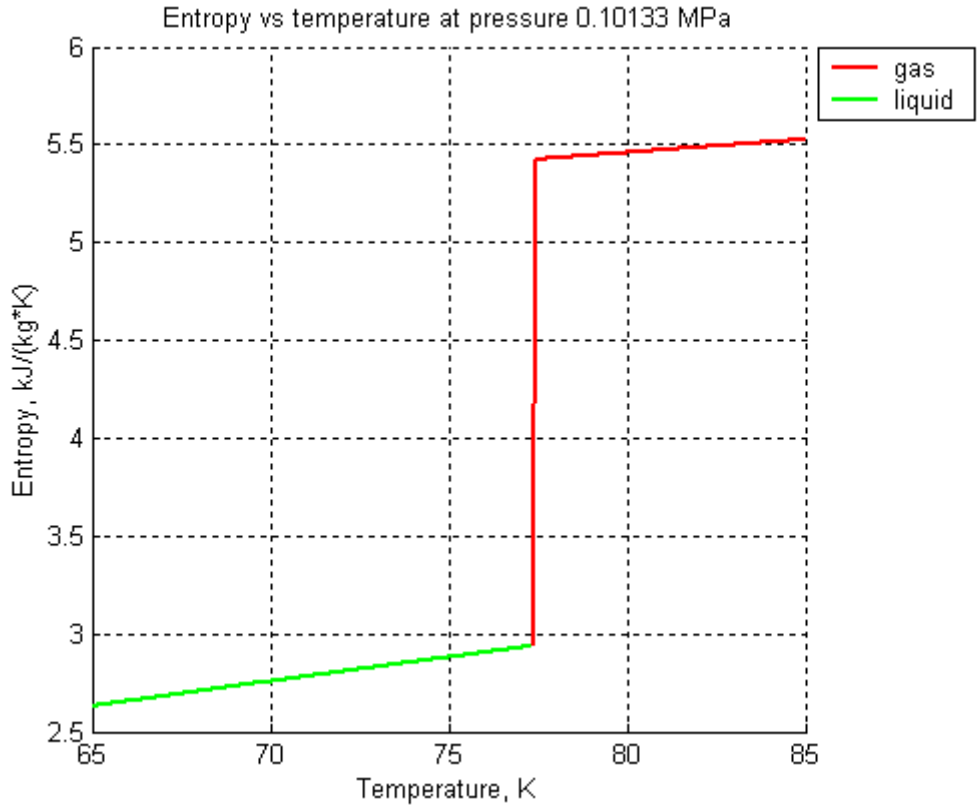


Рисунок 10 – Графік залежності ентропії від температури

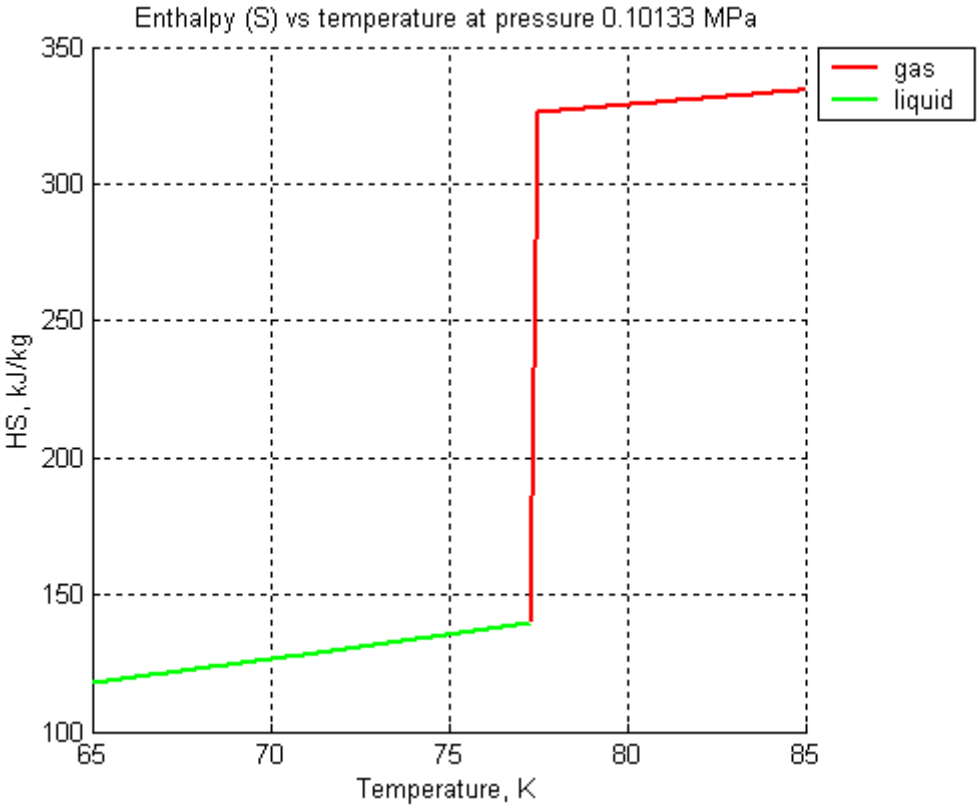


Рисунок 11 – Графік залежності ентальпії від температури

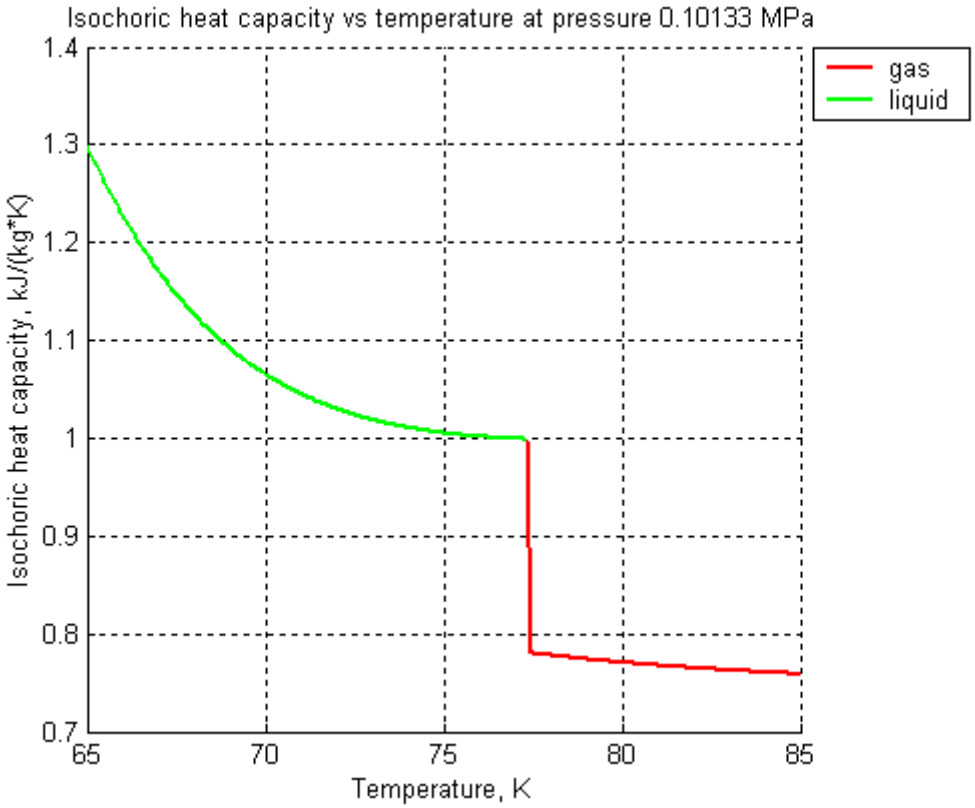


Рисунок 12 – Графік залежності ізобарної теплоємності від температури

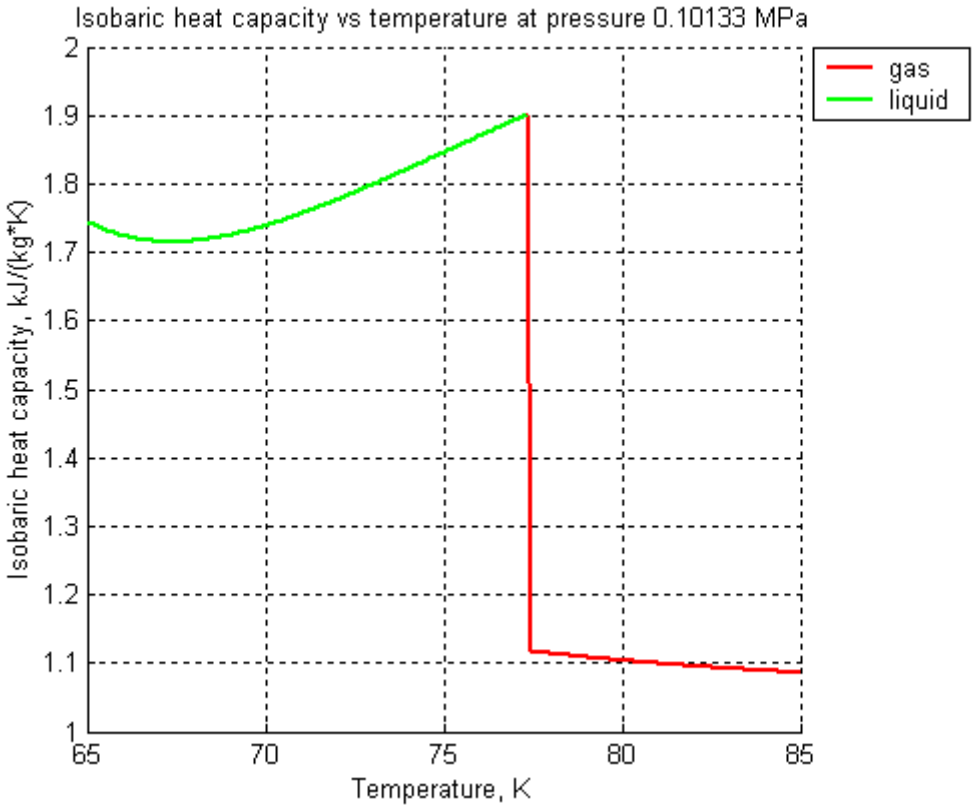


Рисунок 13 – Графік залежності ізобарної теплоємності від температури

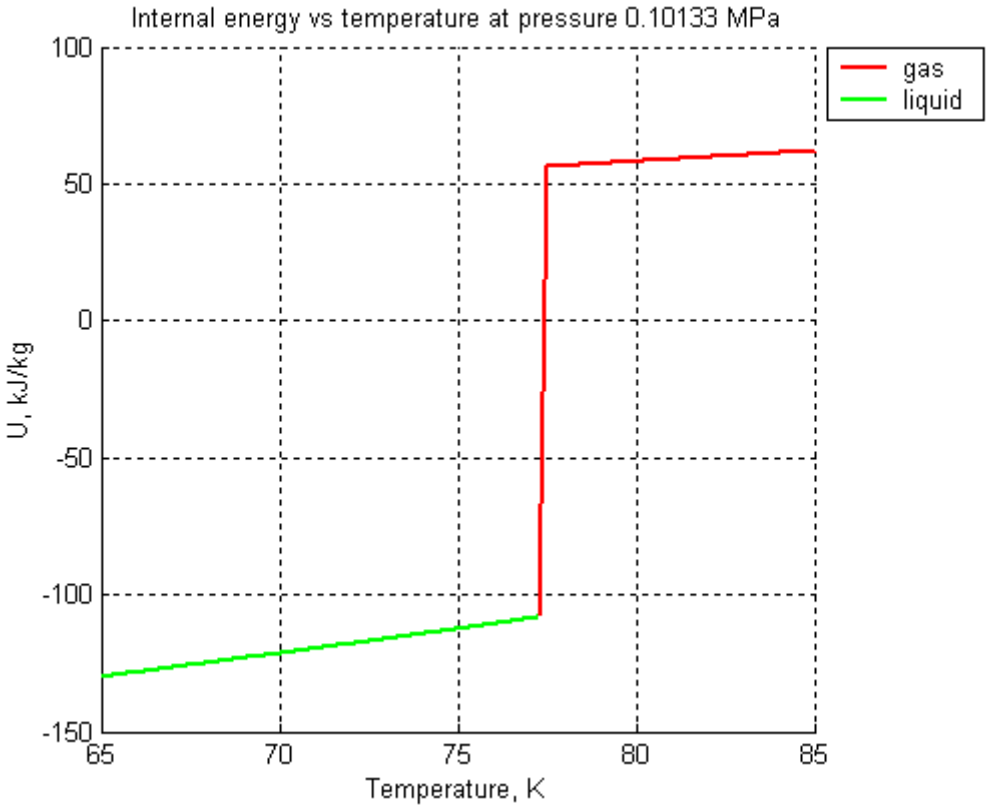


Рисунок 14 – Графік залежності внутрішньої енергії від температури

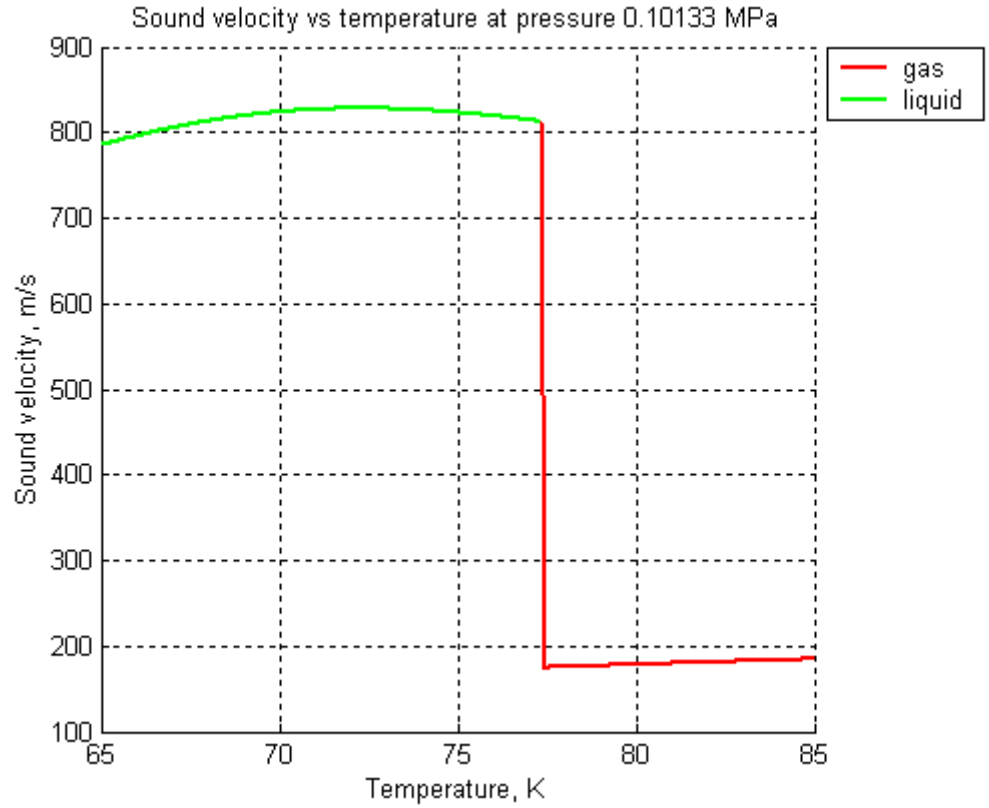


Рисунок 15 – Графік залежності швидкості звуку від температури

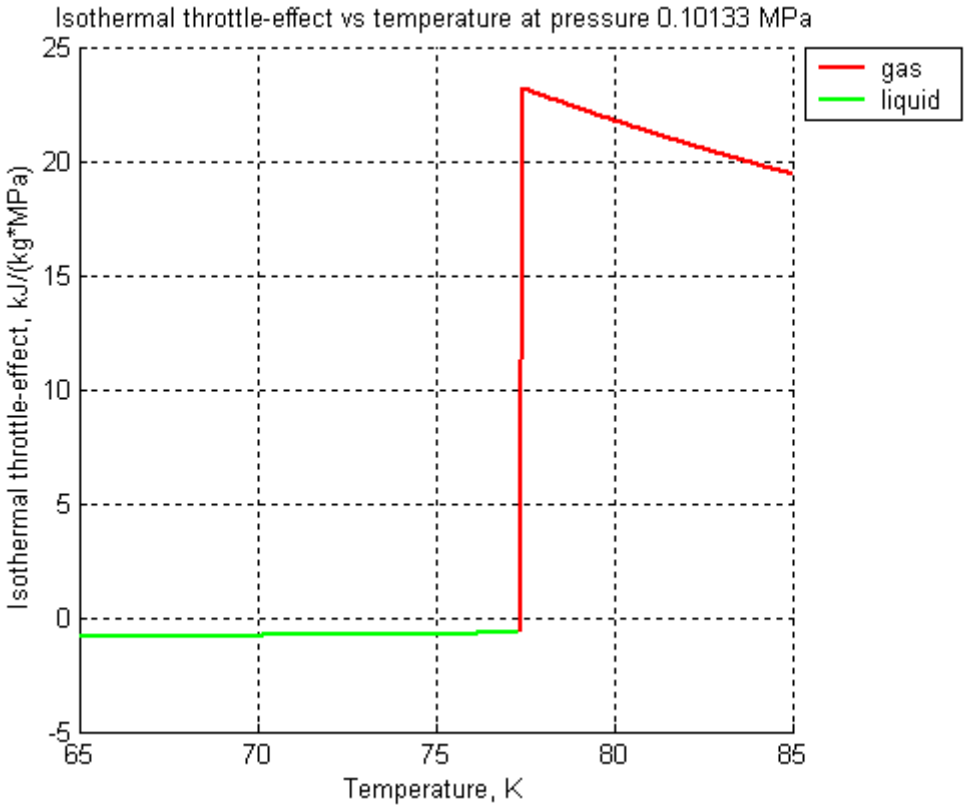


Рисунок 16 – Графік залежності значення ізотермічного дросель-ефекту від температури

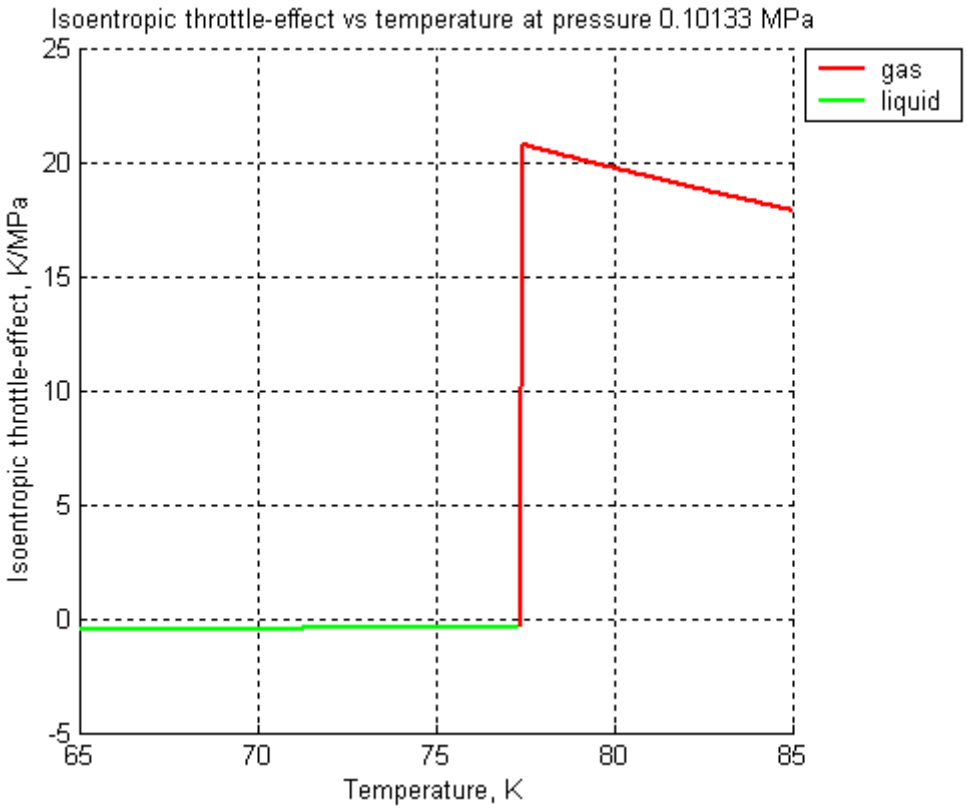


Рисунок 17 – Графік залежності значення адіабатичного дросель-ефекту від температури

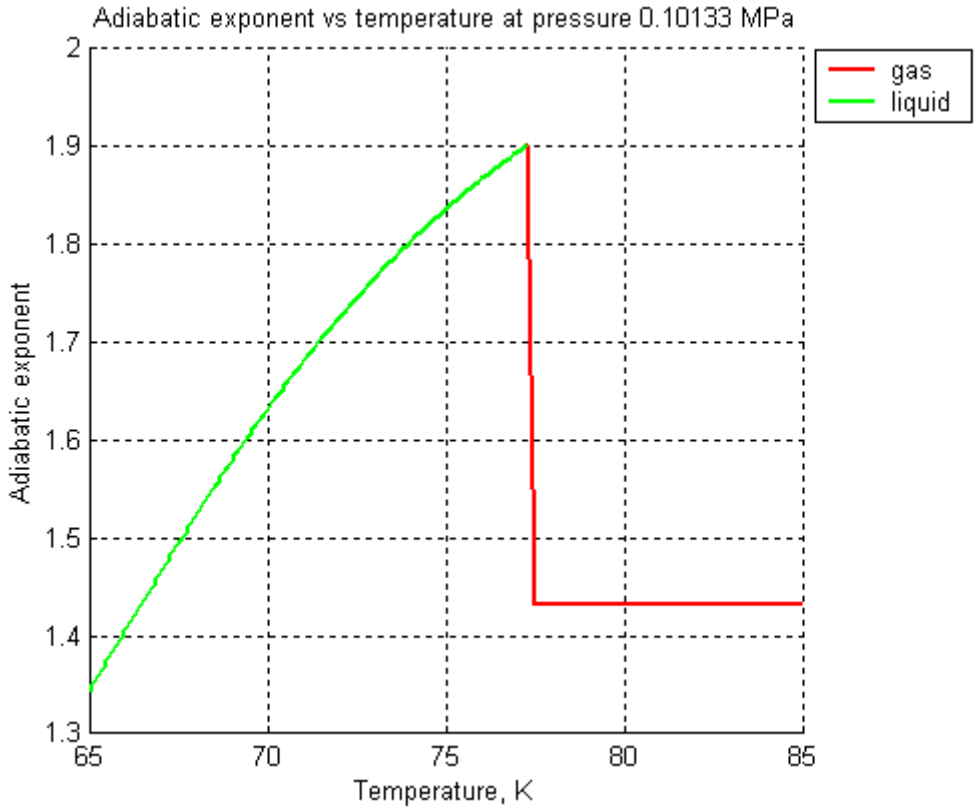


Рисунок 18 – Графік залежності значення коефіцієнта адіабати від температури

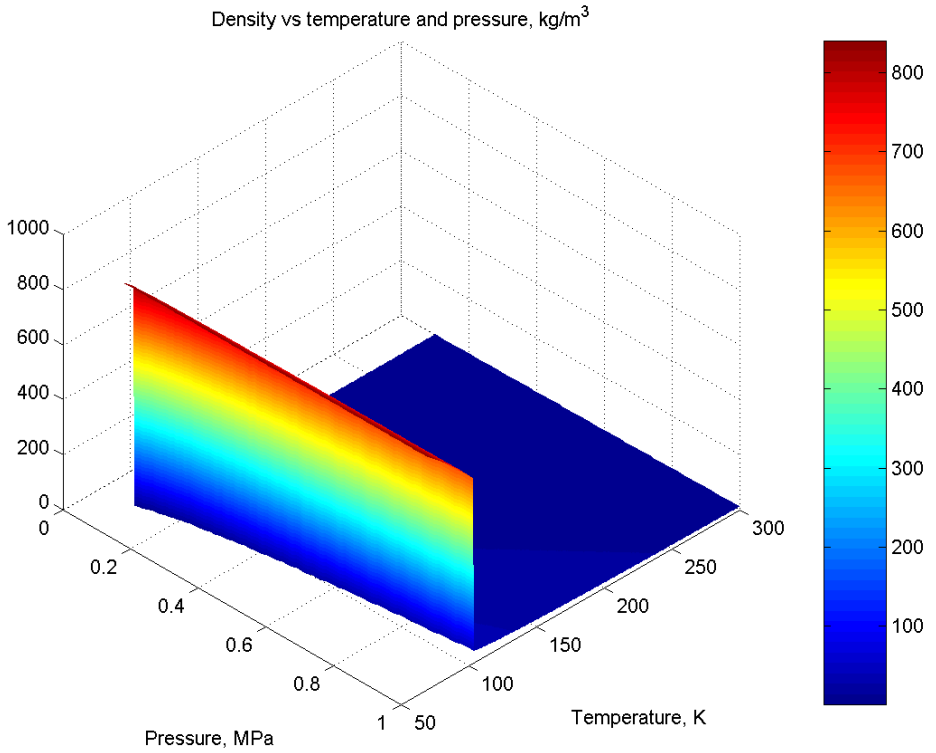


Рисунок 19 – Поверхня значень щільності в залежності від тиску та температури

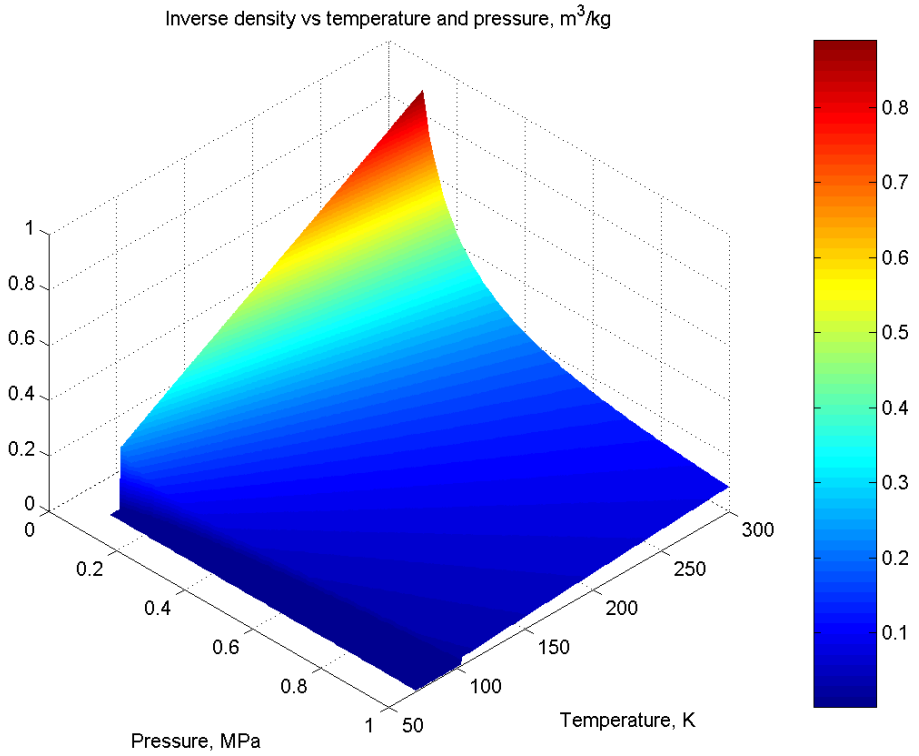


Рисунок 20 – Поверхня значень величин зворотної щільності в залежності від тиску та температури

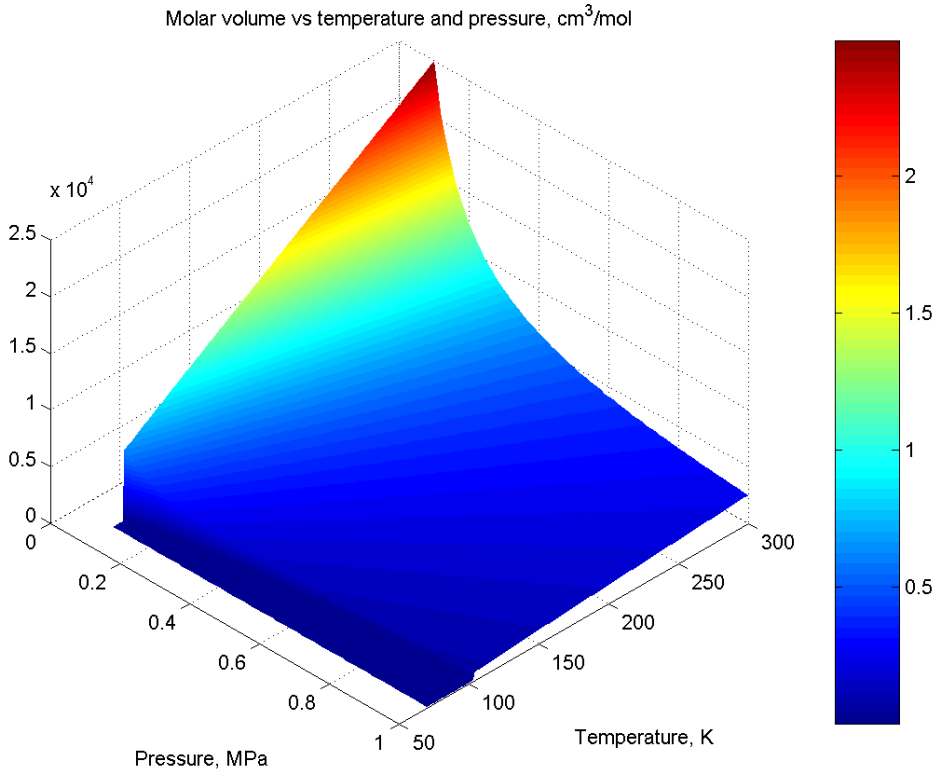


Рисунок 21 – Поверхня значень молярного об'єму в залежності від тиску та температури

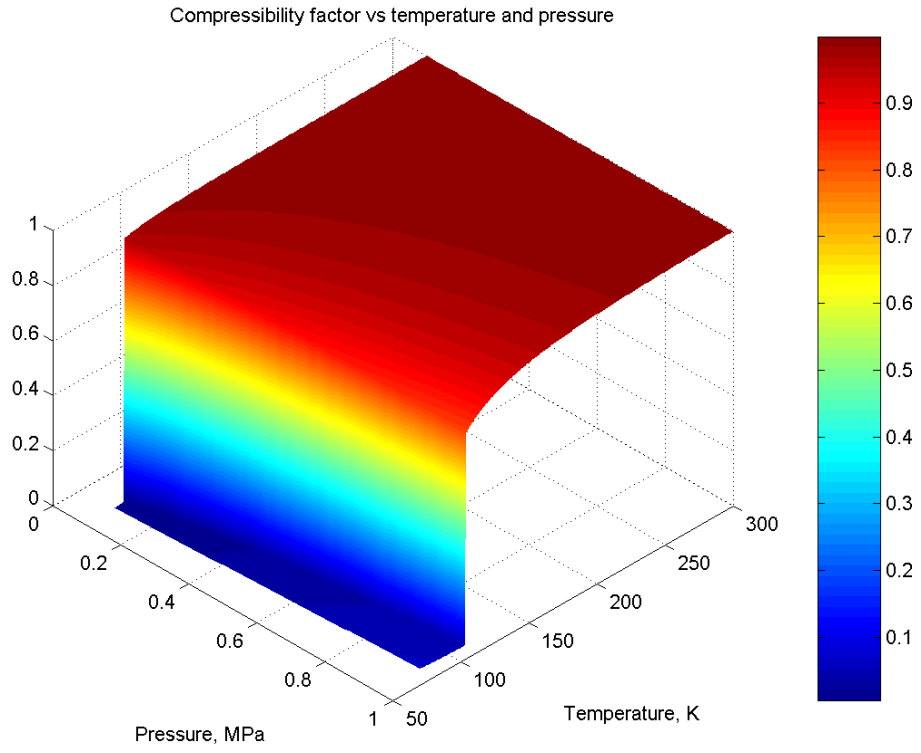


Рисунок 22 – Поверхня значень коефіцієнта стисливості в залежності від тиску та температури

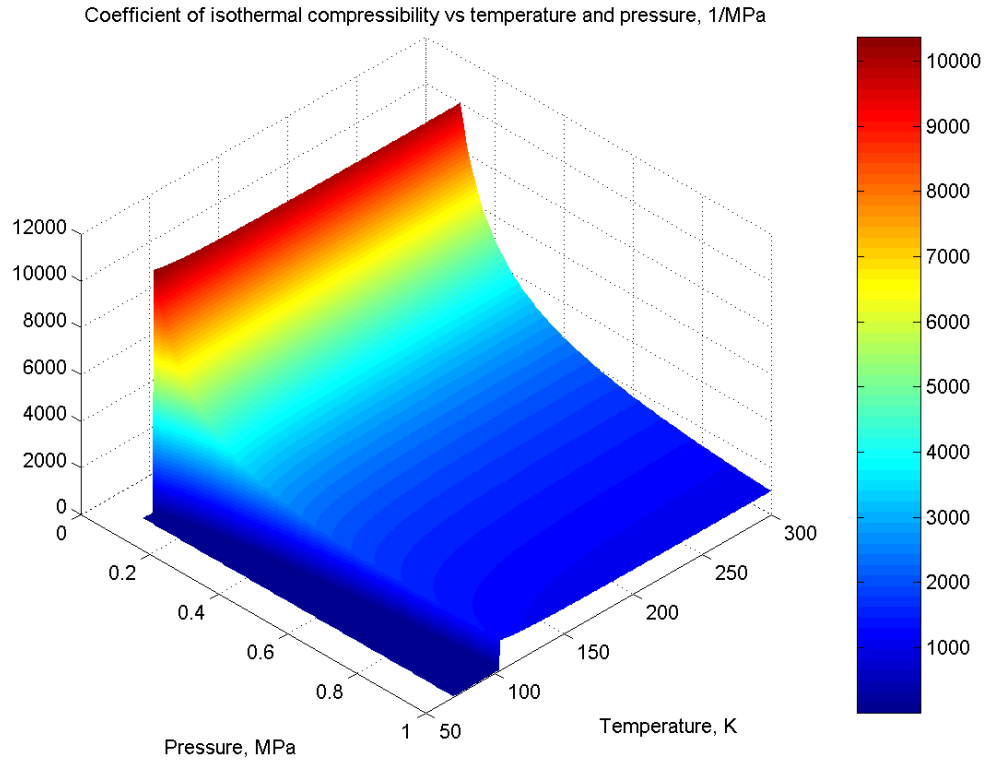


Рисунок 23 – Поверхня значень коефіцієнта ізотермічного стиску залежно від тиску та температури

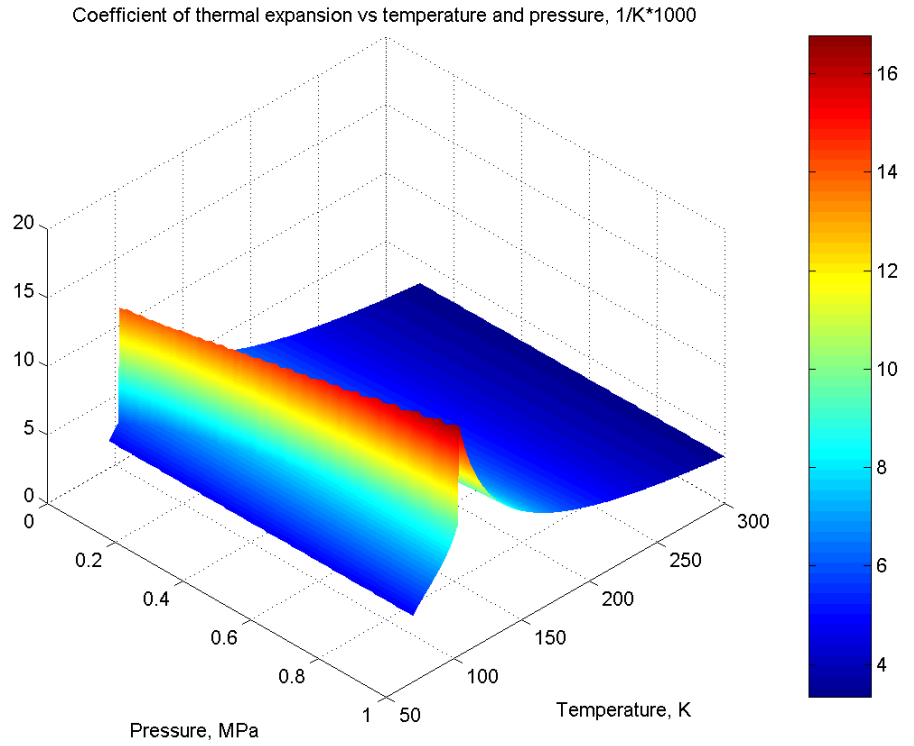


Рисунок 24 – Поверхня значень коефіцієнта теплового розширення в залежності від тиску та температури

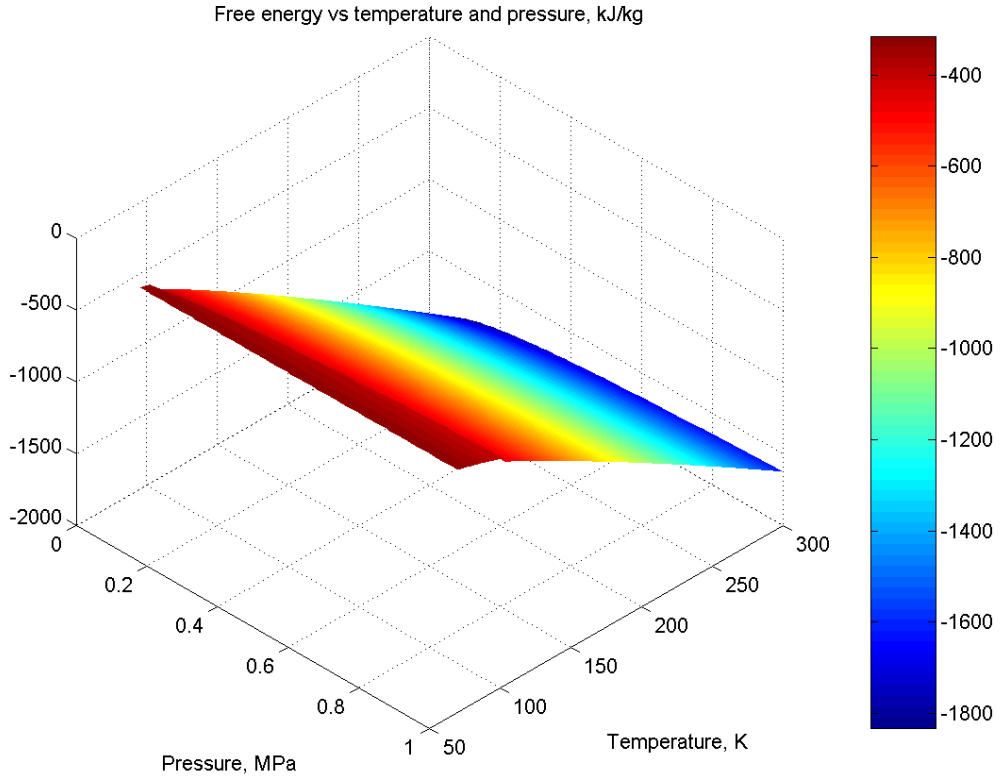


Рисунок 25 – Поверхня значень вільної енергії залежно від тиску та температури

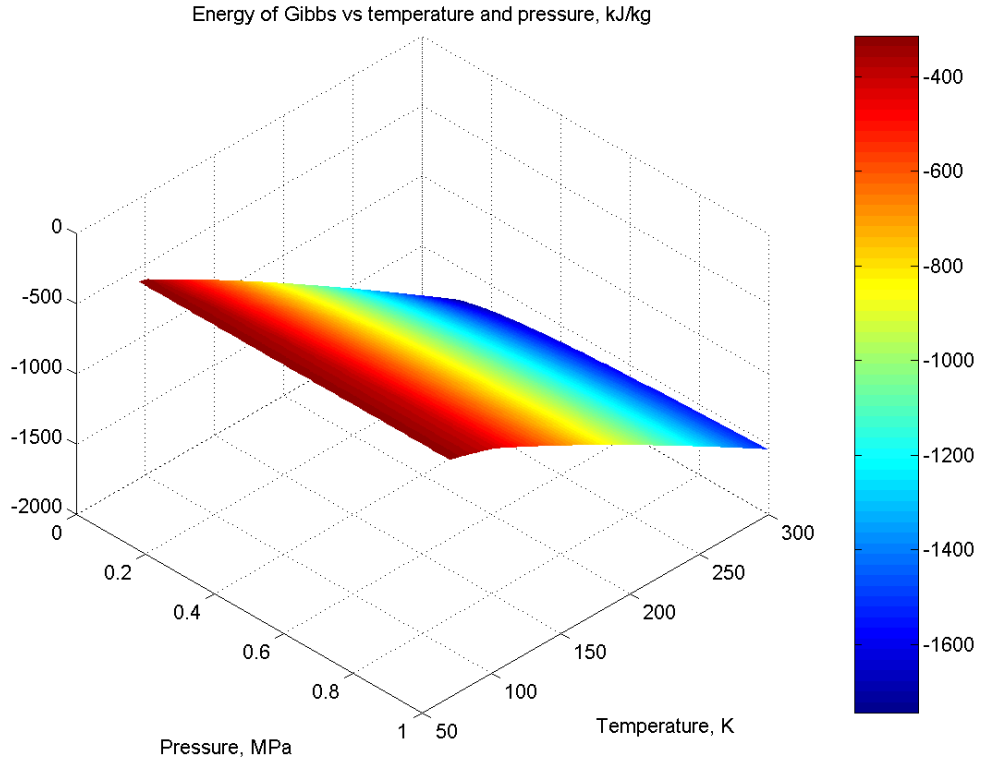


Рисунок 26 – Поверхня значень енергії Гіббса в залежності від тиску та температури

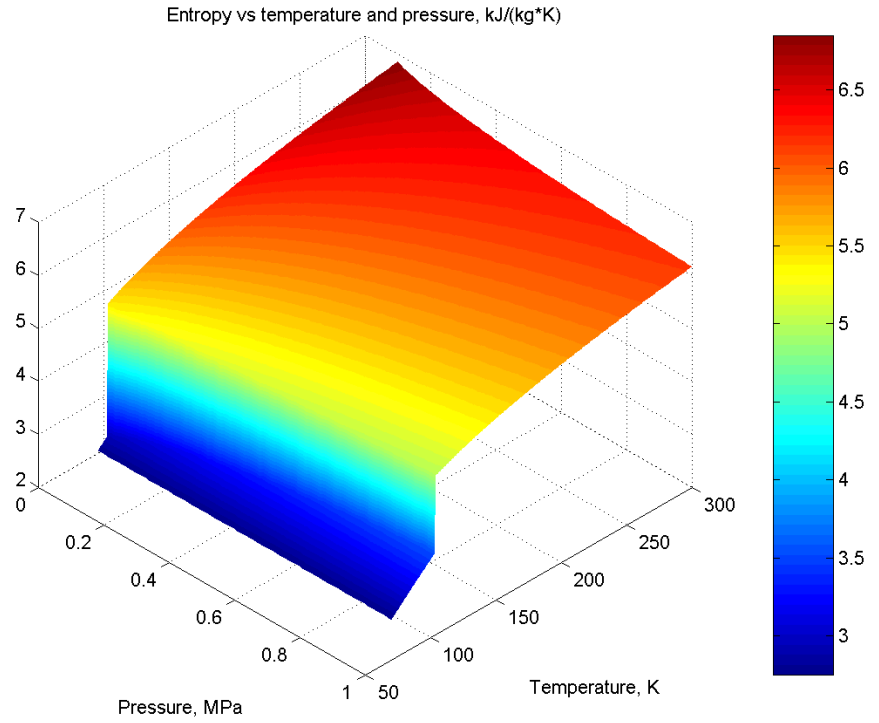


Рисунок 27 – Поверхня значень ентропії в залежності від тиску та температури

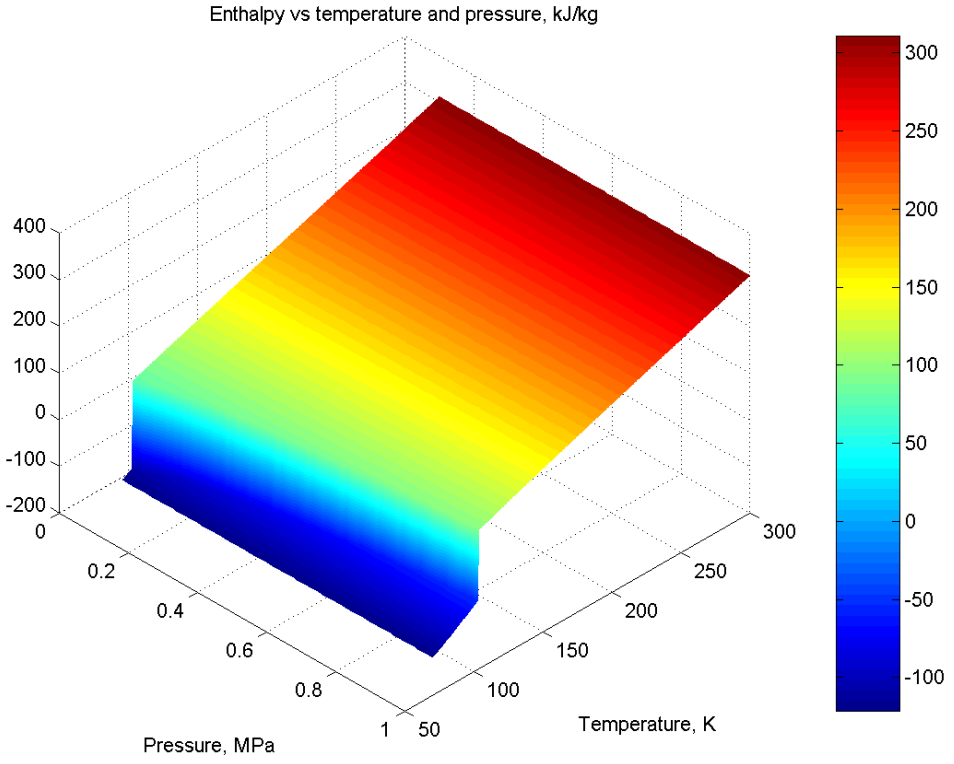


Рисунок 28 – Поверхня значень відносної ентальпії в залежності від тиску та температури

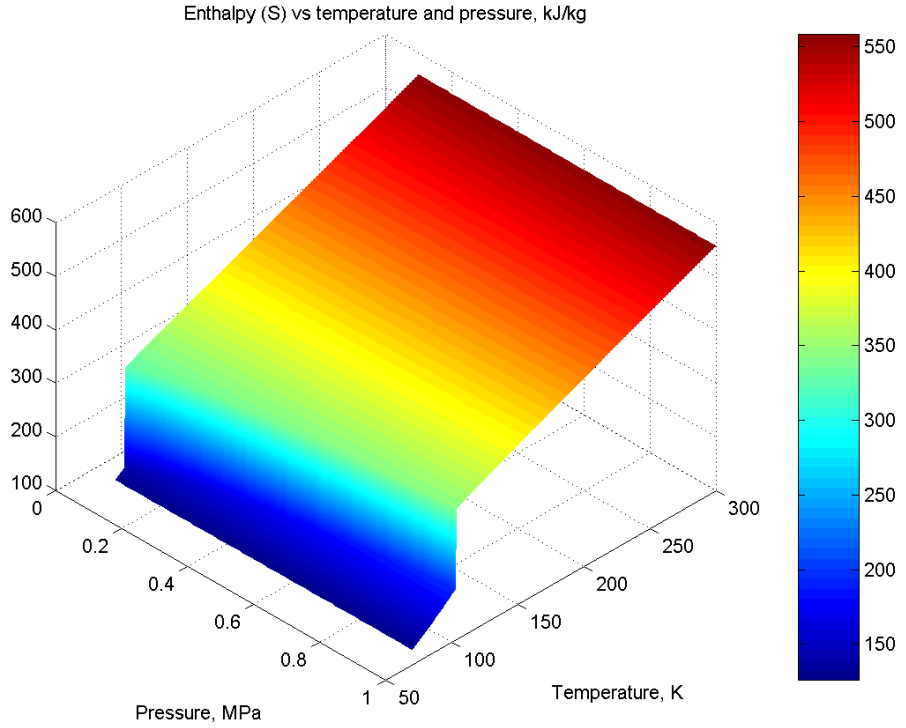


Рисунок 29 – Поверхня значень абсолютної ентальпії в залежності від тиску та температури

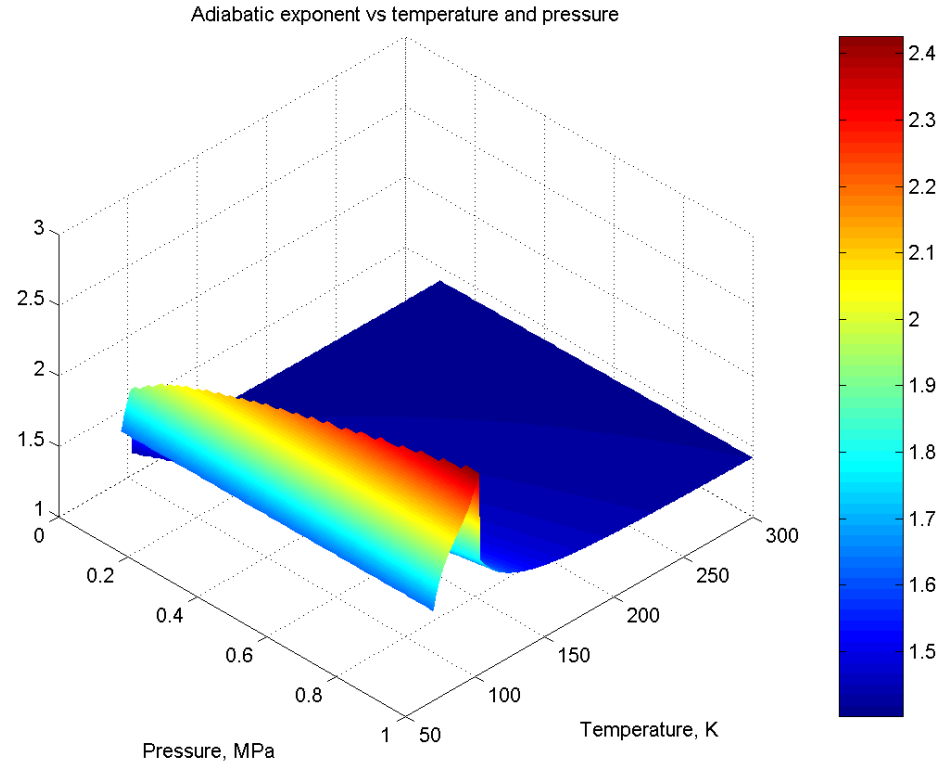


Рисунок 30 – Поверхня значень показника адіабати в залежності від тиску та температури

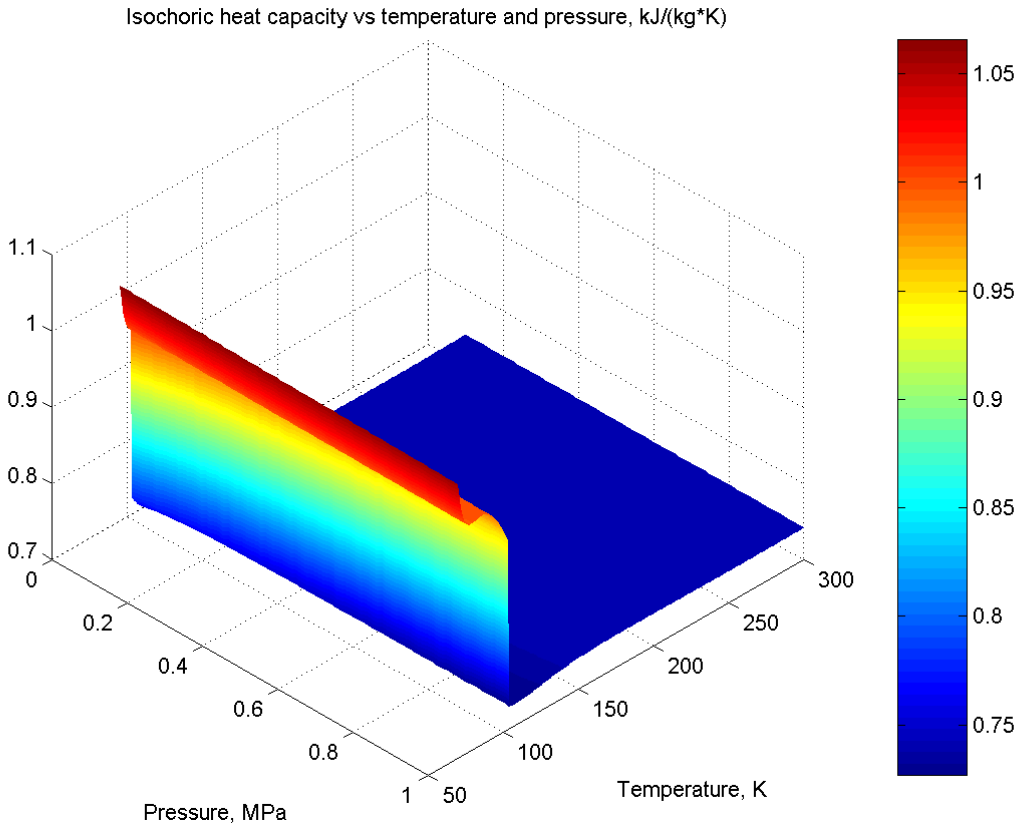


Рисунок 31 – Поверхня значень ізохорної теплоємності в залежності від тиску та температури

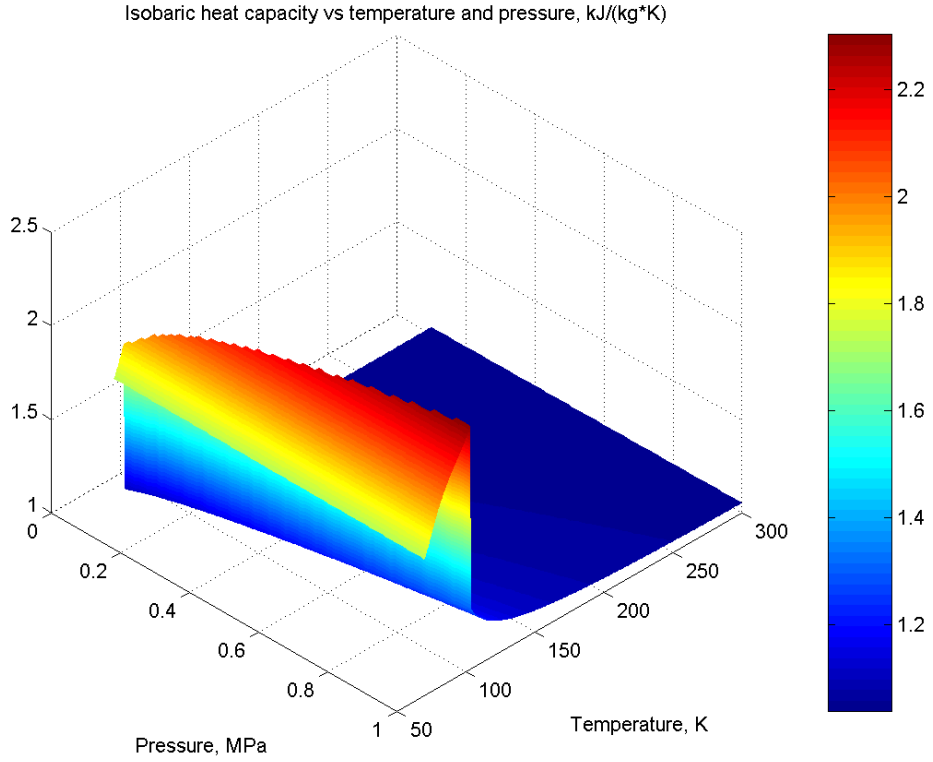


Рисунок 32 – Поверхня значень ізобарної теплоємності в залежності від тиску та температури

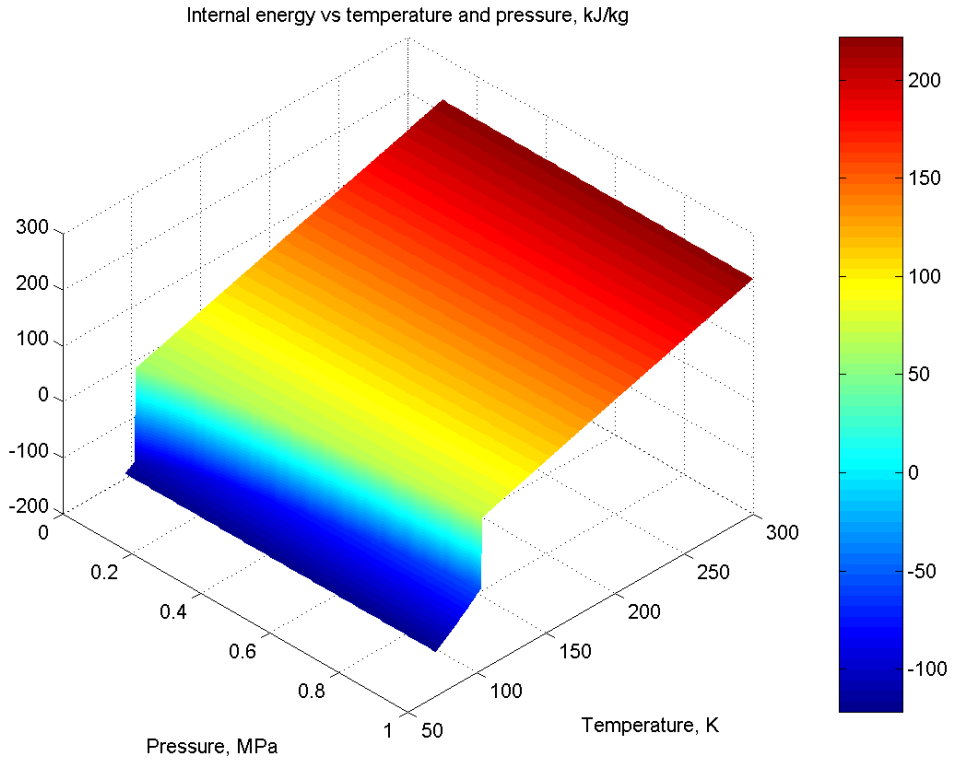


Рисунок 33 – Поверхня значень внутрішньої енергії в залежності від тиску та температури

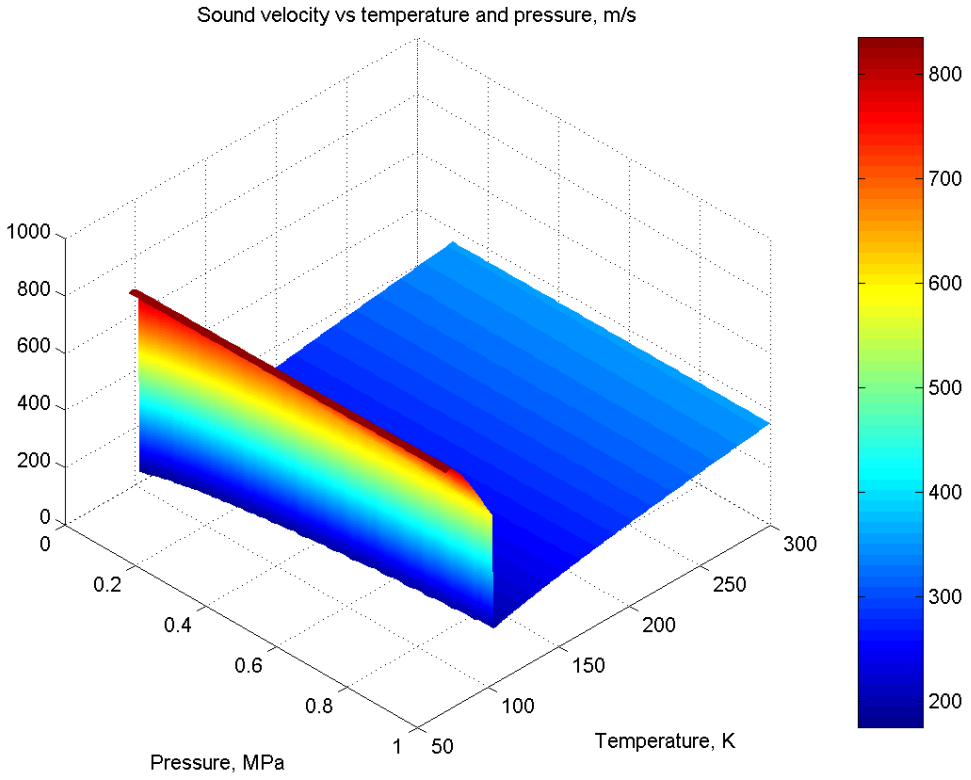


Рисунок 34 – Поверхня значень швидкості звуку в залежності від тиску та температури

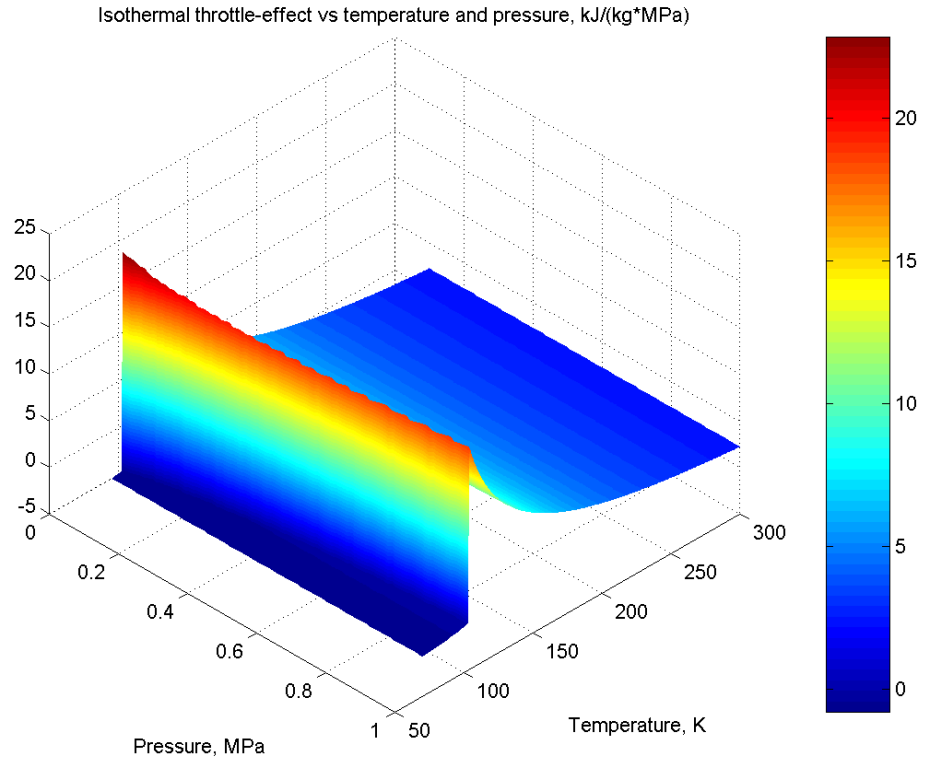


Рисунок 35 – Поверхня значень коефіцієнта ізотермічного дросель-ефекту в залежності від тиску та температури

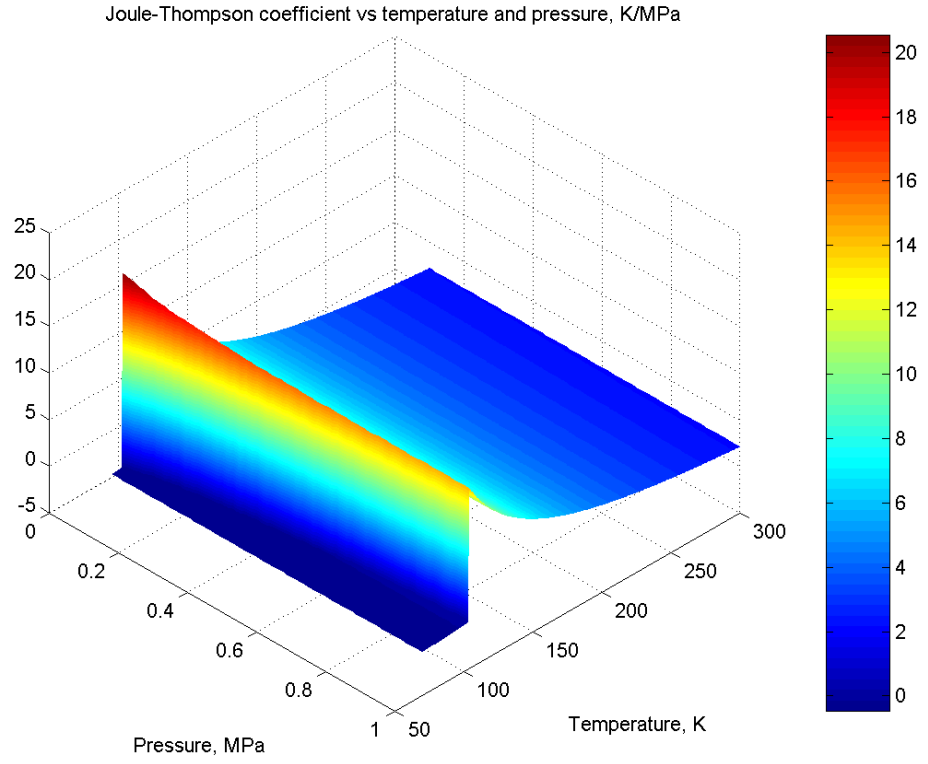


Рисунок 36 – Поверхня значень коефіцієнта Джоуля-Томсона в залежності від тиску та температури

Список літератури

1. Evetts J.E., Glowacki B.A.// Supercond. SCI. Technol. - 2000. - 13. - P. 443-447.

2. Murakami M.// Supercond. SCI. Technol. - 2000. - 13. - P. 448-450.

3. Vase P., Flukiger R., Leghissa M., Glowacki B.// Supercond. SCI. Technol. - 2000. - 13. - P. R71-R84.

4. Бондаренко С.І., Фенченко В.М. Рушівна установка транспортного засобу / Патент України N 22721A, 1997.

5. Plummer M.C., Koehler C.P., Flanders D.R. та ін. Cryogenic heat engine experiment/Proc. of 1997 Cryogenic Engineering Conf., Portland, July 1997, USA.

6. Williams J., Knowlen C., Mattick A.T., Hertzberg A. Frost-Free Cryogenic Heat Exchanger для Automotive Propulsion / Proc. of 33-rd AIAA/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibition, July 6-9, 1997, Seattle, USA.

7. Туренко О.М., П'ятак О.І., Кудрявцев І.М. та ін // Вісник ХДАДТУ. - 2000. - Вип. 12-13. - С. 42-47.

8. Anderson A., Sun T.S. and Donkersloot M.D.A. // Can. J. Phys. - 1970. - 48. - P. 2265-2271.

9. Kjems J.K., Dolling G.// Phys. Rev. B.- 1975.- 11, № 4 - P. 1639-1647.

10. Ron A. та Schnepp O.// J. Chem. Phys.- 1967.- 46. - P. 3991-4002.

11. Brit M., Ron A. та Schnepp O.// J. Chem. Phys.- 1969.- 51.- P. 1318-1324.

12. Physics of Cryocrystals / Manzhelii V.G. та ін. - AIP Press, Woodbury, New York, 1996.

13. Huler E., Zunger A.// Phys. Rev. B. - 1975. - 12, № 12 - P. 5878-5889.

14. Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals, Handbook / Manzhelii V.G. та ін. – Begell House Inc. Publishers, New York, 1998.

15. Термодинамічні властивості азоту/Сичов В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. та ін - М.: Наука, 1972.

16. Кудряш А.П., Пашков В.В., Марінін В.С., Москаленко Д.А. Природний газ у двигунах. – Київ: Наук. думка, 1990.

17. Марінін В.С. Теплофізика альтернативних енергоносіїв. - Харків: Вид-во "Форт" (монографія), 1999.

18. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. – 1976. – 48, № 4. – P. 587-671.

19. Фішер І.З. // УФЖ. – 1975. – 20, № 3. – С. 415-420.

20. Марінін В.С., Пашков В.В. // УФЖ. – 1976. – 21, № 10. – С.1695-1700.

21. Варгафтік Н.Б. Довідник з теплофізичних властивостей газів та рідин. - М: Наука, 1972.