

Teploenergetika
(1958) 7, S. 44/48

Kazavčinskij, Ja.Z., Dr. d. techn. Wiss. (Odesskij institut inženerov
morskogo flota) (Marine-Ingenieurinstitut Odessa)

ERMITTLUNG DER ELEMENTARFUNKTIONEN EINER ZUSTANDSGLEICHUNG FÜR EIN
REALES GAS AUS THERMISCHEN VERSUCHSDATEN

Es wird ein Verfahren der Analyse der p-v-T - Versuchsdaten für eine reales Gas dargelegt. Es wird gezeigt, daß die rechte Seite der Zustandsgleichung für ein reales Gas bei den unabhängigen Veränderlichen T und v in einfache Funktionen zerfällt, von denen jede nur von einer Veränderlichen abhängt; ein Verfahren zur Ermittlung dieser Funktionen wird aufgezeigt.

Bekanntlich kann das Problem einer Zustandsgleichung für ein reales Gas nicht mit den Methoden der klassischen Thermodynamik gelöst werden. Man kann jedoch trotzdem einige Angaben für die Struktur dieser Gleichung gewinnen, wenn man allgemeine thermodynamische Überlegungen anstellt.

Nehmen wir einmal als unabhängige, den Zustand eines homogenen Stoffes (des realen Gases) charakterisierende Größen die Temperatur T und das spezifische Volumen v an.

Offensichtlich lassen sich in diesem Fall alle Größen, die Zustandfunktionen des Körpers sind, eindeutig durch die unabhängigen Veränderlichen T, v und insbesondere durch

(1)

bestimmen, wobei Δc_v - der Überschuss an spezifischer Wärme des realen Gases gegenüber der spezifischen Wärme $c_{v\infty}$ im ideal gasförmigen

gen Zustand ist.

Unter Anwendung der bekannten thermodynamischen Beziehung

(2)

erhalten wir auf Grund von (1)

(3)

Bei weiterer zweifacher Integration nach T bei $v = \text{const.}$ finden wir:

(4)

wobei der Wert des Integrals durch $\Phi(T, v)$ bezeichnet ist und die willkürlichen Funktionen von v , die infolge der Integration auftauchen, durch $\varphi_1(v)$ und $\varphi_2(v)$ gekennzeichnet sind.

Aus Versuchen ist bekannt, daß die spezifische Wärme c_v eines realen Gases wenig von v abhängt, während der Überschuß an spezifischer Wärme gegenüber der spezifischen Wärme $c_{v,0}$ im ideal gasförmigen Zustand mit einer Erhöhung der Temperatur abnimmt; infolgedessen kann man annehmen, daß die Funktion $\Phi(T, v)$ relativ klein ist und mit einer Erhöhung der Temperatur fällt.

Die Summe $\varphi_2(v) + T \varphi_1(v)$ werden wir als den linearen Teil der Gleichung bezeichnen und die Funktion $\Phi(T, v)$ - den durch die Krümmungen der Isochorenschnitte bedingten nichtlinearen (krummlinigen) Teil der Gleichung nennen. Der nichtlineare Teil der Gleichung (4) hat eine höchst einfache mathematische Struktur; infolgedessen kann er hinreichend einfach in analytischer Form dargestellt werden.

Wenn man als unabhängige, den Zustand eines realen Gases charakterisierende Veränderliche die Temperatur T und den Druck p wählt, so

kann man leicht mit analogen Überlegungen zeigen, daß die mittels der unabhängigen Veränderlichen T und p ausgedrückte Zustandsgleichung ebenfalls in einen linearen und einen nichtlinearen Teil zerfällt. Der nichtlineare Teil dieser Gleichung ist jedoch ausschließlich eine mittelbare Funktion der Veränderlichen T und p und ist keineswegs klein im Vergleich zu dem linearen Teil. Darüber hinaus erlaubt es eine Zustandsgleichung bei den unabhängigen Veränderlichen T und p nicht, die kritischen Bedingungen zu erfüllen, die zu den grundlegenden Bedingungen gehören, die eine rationale Zustandsgleichung für ein reales Gas erfüllen muß. Auf Grund des oben Gesagten werden wir im folgenden nur die Formel (4) der Zustandsgleichung benutzen, die leicht in die dimensionslose Form gebracht werden kann, indem man die reduzierten Koordinaten

$$\tau = \frac{T}{T_k}, \quad \omega = \frac{v_k}{v} \quad \text{und den dimensionslosen Komplex } \sigma = \frac{pv}{RT_k}$$

einführt.

Die Gleichung (4) nimmt in diesem Fall die Form

(5)

an, wobei α_0 (das absolute Glied) und α_1 (der Koeffizient des linearen Teils der Gleichung) lediglich von ω abhängen, während der nichtlineare Teil von ω und τ abhängt und mit der Vergrößerung von τ abnimmt.

Eine Analyse der Versuchsdaten zeigt, daß bei Werten von τ der Größenordnung 2,5 - 3 die Funktion Θ praktisch verschwindet, wodurch die Zustandsfläche zu einer Regelfläche wird, deren Gleichung das folgende Aussehen hat:

(6)

Wenn man die p - v - T - Versuchsdaten in einem weiten Änderungsbe-

reich von τ bis zu $\tau = 2,5 - 3$ zur Verfügung hat ist es einfach, mittels der Gleichung (6) die Funktionen α_0 und α_1 zu bestimmen, indem man die Versuchsdaten bei hohen Temperaturen benutzt (zum Beispiel auf zwei Isothermen), danach läßt sich unter Anwendung der Gleichung (5) die Funktion Θ auf Grund der Angaben bei mäßigen und niederen Temperaturen ermitteln. Für die meisten Stoffe liegen Versuchsdaten jedoch nur bis zu Werten von τ der Größenordnung 1,4 - 1,5 vor.

Die Aufgabe des vorliegenden Aufsatzes besteht darin aufzuzeigen, wie der nichtlineare Teil der Gleichung (5) herausgelöst wird, wenn man über Versuchsangaben nur bis zu mäßigen Temperaturen verfügt. Dafür ist es notwendig, eine Untersuchung der Struktur des nichtlinearen Teils der Gleichung (5) vorzuschicken.

Die Struktur des nichtlinearen Teils der Gleichung

Für die Lösung der gestellten Aufgabe muß eine genaue Analyse der Form der Zustandsfläche für ein reales Gas durchgeführt werden, wobei der Untersuchung ihrer Isochorenschnitte besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird. Zu diesem Zweck müssen die p-v-T - Versuchsdaten graphisch ausgewertet und in den dimensionslosen Koordinaten σ , ω und τ als Isochoren und Isothermen dargestellt werden.

Haben wir die koordinierten, sowie nach den ersten Differenzen korrigierten Werte von σ , so bilden wir einen neuen Parameter, den wir mit ϵ bezeichnen:

; (7)

dabei ist σ - der Wert des Komplexes $\frac{pv}{RT_k}$ auf der jeweiligen Iso-

chore bei der Temperatur τ ; σ_k - der Wert desselben Komplexes auf der Isochore bei $\tau = 1$.

Für die in den Koordinaten σ und τ errichtete Isochore ist ϵ der Tangens des Neigungswinkels der Sekante, die von einem Punkt auf der Isochore bei $\tau = 1$ durch einen beliebigen anderen Punkt auf ihr gezogen ist.

Haben wir in die Gleichung (5) $\tau = 1$ eingesetzt, so erhalten wir:

, (8)

wobei σ_k und θ_k - die Werte für σ und θ auf der kritischen Isotherme sind.

Auf der Grundlage der Gleichungen (5) und (8) finden wir:

. (9)

Auf Grund der vorliegenden Versuchsdaten für Wasserdampf wurden Stützstellen gewonnen und in den Koordinaten ϵ, ω Isothermen errichtet (Zeichnung 1) und in den Koordinaten ϵ, τ - Isochoren (Zeichnung 2).

Aus Zeichnung 2 ist ersichtlich, daß sich mit einer Zunahme der Temperatur die Isochoren strecken, wobei sie sich asymptotisch horizontalen Geraden nähern, und das Vorzeichen der Krümmung beim Übergang durch die kritische Isochore ändern. Die Krümmung der Isochoren verschwindet abermals (zum zweiten Mal) bei $\omega = 2$.

In Zeichnung 1 haben die Isothermen drei gemeinsame Punkte (die den geradlinigen Isochoren $\omega = 0, 1$ und 2 entsprechen), in denen

$$\left(\frac{\delta \epsilon}{\delta \tau} \right)_{\omega} = 0, \text{ während zwischen diesen Punkten die Größe } \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tau} \right)_{\omega}$$

die die Isochorenkrümmung in den üblichen Koordinaten charakterisiert, Extrema hat (die maximale Divergenz der ϵ -Isothermen), die den Isochoren mit der größten Krümmung entsprechen.

Aus dem Ausdruck (7) folgt, daß

(a)

d.h. beim Grenzübergang erhalten wir auf der jeweiligen Isochore den Wert der Ableitung von ϵ nach der Temperatur bei $\tau = 1$, die wir im folgenden durch ϵ_{ν} bezeichnen werden. Die Werte für ϵ_{ν} für Wasserdampf wurden von den ϵ -Isochoren in Zeichnung 2 in Punkten auf den Kurven bei $\tau = 1$ genommen.

Aus dem Ausdruck (9) finden wir:

(10)

Haben wir die Werte von ϵ nach Isochoren und Isothermen, so kann die neue Funktion $w = \epsilon - \epsilon_{\nu}$ gebildet werden, dadurch daß man die Isochoren subtrahiert.

Aus den Beziehungen (9) und (10) finden wir:

(11)

d.h. die w -Funktion enthält Größen, die nur von dem nichtlinearen Teil der Zustandsgleichung (5) abhängen, daher kann sie zur Verdeutlichung der Struktur des letzteren benutzt werden.

Die Form der in Zeichnung 3 aufgeführten w -Isothermen, die nach den Werten für H_2O errichtet wurden, läßt vermuten, daß die w -Isothermen einer affinen Abbildung unterliegen, d.h. die Beziehung $\frac{w_2}{w_1}$ bleibt

auf beliebigen zwei Isothermen bei gleichem ω konstant und unabhängig von ω , was mit annehmbarer Genauigkeit durch die Berechnungen bestätigt wurde.

Es kann leicht gezeigt werden, daß die affinen Eigenschaften der w-Isothermen sich damit erklären lassen, daß die w-Funktion durch das Produkt zweier Faktoren mit getrennten Veränderlichen dargestellt werden kann. Dies wiederum ist eine Folge der Tatsache, daß der nichtlineare Teil Θ der Gleichung (5) selbst durch ein analoges Produkt dargestellt ist, d.h.

, (12)

wobei β nur von ω abhängt und ψ - eine Funktion nur von τ ist.

Affine Eigenschaften der w-Isothermen lassen sich nicht nur bei Wasserdampf, sondern auch bei einer ganzen Reihe anderer Stoffe beobachten. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen die Isothermen nicht einer affinen Abbildung unterliegen. Wie die Untersuchungen zeigten, kann man den nichtlinearen Teil Θ in diesem Fall mit einer für die Praxis völlig ausreichenden Genauigkeit in der Form

(12a)

darstellen, wobei β und τ nur von ω abhängen und ψ - eine Funktion nur von τ ist.

Aus den Gleichungen (12), (12a) und (5) erhalten wir:

, (13)

. (13a)

Die Funktionen $\alpha_0, \alpha_1, \beta, \tau$ und ψ , von denen jede nur von einer Veränderlichen abhängt, werden wir die Elementarfunktionen der Zustandsgleichung für ein reales Gas nennen.

Aus dem bisher Gesagten wird klar, daß das Problem der Aufstellung

einer Zustandsgleichung für ein reales Gas nach p-v-T - Versuchsdaten hinausläuft auf die Auffindung von drei oder vier Elementarfunktionen, die von der Dichte abhängen, und einer Elementarfunktion, die von der Temperatur abhängt.

Ermittlung der Elementarfunktionen der Zustandsgleichung für ein reales Gas

Betrachten wir den einfachen Fall, wenn die Zustandsgleichung folgendes Aussehen hat:

.(13)

Aus der Gleichung (13) ist ersichtlich, daß wenn die Funktion ψ bekannt ist, es zur Ermittlung der Elementarfunktionen α_0 , α_1 und β ausreicht, wenn man über Versuchsdaten für σ im gesamten Änderungsbereich von ω auf drei Isothermen verfügt. In der Tat stellen wir - da wir die Werte für σ auf der Isochore bei drei Temperaturen, sowie die Werte für ψ für dieselben Temperaturen haben - mittels der Gleichung (13) ein System aus drei Gleichungen auf, aus denen wir auf der jeweiligen Isochore α_0 , α_1 und β bestimmen.

Bei analogem Vorgehen für alle Isochoren, für die Versuchsdaten vorliegen, kann man die Funktionen α_0 , α_1 und β in Tabellenform in Abhängigkeit von ω gewinnen.

Somit läuft die Aufgabe, eine Zustandsgleichung aufzustellen, völlig auf die Aufgabe hinaus, die Temperaturfunktion ψ des nichtlinearen Teils der Gleichung (13) zu suchen.

Aus dem Ausdruck (13) folgt, daß es ausreicht, die Funktion mit einer Genauigkeit bis zum konstanten Faktor \langle Multiplikator \rangle zu bestimmen, wofür man sich auf die Herauslösung des nichtlinearen Teils auf einer Isochore beschränken kann, da er \langle sie \rangle proportional zur Funktion ψ ist.

Zu diesem Zweck errechnen wir auf irgendeiner beliebigen Isochore (wünschenswert ist die Isochore der Maximalkrümmung) den Wert der Funktion w in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Einführung

der neuen Veränderlichen $x = \frac{1}{\tau - 1}$ erhalten wir:

.(14)

Die Veränderliche x ist insofern geeignet, als bei einer Änderung von τ - beispielsweise im Bereich $1 - 2$ - sich x im Bereich $\infty - 2$ ändert und durch die entsprechende Wahl des Maßstabes für die Größe x kann man das Ende der Kurve $w = f(x)$ so an die Ordinatenachse annähern, daß es hinreichend zuverlässig ist, die Kurve graphisch bis an die Ordinatenachse zu extrapolieren. Es ist einfach, dies zu zeigen: wenn Θ eine stetig <monoton> fallende Funktion von τ ist, so wird w eine stetige <monotone> Funktion von x werden, die weder Maxima noch Knickungen im gesamten Bereich $x = \infty - 0$ hat.

Aus Gleichung (14) folgt, daß bei $x \rightarrow 0$ die Funktion w gegen $-\Theta'_k$ strebt und ihre Ableitung $\frac{dw}{dx}$ gegen $-\Theta_k$.

In Zeichnung 4 ist für eine Äthan-Isochore die Kurve $w = f(x)$ konstruiert, dabei ist mit ausgezogener Linie der mittels Versuchsdaten gewonnene Teil der Kurve eingezeichnet, mit punktierter Linie ist ihre graphische Extrapolation bis zu $x = 0$ dargestellt. Es ist offensichtlich, daß die Ordinate des Schnittpunktes der Kurve $w = f(x)$ mit der x -Achse den Wert $-\Theta'_k$ liefert, während der Tangens des Winkels, gebildet von der Normalen zur Kurve mit der Ordinatenachse bei $x = 0$, den Wert $-\Theta_k$ ergibt.

Haben wir Θ_k und Θ'_k , so berechnen wir mittels des Ausdrucks (14) die Werte des nichtlinearen Teils Θ bei einer beliebigen Temperatur, was nach der entsprechenden Untersuchung es häufig ermöglicht, für ihn einen einfachen analytischen Ausdruck in der Form

oder

<0>

zu bilden, wobei c , n , a und b - konstante Größen sind.

Haben wir die Funktion ψ mit Genauigkeit bis zum konstanten Faktor (Multiplikator), kann man - bei Vorliegen von Angaben auf drei Isothermen - die Elementarfunktionen α_0 , α_1 und β wie oben ausgeführt wurde ermitteln und dann für sie analytische Ausdrücke bilden. Vom Standpunkt der analytischen Darstellung der Funktionen α_0 , α_1 und β aus ist es jedoch in einer Reihe von Fällen günstiger, analytische Ausdrücke für die drei Isothermen (nach der Zahl der Elementarfunktionen) zu bilden. Faßt man die Virialform der Zustandsgleichung ins Auge, so suchen wir die Gleichung der Isothermen in der Form von Polynomen nach Potenzen von ω :

, (15)

wobei $B_1, B_2, B_k, C_1, C_2, C_k \dots$ - die Werte der Virialkoeffizienten auf den Isothermen τ_1, τ_2 und der kritischen Isotherme sind¹.

Andrerseits werden wir aus der Zustandsgleichung (13) für genau dieselben Isothermen haben:

. (16)

Verbindet man die rechten Seiten der Gleichungen (15) und (16), so erhält man für jeden Koeffizienten der Polynome in den Funktionen α_0, α_1 und β ein geschlossenes System aus drei Gleichungen, aus dem sich diese Koeffizienten auch ermitteln lassen.

1 Um die kritischen Bedingungen zu erfüllen, muß als eine der Isothermen die kritische Isotherme gewählt werden.

Wenn infolge einer Analyse der w -Isothermen, die auf Grund von Versuchsdaten gewonnen wurden, festgestellt worden ist, daß die Kurven nicht einer affinen Abbildung unterliegen, dann benutzen wir die Zustandsgleichung in der Form:

. (13a)

In diesem Fall ist es notwendig, mit dem oben dargelegten Verfahren die nichtlinearen Teile auf zwei Isochoren, die sich durch den Charakter der Krümmung ausreichend voneinander unterscheiden, zu isolieren und aus ihnen unter Anwendung des Verfahrens der kleinsten Fehlerquadrate (Quadrate) die Temperaturfunktion φ zu ermitteln. Danach kann man Gleichungen für vier Isothermen in Form von Polynomen nach Potenzen von ω bilden, aus denen leicht die Elementarfunktionen $\alpha_0, \alpha_1, \beta$ und γ bestimmt werden können.

Als Beispiel für die Anwendung der aufgezeigten Methode für die Aufstellung einer Zustandsgleichung für ein reales Gas wird die Zustandsgleichung für Äthan angeführt, die auf der Grundlage der Werte aus [L.1 und 2] aufgestellt wird.

Die Gleichung hat folgendes Aussehen:

. (d)

Als kritische Parameter für Äthan wurden gewählt:

. (e)

Die Gleichung erfüllt in dem gesamten Bereich die Versuchsdaten [L. 1 und L. 2] und weist eine Abweichung von weniger als 0,1 % auf, nur in wenigen Punkten sind die Fehler größer als 0,1 %.

Die für Wasserdampf durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß die

kalorischen Größen, die mit der nach der vorgeschlagenen Methode aufgestellten Gleichung errechnet wurden, gut mit den Versuchsdaten übereinstimmen, was beweist, daß die Gleichung für die Berechnung nicht nur thermischer, sondern auch kalorischer Größen benutzt werden kann. -

Literatur

1. Michels, A., Van Straaten, Dawson, J.
Physica, 20, 17, 1954.
2. Beattie, J., Su, G., Simard, G.
J. Amer. Chem. Soc., 61, 926, 1939.

Erläuterungen der Zeichnungen

- Zeichnung 1 ϵ - Isothermen als Funktion der reduzierten Dichte
- Zeichnung 2 ϵ - Isochoren als Funktion der Temperatur
- Zeichnung 3 w - Isothermen in Abhängigkeit von ω
- Zeichnung 4 Aussonderung des nichtlinearen Teils Θ auf einer Isochore

Anmerkung des Übersetzers

Bei den Termini in $\langle \rangle$ handelt es sich um die wörtliche Übersetzung.

Stuttgart, den 4. September 1969

i.A.

Monika Wagenknecht

(Monika Wagenknecht)
Dipl.-Übersetzerin

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФУНКЦИЙ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО ОПЫТНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Доктор техн. наук Я. З. КАЗАВЧИНСКИЙ
Одесский институт инженеров морского флота

Как известно, проблема уравнения состояния реального газа не может быть решена методами классической термодинамики. Однако некоторые данные относительно структуры этого уравнения все же можно получить, пользуясь общими термодинамическими соображениями.

Действительно, примем в качестве независимых величин, характеризующих состояние гомогенного вещества (реального газа), температуру T и удельный объем v .

Очевидно, что в этом случае все величины, являющиеся функциями состояния тела, будут однозначно определяться через независимые переменные T, v и, в частности,

$$\Delta c_v = c_v - c_{v\infty} = F(T, v), \quad (1)$$

где Δc_v — избыток теплоемкости реального газа над теплоемкостью $c_{v\infty}$ в идеальном газовом состоянии.

Используя известное термодинамическое соотношение

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

Изложен способ анализа опытных данных по $p-v-T$ реального газа. Показано, что правая часть уравнения состояния реального газа при независимых переменных T и v распадается на простые функции, каждая из которых зависит только от одной переменной; дан способ определения этих функций.

получим на основании (1):

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = \frac{1}{T} F'_T(T, v). \quad (3)$$

Произведя далее двукратное интегрирование по T при $v = \text{const}$, найдем:

$$p = \iint F'_T(T, v) \frac{dT}{T} + T\varphi_1(v) + \varphi_2(v) = \Phi(T, v) + T\varphi_1(v) + \varphi_2(v), \quad (4)$$

где значение интеграла обозначено через $\Phi(T, v)$, а произвольные функции от v , появившиеся в результате интегрирования, обозначены через $\varphi_1(v)$ и $\varphi_2(v)$.

Известно из опыта, что теплоемкость c_v реального газа слабо зависит от v , а избыток ее над теплоемкостью $c_{v\infty}$ в идеальном газовом состоянии убывает с повышением температуры, в связи с чем можно полагать, что функция $\Phi(T, v)$ относительно мала и убывает с повышением температуры.

Сумму $\varphi_2(v) + T\varphi_1(v)$ будем называть линейной частью уравнения, а функцию $\Phi(T, v)$, обусловленную искривлениями изохорных сечений, — криволинейной частью уравнения. Криволинейная часть уравнения (4) имеет весьма простую математическую структуру, благодаря чему удается достаточно просто представить ее в аналитическом виде.

Если в качестве независимых переменных, характеризующих состояние реального газа, взять температуру T и давление p , то аналогичными рассуждениями легко показать, что уравнение состояния, выраженное через независимые переменные T и p , также распадается на линейную и криволинейную части. Однако криволинейная часть этого уравнения является исключительно сложной функцией переменных T и p и отнюдь не малой по сравнению с линейной частью. Кроме того, уравнение состояния при независимых переменных T и p не позволяет удовлетворить критическим условиям, принадлежащим к фундаментальным условиям, которым должно удовлетворять рациональное уравнение состояния реального газа. На основании сказан-

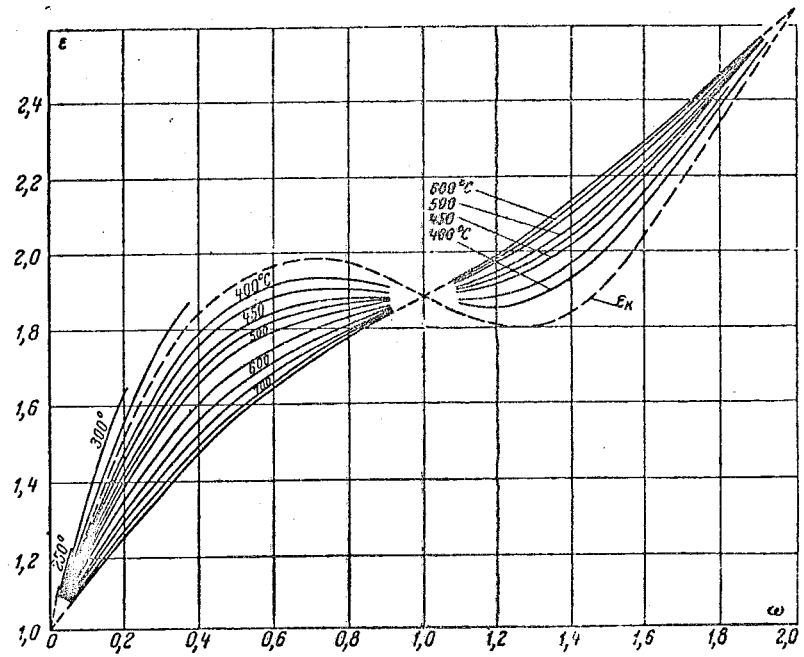


Рис. 1. Изотермы ϵ в функции приведенной плотности.

ного, будем в дальнейшем пользоваться только формулой (4) уравнения состояния, которое легко привести к безразмерному виду, введя в него приведенные координаты $\tau = \frac{T}{T_c}$, $\omega = \frac{v_c}{v}$ и безразмерный комплекс $\sigma = \frac{pv}{RT_c}$.

Уравнение (4) в этом случае приобретает вид:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \theta, \quad (5)$$

где α_0 (свободный член) и α_1 (коэффициент линейной части уравнения) зависят только от ω , а криволинейная часть зависит от ω и τ и убывает с увеличением τ .

Анализ опытных данных показывает, что при значениях τ порядка 2,5—3 функция θ практически исчезает, вследствие чего поверхность состояния превращается в линейчатую поверхность, уравнение которой имеет вид:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau. \quad (6)$$

Если располагать опытными данными $p-v-T$ в широком диапазоне изменения τ вплоть до $\tau = 2,5-3$, легко при помощи уравнения (6) определить функции α_0 и α_1 , используя опытные данные при высоких температурах (хотя бы на двух изотермах), после чего можно определить функцию θ на основании данных при умеренных и низких температурах, используя для этого уравнение (5). Однако для большинства веществ опытные данные имеются лишь до значений τ порядка 1,4—1,5.

Задача настоящей статьи состоит в том, чтобы показать, как выделить криволинейную часть уравнения (5), располагая опытными данными лишь до умеренных значений температур. Для этого необходимо предварительно исследовать структуру криволинейной части уравнения (5).

СТРУКТУРА КРИВОЛИНЕЙНОЙ ЧАСТИ УРАВНЕНИЯ

Для решения поставленной задачи следует произвести тщательный анализ конфигурации поверхности состояния реального газа, уделив особое внимание изучению ее изохорных сечений. С этой целью опытные данные $p-v-T$ необходимо подвергнуть графической обработке и представить их в безразмерных координатах σ , ω и τ по изохорам и изотермам.

Имея согласованные, а также скорректированные по первым разностям значения σ , составляем новый параметр, который обозначим через ε :

$$\varepsilon = \frac{\sigma - \sigma_c}{\tau - 1}, \quad (7)$$

где σ — значение комплекса $\frac{pv}{RT_c}$ на данной изохоре при температуре τ ;

σ_c — значение того же комплекса на изохоре при $\tau = 1$.

Для изохоры, построенной в координатах σ , τ , параметр ε представляет собой тангенс угла наклона секущей, проведенной из точки на изохоре при $\tau = 1$ в любую другую ее точку.

Положив в уравнении (5) $\tau = 1$, получим:

$$\sigma_c = \alpha_0 + \alpha_1 + \theta_c, \quad (8)$$

где σ_c и θ_c — значения σ и θ на критической изотерме.

На основании уравнений (5) и (8) найдем:

$$\varepsilon = \alpha_1 + \frac{\theta - \theta_c}{\tau - 1}. \quad (9)$$

На основе имеющихся опытных данных для водяного пара были получены опорные точки и построены изотермы в координатах ε , ω (рис. 1) и изохоры в координатах ε , τ (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры изохоры спрямляются, приближаясь асимптотически к горизонтальным прямым, и меняют знак кривизны при переходе через критическую изохору. Кривизна изохор вторично обращается в нуль при $\omega = 2$.

На рис. 1 изотермы имеют три общие точки (соответствующие прямолинейным изохорам $\omega = 0$; 1 и 2), в которых $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}\right)_\omega = 0$, а между этими точками величина $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau}\right)_\omega$, характеризующая кривизну изохор в обычных координатах, имеет экстремумы (максимальное расхождение ε -изотерм), соответствующие изохорам наибольшей кривизны.

Из выражения (7) следует, что

$$\lim_{\tau \rightarrow 1} \frac{\sigma - \sigma_c}{\tau - 1} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau}\right)_{\tau \rightarrow 1},$$

т. е. в пределе получаем на данной изохоре значение производной от σ по температуре при $\tau = 1$,

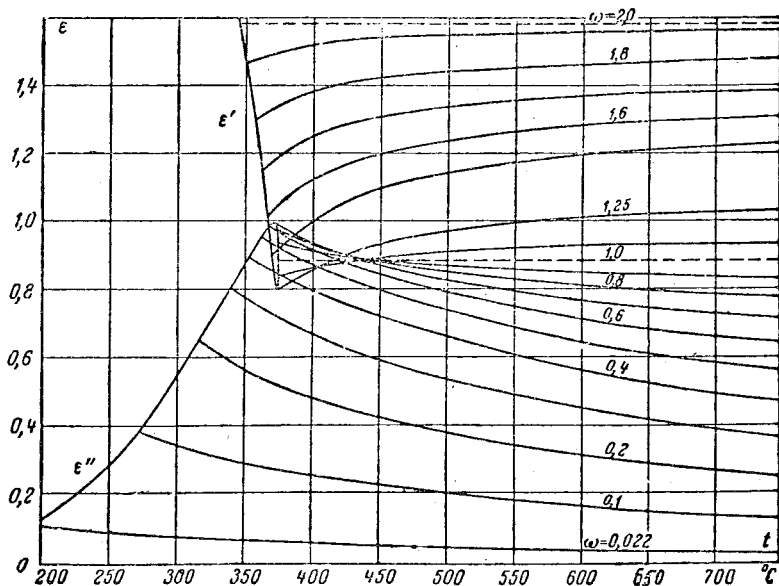


Рис. 2. Изохоры ε в функции от температуры.

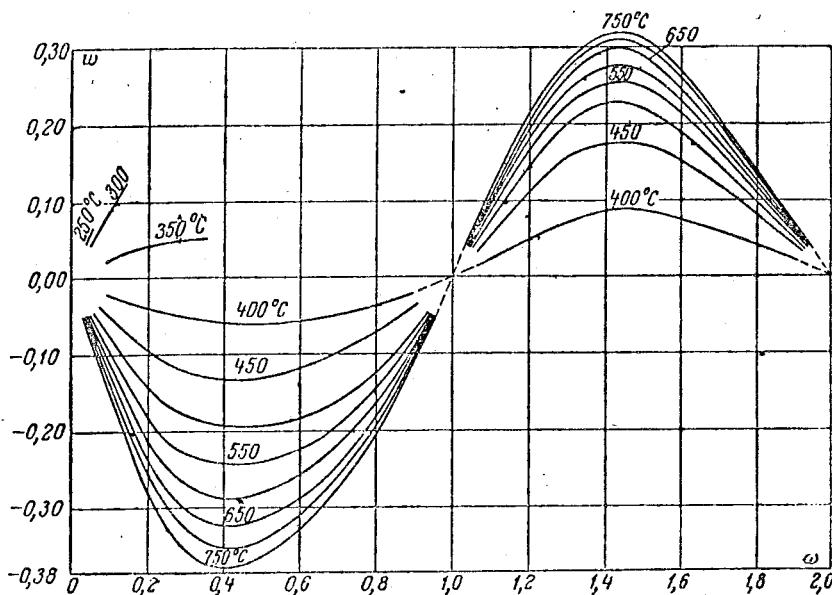


Рис. 3. Изотермы w в зависимости от ω .

которую в дальнейшем будем обозначать через ϵ_k . Значения ϵ_k для водяного пара были сняты с ϵ -изохор на рис. 2 в точках на кривых при $\tau = 1$.

Из выражения (9) найдем:

$$\epsilon_k = \alpha_1 + \lim_{\tau \rightarrow 1} \frac{\theta - \theta_k}{\tau - 1} = \alpha_1 + \theta'_k. \quad (10)$$

Имея значения ϵ по изохорам и изотермам, можно составить новую функцию $w = \epsilon - \epsilon_k$, ведя вычитание по изохорам.

Из соотношений (9) и (10) найдем:

$$w = \epsilon - \epsilon_k = \frac{\theta - \theta_k}{\tau - 1} - \theta'_k, \quad (11)$$

т. е. w — функция содержит величины, зависящие только от криволинейной части уравнения состояния (5), поэтому она может быть использована для выявления структуры последней.

Конфигурация w -изотерм, приведенных на рис. 3, построенных по данным для H_2O , дает основание предполагать, что w -изотермы подчиняются аффинному преобразованию, т. е. отношение $\frac{w_2}{w_1}$ на любых двух изотермах при одинаковом ω остается постоянным и не зависящим от ω , что с приемлемой точностью подтвердилось расчетами.

Легко показать, что аффинные свойства w -изотерм объясняются тем, что w -функция может быть представлена произведением двух множителей с отделенными переменными. Это в свою оче-

редь является следствием того, что сама криволинейная часть θ уравнения (5) представляется аналогичным произведением, т. е.

$$\theta = \beta\psi, \quad (12)$$

где β зависит только от ω , а ψ — функция только от τ .

Аффинные свойства w -изотерм наблюдаются не только у водяного пара, но и у ряда других веществ. Имеются, однако, и такие случаи, когда изотермы не подчиняются аффинному преобразованию. Как показали исследования, криволинейную часть θ в этом случае можно с точностью, совершенно достаточной для практики, представить в виде:

$$\theta = \beta\psi + \gamma\psi^2, \quad (12a)$$

где β и γ зависят только от ω , а ψ — функция только от τ .

Из уравнений (12), (12a) и (5) получим:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1\tau + \beta\psi; \quad (13)$$

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1\tau + \beta\psi + \gamma\psi^2. \quad (13a)$$

Функции α_0 , α_1 , β , γ и ψ , каждая из которых зависит только от одной переменной, будем называть элементарными функциями уравнения состояния реального газа.

Из вышесказанного ясно, что задача составления уравнения состояния реального газа по опытным данным $p-v-T$ сводится к нахождению трех либо четырех элементарных функций, зависящих от плотности, и одной элементарной функции, зависящей от температуры.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФУНКЦИЙ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

Рассмотрим простой случай, когда уравнение состояния имеет вид:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1\tau + \beta\psi. \quad (13)$$

Из уравнения (13) видно, что если известна функция ψ , то для определения элементарных функций α_0 , α_1 и β достаточно располагать опытными данными по σ во всем интервале изменения ω на трех изотермах. В самом деле, имея значения σ на изохоре при трех температурах, а также значения ψ для тех же температур, составляем при помощи уравнения (13) систему из трех уравнений, из которых определяем на данной изохоре α_0 , α_1 и β .

Поступая аналогичным образом для всех изохор, для которых имеются опытные данные, можно получить в табличной форме функции α_0 , α_1 и β в зависимости от ω .

Таким образом, задача составления уравнения состояния целиком сводится к задаче отыскания

температурной функции ψ криволинейной части уравнения (13).

Из выражения (12) следует, что функцию достаточно определить с точностью до постоянного множителя, для чего можно ограничиться выделением на одной изохоре криволинейной части, поскольку она пропорциональна функции ψ .

С этой целью на какой-либо изохоре (желательна изохора максимальной кривизны) вычисляем значение функции w в зависимости от температуры. Введя новую переменную $x = \frac{1}{\tau - 1}$, получим:

$$w = \frac{\theta - \theta_k}{\tau - 1} - \theta'_k = (\theta - \theta_k)x - \theta'_k. \quad (14)$$

Переменная x удобна в том отношении, что при изменении τ , например в интервале $1-2$, x меняется в интервале $\infty-2$, и соответствующим выбором масштаба для величины x можно конец кривой $w = f(x)$ приблизить к оси ординат так, чтобы достаточно надежно экстраполировать графически кривую до оси ординат. Легко показать это, если θ является монотонно убывающей функцией от τ , то w будет монотонной функцией от x , не имеющей максимумов и перегибов во всем интервале $x = \infty - 0$.

Из уравнения (14) следует, что при $x \rightarrow 0$ функция w стремится к значению $-\theta'_k$, а ее производная $\frac{dw}{dx}$ — к значению $-\theta_k$.

На рис. 4 построена для одной изохоры этана кривая $w = f(x)$, при этом сплошной линией нанесена часть ее, полученная по опытным данным, а пунктиром нанесена ее графическая экстраполяция до $x=0$. Очевидно, что ордината точки пересечения кривой $w = f(x)$ с осью x дает значение $-\theta'_k$, а тангенс угла, образованный нормалью к кривой с осью ординат при $x=0$, дает значение $-\theta_k$.

Имея θ_k и θ'_k , вычисляем при помощи выражения (14) значения криволинейной части θ при любой температуре, что после соответствующего исследования часто позволяет составить для нее простое аналитическое выражение в виде:

$$\psi = \frac{c}{\tau^n},$$

или

$$\psi = ae^{-b\tau},$$

где c , n , a и b — постоянные величины.

Имея функцию ψ с точностью до постоянного множителя, можно при наличии данных на трех изотермах определить элементарные функции α_0 , α_1 и β , как указывалось ранее, и затем составить для них аналитические выражения. Однако с точки зрения аналитического отображения функций α_0 , α_1 и β в ряде случаев удобнее составить аналитические выражения для трех изотерм (по числу элементарных функций). Имея в виду вири-

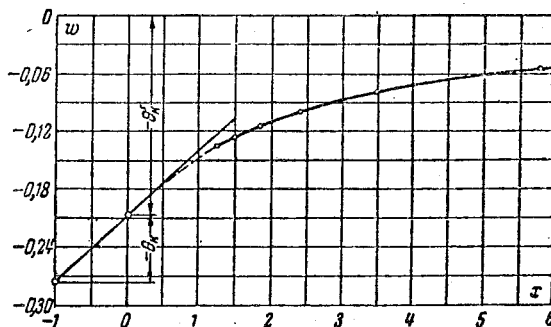


Рис. 4. Выделение криволинейной части θ на изохоре.

альную форму уравнения состояния, ищем уравнения изотерм в виде полиномов по степеням w :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \tau_1 + B_1 w + C_1 w^2 + \dots; \\ \sigma_2 &= \tau_2 + B_2 w + C_2 w^2 + \dots; \\ \sigma_k &= 1 + B_k w + C_k w^2 + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

где B_1 , B_2 , B_k , C_1 , C_2 , $C_k \dots$ — значения вириальных коэффициентов на изотермах τ_1 , τ_2 и критической изотерме¹.

С другой стороны, из уравнения состояния (13) будем иметь для тех же изотерм:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \alpha_0 + \alpha_1 \tau_1 + \beta \psi_1; \\ \sigma_2 &= \alpha_0 + \alpha_1 \tau_2 + \beta \psi_2; \\ \sigma_k &= \alpha_0 + \alpha_1 + \beta \psi. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Сочетая правые части уравнений (15) и (16), получаем для каждого из коэффициентов полиномов в функциях α_0 , α_1 и β замкнутую систему из которой эти коэффициенты и определяются.

Если в результате анализа w -изотерм, полученных на основе опытных данных, установлено, что кривые не подчиняются аффинному преобразованию, тогда пользуемся уравнением состояния в виде:

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \tau + \beta \psi + \gamma \psi^2. \quad (13a)$$

В этом случае необходимо изложенным выше методом выделить криволинейные части на двух изохорах, достаточно отличающихся друг от друга характером кривизны, и определить из них, используя метод наименьших квадратов, температурную функцию ψ . После этого можно составить уравнения для четырех изотерм в виде полиномов по степеням w , из которых легко определить элементарные функции α_0 , α_1 , β и γ .

В качестве примера применения указанной методики для составления уравнения состояния реального газа приводится уравнение состояния для этана, составленное на основе данных [Л. 1 и 2].

¹ Для того чтобы удовлетворить критическим условиям, в качестве одной из изотерм следует взять критическую изотерму.

Уравнение имеет вид:

$$\sigma = -1,490348\omega - 0,039212\omega^2 + 0,210916\omega^4 - \\ - 0,374846\omega^6 + 0,113348\omega^8 + (1 + 0,587015\omega + \\ + 0,251089\omega^2 - 0,164559\omega^4 + 0,268536\omega^6 - \\ - 0,075908\omega^8)\tau + (-0,276667\omega + 0,265162\omega^2 - \\ - 0,040286\omega^4 + 0,084298\omega^6 - 0,032507\omega^8) \frac{1}{\tau^3}.$$

В качестве критических параметров для этана были приняты

$$T_c = 305,43^\circ \text{K}; \quad p_c = 49,512 \text{ кг/см}^2;$$

$$v_c = 4,975 \text{ л/кг}.$$

Уравнение удовлетворяет во всем интервале опытными данными [Л. 1 и 2], давая расхождение

менее 0,1%; только в нескольких точках погрешности больше 0,1%.

Исследования, проведенные для водяного пара, показали, что calorические величины, вычисленные по уравнению, составленному по предложенному методу, хорошо совпадают с опытными данными, что свидетельствует о применимости уравнения для вычисления не только термических, но и calorических величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michels, Van Straaten, J. Dawson. *Physica*, 20, 17, 1954.
2. J. Beattie, G. Su, G. Simard, J. Amer. Chem. Soc., 61, 926, 1939.

СВЕРХМОЩНАЯ ТЕПЛОВАЯ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯ

Инж. А. Х. ЛЕВКОПУЛО

Теплоэлектропроект

Развитие промышленности, электрификация железных дорог и сельского хозяйства требуют быстрейшего ввода новых энергетических мощностей при минимальных капитальных вложениях. Для тепловых электростанций эти задачи, как показывает многолетний опыт развития отечественной энергетики и практика строительства зарубежных электростанций, могут быть решены двумя путями: увеличением единичных мощностей турбогенераторов и увеличением предельных мощностей тепловых электростанций.

Максимальная мощность турбогенератора отечественного изготовления достигла в настоящее время 200 Мвт. Какова реально достижимая и экономически наиболее выгодная единичная мощность турбогенератора, на которую следует ориентировать мощную ГРЭС ближайшего будущего? Теоретическая проработка этих вопросов и связанных с ними проблем, выполненная ВТИ, показала, что единичная мощность турбогенератора может быть принята 600 Мвт. Советские турбостроительные заводы считают возможным изготовление в ближайшем будущем двухвальных турбогенераторов этой мощности.

Наиболее передовые зарубежные страны также считают возможным изготовление двухвальных турбогенераторов мощностью в 500 и 600 Мвт. Так, например, американская фирма Аллис — Чалмерс предполагает изготавливать турбогенераторы мощностью 500 Мвт в двухвальном исполнении, а фирма Вестингауз (США) считает реальным изготовление турбогенераторов мощностью 600 Мвт, также в двухвальном исполнении. Наконец, на Мировой энергетической конференции в 1956 г. в Вене сообщалось о том, что единичная мощность турбогенератора 600 Мвт не является пределом и возможно создание турбин мощностью 1 000 Мвт.

Описывается проектное задание сверхмощной тепловой электростанции и кратко излагаются наиболее важные принципиальные решения вопросов, связанных с проектом.

С увеличением мощности станции стоимости установленного киловатта снижаются (табл. 1).

Таким образом, строительство электростанций большой мощности несомненно приведет к сокращению удельных капиталовложений, отнесенных к установленному киловатту.

Указанные выше предпосылки и соображения легли в основу разработанного Московским отделением института «Теплоэлектропроект» проектного задания сверхмощной тепловой электростанции (рис. 1). ГРЭС запроектирована мощностью 2 400 Мвт и предназначена для покрытия основных нагрузок всего района; таким образом, предполагается использовать ее как базовую электростанцию системы. Конечная мощность этой ГРЭС 2 400 Мвт определена по условиям ее водоснабжения.

Учитывая большую мощность ГРЭС, на ней намечается установка крупных агрегатов на сверхвысокие параметры пара. ГРЭС запроектирована как чисто конденсационная электростанция, предназначенная для покрытия только электрических нагрузок. Использование отборного пара предусматривается только для целей сушки топлива и теплофикации населенного пункта при ней. Максимальная тепловая нагрузка ГРЭС в связи с этим не превышает 25 Мккал/ч. Вся выработанная электростанцией электроэнергия будет передаваться в систему при напряжениях 220, 400 и 500 кв. ГРЭС будет работать на буром угле теплотворной способностью 3 000 ккал/кг, влажностью 35% и зольностью 16%.

В рамках настоящей статьи невозможно изложить сколько-нибудь подробно все имеющиеся материалы, поэтому приходится ограничиться изложением наиболее важных принципиальных решений и кратким описанием самой ГРЭС.