

АППРОКСИМАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АММИАКА*

А. В. Дубровский¹, Н. М. Кузнецов², С. М. Фролов³

Аннотация: Аммиак (NH_3) — один из важнейших продуктов химической промышленности, широко используемый для производства удобрений, взрывчатых веществ, полимеров и др. К новейшим примерам применения аммиака можно отнести его использование в селективных каталитических нейтрализаторах оксидов азота и в качестве компонента жидкого ракетного топлива — «ацетама». При моделировании гидродинамических течений с участием аммиака необходимо знать его термическое и калорическое уравнения состояния (УС). В работе получены термическое и калорическое УС аммиака в однофазной и двухфазной областях термодинамических параметров. Термическое УС аммиака представлено в виде двух составляющих — «холодной», зависящей только от плотности, и «тепловой», пропорциональной температуре. Такая форма УС теоретически обоснована для твердых тел и асимптотически выполняется для идеального газа. Применительно к плотному газу и жидкости такое УС — приближение, точность которого оценивается путем сравнения расчетов с имеющимися справочными данными. Уравнения состояния представлены математическими формулами и имеют точность, достаточную для газодинамических приложений.

Ключевые слова: аммиак; термическое уравнение состояния; калорическое уравнение состояния; однофазная область; двухфазная область

Введение

Аммиак — один из важнейших продуктов химической промышленности, широко используемый для производства удобрений, взрывчатых веществ, полимеров и др. К новейшим примерам применения аммиака можно отнести его использование в селективных каталитических нейтрализаторах оксидов азота и в качестве компонента жидкого ракетного топлива — «ацетама» [1–3]. При моделировании гидродинамических течений с участием аммиака необходимо знать его термическое и калорическое УС.

* Работа выполнена при поддержке Фонда Сколково (проект «Ацетам — высокоэффективное горючее для кислородных ЖРД») и при поддержке РФФИ (проект № 15-08-00782).

¹ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», dubrovskii.alex@gmail.com

² Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, N-M-Kuznetsov@yandex.ru

³ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», smfrol@chph.ras.ru

В [2] предложено термическое УС для аммиака, обеспечивающее хорошую точность расчета $P-\rho-T$ данных (не хуже 1,5%) при давлениях $1 < P < 500$ атм и при относительно высоких температурах $500 < T < 750$ К. Уравнение состояния представлено в виде двух составляющих — «холодной», зависящей только от плотности, и «тепловой», пропорциональной температуре. Такая форма УС теоретически обоснована для твердых тел [4] и асимптотически выполняется для идеального газа. Применительно к плотному газу и жидкости такое УС — приближение, точность которого оценивается путем сравнения расчетов с имеющимися справочными данными.

Цель данной работы заключается в получении термического и калорического УС для аммиака в более широких пределах изменения термодинамических параметров, включая однофазную и двухфазную области. Подход, применяемый в данной работе, был ранее предложен авторами в [2, 5, 6] и применен для получения термических и калорических УС ацетилена [7] и компонентов продуктов горения углеводородных топлив [5, 6].

1 Термическое уравнение состояния аммиака в однофазной области

На рис. 1 показана диаграмма фазового равновесия аммиака, построенная с помощью справочных данных [8, 9]. Как и в [2, 5–7], при построении термического УС предположили, что оно содержит две составляющие — холодную $P_c(\rho)$, зависящую только от плотности, и тепловую, пропорциональную температуре:

$$P(\rho, T) = P_c(\rho) + \frac{\rho RT}{\mu} f(\rho), \quad (1)$$

где $\mu = 17,031$ г/моль — молекулярная масса аммиака. Функции $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$

могут быть вычислены по справочным данным $P-\rho-T$ [8, 9] на двух изотермах $T = T_1$ и $T = T_2$ или по данным на одной изотерме $T = T_1$ и на линии насыщения $P = P(\rho, T(\rho))$, причем второй способ дает более точную аппроксимацию. Действительно, в этом случае для функций $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$ можно записать два уравнения:

$$P_c(\rho) + \frac{\rho RT_1}{\mu} f(\rho) = P(\rho, T_1);$$

$$P_c(\rho) + \frac{\rho RT(\rho)}{\mu} f(\rho) = P(\rho, T(\rho)),$$

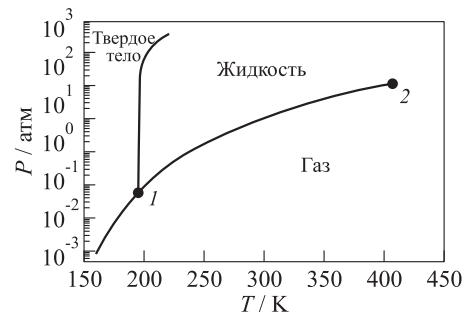


Рис. 1 Фазовая диаграмма для аммиака: 1 — тройная точка (0,0592 атм; 195,42 К); 2 — критическая точка (111,7193 атм; 405,55 К)

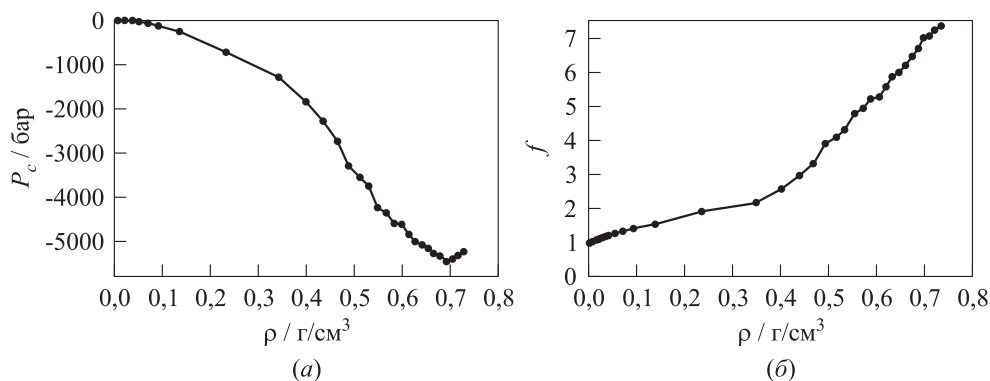


Рис. 2 Функция $P_c(\rho)$ (а) и $f(\rho)$ (б) для аммиака

разрешив которые относительно $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$, получим:

$$f(\rho) = \frac{(P(\rho, T_1) - P(\rho, T(\rho)))\mu}{\rho R(T_1 - T(\rho))}; \quad (2)$$

$$P_c(\rho) = P(\rho, T(\rho)) - \frac{\rho R T(\rho)}{\mu} f(\rho). \quad (3)$$

Теперь, используя табличные данные [8] для линии насыщения $P(\rho, T(\rho))$, можно получить значения этих функций при соответствующих значениях плотности (рис. 2 и табл. 1). Полученные зависимости $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$ можно аппроксимировать полиномами.

По дискретному представлению линии насыщения $P(\rho, T(\rho))$ в [8] функции, выраженные формулами (2) и (3), найдены также при соответствующих значениях плотности (см. рис. 2 и табл. 1).

Точность предложенного УС аммиака иллюстрирует табл. 2, в которой представлены результаты расчетов давления $P(\rho, T)$ по УС (1) и экспериментальные данные для тринадцати изотерм [9].

Максимальные погрешности, достигаемые в относительно небольшой области параметров на изотермах $T = 420$ и 450 К, составляют 4%–5%. На остальных изотермах погрешности значительно меньше.

По полученным дискретным данным о функциях $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$ их промежуточные значения вычисляются путем линейной интерполяции между двумя соседними табличными точками (см. табл. 1 или рис. 2). Погрешность такой интерполяции иллюстрирует табл. 3.

Аномально большая погрешность ($\Delta P/P = 12\%–16\%$) в точке $\rho = 0,185909$ г/см³ на изотермах $T = 420$ и 450 К обусловлена недостаточно гладкой сшивкой справочных данных и будет в дальнейшем устранена.

Таблица 1 Значения $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$ для аммиака

ρ , г/см ³	P_c , бар	f	ρ , г/см ³	P_c , бар	f
0,000321	-0,007611	1,005685	0,399680	-1882,370510	2,586816
0,000551	-0,017211	1,007506	0,436300	-2318,294637	2,952715
0,000901	-0,041729	1,011268	0,465549	-2740,186832	3,328689
0,001409	-0,094112	1,016346	0,490436	-3315,723478	3,902666
0,002121	-0,192948	1,022230	0,512295	-3553,198341	4,103536
0,003094	-0,382016	1,030132	0,532481	-3763,44454	4,293058
0,004388	-0,719209	1,039892	0,550964	-4238,738188	4,802821
0,006075	-1,290231	1,051482	0,568182	-4384,456516	4,960726
0,008244	-2,242718	1,065690	0,584454	-4590,163071	5,205766
0,011024	-3,829941	1,083664	0,599880	-4622,757659	5,273937
0,014507	-6,411442	1,106303	0,615006	-4841,915219	5,570025
0,018921	-10,185642	1,128741	0,629327	-5024,563174	5,847404
0,024468	-16,208006	1,157982	0,642674	-5082,129975	6,003990
0,031516	-25,527471	1,192736	0,656168	-5176,530026	6,218526
0,040617	-40,091959	1,234515	0,668896	-5281,434568	6,471601
0,052576	-63,145019	1,285254	0,681663	-5335,214416	6,681545
0,068966	-100,933252	1,348111	0,693963	-5469,087575	7,019745
0,093284	-168,066412	1,430871	0,705716	-5366,912708	7,081444
0,136799	-313,193236	1,557277	0,717360	-5309,107617	7,219417
0,235018	-780,268912	1,919577	0,728863	-5244,743533	7,370179
0,344471	-1345,135692	2,152579			

Погрешности $\Delta P/P$ на верхней опорной изотерме $T = 750$ К равны нулю. Поэтому и с учетом физически обоснованной формы УС (1) можно предполагать, что и при более высоких температурах вплоть до $T = 1000$ К и $P = 500$ бар, где нет экспериментальных данных, значения $\Delta P/P$ не превысят 5%.

2 Термическое уравнение состояния аммиака в двухфазной области жидкость–пар

Давление в двухфазной области зависит только от температуры, $P = P(T)$ (линия насыщения). Удельный объем v на каждой изотерме ограничен условиями:

$$v_I \leq v \leq v_{II},$$

где v_I и v_{II} — удельные объемы жидкости и пара на линии насыщения соответственно. Связь v_I и v_{II} с температурой и давлением представлена ниже формулами $P = P(\rho_I)$, $P = P(\rho_{II})$ и формулой $P = P(T)$ (см. ниже). Здесь $\rho_I = 1/v_I$ и $\rho_{II} = 1/v_{II}$.

Таблица 2 Результаты расчетов давления $P(\rho, T)$ по УС (1) аммиака и их сравнение с табличными данными P [9] (второй столбец таблицы)

ρ , г/см ³	$P_{\text{эксп}}$, бар	$P_{\text{расч}}$, бар	$\Delta P/P$, %
Изотерма $T = 650$ К			
0,000551	1,7	1,744	0,10
0,000901	2,9	2,849	0,16
0,001409	4,5	4,450	0,20
0,002121	6,7	6,687	0,27
0,003094	9,8	9,732	0,33
0,004388	13,8	13,760	0,41
0,006075	19,1	18,979	0,50
0,008244	25,8	25,635	0,61
0,011024	34,3	34,078	0,74
0,014507	44,9	44,515	0,92
0,018921	58,2	57,583	1,05
0,024468	74,6	73,699	1,24
0,031516	95,1	93,752	1,45
0,040617	121,1	119,017	1,70
0,052576	154,3	151,276	1,97
0,068966	198,6	194,087	2,27
0,093284	262,2	255,478	2,56
0,136799	373,0	362,796	2,73
Изотерма $T = 450$ К			
0,000551	1,2	1,202	2,41
0,000901	2,0	1,960	2,54
0,001409	3,1	3,052	2,65
0,002121	4,7	4,570	2,79
0,004388	9,6	9,305	3,12
0,006075	13,2	12,742	3,28
0,011024	23,3	22,414	3,68
0,014507	30,0	28,845	4,01
0,018921	38,3	36,731	4,03
0,024468	48,1	46,035	4,22
0,040617	73,4	70,061	4,57
0,052576	89,6	85,300	4,76
0,068966	108,7	103,311	4,93
0,093284	131,9	125,156	5,10
0,136799	162,7	154,799	4,84
0,235018	208,3	210,784	-1,18
0,344471	284,2	283,792	0,14
0,399680	388,8	388,895	-0,03

Продолжение табл. 2 на с. 203

Таблица 2 (продолжение) Результаты расчетов давления $P(\rho, T)$ по УС (1) аммиака и их сравнение с табличными данными P [9] (второй столбец таблицы)

$\rho, \text{г/см}^3$	$P_{\text{эксп}}, \text{бар}$	$P_{\text{расч}}, \text{бар}$	$\Delta P/P, \%$
Изотерма $T = 420 \text{ К}$			
0,000551	1,2	1,121	2,69
0,000901	1,9	1,826	2,80
0,001409	2,9	2,842	2,94
0,002121	4,4	4,253	3,07
0,003094	6,4	6,153	3,23
0,006075	12,2	11,807	3,52
0,011024	21,5	20,664	3,83
0,014507	27,6	26,495	4,11
0,018921	35,0	33,603	4,01
0,024468	43,7	41,885	4,07
0,031516	53,7	51,546	4,09
0,052576	78,6	75,404	4,01
0,068966	93,3	89,695	3,90
0,093284	109,8	105,608	3,81
0,136799	128,1	123,600	3,53
0,235018	144,2	144,714	-0,33
0,344471	170,2	175,197	-2,95
0,399680	232,0	237,478	-2,36
0,436300	320,4	323,102	-0,84
0,465549	435,1	437,166	-0,48
Изотерма $T = 380 \text{ К}$			
0,436300	72,0	71,540	0,62
0,465549	141,0	134,561	4,55
0,490436	234,9	234,902	0,00
0,512295	346,6	346,576	0,00
0,532481	477,2	477,201	0,00
Изотерма $T = 340 \text{ К}$			
0,550964	153,4	153,401	0,00
0,568182	293,9	293,855	0,00
0,584454	459,8	459,837	0,00
Изотерма $T = 320 \text{ К}$			
0,584454	157,0	162,779	-3,70
0,599880	319,3	319,516	-0,06
Изотерма $T = 300 \text{ К}$			
0,615006	175,0	174,983	0,00
0,629327	364,8	364,810	0,00

Окончание табл. 2 на с. 204

Таблица 2 (окончание) Результаты расчетов давления $P(\rho, T)$ по УС (1) аммиака и их сравнение с табличными данными P [9] (второй столбец таблицы)

ρ , г/см ³	$P_{\text{эксп}}$, бар	$P_{\text{расч}}$, бар	$\Delta P/P$, %
Изотерма $T = 290$ К			
0,629327	185,3	185,164	0,08
0,642674	380,6	380,556	0,00
Изотерма $T = 270$ К			
0,656168	201,8	201,755	0,00
0,668896	424,3	424,301	0,00
Изотерма $T = 250$ К			
0,681663	223,4	223,369	0,00
0,693963	476,2	476,232	0,00
Изотерма $T = 230$ К			
0,705716	244,3	244,305	0,00
Изотерма $T = 220$ К			
0,717360	253,0	253,001	0,00
Изотерма $T = 210$ К			
0,728863	262,3	262,328	0,00

Таблица 3 Сравнение расчетов давления для аммиака путем линейной интерполяции между соседними табличными точками со справочными данными [9]

T , К	ρ , г/см ³	P , бар	$P_{\text{расч}}$, бар	$\Delta P/P$, %
650	0,185909	501,7	478,798	4,57
450	0,185909	187,6	163,250	12,98
420	0,185909	138,8	115,918	16,48
500	0,289745	387,7	377,279	2,69
450	0,289745	235,4	233,280	0,92
420	0,289745	150,5	146,881	2,41
400	0,477993	342,9	346,851	-1,15
360	0,541723	331,2	328,751	0,75

В [10–12] на примере многих двухфазных систем показано, что линия насыщения с хорошей точностью аппроксимируется формулой:

$$P(T) = \left(\left(\frac{T}{\alpha} \right)^{1/8} - A \right)^8. \quad (4)$$

Параметры A и α могут быть найдены либо по экспериментальным значениям давления и температуры в двух достаточно удаленных точках на линии насыщения,

либо по многим экспериментальным точкам с использованием метода нелинейной регрессии.

Для наиболее точной аппроксимации линии насыщения формулой (4) целесообразно использовать оба указанных метода. Ниже описана процедура вычисления коэффициентов A и α .

Аппроксимация по двум точкам

Согласно [8] на линии $P(T)$ в точках с температурой 280 и 380 К давление аммиака равно 5,518 и 71,54 бар соответственно. Параметры A и α , найденные по этим точкам, равны $A = 10,7732 \text{ бар}^{1/8}$, $\alpha = 6,46342 \cdot 10^{-7} \text{ К/бар}$. Точность аппроксимации (4) иллюстрирует табл. 4.

Формула (4) разрешима относительно T , т. е. позволяет выразить зависимость температуры от давления на линии насыщения в явном виде:

$$T = \alpha \left(A + P^{1/8} \right)^8 \text{ [К]}, \tag{5}$$

где давление P выражено в барах. Погрешность аппроксимации (5) на порядок меньше по сравнению с (4) и данными табл. 4. Точность аппроксимации (5) иллюстрирует табл. 5. Расчет давления по формуле (4) в окрестности тройной точки дает погрешности до 8%. Для снижения погрешности около тройной точки можно использовать формулу:

$$\tilde{P}(T) = P(T) \left(1 - M \exp \left(- \left(\frac{T - T_{\text{тр}}}{N} \right)^2 \right) \right), \tag{6}$$

где $M = 0,161$, $N = 70$, $P(T)$ — давление, рассчитанное по формуле (4), $T_{\text{тр}} = 195,42 \text{ К}$ — температура в тройной точке для аммиака. В отличие от (4) формула (6) не разрешается аналитически относительно T . Явная зависимость $T = T(\tilde{P})$ находится численно.

Таблица 4 Сравнение (4) со справочными табличными данными [8] для аммиака

T , К	P , бар [8]	P , бар [6]	δP , %
250	1,6536	1,71	-3,17
270	3,819	3,85	-0,80
290	7,753	7,71	0,59
310	14,249	14,08	1,18
330	24,22	23,94	1,17
350	38,70	38,40	0,78
370	58,91	58,73	0,30
390	86,06	86,35	-0,34
405,6*	113,0*	113,9*	-0,81*

*Критическая точка.

Таблица 5 Сравнение (5) со справочными табличными данными [8] для аммиака

P , бар [8]	T , К [8]	T , (5) К	δT , %
1,6536	250	249,30	0,28
3,819	270	269,79	0,08
7,753	290	290,18	-0,06
14,249	310	310,42	-0,14
24,22	330	330,47	-0,14
38,70	350	350,35	-0,10
58,91	370	370,15	-0,04
86,06	390	389,82	0,05
113,0*	405,6*	405,13*	0,12*

*Критическая точка.

Аппроксимация методом нелинейной регрессии

Коэффициенты A и α для аммиака могут быть также найдены по 20 экспериментальным значениям давления и температуры [8] во всем диапазоне температур на линии насыщения:

$$A = 10,6406 \text{ бар}^{1/8}; \quad \alpha = 7,04180 \cdot 10^{-7} \text{ К/бар}. \quad (7)$$

Точность аппроксимации (4), (6) с коэффициентами (7) иллюстрирует табл. 6. Видно, что погрешность аппроксимации (4), (6) с коэффициентами (7) в среднем и в максимуме меньше по сравнению с последней строкой табл. 4 и не превышает 1,2%.

Таблица 6 Сравнение аппроксимации (4), (6) с коэффициентами (7) со справочными данными [8] для аммиака

$T, \text{ К}$	$P, \text{ бар [8]}$	$P, \text{ бар (4), (6)}$	$\delta P, \%$
195,42*	0,06076*	0,06078*	-0,03*
200	0,08666	0,09	-0,39
230	0,6061	0,60	1,06
260	2,559	2,53	1,12
290	7,753	7,70	0,69
320	18,66	18,64	0,12
350	38,70	38,55	0,38
380	71,54	71,42	0,17
405,6**	113	113,20	-0,18**

*Тройная точка.

**Критическая точка.

3 Калорическое уравнение состояния аммиака в однофазной области

Внутренняя энергия газа E включает энергию идеального газа E_{id} и так называемую избыточную энергию E_{exc} , определяемую интегралом:

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} \left(P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho} \right) \rho^{-2} d\rho \text{ [Дж/г]}. \quad (8)$$

Вследствие линейной зависимости давления от температуры в УС (1) подстановка (1) в (8) дает

$$E_{exc} = \int_0^{\rho} \frac{P_c(\rho)}{\rho^2} d\rho \text{ [Дж/г]}. \quad (9)$$

По определению для энтальпии имеем: $H = E + PV$, где V — молярный объем.

Из (9) следует, что избыточная теплоемкость при постоянном объеме $(c_v)_{exc} = 0$, т. е. теплоемкость c_v у аммиака с УС (1) такая же, как в идеальном газе.

Теплоемкости c_v и c_p связаны общим термодинамическим соотношением [4]:

$$c_p = -\frac{T(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T} + c_v. \quad (10)$$

Применяя эту формулу для УС (1) и замечая, что в этом случае

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P_T}{T}; \quad P_T = \frac{\rho RT}{\mu} f(\rho),$$

перепишем уравнение (10) в виде:

$$c_p = -\frac{P_T^2}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + c_v.$$

Идеальногазовая молярная теплоемкость c_v аммиака зависит только от температуры и выражается формулой [4]:

$$\frac{c_v}{R} = 3 + \sum_{i=1}^6 \frac{x_i^2 \exp(x_i)}{(\exp(x_i) - 1)^2}, \quad (11)$$

где $x_i = \theta_i/T$; $\theta_1 = 4800,82$ К; $\theta_2 = 1367,46$ К; $\theta_3 = \theta_4 = 4954,46$ К и $\theta_5 = \theta_6 = 2342,01$ К — характеристические колебательные температуры молекулы NH_3 [13]; T — температура, К.

Интегрирование (11) дает для молярной внутренней энергии (с точкой отсчета $T = 0$) в идеальногазовом состоянии:

$$\frac{E_0}{R} = 3T + \sum_{i=1}^6 \frac{\theta_i}{\exp(\theta_i/T) - 1}. \quad (12)$$

Выбор системы единиц, в которой требуется выразить теплоемкость и внутреннюю энергию, пользуясь уравнениями (11) и (12), определяется значением универсальной газовой постоянной R .

Молярные теплоемкости идеального газа c_{p0} и c_{v0} связаны соотношением: $c_{p0} = c_{v0} + R$. Аналогичное соотношение связывает энтальпию и внутреннюю энергию идеального газа: $H_0 = E_0 + RT$.

4 Калорическое уравнение состояния аммиака в двухфазной области жидкость—пар

На рис. 3 показана диаграмма P — ρ фазового равновесия аммиака, построенная с помощью справочных данных [8].

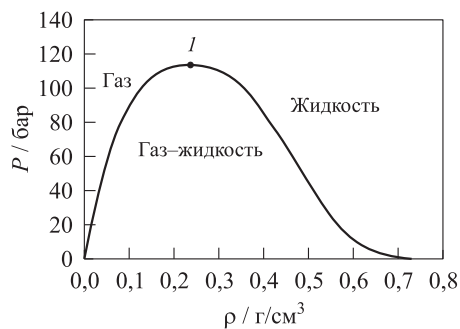


Рис. 3 Фазовая диаграмма P – ρ для аммиака: I — критическая точка (113,0 бар; 0,235 г/см³)

В данном разделе предложено калорическое УС аммиака, описывающее двухфазную область жидкость–пар и границы двухфазной области с жидкостью и с паром — линии насыщения.

Калорическое УС двухфазной системы, выражающее зависимость удельной внутренней энергии E от давления P и удельного объема V , можно представить в виде:

$$E = f_1(P) + f_2(P)V.$$

Здесь

$$f_1(P) = \frac{E_I V_{II} - E_{II} V_I}{V_{II} - V_I} = \frac{H_I V_{II} - H_{II} V_I}{V_{II} - V_I} \quad [\text{Дж/г}]; \quad (13)$$

$$f_2(P) = \frac{E_{II} - E_I}{V_{II} - V_I} = \frac{H_{II} - H_I}{V_{II} - V_I} - 0,1P \quad [\text{Дж/см}^3], \quad (14)$$

где $E_I, E_{II}, H_I, H_{II}, V_I$ и V_{II} — удельные энергия, энтальпия и объем жидкости (I) и пара (II) на линии насыщения при том же давлении, при котором вычисляется E . Здесь и далее давление P берется в барах, E — в Дж/г, H — в Дж/г, V — в см³/г. В формуле (14) все слагаемые должны быть выражены в одинаковых единицах. Используемая единица удельной энтальпии — Дж/г — при делении на удельный объем, выраженный в см³/г, равна 0,1 бар.

Функция $f_1(P)$ наиболее просто выражается в параметрическом виде с температурой T в качестве параметра. С высокой точностью (погрешность менее 1,11%) справедлива следующая линейная зависимость:

$$f_1(P) = a + bT, \quad (15)$$

где $a = -210,6761$ Дж/г; $b = 4,25063$ Дж/(г·К). Точность аппроксимации (15) иллюстрирует табл. 7.

Значение коэффициента a в формуле (15) зависит от точки отсчета энтальпии (соответственно, и внутренней энергии). В справочнике [8], данные которого по энтальпии подставлены в (13) для вычисления функции $f_1(P)$, энтальпия аммиака отсчитывается от состояния *твердого тела* при $T = 0$ К и $P = 0$, где плотность $\rho \neq 0$. Значение энтальпии в этой точке меньше, чем в бесконечно разреженном газе на 1711,68 Дж/г. При другой точке отсчета энтальпии, часто используемой в калорических УС газов ($\rho = 0, T = 0$ К, $P = 0$), коэффициент a в формуле (15) уменьшается на 1711,68 Дж/г, т. е. $a = -1922,3561$ Дж/г.

Таблица 7 Сравнение аппроксимации (19) со справочными табличными данными [8] для аммиака

T, K	$f_1^*, \text{Дж/г [8]}$	$f_1, \text{Дж/г (15)}$	$\delta f_1, \%$
200	632,52	639,45	-1,10
230	763,09	766,97	-0,51
260	895,26	894,49	0,09
290	1027,62	1022,01	0,55
320	1157,07	1149,53	0,65
350	1282,96	1277,04	0,46
380	1396,74	1404,56	-0,56
400	1473,27	1489,58	-1,11

* Расчет по данным [8] для удельной энтальпии и удельного объема фаз на линии насыщения.

Таблица 8 Сравнение аппроксимации (17) со справочными данными [8] для аммиака

$P, \text{бар}$	$f_1, \text{Дж/г [8]}$	$f_1, \text{Дж/г (17)}$	$\delta f_1, \%$
0,08666	632,52	635,50	-0,47
0,6061	763,09	762,35	0,10
2,559	895,26	892,54	0,30
7,753	1027,62	1022,79	0,47
18,66	1157,07	1150,85	0,54
38,7	1282,96	1278,54	0,35
71,54	1396,74	1404,56	-0,56
102,8	1473,27	1488,27	-1,02

Функция $f_2(P)$, представленная формулой (14), не зависит от выбора точки отсчета энтальпии и преобразуется с использованием формулы Клапейрона–Клаузиуса к виду:

$$f_2(P) = T \frac{dP}{dT} - 0,1P \text{ [Дж/см}^3\text{]} , \quad (16)$$

где dP/dT — производная давления по температуре вдоль линии насыщения $P(T)$ — границы фаз жидкости и пара на плоскости $P-T$.

Для представления функций $f_1(P)$ и $f_2(P)$ в (15) и (16) в явном виде от давления необходимо иметь аналитическую формулу для линии $P(T)$ и разрешить ее относительно T . Искомый явный вид функции $f_1(P)$ получается подстановкой температуры из (5) в (15):

$$f_1(P) = a + b \left(\alpha \left(A + P^{1/8} \right)^8 \right) . \quad (17)$$

Точность аппроксимации (17) иллюстрирует табл. 8.

Таблица 9 Сравнение аппроксимации (20) со справочными данными [8] для аммиака

P , бар	f_2^* , Дж/см ³ [7]	f_2 , Дж/см ³ (20)	δf_2 , %
0,08666	0,12	0,13	-2,77
0,6061	0,71	0,70	2,18
2,559	2,53	2,45	2,98
7,753	6,59	6,47	1,89
18,66	14,06	13,94	0,84
38,7	26,32	26,40	-0,29
71,54	45,62	45,19	0,94
102,8	59,31	62,06	-4,64

*Расчет по данным [8] для удельной энтальпии, удельного объема фаз и по давлению на линии насыщения по формуле (4).

Для получения явной функции давления $f_2(P)$ следует продифференцировать формулу (5):

$$\frac{dT}{dP} = \alpha \left(A + P^{1/8} \right)^7 P^{-7/8}. \quad (18)$$

Из (5) и (18) следует, что

$$T \frac{dP}{dT} = P^{7/8} \left(A + P^{1/8} \right) [\text{бар}]. \quad (19)$$

Тогда искомое явное выражение функции $f_2(P)$ получается подстановкой (19) в (16):

$$f_2(P) = 0,1AP^{7/8} [\text{Дж/см}^3]. \quad (20)$$

Точность аппроксимации (20) иллюстрирует табл. 9.

5 Границы двухфазной области жидкость–пар

Термодинамические переменные P , ρ и T на границах двухфазной области с жидкостью и паром образуют однопараметрическую систему, в которой каждая из трех переменных может быть выражена в виде функции от любой другой переменной. Справочные табличные данные [8] по зависимости $T = T(\rho)$ на границах двухфазной области жидкость–газ аппроксимированы следующим образом.

Граница двухфазной области с жидкостью на плоскости $T-\rho$

$$T(\rho) = T_{\text{тр}} - 884,3499(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}}) - 667,35387(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^2 + 895,18902(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^3 + 163,30451(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^4 - 1168,93255(\rho - \rho_{\text{тр}}^{\text{ж}})^5 \quad \text{при } \rho \geq \rho_{\text{к}}, \quad (21)$$

где $T_{\text{тр}} = 195,42 \text{ К}$ — температура аммиака в тройной точке; $\rho_{\text{тр}}^{\text{ж}} = 0,734214 \text{ г/см}^3$ — плотность жидкого аммиака в тройной точке; $\rho_{\text{к}} = 0,235018 \text{ г/см}^3$ — критическая плотность. Погрешность аппроксимации (21) составляет всего десятые доли процента.

Граница двухфазной области с паром на плоскости $T-\rho$

Справочные данные на границе с паром представлены в табл. 10.

Таблица 10 Справочные данные [8] для зависимости $T = T(\rho)$ на границе двухфазной области с паром для аммиака

$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
195,42	0,000075	310	0,011024
200	0,000090	320	0,014507
210	0,000176	330	0,018921
220	0,000321	340	0,024468
230	0,000551	350	0,031516
240	0,000901	360	0,040617
250	0,001409	370	0,052576
260	0,002121	380	0,068966
270	0,003094	390	0,093284
280	0,004388	400	0,136799
290	0,006075	405,6	0,235018
300	0,008244		

Граница двухфазной области на плоскости $P-\rho$ ($P = P(\rho)$)

Функция $P = P(\rho)$ получается подстановкой (21) в (4).

6 Заключение

Получены термическое и калорическое УС аммиака в однофазной и двухфазной областях термодинамических параметров. Термическое УС аммиака представлено в виде двух составляющих — «холодной», зависящей только от плотности, и «тепловой», пропорциональной температуре. Такая форма УС теоретически обоснована для твердых тел и асимптотически выполняется для идеального газа. Применительно к плотному газу и жидкости такое УС — приближение, точность которого оценивается путем сравнения расчетов с имеющимися справочными данными. Уравнения состояния представлены математическими формулами и имеют точность, достаточную для газодинамических приложений.

Фамилии в списке авторов перечислены в алфавитном порядке.

Литература

1. http://community.sk.ru/press/events/april2012/popechitelsky_sovet/p/energomash_akademika_glushko.aspx.
2. Дубровский А. В., Козында В. В., Фролов С. М. Термическое уравнение состояния аммиака // Горение и взрыв, 2012. Вып. 5. С. 120–124.
3. Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М. Кинетический механизм химических превращений в газовых смесях ацетилена и аммиака // Горение и взрыв, 2013. Вып. 6. С. 26–30.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Гостехиздат, 1951. 480 с.
5. Кузнецов Н. М., Дубровский А. В., Фролов С. М. Аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры // Ж. сверхкритические флюиды: теория и практика, 2011. Т. 6. № 1. С. 25–52.
6. Кузнецов Н. М., Дубровский А. В., Фролов С. М. Аналитическая аппроксимация уравнений состояния реальных газов в расширенном диапазоне давления и плотности // Горение и взрыв, 2011. Вып. 4. С. 68–74.
7. Дубровский А. В., Кузнецов Н. М., Фролов С. М. Аппроксимация термодинамических свойств ацетилена // Горение и взрыв, 2015. Т. 8. № 1. С. 215–228.
8. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. 721 с.
9. Голубев И. Ф., Кияшова В. П., Перельштейн И. И., Парушин Е. Б. Теплофизические свойства аммиака. — М.: Изд-во стандартов, 1978. 264 с.
10. Кузнецов Н. М. Двухфазная смесь вода–пар. Уравнение состояния, скорость звука, изэнтропы // Докл. АН СССР, 1981. Т. 257. № 4. С. 858–860.
11. Кузнецов Н. М. Уравнение состояния и кривая фазового равновесия систем жидкость–пар // Докл. АН СССР, 1982. Т. 266. № 3. С. 613–616.
12. Кузнецов Н. М., Александров Е. Н., Давыдова О. Н. Аналитическое представление кривых фазового равновесия жидкость–пар для насыщенных углеводородов // Теплофизика высоких температур, 2002. Т. 40. № 3. С. 359–363.
13. Краснов К. С., Филиппенко Н. В., Бобкова В. А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова — Л.: Химия, 1979. 448 с.

Поступила в редакцию 01.11.14

APPROXIMATION OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AMMONIA

A. V. Dubrovskii^{1,2}, N. M. Kuznetsov¹, and S. M. Frolov^{1,2}

¹N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation

Abstract: Ammonia (NH_3) is one of the most important products of the chemical industry widely used for the production of fertilizers, explosives, polymers, etc. The most recent examples of the use of ammonia can be attributed to the use of selective catalytic converters of nitrogen oxides and as a component of liquid rocket fuel named “acetam.” Derived in the paper are the thermal and caloric equations of state (EOS) of ammonia in the single- and two-phase regions of thermodynamic parameters. Thermal EOS of ammonia is presented in the form of two components — the “cold” component, which depends only on the density, and “thermal” component proportional to temperature. This form of EOS is theoretically justified for solids and holds asymptotically for an ideal gas. With respect to the dense gas and liquid, such an EOS is the approximation, the accuracy of which is estimated by comparing the calculations with the available reference data. The EOS are represented by mathematical formulae and are accurate enough for gasdynamic applications.

Keywords: ammonia; thermal equation of state; caloric equation of state; single-phase region; two-phase region

Acknowledgments

The work was supported by the Skolkovo Foundation (project “Acetam — high-efficiency fuel for liquid-propellant rocket engines with oxygen as an oxidizer”) and by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 15-08-00782). Names of authors appear in alphabetical order.

References

1. http://community.sk.ru/press/events/april2012/popechitelsky_sovet/p/energomash_akademika_glushko.aspx (accessed February 5, 2015).
2. Dubrovskii, A. V., V. V. Kozynda, and S. M. Frolov. 2012. Termicheskoe uravnenie sostoyaniya ammiaka [Thermal equation of state of ammonia]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 5:120–124.
3. Basevich, V. Ya., A. A. Belyaev, and S. M. Frolov. 2013. Kineticheskiy mekhanizm khimicheskikh prevrashcheniy v gazovykh smesyakh atsetilena i ammiaka [Kinetic mechanism of chemical transformations in gaseous mixtures of acetylene and ammonia]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 6:26–30.
4. Landau, L. D., and E. M. Lifshitz. 1951. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics]. Moscow: Gostekhizdat. 480 p.

5. Kuznetsov, N. M., A. V. Dubrovsky, and S. M. Frolov. 2011. Analytical approximation of the thermal and caloric equations of state for real gases over a wide density and temperature range. *Russ. J. Phys. Chem. B* 5(7):1084–1105.
6. Kuznetsov, N. M., A. V. Dubrovsky, and S. M. Frolov. 2011. Analiticheskaya approksimatsiya uravneniy sostoyaniya realnykh gazov v rasshirennom diapazone davleniya i plotnosti [Analytical approximation of the thermal and caloric equations of state for real gases over a wide pressure and density range]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 4:68–74.
7. Dubrovskii, A. V., N. M. Kuznetsov, and S. M. Frolov. 2015. Approksimatsiya termodinamicheskikh svoystv atsetilena [Approximation of the thermodynamic properties of acetylene]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 8(1):215–228
8. Vargaftik, N. B. 1972. *Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey* [Textbook on thermophysical properties of gases and liquids]. Moscow: Nauka. 721 p.
9. Golubev, I. F., V. P. Kiyashova, I. I. Perelshtein, and E. B. Parushin. 1978. *Teplofizicheskie svoystva ammiaka* [Thermophysical properties of ammonia]. Moscow: Publ. of Standards. 264 p.
10. Kuznetsov, N. M. 1981. Dvukhfaznaya smes' voda–par. Uravnenie sostoyaniya, skorost' zvuka, izentropiy [Two-phase water–steam mixture. Equation of state, sound velocity, isentropes]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* [Dokl. Phys]. 257(4):858–860.
11. Kuznetsov, N. M. 1982. Uravnenie sostoyaniya i krivaya fazovogo ravnovesiya system zhidkost'–par [Equations of state and phase equilibrium curve for liquid–vapor systems]. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* [Dokl. Phys]. 266(3):613–616.
12. Kuznetsov, N. M., E. N. Aleksandrov, and O. N. Davydova. 2002. Analiticheskoe predstavlenie krivykh fazovogo ravnovesiya zhidkost'–par dlya nasyshchennykh uglevodorodov [Analytical representation of the curves of phase equilibrium liquid–vapor for saturated hydrocarbons]. *Teplofizika Vysokikh Temperature* [High Temp.] 40(3):359–363.
13. Krasnov, K. S., N. V. Filippenko, V. A. Bobkova, et al. 1979. *Molekulyarnye postoyannye neorganicheskikh soedineniy* [Molecular constants of inorganic compounds]. Ed. K. S. Krasnov. Leningrad: Khimiya. 448 p.

Received November 01, 2014

Contributors

Dubrovskii Alexey V. (b. 1989) — research engineer, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; PhD student, National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; dubrovskii.alex@gmail.com

Kuznetsov Nikolay M. (b. 1929) — Doctor of Science in physics and mathematics, professor, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; N-M-Kuznetsov@yandex.ru

Frolov Sergey M. (b. 1959) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of department, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; professor, National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; smfrol@chph.ras.ru