

УДК 536.71

Аналитическое уравнение состояния азота для жидкой и газовой фаз*

Р.Х. Болотнова¹, Э.Ф. Гайнуллина^{1,2}, Э.А. Файзуллина¹

¹Институт механики им. Р.Р. Мавлютова УФИЦ РАН, Уфа

²Уфимский университет науки и технологий

E-mail: bolotnova@anrb.ru

На основе ранее разработанного метода построения уравнения состояния для жидкости и пара получено термодинамически согласованное аналитическое уравнение состояния для жидкого и газообразного азота молекулярной фазы. При построении уравнения состояния использована форма Ми – Грюнайзена в виде суммы упругой и тепловой составляющих для давления и внутренней энергии. Упругие составляющие описаны потенциалом типа Борна – Майера. Для тепловых составляющих принято упрощающее приближение, следующее из условия постоянства средней теплоемкости и зависимости функции Грюнайзена от объема. При определении уравнения состояния паровой и жидкой фаз азота использовались таблицы, рассчитанные на основе уравнений, аппроксимирующих экспериментальные данные по изотермической сжимаемости, адиабатической скорости звука, включая критическую область и линию равновесия фаз. Полученное уравнение состояния азота позволяет исследовать явления, связанные с процессами испарения и конденсации азота при моделировании многофазных течений с учетом межфазного тепло- и массообмена в условиях низких давлений и криогенных температур.

Ключевые слова: уравнение состояния азота, форма Ми – Грюнайзена, линия насыщения, критическая область, криогенные температуры.

Введение

Теоретическое изучение процессов формирования экстремально расширяющихся струй вскипающих жидкостей при распылении из тонкого цилиндрического канала в вакуумную камеру, обусловленных взрывным вскипанием и повышением давления за счет лавинного роста микропузырьков пара, сопровождается достижением высоких скоростей истечения струи с формированием мелкодисперсных капель с большим углом раскрытия формирующейся струи [1]. В работе [2] рассматриваются особенности истечения в вакуум газовых потоков с целью уменьшения обратных течений путем локального повышения окружающего давления в области выходной кромки сопла. Особую

* Исследование выполнено при финансировании Российского научного фонда (грант № 23-29-00309, <https://rscf.ru/project/23-29-00309/>).

важность при изучении проблемы внезапного вскипания и истечения газо- и паронасыщенных жидкостей из труб и сопел, применяемых во многих областях современной энергетики, нефтегазовой промышленности, медицине, а также в ракетной технике, представляют методы распыления в условиях криогенных температур и низких давлений [3].

При изучении таких процессов при наличии тепло-, энерго- и массообмена возникает потребность описания термодинамических свойств исследуемых парожидкостных систем с применением достаточно простых уравнений состояния жидкой и газовой фаз. В [4] получено уравнение состояния азота в виде приведенной функции Гельмгольца, описывающее термические свойства газа, жидкости и флюида в интервале плотностей от идеально-газового состояния до тройной точки, за исключением критической области.

В [5, 6] предложена и реализована методика построения широкодиапазонных уравнений состояния для некоторых веществ (воды, бензола и тетрадекана) для жидкой и паровой фаз в упрощенной аналитической форме, позволяющая по экспериментальным термодинамическим данным определять функцию Грюнайзена, тепловую энергию и давление. Такой подход существенно облегчает и ускоряет процесс газо- и гидродинамических расчетов в задачах динамики парожидкостных сред.

В настоящей работе с использованием этой методики получено уравнение состояния (УС) азота для жидкой и паровой молекулярных фаз, справедливое в области более высоких, по сравнению с данными [7], давлений и температур, включая критическое состояние. Новое УС азота удовлетворительно согласуется с расчетными таблицами [8], полученными на основе уравнений, аппроксимирующих статистически обработанные экспериментальные данные для изотерм и линии насыщения не только по давлению, но и адиабатической скорости звука в широком диапазоне давлений, плотностей и температур.

Метод построения

В рассматриваемом методе при описании свойств жидкой и паровой фаз азота предлагается использовать форму уравнения состояния Ми – Грюнайзена в виде суммы упругой (холодной), тепловой и химической составляющих для давления и внутренней энергии [9, 10]: $p = p^{(P)} + p^{(T)}$, $e = e^{(P)} + e^{(T)} + e^{(ch)}$.

Холодные составляющие давления и энергии описываются потенциалом типа Борна – Майера [9]:

$$p^{(P)}(\rho) = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-\beta+1} \exp \left[b \left(1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-\beta} \right) \right] - K \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\varphi+1}, \quad \rho = \frac{1}{V},$$

$$e^{(P)}(\rho) = \int_{\rho^{\circ}}^{\rho} \frac{p^{(P)}(\rho)}{\rho^2} d\rho = \frac{A}{\beta \rho_0 b} \exp \left[b \left(1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-\beta} \right) \right] - \frac{K}{\varphi \rho_0} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\varphi} + e^{\circ}, \quad (1)$$

где A, K, b, φ, β — константы, определяющие упругие составляющие уравнения состояния, e° — константа интегрирования для выполнения условия нулевого значения для минимума упругой энергии $e^{(P)}(\rho^{\circ}) = 0$ при плотности ρ° , когда упругое давление $p^{(P)}(\rho^{\circ}) = 0$. Химическая составляющая $e^{(ch)}$ служит для согласования внутренних энергий жидкой и паровой фаз.

При определении тепловых составляющих ($p^{(T)}$, $e^{(T)}$) принимается упрощающее приближение, следующее из термодинамического тождества [9]:

$$T\xi_V(V, T) = p + \left(\frac{\partial e}{\partial V}\right)_T, \quad \xi_V(V, T) \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

при условии постоянства теплоемкости, равной ее среднему значению $c_V = \bar{c}_V$, и зависимости изохорического коэффициента давления ξ_V и, следовательно, функции Грюнайзена Γ только от объема:

$$p^{(T)}(V, T) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V T \equiv \xi_V(V)T = \frac{\Gamma(V)\bar{c}_V}{V}T, \quad e^{(T)} = \bar{c}_V T. \quad (2)$$

В области низкого давления ($p < 1$ бар) параметры газовой фазы азота удовлетворяют уравнению состояния совершенного газа $p = R/(\mu p T)$ и характеризуются средним значением изохорной теплоемкости $c_V = \bar{c}_V$.

Для азота, в соответствии с табличными данными [8], используемые при построении уравнения состояния основные термодинамические параметры азота приведены в табл. 1.

Для оценки согласованности расчетных и экспериментальных значений плотности жидкости $\rho_S(p)$ и газа $\rho_{gS}(p)$ на линии насыщения применялось дифференциальное уравнение Клапейрона – Клаузиуса [10]:

$$\frac{dT_S}{dp} = \frac{T_S(p)}{h_{lg}(p)} \left(\frac{1}{\rho_{gS}(p)} - \frac{1}{\rho_S(p)} \right). \quad (3)$$

Внутренняя энергия пара $e_g(\rho_{gS}(T), T)$ и жидкости $e_l(\rho_{lS}(T), T)$ корректировалась исходя из условия согласования на линии насыщения [10]:

$$e_g(\rho_{gS}(T), T) = e_l(\rho_{lS}(T), T) + h_{lg}(T) - p_S(T) \left(\frac{1}{\rho_{gS}(T)} - \frac{1}{\rho_{lS}(T)} \right), \quad (4)$$

где $e_g(\rho_{gS}(T), T)$ и $e_l(\rho_{lS}(T), T)$ — величины внутренней энергии пара и жидкости на линии насыщения. Давление насыщения $p_S(T)$ и теплота парообразования $h_{lg}(T)$ аппроксимированы по данным [8]:

$$p_S(T) = p_* \exp\left(-\frac{T_*}{T}\right), \quad (5)$$

Таблица 1
Основные термодинамические параметры азота

Параметр	Обозначение	Значение
Молекулярный вес N_2	μ , кг/кмоль	28
Средняя теплоемкость при постоянном объеме	$\bar{c}_V$, Дж/(кг·К)	650
Начальное давление	p_0 , Па	10^5
Начальная плотность жидкости	ρ_{l0} , кг/м ³	806
Начальная температура	T_{l0} , К	77
Адиабатическая скорость жидкости в начальной точке	C_{l0} , м/с	817
Критическая плотность	ρ_{cr} , кг/м ³	313
Критическая температура	T_{cr} , К	126,2
Критическое давление	p_{cr} , Па	$3,4 \cdot 10^6$

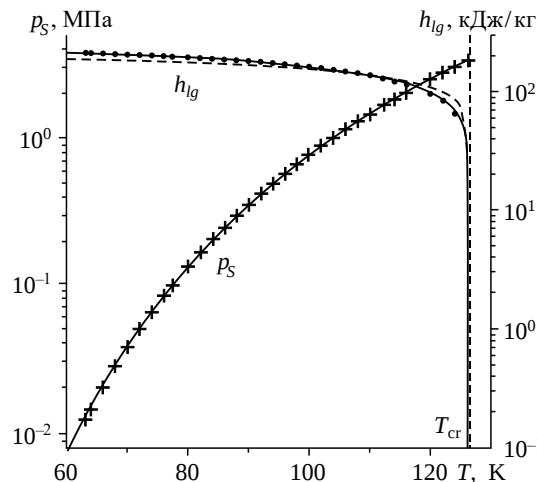


Рис. 1. Аппроксимации экспериментальных данных азота для давления насыщения $p_s(T)$ в (5) и теплоты парообразования $h_{lg}(T)$ в (6) (сплошные линии) и рассчитанная по построенному уравнению состояния с использованием (4) теплота парообразования (штриховая). Символы — экспериментальные данные [8].

$$h_{lg}(T) = h_* \left[\left(\frac{T_{cr}}{T} - 1 \right)^\theta - \exp \left(- \frac{T - T_1}{T_2} \right) \right]. \tag{6}$$

На рис. 1 представлены аналитические зависимости для азота по давлению насыщения $p_s(T)$ в (5) и теплоте парообразования $h_{lg}(T)$ в (6) в виде сплошных линий, аппроксимирующих табличные данные [8], показанные символами. Константы для $p_s(T)$ в (5) и $h_{lg}(T)$ в (6) приведены в табл. 2.

Для молекулярной газовой и жидкой фаз азота, описываемых единым по давлению уравнением состояния (1) для средней теплоемкости $\bar{c}_V$ и функции Грюнайзена (2), изохорический коэффициент давления $\xi_V(\rho)$ получен в виде:

$$\xi_V(\rho) = \frac{R\rho}{M} \left[a^{(0)} + (1 - a^{(0)}) \exp \left(- \left(\frac{\rho}{\rho^{(0)}} \right)^{\kappa^{(0)}} \right) + \sum_{i=1}^5 a^{(i)} \exp \left(- \left(\frac{\rho}{\rho^{(i)}} \right)^{-\kappa^{(i)}} \right) \right], \tag{7}$$

Таблица 2
Аппроксимационные константы
давления $p_s(T)$ в (5) и теплоты
парообразования $h_{lg}(T)$ в (6)
на линии насыщения

Обозначение	Значение
p_* , Па	$815 \cdot 10^6$
T_* , К	695
T_1 , К	26,5
T_2 , К	20,0
T_{cr} , К	126,2
h_* , Дж/кг	$2,52 \cdot 10^5$
θ	0,31

где $a^{(i)}$, $\kappa^{(i)}$, $\rho^{(i)}$ — аппроксимационные параметры ($i = 0, \dots, 5$).

Используя уравнение адиабатической скорости звука в виде [10]

$$\begin{aligned} C^2 &= -V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T + V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \\ &= -V^2 \left(\frac{\partial p^{(p)}}{\partial V} \right) + \Gamma c_V T \left(1 + \Gamma - \frac{V}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right) \end{aligned} \tag{8}$$

и принимая за начальное состояние жидкого азота условия из [8] (см. табл. 1): $T_0 = 77$ К, $p_0 = 10^5$ Па,

$\rho = \rho_0 = 806 \text{ кг/м}^3$, величину скорости звука при выбранных условиях в соответствии с данными [8] $C_{l0} = 817 \text{ м/с}$ и с применением (1), (2), получаем соотношения для нахождения параметров $A, K, b, \Gamma(\rho_0)$ и $\Gamma'(\rho_0)$:

$$C_{l0}^2 = \frac{A}{\rho_0} (\beta(b-1)+1) - \bar{c}_V T_0 (\Gamma_0^2 + \Gamma_0' \rho_0 - \varphi \Gamma_0) + \frac{p_0}{\rho_0} (\varphi+1), \quad (9)$$

$$A - K + \rho_0 \Gamma(\rho_0) \bar{c}_V T_0 = p_0.$$

В критической точке $p_{cr} = p(\rho_{cr}, T_{cr})$ используем условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_T = 0. \quad (10)$$

Следовательно, при определении уравнения состояния паровой и жидкой молекулярных фаз азота задача сведена к нахождению коэффициентов в (1), (7) методом минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных данных по изотермической сжимаемости, давлению насыщения $p_s(p)$ и теплоте парообразования $h_{lg}(T)$ в соответствии с (5), (6) (рис. 1–3). В табл. 3 приведены константы, определяющие функции упругих составляющих давления и внутренней энергии. Аппроксимационные константы для изохорического коэффициента давления $\zeta_V(\rho)$ в (7) приведены в табл. 4.

На рис. 1 показано сравнение аналитической зависимости в виде сплошных линий для теплоты парообразования $h_{lg}(T)$ по аппроксимации (6), расчетной теплоты парообразования, полученной с использованием уравнения (4) и построенного уравнения состояния, с табличными данными [8]. Отмечено удовлетворительное согласование приведенных зависимостей. Максимальная относительная погрешность δ_h расчетной по УС теплоты

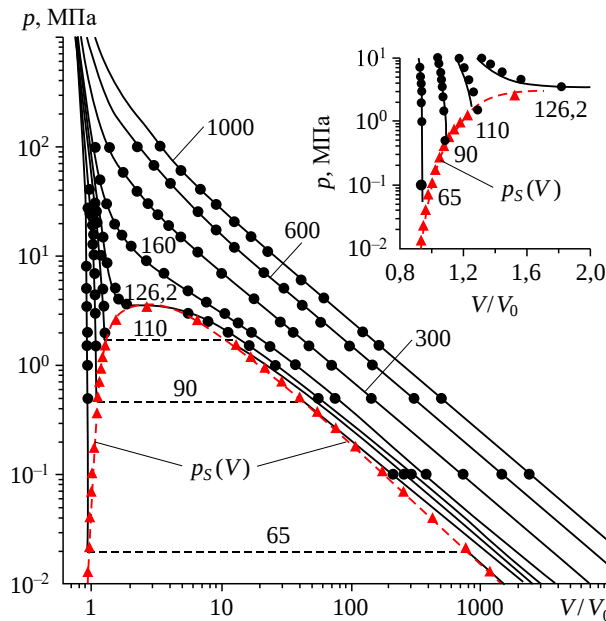


Рис. 2. Расчетные давления жидкой и газовой фаз азота в виде изотерм $p(V)$ и линии насыщения $p_s(V)$.

На верхнем фрагменте — зависимости $p(V)$ и $p_s(V)$ для $V/V_0 \leq 2,0$; точки — экспериментальные данные [8] (температура, К).

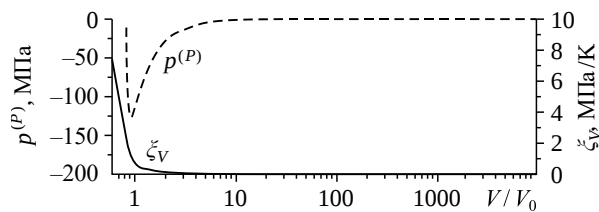


Рис. 3. Расчетные зависимости давления упругого сжатия азота $p^{(P)}$ (штриховая линия) и изохорического коэффициента давления ζ_V (сплошная).

Таблица 3

Константы, определяющие функции упругих составляющих давления и энергии азота (1)

Обозначение	Значение
e_l^o , Дж/кг	$0,171497 \cdot 10^6$
$e_l^{(ch)}$, Дж/кг	0
$e_g^{(ch)}$, Дж/кг	$0,013 \cdot 10^6$
ρ^o , кг/м ³	1001,3
A, Па	$0,48 \cdot 10^6$
b	82
K, Па	$111 \cdot 10^6$
φ	0,95
β	0,3333

Таблица 4

Аппроксимационные константы изохорического коэффициента давления $\zeta_V(\rho)$ в (7)

Верхний индекс i	$a^{(i)}$	$\rho^{(i)}$, кг/м ³	$\kappa^{(i)}$
0	5,315	846,33	1,7
1	0,073	9,286	1,0
2	0,404	641,1	4,0
3	2,670	742,88	6,0
4	36,410	1049,3	7,0
5	2,606	854,3	7,5

парообразования в околокритической области не превышает 8 %: $\delta_h = (|h_{\text{exp}} - h_{\text{calc}}|/h_{\text{exp}}) \leq 0,08$.

На рис. 2 приведены изотермы азота для жидкой и газовой фаз, включая критическую область.

В верхнем фрагменте этого рисунка в увеличенном масштабе показаны изотермы азота жидкой фазы. Точки соответствуют данным [8], а сплошные линии — изотермы, полученные из построенного уравнения состояния (значения температур около изотерм приведены в градусах Кельвина). Красные штриховые линии на том же рисунке — расчеты линии насыщения для жидкой $\rho_{ls}(p_s(T))$ и газовой $\rho_{gs}(p_s(T))$ фаз, построенные по полученному уравнению состояния и аппроксимации кривой давления насыщения $p_s(T)$ из (5). Символами красного цвета обозначены соответствующие данные таблиц из работы [8]. В дополнение на рис. 3 приведены полученные расчетные зависимости давления упругого сжатия $p^{(P)}$ в (1) и изохорического коэффициента давления ζ_V в (7) для уравнения состояния азота в зависимости от безразмерного объема $V/V_0 = \rho_0/\rho$.

На рис. 4 приведены изотермы адиабатической скорости звука C , а также скорости звука на линии насыщения $C(p_s(V))$ для молекулярных фаз жидкого и газообразного азота, полученные в соответствии с (8). Сравнительный анализ расчетов и данных [8] показал удовлетворительное согласование изотерм скорости звука на линии насыщения для $T < T_{cr}$, $V/V_0 > 3$ и $0,9 < V/V_0 < 2$. При температурах выше критической $T > T_{cr}$ изотермы $C(V/V_0)$ удовлетворительно описывают эксперименты [8] при $V/V_0 > 1,1$ и $C < 900$ м/с. Отклонения рассчитанных значений адиабатической скорости звука от данных [8] в рассматриваемом диапазоне параметров показаны на рис. 5 в виде относительной погрешности

$$\delta_C = (|C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}}|/C_{\text{exp}}) \cdot 100 \% \quad (11)$$

для линии насыщения $C(p_s(V))$ и изотерм $C(V)$ при указанных температурах.

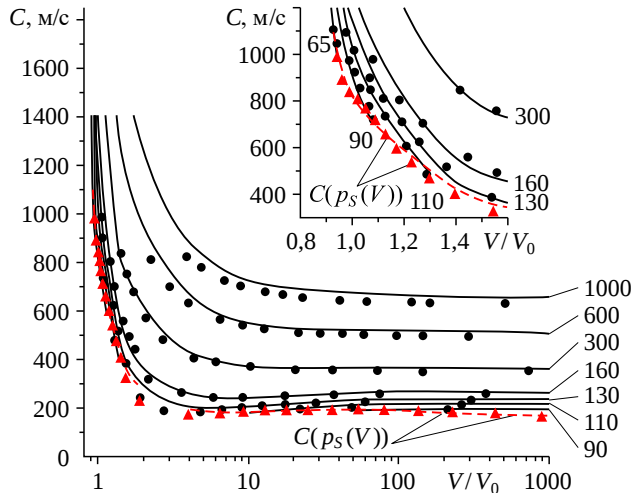


Рис. 4. Расчетная адиабатическая скорость звука жидкой и газовой фаз азота в виде изотерм $C(V)$ и линии насыщения $C(p_s(V))$.

На верхнем фрагменте — зависимости $C(V)$ и $C(p_s(V))$ для $V/V_0 \leq 1,6$; точки — экспериментальные данные [8] (температура, К).

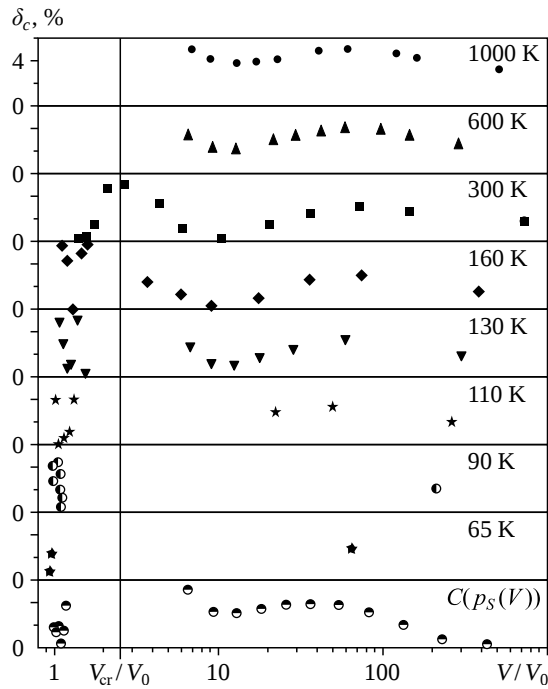


Рис. 5. Отклонения рассчитанных значений по адиабатической скорости звука от данных работы [8] для изотерм и линии насыщения в виде относительной погрешности δ_c в (11) в рассматриваемом диапазоне параметров.

Заключение

На основе ранее разработанной методики [5, 6] построено достаточно простое единое аналитическое УС для жидкого и газовой состояний молекулярного азота в форме

Ми–Грюнайзена в предположении постоянства средней теплоемкости и зависимости функции Грюнайзена только от объема. Уравнение состояния справедливо в области давлений $0,1 \text{ бар} \leq p \leq 10^4 \text{ бар}$, температур $65 \text{ К} \leq T \leq 1000 \text{ К}$ и плотностей $\rho/\rho_0 \leq 0,8$, которое при низких плотностях переходит в УС совершенного газа. Полученное уравнение состояния азота согласуется с данными таблиц из [8] по изотермической сжимаемости, адиабатической скорости звука, включая область насыщения и критическое состояние.

Обозначения

УС — уравнение состояния (сокращение);	C, C_{l0} — адиабатическая скорость звука,
p, p_0 — текущее и начальное давление;	скорость звука жидкой фазы
ρ, V, T — плотность, удельный объем	в начальном состоянии;
и абсолютная температура;	$\bar{c}_V$ — средняя теплоемкость при постоянном объеме;
R, μ — универсальная газовая постоянная	$T_{cr}, p_{cr}, \rho_{cr}$ — критические значения температуры,
и молекулярный вес;	давления и плотности;
e — внутренняя энергия;	$T_S, \rho_{lS}(p), \rho_{gS}(p)$ — температура, плотности жидкости
ρ_0, T_0 — начальные состояния жидкой фазы азота	и газа на линии насыщения;
при давлении p_0 ;	$h_{lg}(T), p_S(T)$ — теплота парообразования
$p^{(p)}, e^{(p)}$ — упругие составляющие давления	и давление насыщения;
и внутренней энергии;	$p_*, T_*, T_1, T_2, h_*, \theta$ — аппроксимационные параметры
A, K, b, ϕ, β — константы, определяющие	для $h_{lg}(T)$ и $p_S(T)$;
упругие составляющие;	$\zeta_V(\rho)$ — изохорический коэффициент давления;
$p^{(T)}, e^{(T)}$ — тепловые составляющие давления	Γ — коэффициент Грюнайзена;
и внутренней энергии;	$a^{(i)}, \kappa^{(i)}$ — аппроксимационные параметры
e^o — константа интегрирования упругой энергии;	для ζ_V ;
$e_l^{(ch)}, e_g^{(ch)}$ — химические составляющие внутренней	l, g — нижние индексы, обозначающие жидкую
энергии жидкости и пара;	и газовую фазы.

Список литературы

1. Болотнова Р.Х., Коробчинская В.А. Моделирование динамики струи при истечении через тонкое сопло водного флюида, находящегося в сверхкритическом состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2022. Т. 29, № 3. С. 361–370.
2. Приходько В.Г., Ярыгин И.В., Ярыгин В.Н. Управление пространственной структурой течения за сверхзвуковым соплом в вакууме // Теплофизика и аэромеханика. 2021. Т. 28, № 4. С. 633–636.
3. Rees A., Salzmann H., Sender J., Oswald M. Investigation of flashing ln2-jets in terms of spray morphology, droplet size and velocity distributions // 8th European Conf. for Aeronautics and Aerospace Sciences (EUCASS). 2019. P. 1–13.
4. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Простое фундаментальное уравнение состояния жидкости, газа и флюида для аргона, азота и диоксида углерода // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 4. С. 529–538.
5. Нигматуллин Р.И., Болотнова Р.Х. Широкодиапазонное уравнение состояния воды и пара. Упрощенная форма // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49, № 2. С. 310 – 313.
6. Нигматуллин Р.И., Болотнова Р.Х. Широкодиапазонные уравнения состояния бензола и тетрадекана в упрощенной форме // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55, вып. 2. С. 206–215.
7. Bolotnova R.Kh., Gainullina E.F., Korobchinskaya V.A. Equation of state for liquid and gaseous nitrogen in cryogenic temperature range // Lobachevskii J. Mathematics. 2023. Vol. 44, No. 5. P. 1587–1592.
8. Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
9. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 686 с.
10. Нигматуллин Р.И. Динамика многофазных сред. Т.1. М.: Наука, 1987. 464 с.

Статья поступила в редакцию 29 февраля 2024 г.,
после доработки — 4 июля 2024 г.,
принята к публикации 8 ноября 2024 г.