

Stanisław Jerzy GDULA
Ryszard BIAŁECKI
Andrzej SUCHETA

Instytut Techniki Ciepłej

ODWRACANIE RÓWNIANIA STANU GAZU RZECZYWISTEGO
Z POSTACI $p = p(T, v)$ DO POSTACI $v = v(T, p)$

Streszczenie: W pracy podano prostą przybliżoną metodę rozwiązywania równania stanu ze względu na objętość właściwą. Pokazano sposób zastosowania metody do równania wirialnego i równania Redlicha-Kwonga. Dla ostatniego, sporządzono wykresy pozwalające na szacowanie błędu metody w obliczeniach ręcznych. Przedstawiony sposób może służyć do szybkiego znajdowania punktu startowego w obliczeniach na EMC.

1. Wstęp

Obliczanie gęstości gazu, przy znanych wartościach ciśnienia i temperatury, jest jednym z najczęściej rozwiązywanych w praktyce inżynierskiej problemów. Poza jednak niewielką liczbą równań stanu np. Clapeyrona, Wukalewicza, równania te to wielomiany wyższych stopni ze względu na gęstość. Rozwiązanie takiego równania jest problemem zbyt uciążliwym przy obliczeniach ręcznych. Przy numerycznym rozwiązywaniu równań stanu na EMC powstaje natomiast problem doboru punktu startowego. Punkt startowy ma zwykle duży wpływ na zbieżność procesu iteracyjnego a ponadto decyduje on o czasie obliczeń.

Jest to o tyle istotne w przypadku równania stanu, że równanie to stanowi zwykle jedną z procedur większego programu i to procedurą wywoływaną wielokrotnie. Nieważne nawet skrócenie czasu obliczeń dla pojedynczego kompletu danych powoduje znaczne skrócenie czasu obliczeń całego programu.

W pracy podano szybką metodę rozwiązywania równania stanu gazu rzeczywistego przydatną w obliczeniach ręcznych. Metoda ta może służyć do określania punktu startowego przy numerycznym rozwiązywaniu równań stanu na EMC.

2. Wirialne równania stanu gazu

Wirialne równanie stanu gazu o postaci:

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + A \cdot \frac{1}{V} + B \frac{1}{V^2} + \dots, \quad (1)$$

gdzie:

- p - ciśnienie,
- T - temperatura,
- v - objętość właściwa,
- R - indywidualna stała gazowa,
- A, B - funkcje zależne tylko od temperatury gazu

należy do grupy równań posiadających uzasadnienie teoretyczne. Postać funkcji A(T), B(T) itd. można wyprowadzić na gruncie termodynamiki statystycznej a także zakładając potencjał sił wokół cząsteczki gazu. Dla molekuł polarnych i asymetrycznych metoda ostatnia jest jednak praktycznie bezużyteczna, dlatego też częstokroć rezygnuje się z rozważań teoretycznych, pozostając jedynie przy postaci równania (1).

Funkcje: A(T), B(T) itd. przedstawia się wówczas w postaci wielomianu. Jego współczynniki oblicza się na drodze obróbki matematycznej wyników eksperymentów. Oczywiście szereg (1) obcinany jest po n wyrazach. Tak więc równanie stanu ma ostatecznie postać sumy podwójnej:

$$\frac{pv}{RT} = \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n \frac{a_{i,j}}{v^j} T^i, \quad (2)$$

gdzie:

$a_{i,j}$ - stałe zależne od rodzaju gazu.

Do tej grupy równań stanu należą między innymi równania stanu dla freonów [1].

Równania (1), (2) mają dla obliczeń praktycznych niedogodną postać, gdyż są to funkcje rozwickłane ze względu na ciśnienie.

Istnieje jednak możliwość przekształcenia równania (1) do postaci dogodniejszej a mianowicie:

$$\frac{RT}{pv} = 1 + ap + bp^2 + \dots \quad (3)$$

Knopp [2] dowodzi, że każdy szereg potęgowy o postaci $y = \sum_{i=1}^{\infty} A_i x^i$ zbieżny w pewnym otoczeniu punktu x_0 można odwrócić do postaci:

$x = \sum_{i=1}^{\infty} B_i y^i$, przy czym współczynniki B_i są określone jednoznacznie

przez współczynniki A_i stojące przy co najwyżej równej potędze zmiennej niezależnej

a więc np $B_3 = f(A_1, A_2, A_3)$ szereg $x = \sum_{i=1}^{\infty} B_i y^i$ jest zbieżny w pewnym otoczeniu punktu $y_0 = \sum_{i=1}^{\infty} A_i x_0^i$.

Poszczególne stałe B_i są określone wzorami

$$B_1 = \frac{1}{A_1}$$

$$B_2 = \frac{-A_2}{A_1^2}$$

$$B_3 = \frac{1}{A_1^3} (1 \cdot A_2^2 - A_1 \cdot A_3)$$

$$B_4 = \frac{1}{A_1^4} (5 \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot A_3 - A_1^2 \cdot A_4 - 5 A_2^3)$$

$$B_5 = \frac{1}{A_1^5} (6A_1^2 \cdot A_2 \cdot A_4 + 3A_1^2 \cdot A_3^2 + A_2^4 - A_1^4 \cdot A_5 - 21 \cdot A_1 \cdot A_2^2 \cdot A_3)$$

$$B_6 = \frac{1}{A_1^6} (7 \cdot A_1^3 \cdot A_2 \cdot A_5 + 7A_1^3 \cdot A_3 \cdot A_4 + 84A_1 \cdot A_2^3 \cdot A_3 - A_1^4 \cdot A_6 - 28A_1^2 \cdot A_2^2 \cdot A_4 - 28A_1^2 \cdot A_2 \cdot A_3^2 - 42A_2^5).$$

Przytoczone wyżej twierdzenie rozstrzyga o możliwości przekształcenia równania (1) do postaci (3) a także postępowania odwrotnego. Równanie (2) można przekształcić do postaci analogicznej z równaniem (3)

$$\frac{RT}{pV} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m \frac{b_{ij} p^j}{T^i}. \quad (4)$$

Postępowanie takie jest oczywiście niezbyt ścisłe, gdyż opisana wyżej metoda dotyczy szeregów, a równanie (3) jest sumą skończoną. Ze względu jednak na mały wpływ dalszych wyrazów szeregu wirialnego postępowania takie jest dopuszczalne.

3. Przekształcenia równania Redlicha-Kwonga do postaci wirialnej

Równanie Redlicha-Kwonga uważane jest [3] za najdokładniejsze z równań stanu gazu opartych o dwu i trójparametrową teorię stanów odpowiadających sobie.

Równanie to ma postać:

$$\left(p = \frac{a}{T^{0,5}(v+b)}\right)(v-b) = RT \quad (5)$$

stałe a i b wyrażają się przez parametry krytyczne i dodatkowy parametr np. czynnik acentryczny " ω "

$$a = \frac{\Omega_A R^2 T_c^{2,5}}{P_c}$$

$$b = \frac{\Omega_B R T_c}{P_c}$$

$$\Omega_A = \left(\frac{R T_c}{v_c - b} - P_c\right) \frac{P_c v_c (v_c + b)}{R T_c^2}$$

$$\Omega_B = 0,0125 \omega + 0,011 \omega^2 \quad 0 \leq \omega \leq 0,6$$

przekształcając równanie (5), otrzymujemy

$$z = \frac{pv}{RT} = - \frac{a}{RT^{3/2}(v+b)} + \frac{v}{v-b} \quad (6)$$

ponieważ $v > b$ wyrażenia:

$$\frac{1}{v+b} \quad \text{i} \quad \frac{v}{v-b}$$

można rozwinąć w szereg geometryczny.

Grupując wyrazy przy tych samych potęgach v otrzymujemy:

$$z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT^{3/2}}\right) \frac{1}{v} + \left(b^2 + \frac{a \cdot b}{RT^{3/2}}\right) \frac{1}{v^2} + \dots + \left(b^i - \frac{a(-b)^{i-1}}{RT^{3/2}}\right) \frac{1}{v^i} + \dots \quad (7)$$

lub

$$z = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \left(b^i - \frac{a(-b)^{i-1}}{RT^{3/2}}\right) \rho^i, \quad (8)$$

gdzie ρ - gęstość.

Równanie to można metodą opisaną wyżej przekształcić do postaci

$$\frac{1}{z} = A + B \frac{p}{RT} + C \frac{p}{RT}^2 + \dots, \quad (9)$$

gdzie

$$A = 1$$

$$B = -b + k$$

$$C = b^2 - 5bk + 2k^2$$

$$D = -b^3 + 16b^2k - 20bk^2 + 5k^3$$

$$E = b^4 - 42b^3k + 114b^2k^2 - 77bk^3 + 14k^4$$

$$F = -b^5 + 99b^4k - 490b^3k^2 + 644b^2k^3 - 294bk^4 + 42k^5,$$

gdzie:

$$k = \frac{b}{RT^{3/2}}$$

4. Zastosowanie odwróconego równania wirialnego

Szereg (9) może być wykorzystany w praktycznych obliczeniach w dwojaki sposób.

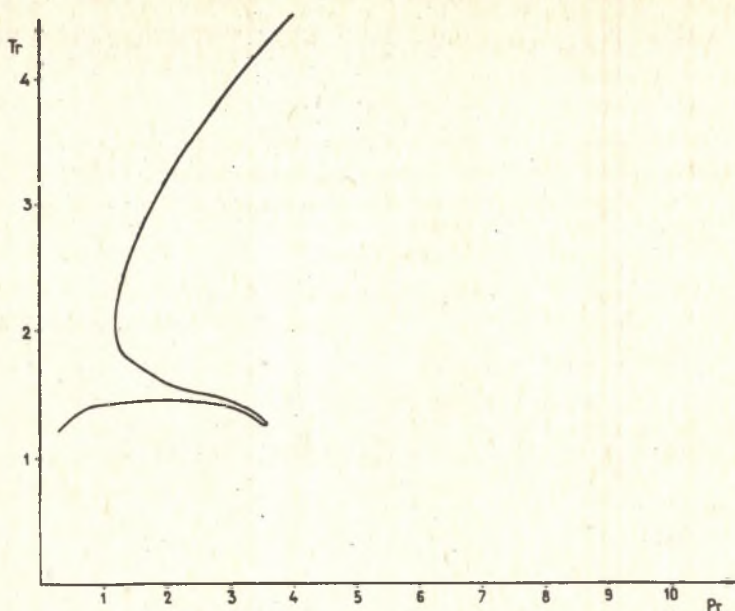
W wyniku przeprowadzonych obliczeń ustalono obszary w układzie współrzędnych zredukowanych p_r , T_r , w których stosowanie szeregu o danej liczbie wyrazów nie wnosi błędu przekraczającego 0,5%. Należy zaznaczyć, że chodzi tutaj o błąd w obliczeniu współczynnika ściśliwości odniesionego do wartości dokładnej wynikającej z równania stanu Redlicha-Kwonga. Równanie to z kolei opisuje stan gazu rzeczywistego z dokładnością kilku procent. Zatem wynik uzyskany z odwróconego równania wirialnego jest zadowalający dla potrzeb praktyki.

Na rysunkach 1, 2, 3, 4, 5 przedstawiono granicę obszaru, w którym stosowanie odwróconego równania wirialnego zawierającego kolejno 1, 2, 3, 4 i 5 wyrazów nie wnosi błędu większego od założonej wielkości. Chodzi tutaj o obszar leżący powyżej tej granicy. W zakresie parametrów $p_r < 1$, $T_r < 1$ dodatkowe ograniczenie wynika z położenia linii nasycenia. Na rysunku 2 wykreślono tę linię w oparciu o korelację Ridela [3].

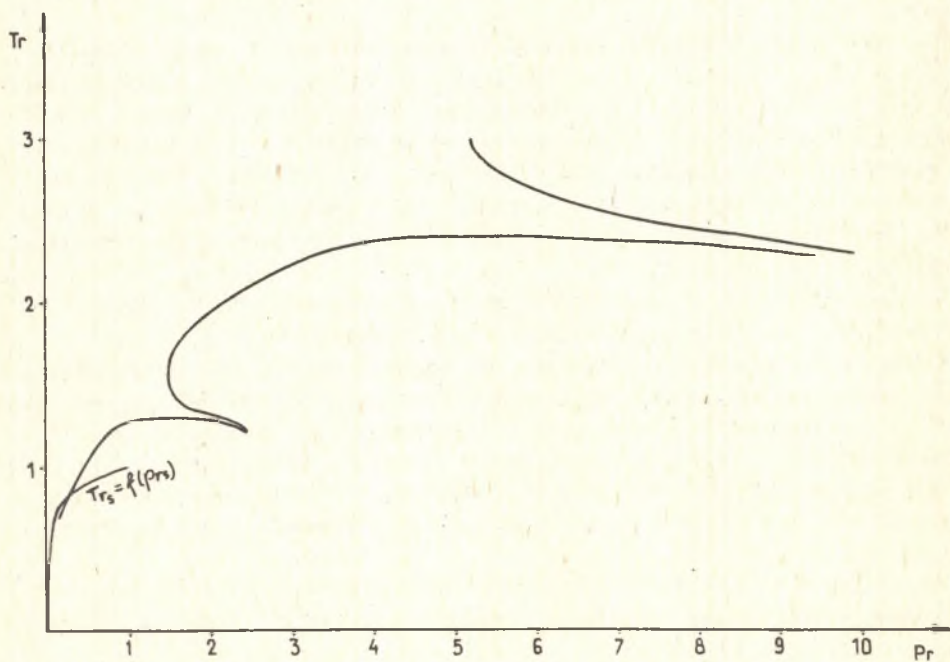
Z porównania wykresów 1, 2, 3, 4, 5, wynika, iż dla szeregu zawierającego większą ilość wyrazów zwiększa się obszar stosowania równania wirialnego.

Założenie większego błędu obliczenia współczynnika ściśliwości powiększa dopuszczalny obszar stosowania odwróconego równania wirialnego. Ilustruje to rysunek 3.

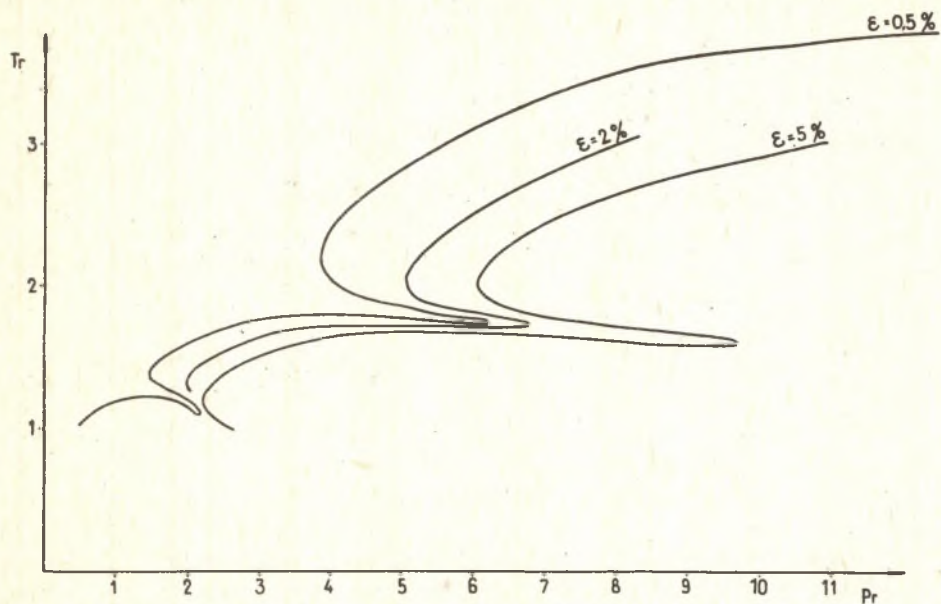
Szereg potęgowy (9) może być również wykorzystany w obliczeniach w inny sposób.



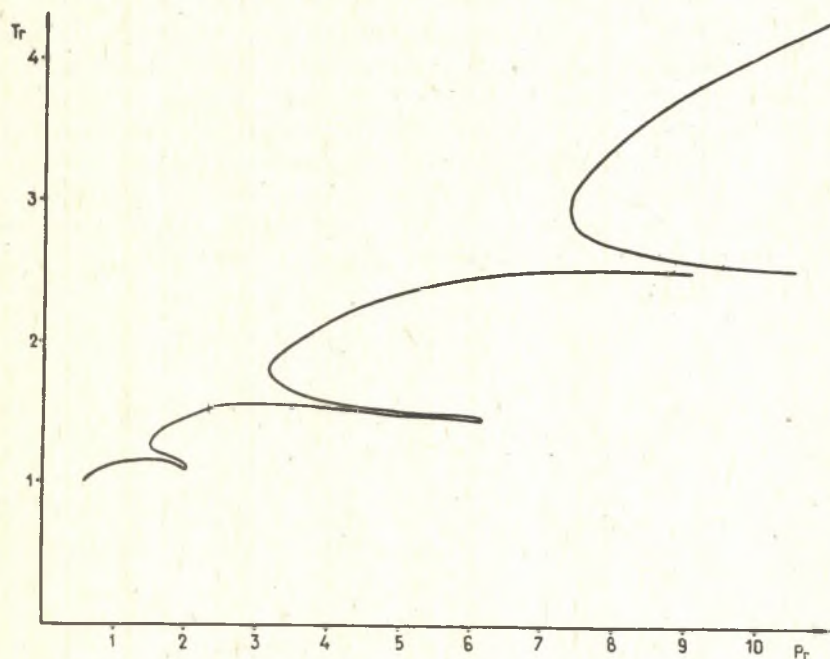
Rys. 1. Granice obszaru, powyżej którego stosowanie równania zawierającego $n=1$ wyraz wnosi błąd mniejszy od $\varepsilon = 0,5\%$



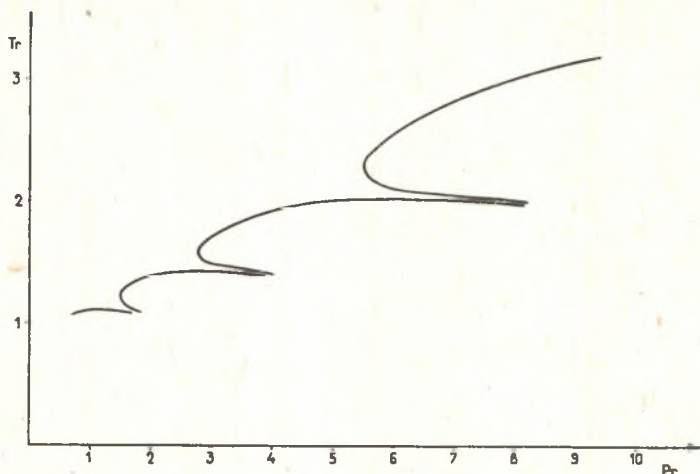
Rys. 2. Granica obszaru dla $n=2$ oraz $\varepsilon = 0,5\%$



Rys. 3. Zależność położenia granicy od założonej dokładności dla równania zawierającego $n=3$ wyrazy



Rys. 4. Granica obszaru dla $n=4$ oraz $\epsilon = 0,5\%$



Rys. 5. Granica obszaru dla $n=5$ oraz $\epsilon = 0,5\%$

Każda numeryczna metoda rozwiązania równania stanu gazu rzeczywistego, ze względu na objętość właściwą, daje rezultaty tym prędzej, im bliżej rozwiązania znajduje się punkt startowy.

Dokładniejsze obliczenie punktu startowego z równania (9) wymaga stosowania szeregu zawierającego większą liczbę wyrazów, co wydłuża czas obliczeń na tym etapie, lecz równocześnie zmniejsza liczbę kroków procedury rozwiązywania nieliniowego równania stanu. Korzystnie jest zatem stosować prostą metodę dla wyznaczenia punktu startowego z szeregu składającego się z dwu lub trzech wyrazów, gdyż procedury obliczenia objętości właściwej z nieliniowego równania stanu są stosunkowo szybkie.

Objętość właściwa, wyznaczona zaproponowaną metodą, może służyć jako wartość startowa do obliczeń numerycznych gęstości z równań stanu zawierających więcej stałych indywidualnych (np. z równania BWR).

LITERATURA

- [1] Perelsztejn I.M.: Tablice i diagramy termodinamiczeskich svojstw freonow 12, 13, 22. Moskwa 1971.
- [2] Knopp K.: Szeregi nieskończone, PWN, Warszawa 1956.
- [3] Prausnitz J.M., Chueh P.L.: Computer Calculations for High Pressure Vapor - Liquid, Equilibria, Prentice - Hall INC, London.
- [4] Reid R., Sherwood T.: Swojstwa gazow i zydkostiej, Izdatielstwo "Chimija", Leningrad 1971.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ИЗ ВИДА $p = p(T, v)$
К ВИДУ $v = v(p, T)$

Р е з ю м е

В работе представлен простой приближённый метод вычисления удельного объёма из уравнения состояния газов. Представлено применение метода для уравнений вариального и Редлих-Квонга. Для второго из них изготовлено диаграммы для определения ошибки метода. Метод может быть применен для получения стартовой точки в расчётах на ЭВМ.

THE INVERSION OF THE EQUATION OF STATE FOR REAL GASES $p = p(T, v)$
TO THE FORM $v = v(T, p)$

S u m m a r y

In the paper a simple approximate method of calculation of the specific volume from the equation of state for real gases has been given. This method is used for the virial and Redlich-Kwong equations of state. For the last one the error of the solution is given in form of diagrams.

Presented method could be used for quick calculations of starting point for iterative methods.