

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

УДК 533.1

Дослідження похідних термодинамічних функцій для кривої Джоуля-Томсона на основі рівняння стану Ван-дер-Ваальса

О. В. Троценко

Одеський національний технологічний університет, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082, Україна

✉ e-mail: trotalexg@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1408-1764>

Ефект Джоуля-Томсона знаходить широке застосування при проектуванні холодильних та криогенних установок. Інтерес до нього не слабшає, незважаючи на півторавіковий термін від дня його відкриття. Це пояснюється тим, що так звана крива інверсії дросель-ефекту в термодинаміці належить до ідеальних. Ця обставина сприяє глибшому дослідженню кривої інверсії при розробках рівнянь стану реальних газів. Необхідно враховувати також, що відсутні роботи з дослідження особливостей кривої інверсії як математичного об'єкта. Наприклад, не виявлено публікацій, у яких вивчалися б похідні на цій кривій. Мета роботи полягає у встановленні значень та проведенні аналізу особливостей низки перших та других похідних термодинамічних функцій на лінії Джоуля-Томсона. Використовуються два підходи: у першому з них застосовується аналітичний опис кривих інверсії в π, φ - і π, τ -координатах, у другому – сучасні засоби символічних обчислень. Отримано аналітичні залежності для параметрів кривої Джоуля-Томсона при використанні наведеного рівняння стану Ван-дер-Ваальса у безрозмірному вигляді. Такий вибір обумовлений тим, що, по-перше, рівняння не залежить від роду чистої речовини; по-друге, для цього рівняння всі рішення, як свідчать подальші дослідження, завдяки сучасним можливостям обчислювальної техніки можна отримати аналітично. Крім того, не було виявлено у літературі результатів символічних обчислень для кривої інверсії на основі рівняння стану Ван-дер-Ваальса. Наведено та проаналізовано графічні залежності для похідних першого та другого порядків на кривій інверсії. Зроблено висновок про те, що досліджені похідні є монотонними функціями наведеної температури. Встановлено, що точки екстремуму та нескінченні значення ці похідні можуть мати лише за верхньої температури інверсії. Подано використання загальних термодинамічних співвідношень для визначення змішаної похідної другого порядку на кривій інверсії.

Ключові слова: Чиста речовина; Термодинаміка; Крива Джоуля-Томсона; Рівняння стану Ван-дер-Ваальса; Похідні першого та другого порядків

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v59i1.2613>

© The Author(s) 2023. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. Вступ

Крива Джоуля-Томсона (крива інверсії) належить до числа помітних ліній термодинамічної поверхні стану чистої речовини. Незважаючи на більш ніж півторавіковий термін появи роботи з кривої інверсії [1], інтерес до неї залишається

значним і в даний час. Це пояснюється тим, що лінія належить до ідеальних кривих. Ця обставина сприяє дослідженню кривої інверсії під час розробки рівнянь стану під час використання ідеальних кривих [2].

Окремі характеристики кривої Джоуля-Томсона розглядаються у сучасних роботах. Так, точ-

ки її перетину з кривою насичення визначено у роботі [3]. У статті [4] проведено аналіз відтворення кривої інверсії різними моделями єдиних рівнянь стану (ЄРС) та проведено коригування параметрів ЄРС Ісікави – Чанга – Лу з умови найкращого їх задоволення експериментальними даними на кривій Джоуля-Томсона для аргону.

Наведений вище перелік робіт може бути суттєво розширено дослідженнями, присвяченими різноманітним аспектам, пов'язаним із ефектом Джоуля-Томсона. До таких аспектів, зокрема, відноситься визначення параметрів кривої інверсії для суміші в області парорідинної рівноваги [5, 6]. Також можна виділити роботи, у яких викладаються математичні підходи до розрахунку параметрів кривої Джоуля-Томсона [7, 8].

У той самий час відсутні роботи з кривої інверсії у якості математичного об'єкту. Наприклад, не виявлено статей, у яких досліджувалися б похідні на цій кривій. Основна мета цієї статті полягає у встановленні значень та аналізі особливостей ряду перших та других похідних термодинамічних функцій на лінії Джоуля-Томсона.

2. Виведення рівнянь кривої інверсії на основі рівняння стану Ван-дер-Ваальса

Для опису кривих інверсій можна використувати два підходи. Перший з них ґрунтується на застосуванні аналітичного виведення та дослідження зазначених кривих, другий – сучасних засобів символічних обчислень.

2.1. Аналітичний опис кривих інверсії ван-дер-ваальсівського газу

У техніці низьких температур велике значення має інформація про криві інверсії дросель-ефекту різних газів. На її основі можна проектувати різного типу холодильні та криогенні установки. При цьому насамперед важливі дані не лише про знак диференціального дросель-ефекту $\alpha_h = (\partial t / \partial p)_h$, але й значення верхніх температур інверсії дросель-ефекту робочих тіл $T_{\text{інв.в}}$. Викликано це тим, що якщо ця температура у газу виявляється нижчою за температуру навколишнього середовища, наприклад, як у гелію і водню, то ніяке підвищення тиску не в змозі викликати їхнє охолодження.

Тому в установках, що використовують дроселювання газів, змушені організувати попереднє охолодження робочих тіл до температур

$T < T_{\text{інв.в}}$. У разі гелію та водню для входження в область, де дроселювання буде викликати зниження температури газу, потрібно ці гази охолоджувати нижче 40 і 200 К відповідно.

Для аналітичного опису кривих інверсії використовуємо рівняння стану Ван-дер-Ваальса в безрозмірному вигляді:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}, \quad (1)$$

де $\pi = p/p_k$; $\tau = T/T_k$; $\varphi = v/v_k$ – наведені до критичних показників p , v , T -значення.

Крива інверсії в π , τ -координатах, поділяє область позитивного та негативного дросель-ефектів. На кривій інверсії $\alpha_h = 0$, а також згідно [9],

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial \varphi} \right)_{\pi} = \frac{\tau}{\varphi}. \quad (2)$$

Співвідношення (1) і (2) після ряду перетворень дозволяють вивести наступні два рівняння кривої інверсії в τ , φ - і π , φ -координатах:

$$\pi = 9 \frac{2\varphi - 1}{\varphi^2}; \quad (3)$$

$$\tau = \frac{3}{4} \frac{(3\varphi - 1)^2}{\varphi^2}. \quad (4)$$

Аналіз показує, що ці рівняння, наведені в [9], незручні для опису кривої інверсії у вигляді залежності $\pi = f(\tau)$. Для отримання необхідної функції необхідно продовжити її виведення. З цією метою з виразу (3) отримаємо:

$$\pi = \frac{18}{\varphi} - \frac{9}{\varphi^2}. \quad (5)$$

Вирішення цього рівняння дозволяє визначити два дійсних кореня

$$\varphi = \left[1 \pm \sqrt{1 - (\pi/9)} \right]^{-1}, \quad (6)$$

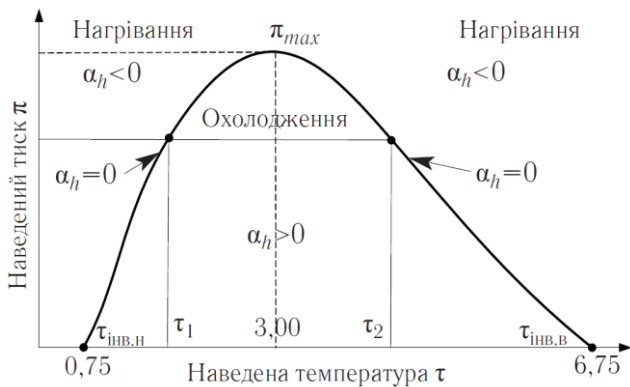
один з яких після складання можна віднести до більш щільного газу, а інший – до менш.

Підстановка (6) в рівняння (4), що характеризує криву інверсійну як функцію $\tau = f(\varphi)$ дає можливість знайти залежність $\tau = f(\pi)$. Наведемо її у вигляді:

$$\tau = \frac{15}{4} - \frac{1}{12} \pi \mp \sqrt{9 - \pi}. \quad (7)$$

Рівняння (7) графічно передає особливості кривої інверсії ван-дер-ваальсівського газу. Вона в τ, π -координатах поділяє простір на дві області: у першій, що знаходиться під кривою інверсії, де $\alpha_h > 0$ при нескінченно малому зниженні π температура у процесі дроселювання зменшується, і газ охолоджується; у другій, яка знаходиться за її межами, $\alpha_h < 0$, що призводить при зниженні π до росту температури і таким чином до нагрівання газу.

Треба враховувати, відповідно до рис. 1, що в (7) знак плюс відповідає правій гілці кривої інверсії, а мінус – лівій.



Рисунки 1 – Крива інверсії дросель-ефекту ван-дер-ваальсівського газу

З рис. 1 видно, що перетин ізобари з кривою інверсії визначає положення двох значень наведених температур τ_1 і τ_2 . Зі зростанням π точки зближуються і остаточно зливаються в точці максимуму кривої, де, згідно (7), наведений тиск $\pi_{\max} = 9$. Цій точці відповідає значення $\tau_{\text{opt}} = 3$. Точку максимуму кривої інверсії називають критичною точкою інверсії.

Прийнявши в (7) $\pi = 0$, отримаємо значення нижньої і верхньої температури інверсії: $\tau_{\text{інв.н.}} = 0,75$; $\tau_{\text{інв.в.}} = 6,75$.

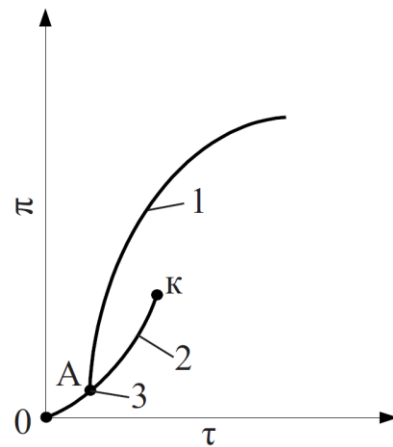
Як можна помітити, рівняння (7) дає багато інформації про інверсійну криву ван-дер-ваальсівського газу. Однак зручнішим для розрахунку параметрів на цій кривій можна вважати рівняння типу $\pi = f(\tau)$.

Для виведення такого виразу потрібно вирішити рівняння (7) щодо π . У результаті отримаємо:

$$\pi = 24\sqrt{3\tau} - 12\tau - 27. \quad (8)$$

У ньому використано корінь, при якому $\pi > 0$. Дане рівняння, як і попереднє (7), дає змогу визначити значення нижньої та верхньої температури інверсії, знайти показники π_{\max} і τ_{opt} , що відповідають критичній точці інверсії.

Насправді ліва гілка кривої інверсії не сягає осі абсцис в τ, π -діаграмі оскільки має загальну точку А з кривою насичення. Вигляд кривої інверсії поблизу кривої насичення показано на рис. 2. Крива насичення ОК завершується зверху в критичній точці речовини, внизу – її ділянкою ОА. Необхідно, виходячи з цього, поставити питання, яким буде знак диференціального дросель-ефекту під кривою ОА, що характеризує двофазну область?



Рисунки 2 – Криві інверсії (1), насичення (2) та їх суміжна точка А (3)

Відомо, що у двофазній ділянці при використанні p, T -координат ізоентальпи, ізохори, ізоентропи та інші криві вологої пари речовини зливаються з кривою насичення. З виразу

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h^{\text{дф}} = \frac{1}{dp/dT} \quad (9)$$

впливає, що завжди $\alpha_h > 0$ на ділянці ОА. Це пояснюється тим, що похідна dp/dT від кривої насичення $p = f(T)$ завжди більше нуля.

2.2. Опис кривої інверсії засобами символічних обчислень

Як відомо, є кілька еквівалентних видів рівняння кривої інверсії, пов'язаних між собою загальними диференціальними співвідношеннями [3, 10]. Для термічного ЄРС вигляду $p = p(T, v)$ найбільш зручним для розрахунку цієї кривої є вираз [7]:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0. \quad (10)$$

Символи T , p , v у рівності (10) відповідно позначають температуру, тиск і мольний (питомий) об'єм речовини.

У безрозмірному вигляді рівняння (10) записується як

$$\tau \left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_\varphi + \varphi \left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi} \right)_\tau = 0, \quad (11)$$

У цій статті для аналізу кривої інверсії використовується рівняння стану Ван-дер-Ваальса (1), представлено у безрозмірному вигляді.

Такий вибір обумовлений такими міркуваннями. По-перше, рівняння (1) не залежить від роду чистої речовини. По-друге, для цього рівняння всі рішення, як свідчать подальші дослідження, завдяки сучасним можливостям обчислювальної техніки можна отримати аналітично. Крім того, не було виявлено у літературі результатів символічних обчислень для кривої інверсії на основі рівняння стану Ван-дер-Ваальса. Окремі знайдені опубліковані результати з цієї задачі були помилковими.

Виходячи з ЄРС (1), часні похідні першого порядку, що входять до (11) мають вигляд:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau} \right)_\varphi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1}, \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \varphi} \right)_\tau = -\frac{24\tau}{(3\varphi - 1)^2} + \frac{6}{\varphi^3}. \quad (13)$$

Підстановка рівностей (12) і (13) у вираз (11) призводить після деяких спрощень до наступного запису:

$$\frac{2(4\tau\varphi^2 - 27\varphi^2 + 18\varphi - 3)}{\varphi^2 - (3\varphi - 1)^2} = 0. \quad (14)$$

Крива Джоуля-Томсона є лінією термодинамічної поверхні станів. Тому для визначення точки на цій лінії досить задати одну термодинамічну змінну. Співвідношення (14) встановлює зв'язок між φ і τ на кривій інверсії. Його рішення щодо τ (4) має єдиний корінь

Рівняння (14) щодо наведеного об'єму φ є

квадратним. Його корені φ_1 і φ_2 , знайдені за допомогою символічних обчислень, дорівнюють

$$\varphi_1 = \frac{-18 + 4\sqrt{3}\tau}{2(4\tau - 27)}, \quad (15)$$

$$\varphi_2 = \frac{-18 - 4\sqrt{3}\tau}{2(4\tau - 27)}. \quad (16)$$

Для встановлення термодинамічно обґрунтованого кореня з можливих виразів (15) або (16) нижче на рисунках 3 і 4 наведено графічні залежності для функцій $\varphi_1(\tau)$ та $\varphi_2(\tau)$.

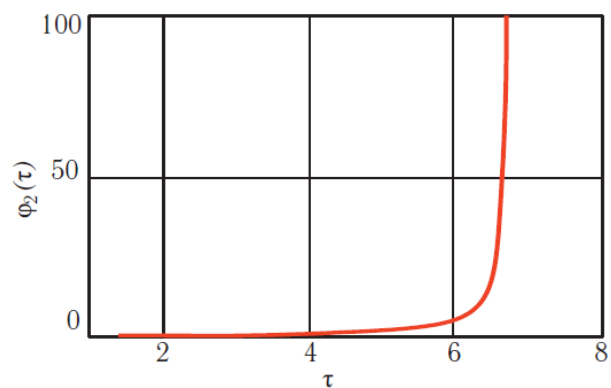


Рисунок 3 – Вигляд функції $\varphi_1(\tau)$ на кривій Джоуля-Томсона

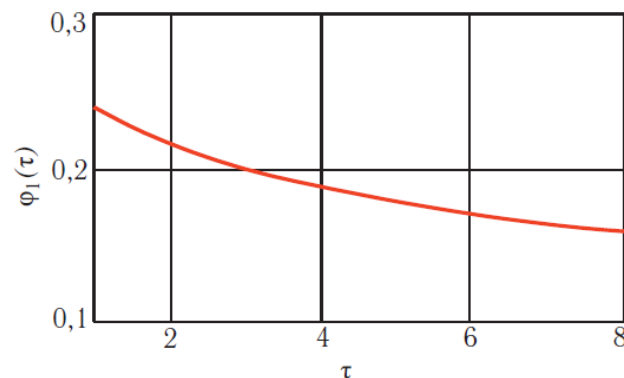


Рисунок 4 – Вигляд функції $\varphi_2(\tau)$ на кривій Джоуля-Томсона

Діапазон можливої зміни наведеної температури τ на кривій інверсії, як уже зазначалося, встановлений теоретично і становить $0,75 \leq \tau \leq 6,75$ [9].

Як видно з рисунків 3 і 4, функціям $\varphi_1(\tau)$ та $\varphi_2(\tau)$ властиві різні тенденції зі збільшенням наведеної температури. Об'єм $\varphi_1(\tau)$ є монотонно спадною функцією, що суперечить експериментальним даним, оскільки при значенні τ , що дорівнює величині верхньої температури інверсії, речовина є ідеальним газом. Для цього стану речовини має місце $\varphi \rightarrow \infty$. Таке характерно і для функції $\varphi_2(\tau)$.

Отже, корінь φ_2 є термодинамічно обґрунтованим рішенням рівняння (14). Надалі він позначатиметься як φ , тобто представляється у вигляді:

$$\varphi = \frac{-18 - 4\sqrt{3\tau}}{2(4\tau - 27)}. \quad (17)$$

Підстановка виразу (17) до рівняння (1) дає змогу отримати наступну аналітичну залежність $\pi(\tau)$ на кривій інверсії:

$$\pi(\tau) = \frac{8\tau}{3(-18 - 4\sqrt{3\tau}) - 1} - \frac{3(8\tau - 54)^2}{(-18 - 4\sqrt{3\tau})^2}. \quad (18)$$

На рис. 5 зображена лінія інверсії в π, τ - координатах, розрахована за співвідношенням (11)

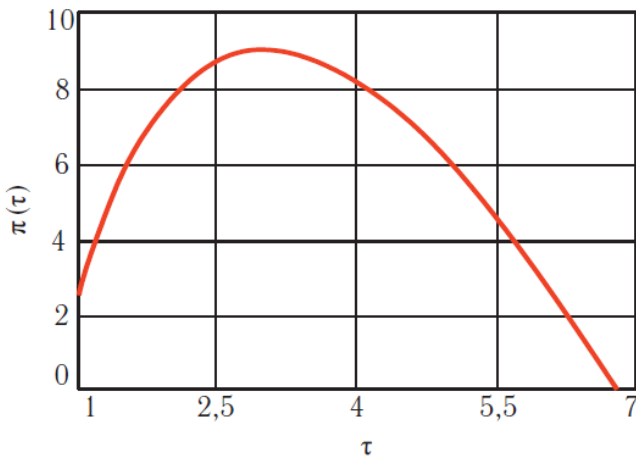


Рисунок 5 – Залежність $\pi(\tau)$ на кривій інверсії, отримана з використанням рівняння стану Ван-дер-Ваальса

З рис. 5 видно, що лінія, представлена на ній, повністю відповідає аналогічним зображенням, опублікованим у літературі. Цей факт свідчить на користь коректності аналітичних рішень, наведених у цій статті.

3. Перші похідні термодинамічних функцій на кривій інверсії

Встановлення явних аналітичних залежностей між змінними φ і τ на кривій інверсії дає можливість уявити деякі отримані раніше перші похідні як функції однієї незалежної змінної. Наприклад, це стосується похідної $(\partial\pi/\partial\tau)_\varphi$ за необхідності побудови графіка цієї функції. У цьому випадку доцільно використовувати як незалежну

змінну температуру τ , оскільки для неї встановлені постійні межі зміни.

Підстановка виразу (17) у формулу (12) призводить до наступної залежності:

$$\left(\frac{\partial\pi(\tau)}{\partial\tau}\right)_\varphi = \frac{8}{3 \frac{-18 - 4\sqrt{3\tau}}{2(4\tau - 27)} - 1}. \quad (19)$$

Графік цієї функції зображено на рис. 6.

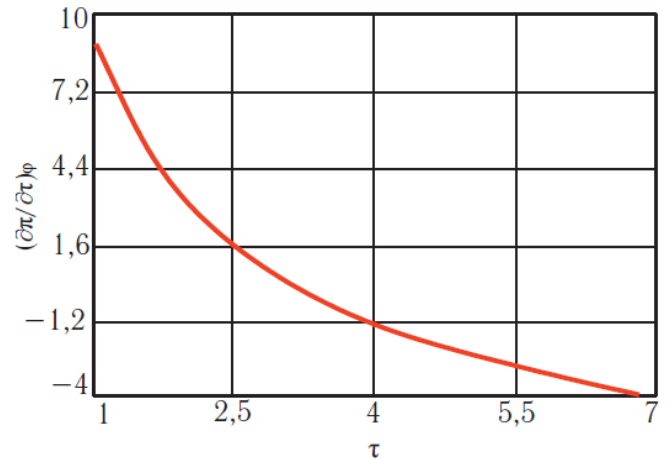


Рисунок 6 – Похідна $(\partial\pi/\partial\tau)_\varphi$ як функція наведеної температури

З рис. 6 видно, що похідна $(\partial\pi/\partial\tau)_\varphi$ є монотонно спадною функцією наведеної температури. При $\tau = 3$ ця похідна набуває нульового значення, що відповідає точці максимуму на кривій інверсії.

На основі рівностей (13) і (17) встановлюється залежність похідної $(\partial\pi/\partial\tau)_\tau$ від температури τ . Підстановка співвідношення (17) у формулу (13) призводить до наступного аналітичного виразу

$$\left(\frac{\partial\pi(\tau)}{\partial\tau}\right)_\tau = -12\tau(4\tau - 27)^2 \frac{81\sqrt{3\tau} + 162\tau + 36\tau\sqrt{3\tau} + 8\tau^2}{(3\sqrt{3\tau} + 2\tau)^2(9 + 2\sqrt{3\tau})^3}.$$

На рис. 7 зображено графік цієї функції. З нього випливає, що похідна — монотонно зростаюча функція температури τ . При цьому за допомогою трасування кривої на рис. 7 виявлено максимум похідної $(\partial\pi/\partial\tau)_\tau$ при $\tau = 6,75$, тобто на межі визначення кривої інверсії

Єдиними недослідженими похідними першого порядку на кривій Джоуля-Томсона залишилися $(\partial\tau/\partial\pi)_\varphi$ та $(\partial\varphi/\partial\pi)_\tau$. Вони є зворотними відповідно до похідних $(\partial\pi/\partial\tau)_\varphi$ та $(\partial\pi/\partial\varphi)_\tau$. На підставі загальних залежностей між зворотними і прямими похідними $(\partial\tau/\partial\pi)_\varphi = [(\partial\pi/\partial\tau)_\varphi]^{-1}$ та $(\partial\varphi/\partial\pi)_\tau =$

$[(\partial\pi/\partial\varphi)_\tau]^{-1}$, а також аналітичних виразів (19) та (20) проведено математичний аналіз шуканих зворотних похідних. Він показав, що вони як функції τ не мають жодних особливостей у точці максимуму кривої інверсії, в якій $(\partial\pi/\partial\tau)_\varphi$ та $(\partial\pi/\partial\varphi)_\tau$ дорівнюють нулю. Крім того, $(\partial\tau/\partial\pi)_\varphi$ та $(\partial\varphi/\partial\pi)_\tau$ набувають нескінченно великих значень у верхній температурі інверсії.

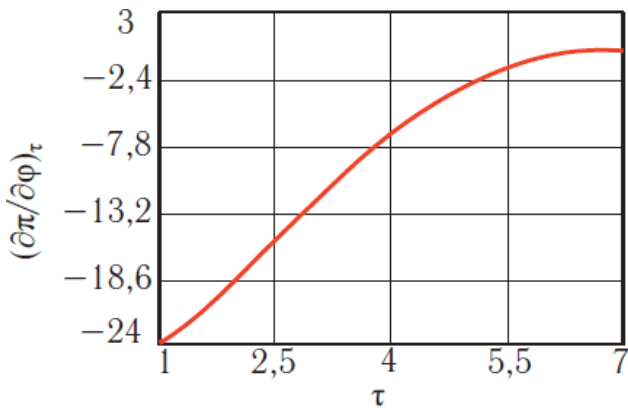


Рисунок 7 – Похідна $(\partial\pi/\partial\varphi)_\tau$ як функція наведеної температури

4. Другі похідні термодинамічних функцій на кривій інверсії

Представлені вище аналітичні співвідношення для перших похідних на кривій інверсії, отримані з використанням ЕРС Ван-дер-Ваальса, можуть бути застосовані для визначення відповідних похідних другого порядку. При цьому результати символічних обчислень для них досить громіздкі, якщо їх виражати як функції τ . З цієї причини в цій статті визначення шуканих других похідних, основною метою якого є виявлення особливих точок цих похідних, далі зводиться до побудови та аналізу низки графічних залежностей.

З виразу (12) випливає, що для похідної $(\partial^2\tau/\partial\pi^2)_\varphi$, як і зворотної похідної $(\partial^2\pi/\partial\tau^2)_\varphi$, на термодинамічній поверхні, включаючи криву інверсії

$$\left(\frac{\partial^2\pi}{\partial\tau^2}\right)_\varphi = 0; \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial^2\tau}{\partial\pi^2}\right)_\varphi = 0. \quad (22)$$

Диференціювання співвідношення (13) за змінною φ призводить до графіка залежності функції $(\partial^2\pi/\partial\varphi^2)_\tau$ від аргументу τ , зображеного на рис. 8.

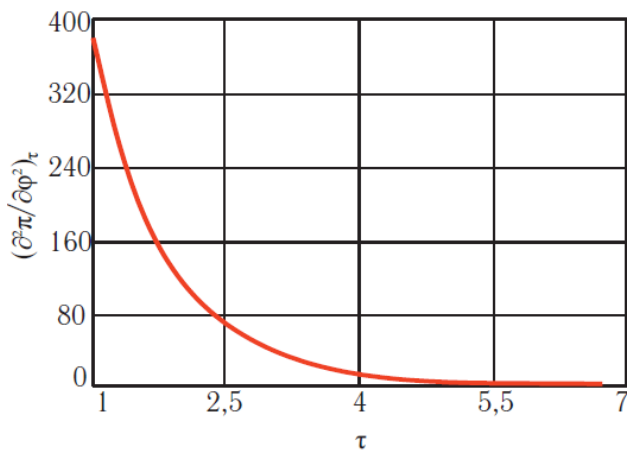


Рисунок 8 – Похідна $(\partial^2\pi/\partial\varphi^2)_\tau$ як функція наведеної температури

З рис. 8 можна зробити висновок, що похідна $(\partial^2\pi/\partial\varphi^2)_\tau$ є монотонно спадною і різко змінною функцією τ . Її значення при нижній температурі інверсії дорівнює 576. При верхній температурі інверсії вона має невизначеність виду $0/0$, значення якої дорівнює 0. Обчислення у діапазоні $\tau = 6,75$ показали, що в даній точці є мінімум похідної, що розглядається.

Формула для другої змішаної похідної $(\partial^2\pi/\partial\tau\partial\varphi)$ впливає безпосередньо з рівняння (13). Її графік залежно від змінної τ зображено на рис. 9.

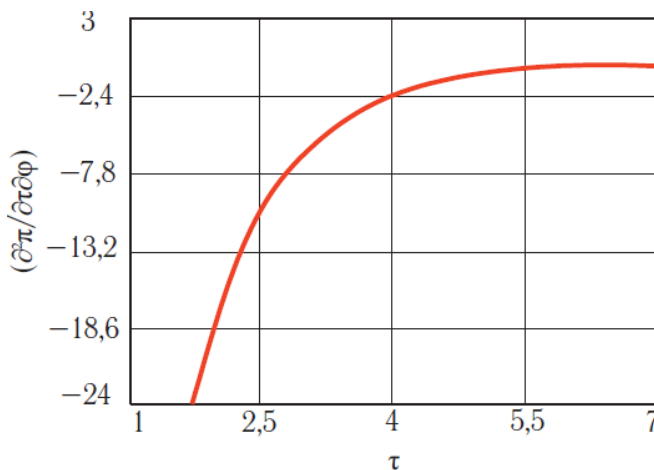


Рисунок 9 – Змішана похідна $(\partial^2\pi/\partial\tau\partial\varphi)$ як функція наведеної температури

В області змін змінної τ функція $(\partial^2\pi/\partial\tau\partial\varphi)$ набуває негативних значень за винятком верхньої температури інверсії, в якій вона має, подібно до функції $(\partial^2\pi/\partial\varphi^2)_\tau$, невизначеність виду $0/0$. Розкриття цієї невизначеності шляхом обчислень у діапазоні $\tau = 6,75$ показало, що дана точка є максимумом.

Однією з особливостей ЕРС Ван-дер-Ваальса є існування явної залежності функції $\tau = \tau(\pi, \varphi)$. Це

дає можливість отримати аналітичну залежність для другої змішаної похідної ($\partial^2\tau/\partial\pi\partial\phi$). Графік цієї похідної зображено на рис. 10.

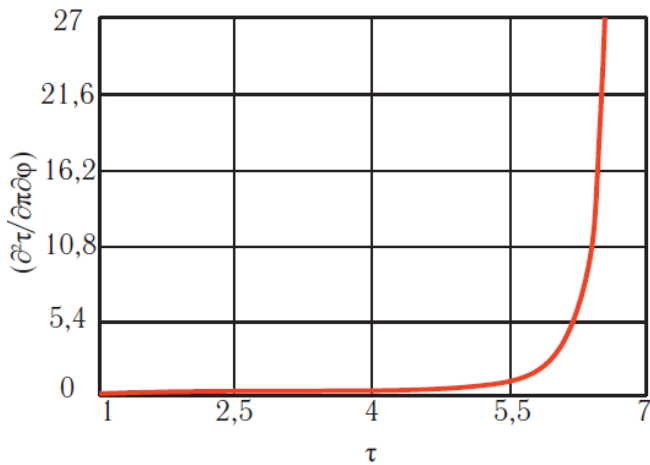


Рисунок 10 – Змішана похідна ($\partial^2\tau/\partial\pi\partial\phi$) як функція наведеної температури

Якісно вид функції ($\partial^2\tau/\partial\pi\partial\phi$) збігається із зображенням кореня рівняння $\phi(\tau)$, наведеним на рис. 4. Змішана похідна ($\partial^2\tau/\partial\pi\partial\phi$) є монотонно зростаючою залежністю від змінної τ , що має близьку до нуля величину, що дорівнює 0,063, за нижньої температури інверсії; при верхній температурі інверсії вона прагне нескінченності.

Для змішаної похідної ($\partial^2\phi/\partial\pi\partial\tau$) може бути отримана аналітична залежність, виходячи з загальних диференціальних співвідношень термодинаміки для похідних другого порядку [11]. У роботі [12] показано, що для будь-якого термічного ЄРС виду $\pi = \pi(\tau, \phi)$ вираз для визначення шуканої похідної є формулою:

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial\tau\partial\pi} = -\frac{\frac{\partial^2\pi}{\partial\tau\partial\phi}}{\left(\frac{\partial\pi}{\partial\phi}\right)^2}. \quad (23)$$

Після підстановки в праву частину рівності (23) аналітичних виразів для похідних з рівняння стану Ван-дер-Ваальса формула розрахунку величини ($\partial^2\phi/\partial\pi\partial\tau$) набуває вигляду [12]

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial\tau\partial\pi} = \frac{24}{(3\phi-1)^2} \left(\frac{6}{\phi^3} - \frac{24\tau}{(3\phi-1)^2} \right)^{-2}. \quad (24)$$

Використання співвідношення (17) дозволяє виразити похідну ($\partial^2\phi/\partial\tau\partial\pi$) як функцію температури τ . Графік цієї похідної зображено на рис. 11.

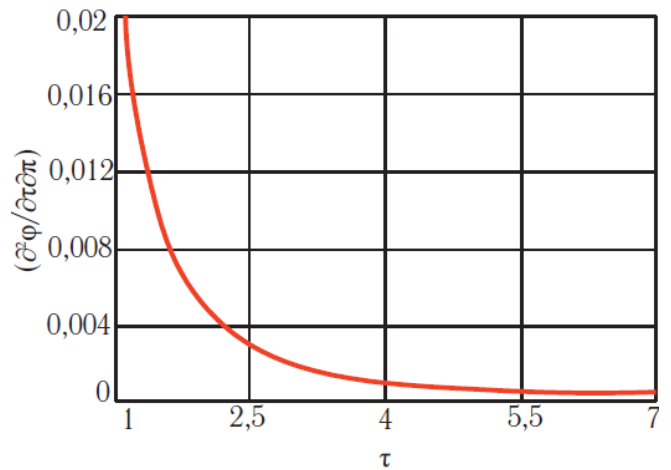


Рисунок 11 – Змішана похідна ($\partial^2\phi/\partial\tau\partial\pi$) як функція наведеної температури

З останнього рисунка видно, що величина ($\partial^2\phi/\partial\pi\partial\tau$) є монотонно спадною залежністю від температури τ . При цьому, як випливає з проведеного нами дослідження, для верхньої температури інверсії похідна, що розглядається, дорівнює нулю. Обчислення навколо даної температури показали, що вона є точкою мінімуму. За нижньої температури інверсії значення змішаної похідної становить 0,042.

5. Висновок

У цій статті наведено аналітичні рішення для опису кривої інверсії, а також похідних першого та другого порядків на кривій інверсії щодо рівняння стану Ван-дер-Ваальса. Більшість цих рішень, за винятком випадку з другою змішаною похідною ($\partial^2\phi/\partial\pi\partial\tau$), отримано на основі сучасних засобів символьних обчислень. Для зазначеної похідної аналітична залежність була встановлена на основі загальних термодинамічних співвідношень другого порядку. Оскільки ці співвідношення придатні для будь-якого термічного ЄРС, вираженого у вигляді тиску як функції температури та об'єму, то використання даного підходу може бути застосовано надалі з метою вивчення особливостей похідних на кривій Джоуля-Томсона для більш реальних моделей чистих речовин ЄРС.

Аналіз отриманих залежностей для похідних показав, що вони є безперервними і монотонними функціями наведеної температури. Особливі точки досліджених функцій, до яких належать екстремуми та нескінченні значення, можливі лише за верхньої температури інверсії. Це може бути пояснено тим фактом, що за даної температури об'єм газу прагне до нескінченно великого значення.

Література

1. **Joule J.P., Thomson W.** On thermal effect experienced by air in rushing through small apertures // *Philosophical Magazine*. – 1862. – Ser. 4. – Vol. 4. – P. 481-492.
2. **Недоступ В.І.** Ідеальні криві на термодинамічній поверхні реального газу // *Огляди термодинамічних властивостей речовин*. – 1985. – Вип. 2 (52). – М: ІВТАН СРСР. – С. 64-85.
3. **Недоступ В.І.** Про положення кривої Джоуля-Томсона на фазовій діаграмі реальних газів// *Технічні гази*. – 2017. – Т. 17. – № 1. – С. 53-60.
4. **Дей Є.А., Тюменков Г.Ю.** Властивості неідеального газу моделі Ісікава-Чанга-Лу // *Проблеми фізики, математики та техніки*. – 2017. – № 4 (33). – С. 11-16.
5. **Kortekaas W.G., Peters C.J., de Swaan Arons J.** Joule-Thomson expansion of gas condensates // *Revue de l'institut français du pétrole*. – 1998. – Vol. 53. – № 3. – P. 260-263.
6. **Nichita D.V., Leibovici C.F.** Calculation of Joule-Thomson inversion curves for two-phase mixtures // *Fluid Phase Equilibria*. – 2006. – Vol. 246. – № 1-2. – P. 167-176.
7. **Dilay G.W., Heidemann R.A.** Calculation of Joule-Thomson inversion curves from equations of state // *Industrial and engineering chemistry*. – 1986. – Vol. 25. – P. 152-158.
8. **Taron N., Hossain M.M., Rochi A.A.** A new practical methods to evaluate Joule-Thomson coefficients for nature gases // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2018. – №8. – P. 1169-1181.
9. **Казавчинський Я. З.** Лекції з технічної термодинаміки. – М.: Транспорт, 1970. – 275 с.
10. Довідник з фізико-технічних основ кріогеніки. За ред. **М.П. Малкова**. 2-ге вид., перераб. – М: Енергія, 1973. – 392 с.
11. **Trotsenko A.V.** General second-order differential relationships for the thermodynamic variables of equation of state // *Trends in Physical Chemistry*. – 2017. – Vol. 17. – P. 59-63.
12. **Trotsenko A.V.** Determination of the second-order mixed derivatives from equation of state // *Chemical Research Journal*. – 2018. – Vol.3. – № 2. – P. 130-134.

Отримана в редакції 28.01.2023, прийнята до друку 16.03.2023

Investigation of derivative thermodynamic functions for the Joule – Thomson curve on the basis of the van der Waals state equation

Oleksandr Trotsenko

Odesa National University of Technology, 1/3 Dvoryanskaya str., Odessa, 65082, Ukraine

✉ e-mail: trotalexg@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1408-1764>

The Joule-Thomson effect is widely used in the design of refrigeration and cryogenic installations. Interest in it does not weaken, despite the one and a half month period from the day of its opening. This is explained by the fact that the so-called inversion curve of the throttle effect in thermodynamics is ideal. This circumstance contributes to a deeper study of the inversion curve when developing the equations of state of real gases. It should also be taken into account that there are no studies on the peculiarities of the inversion curve as a mathematical object. For example, no publications were found that studied derivatives on this curve. The purpose of the work is to establish the values and carry out an analysis of the features of a number of first and second derivatives of thermodynamic functions on the Joule-Thomson line. Two approaches are used: in the first one, an analytical description of inversion curves in π, φ - and π, τ -coordinates is used, in the second one, modern means of symbolic calculations are used. Analytical dependences were obtained for the parameters of the Joule-Thomson curve when using the given van der Waals equation of state in a dimensionless form. This choice is due to the fact that, firstly, the equation does not depend on the type of pure substance; secondly, for this equation, as further studies show, all solutions can be obtained analytically thanks to the modern capabilities of computing technology. In addition, no results of symbolic calculations for the inversion curve based on the van der Waals equation of state were found in the literature. Graphical dependences for first- and second-order derivatives on the inversion curve are given and analyzed. It was concluded that

the studied derivatives are monotonic functions of the given temperature. It was established that these derivatives can have extremum points and infinite values only at the upper inversion temperature. The use of general thermodynamic relations to determine the mixed derivative of the second order on the inversion curve is presented.

Keywords: Pure substance; Thermodynamics; Joule-Thomson curve; Van der Waals equation of state; Derivatives of the first and second orders

References

1. **Joule, J.P., Thomson, W.** (1862) On thermal effect experienced by air in rushing through small apertures. *Philosophical Magazine*, 4, 4, 481-492.
2. **Nedostup, V.I.** (1985) Ideal curves on the thermodynamic surface of a real gas. *Reviews on the thermodynamic properties of substances*, 2 (52), M: IVTAN USSR, 64-85.
3. **Nedostup, V.I.** (2017) On the position of the Joule-Thomson curve on the phase diagram of real gases. *Industrial Gases*, 17, 1, 53-60.
4. **Dei, E.A., Tyumenkov, G. Yu.** (2017) Properties of non-ideal gas in the Ishikawa-Chang-Lu model. *Problems of Physics, Mathematics and Technology*, 4 (33), 11-16.
5. **Kortekaas, W. G., Peters, C. J., de Swaan Arons J.** (1998) Joule-Thomson expansion of gas condensates. *Journal of the French Petroleum Institute*, 53, 3, 260-263.
6. **Nichita, D.V., Leibovici, C.F.** (2006) Calculation of Joule-Thomson inversion curves for two-phase mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 246, 1-2, 167-176.
7. **Dllay, G.W., Heidemann, R.A.** (1986) Calculation of Joule-Thomson inversion curves from equations of state. *Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 152-158.
8. **Taron, N., Hossain, M.M., Rochi, A.A.** (2018) A new practical methods to evaluate Joule-Thomson coefficients for nature gases. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 8, 1169-1181.
9. **Kazavchinsky, Ya. Z.** (1970) Lectures on technical thermodynamics. M.: Transport, 275.
10. Handbook of physico-technical fundamentals of cryogenics (1973). Edited by **M. P. Malkov**. 2nd ed., pererab. M.: Energy, 392.
11. **Trotsenko, A.V.** (2017). General second-order differential relationships for thermodynamic variables of an equation of state. *Trends in Physical Chemistry*, 17, 59-63.
12. **Trotsenko, A.V.** (2018). Determination of the secondorder mixed derivatives from equation of state. *Chemical Research Journal*, 3, 2, 130-134.

Received 28 January 2023

Approved 16 March 2023

Available in Internet 31 March 2023