

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОКРЕСТНОСТИ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ

АННОТАЦИЯ

В работе для *n*-гексана представлено уравнение состояния жидкости и пара в окрестности тройной точки, полученное экстраполяцией прямолинейных изохор. По отношению к исходным данным и уравнению состояния, составленному специально для описания перегретой жидкости, полученное уравнение имеет погрешность по объему около 0,5 %. Оно удовлетворяет правилу Максвелла с погрешностью 1% или по давлению насыщения 0,1–0,3 бара. Изотермы полученного уравнения состояния имеют типичную форму изотерм Ван-дер-Ваальса, т.е. уравнение является единым уравнением состояния. Оно продолжено в область за тройную точку, и описывает состояния переохлажденной и перегретой переохлажденной жидкости. В окрестности тройной точки с помощью полученного уравнения состояния вычислены границы устойчивости (спинодали) жидкости и пара.

1. ВВЕДЕНИЕ

Вблизи тройной точки заканчивается фазовое равновесие, и при переходе через нее, в области более низких температур, остается единственная устойчиво равновесная фаза – кристаллическая. Однако, если принять во внимание существование метастабильных фаз и возможность продолжения линий фазового равновесия за тройную точку, то вид фазовой диаграммы существенно усложняется – возникает необходимость описания переохлажденной жидкости и перегретой переохлажденной жидкости. Такая усложненная диаграмма состояния показана на рис. 1.

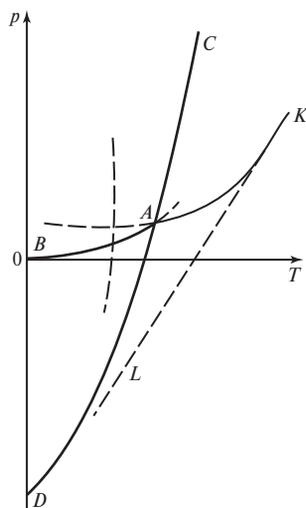


Рис. 1. Фазовая диаграмма кристалл – жидкость – газ чистого вещества: А – тройная точка; К – критическая точка равновесия жидкость – газ; AD – продолжение линии плавления в область отрицательных давлений; KL – граница устойчивости (спинодаль) растянутой жидкости

Подобные экзотические состояния рассматривались в работах [1, 2]. В последние годы этими вопросами плодотворно занимается В.П. Скрипов [3–5].

Построение уравнения состояния таких фаз является одной из важных задач термодинамики метастабильных состояний. Ее решение неизбежно связано с экстраполяцией некоторых величин. Используем в данном случае метод прямолинейного продолжения в метастабильную область изохор жидкости и пара [6, 7].

2. ПРЯМОЛИНЕЙНОСТЬ ИЗОХОР И ПОСТРОЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА

Для построения уравнения состояния метастабильной жидкости воспользуемся близостью изохор к прямым линиям и известным термодинамическим равенством :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 T} \right)_v = \frac{1}{T} (\partial C_v / \partial v)_T. \quad (1)$$

Интегрируя его от линии насыщения (p_s, T_s) до некоторого произвольного состояния жидкости (p, T), получаем:

$$p = p_1(v, T) + p_2(v, T); \quad (2)$$

$$p_1(v, T) = p_s(v) + (\partial p / \partial T)_{v/s} [T - T_s(v)]; \quad (3)$$

$$p_2(v, T) = \int_{T_s}^T dT \int_{T_s}^T \frac{1}{T} (\partial C_v / \partial v)_T dT. \quad (4)$$

Функция $p_1(v, T)$ представляет собой касательную к изохоре на линии насыщения или ее линейное приближение. Член $p_2(v, T)$ учитывает кривизну изохоры. При интегрировании по температуре в (4) предполагается, что изохорная теплоемкость, как и другие теплофизические величины, непрерывна на линии насыщения, а также не имеет особенностей на спинодали. При этом зависимость давления $p_s(v)$ и температуры $T_s(v)$ на линии насыщения от удельного объема предполагается известной для любого объема жидкости и пара.

На рис. 2 представлена линия насыщения с прилегающими к ней отрезками изохор жидкого и газообразного *n*-гексана (в работе использованы свободно распространяемые данные NIST для *n*-гексана [8]). Как показывает анализ, их прямолинейность с высокой точностью сохраняется в широкой области параметров состояния. По этой причине будем

пренебрегать кривизной изоходор (4), а погрешность, вносимую этим приближением, оценим позднее сравнением полученного результата с исходными данными и уравнениями, описывающими перегретую жидкость. Построение уравнения состояния сводится, таким образом, к определению по табличным данным производной $(\partial p/\partial T)_{v/s}$ на линии насыщения и к ее аналитической аппроксимации в зависимости от удельного объема. От тройной точки до критической эта зависимость хорошо отображается полиномом пятой степени:

$$y(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + a_4x^4 + a_5x^5, \quad (5)$$

а далее до значений удельного объема около 100 мл/г – прямой линией. Полином (5) хорошо отображает и линию насыщения. Коэффициенты уравнений для всех величин приведены в табл. 1. Полученные зависимости и исходные точки, по которым они вычислены, показаны на рис. 3, а, б и 4.

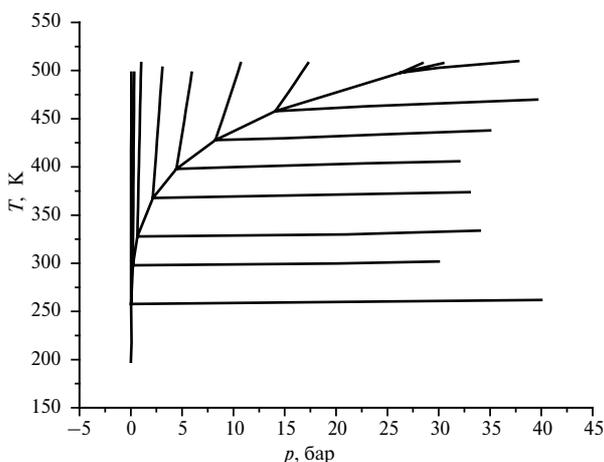


Рис. 2. Линия насыщения в T, p – координатах с прилегающими к ней отрезками изоходор жидкости и пара

Таблица 1. Коэффициенты полинома 5-й степени

$y(v)$	$p_s(v)$	$T_s(v)$	$(\partial p/\partial T)_{v/s}$
a_0	416.771	-2605.748	-0.007
a_1	848.995	4393.786	0.150
a_2	640.551	-2526.345	-0.397
a_3	-223.883	735.740	0.319
a_4	37.330	-107.996	-0.061
a_5	-2.409	6.366	0.003

Таким образом, уравнение состояния построено. Несколько изотерм, вычисленных с его помощью, показаны на рис. 5.

Как видно, полученное уравнение состояния описывает жидкость и пар непрерывным образом – изотермы имеют типичную форму изотерм Ван-дер-Ваальса. Другими словами, в приближении прямолинейных изоходор получилось единое уравнение состояния. Оно единым образом описывает стабильные, метастабильные и лабильные состояния жидкости и пара. При этом отметим, что фактически уравнение содержит всего восемь коэффициентов.

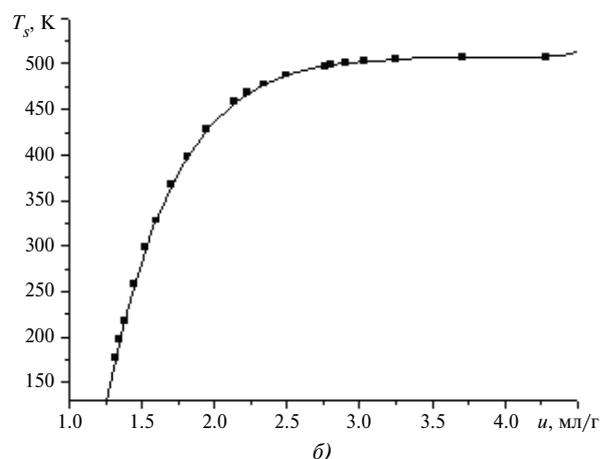
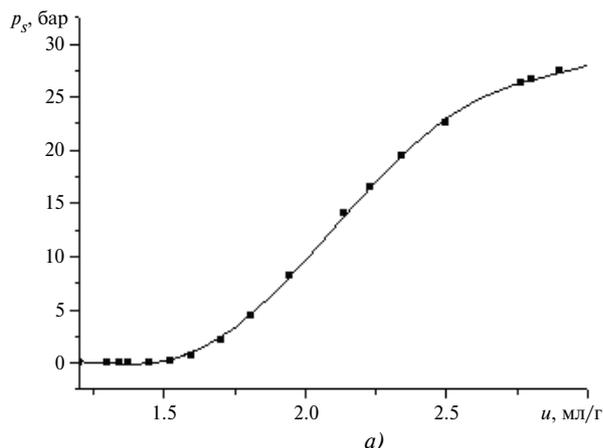


Рис. 3. Графики зависимости $p_s(v)$ (а), $T_s(v)$ (б): ■ – данные для н-гексана; линия – аппроксимация полиномом 5-й степени

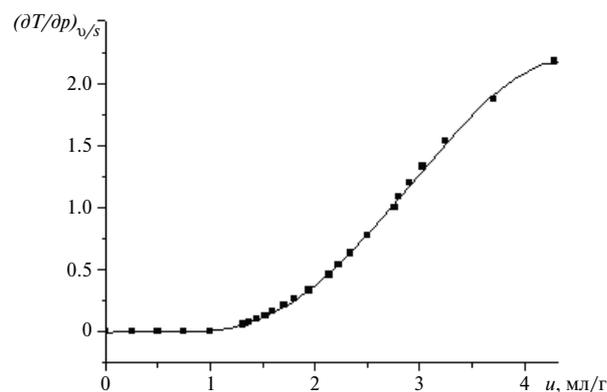


Рис. 4. График зависимости $(\partial T/\partial p)_{v/s}$ от v и ее аппроксимация за тройную точку для жидкости полиномом 5-й степени

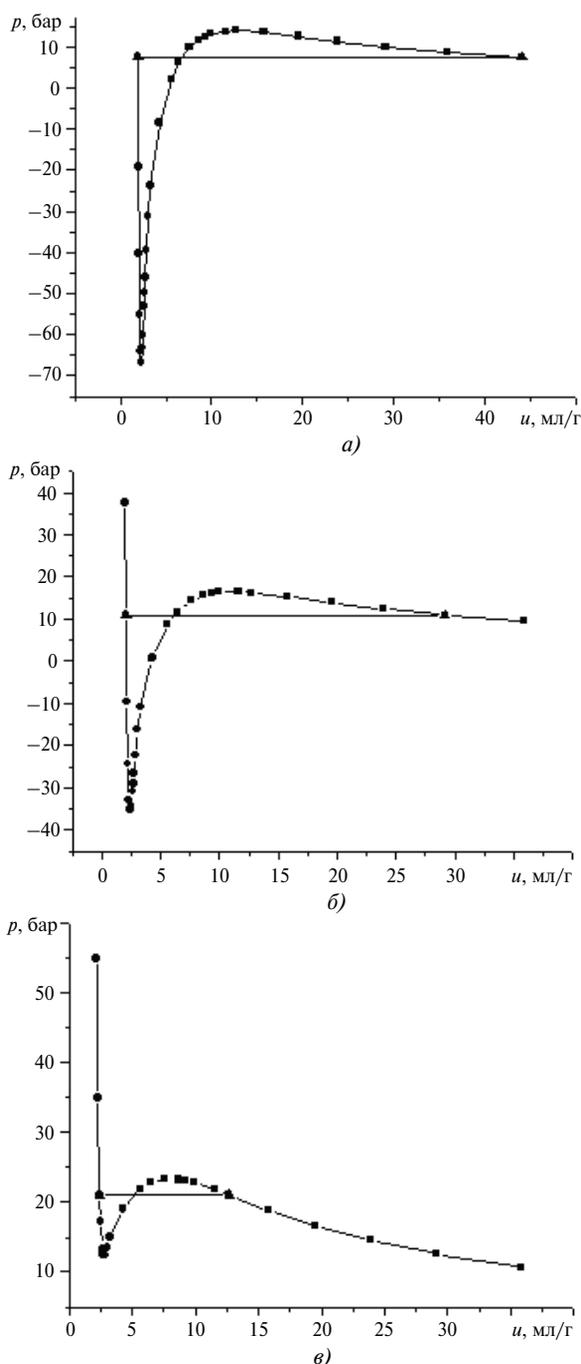


Рис. 5. Результаты расчетов изотерм $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б), $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ (е) по уравнению состояния (4)

3. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Для оценки погрешности полученного уравнения сравним его с уравнением, специально построенным для описания перегретой жидкости и имеющим погрешность по удельному объему 0,5% по отношению к экспериментальным данным [6,7]. Результаты этого сравнения показаны в табл. 2.

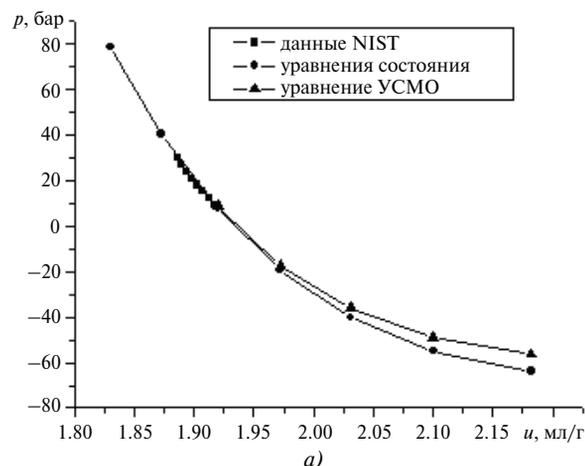
Видно, что расхождения между уравнениями по величине удельного объема превосходят 0,5% приблизительно в 20% от количества сравниваемых точек и приблизительно в таком же количестве точек расхождения равны нулю. Средняя погрешность

по всем сравниваемым точкам составляет 0,44%. Расхождения с исходными данными показаны на рис. 6 а, б. Они не превосходят в области стабильных состояний 0,5%.

Качество единого уравнения состояния характеризуется также точностью выполнения правила Максвелла. В данном случае это правило специально не закладывалось в уравнение состояния. Однако его проверка на всех полученных изотермах путем вычисления площадей, лежащих ниже и выше линии равновесия жидкость – пар, с помощью численного интегрирования показывает, что оно выполняется с погрешностью около 1 %. В переводе на величину давления насыщенного пара это соответствует 0,1...0,3 бара.

Таблица 2. Результаты сравнения уравнения состояния в приближении прямолинейных изохор с уравнением состояния, разработанным специально для описания экспериментальных данных перегретых жидкостей (УСМО) [6,7]

$T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$	
P, бар	$(\Delta v/v)\%$	P, бар	$(\Delta v/v)\%$	P, бар	$(\Delta v/v)\%$
5	0.54	5	0.42	5	0.16
10	0.38	10	0.37	10	0.21
15	0.44	15	0.53	15	0.21
20	0.49	20	0.48	20	0.37
25	0.49	25	0.59	25	0.37
30	0.55	30	0.59	30	0.53
$T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$	
P, бар	$(\Delta v/v)\%$	P, бар	$(\Delta v/v)\%$	P, бар	$(\Delta v/v)\%$
2,5	0.42	5	0.66	10	0.54
5	0.37	10	0.76	15	0.43
10	0.14	15	0		
		20	0.28		
		25	0.47		
		30	0.89		
$T=210\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$	
P, бар	$(\Delta v/v)\%$	P, бар	$(\Delta v/v)\%$	P, бар	$(\Delta v/v)\%$
15	0.77	25	0.77	30	0.35
20	0.61	30	0.6		
25	0				
30	0				



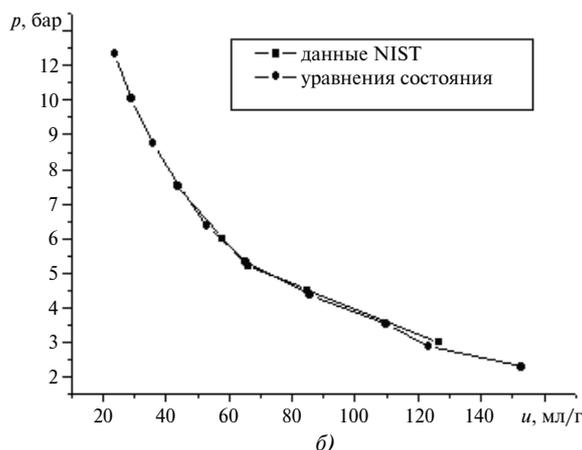


Рис. 6. Сравнение имеющихся данных для УСМО, NIST и полученного уравнения состояния при температуре $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$: a – жидкость; b – пар

4. ПРОДОЛЖЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЗА ТРОЙНУЮ ТОЧКУ

При продолжении линий равновесия жидкость – пар, жидкость – кристалл и производной (dp/dT) за тройную точку наше уравнение будет описывать состояния переохлажденной жидкости и перегретой переохлажденной жидкости. Для экстраполяции функций в уравнении состояния, зависящих от удельного объема, за тройную точку воспользуемся полиномами (5). Результаты аппроксимации и экстраполяции представлены на рис. 3 и 4. Уже при температуре $T_3 = -90\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление насыщенного пара n -гексана составляет $1.44 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. [9]. В тройной точке (при $T_3 = -95.3\text{ }^{\circ}\text{C}$) оно еще меньше и при продолжении за тройную точку с помощью полинома быстро обращается в нуль. Гораздо медленнее убывает производная (dT/dp). Она обращается в нуль при значении удельного объема около 1 мл/г. Проблема продолжения уравнения состояния за тройную точку требует, конечно, отдельного рассмотрения. Принятый способ продолжения уравнения состояния за тройную точку, очевидно, может дать достаточно точные результаты только при небольшой экстраполяции по параметрам состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приближение прямолинейных изохор приводит к единому уравнению состояния, непрерывным образом описывающему стабильные, метастабильные и лабильные фазы. При небольшом продолжении за

тройную точку объемных функций уравнение состояния позволяет рассчитать p - v - T – данные переохлажденной и перегретой переохлажденной жидкости с погрешностью около 0.5 % по удельному объему. Экстраполяция на более широкую область параметров состояния дает возможность найти качественный вид фазовой диаграммы с учетом метастабильных состояний жидкости и пара.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 04 – 02 – 16285 и проект № НШ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЯ

- p – давление, бар;
- T – температура, К или $^{\circ}\text{C}$;
- C_v – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);
- v – удельный объем, мл/г или $\text{см}^3/\text{г}$;
- p_S – давление насыщенного пара, бар;
- T_S – температура насыщения, К или $^{\circ}\text{C}$;
- μ – химический потенциал, Дж;
- S – энтропия, Дж/К;
- V – объем, см^3 ;
- $'$ – значения относящиеся к жидкой фазе;
- $''$ – значения относящиеся к паровой фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев В.А., Вассерман А.А., Козлов А.Д., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А. Термодинамические свойства кислорода. М.: Изд-во стандартов, 1981. 304 с.
2. Хейуорд А. Отрицательные давления в жидкостях: как их заставить служить человеку // УФН. 1972. Т. 108. Вып. 2. С. 303–318.
3. Скрипов В. П. Изучение воды в перегретом и переохлажденном состояниях // Теплофизические исследования перегретых жидкостей: Сборник статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 3 – 21.
4. Скрипов В. П. О продолжении линии плавления в область отрицательных давлений // Теплофизика и термодинамика: Сборник статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 41 – 47.
5. Скрипов В. П. Метастабильные состояния около тройной точки чистого вещества // Теплофизические свойства жидкостей и взрывное вскипание: Сборник статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1976. С. 23 – 29.
6. Ермаков Г.В., Скрипов В.П. Уравнение состояния и граница перегретой жидкости // ТВТ. 1970. Т. 8. № 5. С. 976–982.
7. Ермаков Г.В. Термодинамические свойства и кинетика вскипания жидкостей. Екатеринбург. УрО РАН, 2002, 272с.
8. <http://webbook.nist.gov> – сайт НИСТ
9. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам веществ. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.