

ГРАНИЧНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ СОСТОЯНИЯ РАСТЯНУТОЙ ЖИДКОСТИ

Е.А. Дей, Г.Ю. Тюменков

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

BOUNDARY PARAMETERS FOR STRETCHED FLUID STATE

E.A. Dey, G.Yu. Tyumenkov

F. Scorina Gomel State University

В рамках термодинамического метода исследования на основе различных двухпараметрических уравнений состояния получены выражения для расчета граничных параметров, определяющих возникновение состояния растянутой жидкости. Определены численные значения верхней температурной границы и соответствующего объема для состояния растянутой жидкости в приведенных переменных.

Ключевые слова: граничные параметры, растянутая жидкость, приведенные переменные, двухпараметрическое уравнение состояния.

In the framework of the thermodynamic method of investigation based on various two-parameter equations of state the explicit forms for calculation of boundary parameters determining the occurrence of stretched fluid state are obtained. The numerical values of the upper temperature limit and the corresponding volume for the state of the stretched fluid in the reduced variables are determined.

Keywords: boundary parameters, stretched fluid, reduced variables, two-parameter equation of state.

Введение

Метаустойчивое состояние растянутой жидкости (*stretched fluid state*), при котором реализуется отрицательное давление, изучается экспериментально в течение длительного времени [1]. Теоретическое объяснение возникновения такого состояния связано с существованием локального минимума на подкритических изотермах в моделях реального газа (жидкости) [2]. Граничной для возникновения растянутого состояния будет изотерма, у которой локальный минимум лежит на оси V ($P = 0$) в координатах V - P (рисунок 0.1). Положение этой точки и определяет параметры состояния V_{sf} , T_{sf} , начиная с которых возможно возникновение состояния растянутой жидкости при уменьшении температуры или объема. Поскольку локальные минимумы изотерм составляют левую ветвь спинодали в плоскости V - P , граничное состояние является также и точкой пересечения спинодали с осью V .

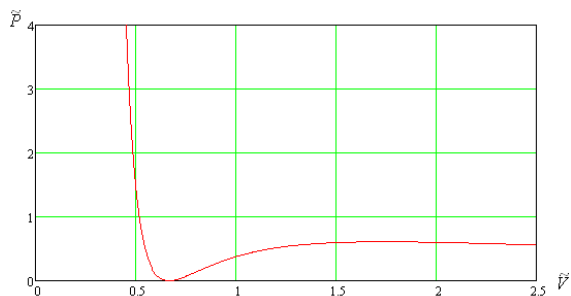


Рисунок 0.1 – Положение граничной изотермы состояний растянутой жидкости для уравнения Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных

В работах [2]–[4] параметры граничного состояния растянутой жидкости были определены на основании уравнения Ван-дер-Ваальса.

В данной работе получены выражения для параметров V_{sf} , T_{sf} граничного состояния растянутой жидкости на основе ряда двухпараметрических уравнений состояния как с постоянными, так и с температурно-зависимыми параметрами. Основные соотношения получены как в обычных переменных (P , V , T), так и в приведенных безразмерных переменных (\tilde{P} , \tilde{V} , \tilde{T}).

Математическое условие определения параметров описанного граничного состояния для стандартной и приведенной форм уравнений состояния имеет вид

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_{sf}} = 0, \\ P(T_{sf}, V_{sf}) = 0; \end{cases} \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{V}} \right)_{\tilde{T}_{sf}} = 0, \\ \tilde{P}(\tilde{T}_{sf}, \tilde{V}_{sf}) = 0. \end{cases} \quad (0.1)$$

1 Параметры граничных изотерм классических двухпараметрических уравнений состояния

Рассмотрим часто используемое в практических расчетах уравнение Редлиха – Квонга [5], имеющее следующий стандартный вид

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)}, \quad (1.1)$$

и приведенную форму [6]

$$\tilde{P} = \frac{3\tilde{T}}{\tilde{V}-\xi} - \frac{1}{\xi\sqrt{\tilde{T}}\tilde{V}(\tilde{V}+\xi)}, \quad (1.2)$$

где $\xi = \sqrt[3]{2} - 1 = 0,25992 \approx 0,260$.

Применение к уравнению (1.1) критерия (0.1) приводит к системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{RT_{sf}}{(V_{sf}-b)^2} = \frac{a}{\sqrt{T_{sf}}} \frac{(2V_{sf}+b)}{V_{sf}^2(V_{sf}+b)^2}, \\ \frac{RT_{sf}}{V_{sf}-b} = \frac{a}{\sqrt{T_{sf}}} \frac{1}{V_{sf}(V_{sf}+b)}. \end{cases} \quad (1.3)$$

Решение системы дает значения параметров

$$\begin{aligned} V_{sf} &= \eta b = 2,42421b, \\ T_{sf} &= \left(\frac{a}{\eta^2 b R}\right)^{\frac{2}{3}} = 0,30877 \left(\frac{a}{b R}\right)^{\frac{2}{3}}, \\ \eta &= (\sqrt{2} + 1). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Решать аналогичную систему уравнений для приведенной формы (1.2) необязательно, так как можно использовать критические параметры уравнения состояния, полученные в работе [3]:

$$V_c = \frac{b}{\xi}, \quad T_c = \left(\frac{3a\xi^2}{bR}\right)^{\frac{2}{3}}, \quad P_c = \left(\frac{Ra^2\xi^7}{3b^5}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

И на основе определения (0.1) находим, что

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{sf} &= \xi\eta = 0,62750; \\ \tilde{T}_{sf} &= (3\xi^2\eta^2)^{-\frac{2}{3}} = 0,89488. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Полученные результаты определяют диапазоны изменения объема и температуры, в пределах которых рассмотренное уравнение допускает существование состояний жидкости с отрицательными давлениями

$$\begin{aligned} 0 < T < T_{sf}, \quad b < V < V_{sf}; \\ 0 < T < \tilde{T}_{sf}, \quad \xi < V < \tilde{V}_{sf}. \end{aligned}$$

Приведем результаты, полученные для некоторых часто используемых двухпараметрических уравнений состояния [7]:

– уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad V_{sf} = 2b, \quad T_{sf} = \frac{a}{4bR}; \\ \tilde{P} &= \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V}-2} - \frac{3}{\tilde{V}^2}, \quad \tilde{V}_{sf} = \frac{2}{3} = 0,66667, \\ \tilde{T}_{sf} &= \frac{27}{32} = 0,84375. \end{aligned} \quad (1.6)$$

– уравнение Бертло

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}, \quad V_{sf} = 2b, \quad T_{sf} = \sqrt{\frac{a}{4bR}}; \\ \tilde{P} &= \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V}-1} - \frac{3}{\tilde{T}\tilde{V}^2}, \quad \tilde{V}_{sf} = \frac{2}{3} = 0,66667, \\ \tilde{T}_{sf} &= \sqrt{\frac{27}{32}} = 0,91856. \end{aligned} \quad (1.7)$$

– второе уравнение Дитеричи

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{\frac{5}{3}}}, \quad V_{sf} = \frac{5}{2}b = 2,5b,$$

$$T_{sf} = \frac{3}{5} \left(\frac{2}{5}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{a}{Rb^{\frac{5}{3}}} = 0,32573 \frac{a}{Rb^{\frac{5}{3}}}; \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \tilde{P} &= \frac{15\tilde{T}}{4\tilde{V}-1} - \frac{4}{\tilde{V}^{\frac{5}{3}}}, \quad \tilde{V}_{sf} = \frac{5}{8} = 0,625, \\ \tilde{T}_{sf} &= \frac{64}{125} \sqrt[3]{5} = 0,87551. \end{aligned} \quad (1.9)$$

2 Получение результатов для уравнения состояния с температурно-зависимым параметром

Аналогичным образом можно выполнить рассмотрение уравнений состояния реальных газов (жидкостей) с параметрами, явным образом зависящими от приведенной температуры. Одним из первых таких уравнений было уравнение Соаве – Редлиха – Квонга [8], в котором в параметр a введена зависимость от приведенной температуры и ацентрического фактора Питцера ω , учитывающего несимметричность молекул индивидуального вещества:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_c \alpha(\tilde{T})}{V(V+b)},$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m(\omega)(1 - \sqrt{T})\right]^2,$$

$$m(\omega) = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2. \quad (2.0)$$

Для воды $\omega = 0,3443$ [9]. В критической точке $\alpha(1) = 1$. Приведенная форма уравнения имеет вид

$$\tilde{P} = \frac{3\tilde{T}}{\tilde{V}-\xi} - \frac{\alpha(\tilde{T})}{\xi\tilde{V}(\tilde{V}+\xi)}, \quad (2.1)$$

На основании (0.1) из (2.2) получаем

$$\tilde{V}_{sf} = \xi\eta = 0,627505, \quad \xi = \sqrt[3]{2} - 1, \quad \eta = \sqrt{2} + 1,$$

$$\tilde{T}_{sf} = k \left[\frac{1 + m(\omega)}{1 + \sqrt{k}m(\omega)} \right], \quad k = \frac{1}{3\xi^2\eta^2}. \quad (2.2)$$

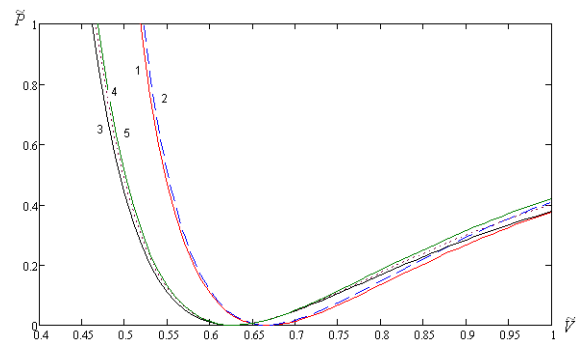


Рисунок 2.1 – Графики изотерм для двухпараметрических уравнений состояния в приведенных координатах:

- 1 – уравнение Ван-дер-Ваальса;
- 2 – уравнение Бертло;
- 3 – второе уравнение Дитеричи;
- 4 – уравнение Редлиха – Квонга;
- 5 – уравнение Соаве – Редлиха – Квонга при $\omega = 0,3443$.

Для значения $\omega = 0,3443$ (вода) на основании (2.3) получаем $\tilde{T}_{sf} = 0,91851$.

Графики рассмотренных граничных изотерм в окрестности точки касания приведены на рисунке 2.1. Точка касания на оси \tilde{V} соответствует значению \tilde{V}_{sf} , а сами кривые построены на основании уравнения состояния, записанного в приведенных переменных, при $\tilde{T} = \tilde{T}_{sf}$, то есть, $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T}_{sf})$.

Заключение

Таким образом, в работе на основе уравнений Ван-дер-Ваальса, Бертло, Дитеричи-П, Редлиха – Квонга и Соаве – Редлиха – Квонга получены аналитические выражения (в обычных и приведенных переменных) для расчета параметров граничного состояния, определяющего возникновение фазы растянутой жидкости.

Полученные соотношения использованы для расчета численных значений граничных параметров состояния растянутой жидкости в приведенных переменных (таблица).

Таблица – Численные значения параметров граничного состояния для растянутой жидкости

Уравнение	\tilde{V}_{sf}	\tilde{T}_{sf}
Ван-дер-Ваальса	0,66667	0,84375
Бертло	0,66667	0,91856
Дитеричи-2	0,62500	0,87551
Редлиха – Квонга	0,62750	0,89488
Соаве – Редлиха – Квонга при $\omega = 0,3443$	0,62750	0,91851

Следует отметить малое различие численных значений параметров граничного состояния, полученных на основе разных уравнений, тогда как другие термодинамические характеристики реального вещества (например, кривые инверсии эффекта Джоуля – Томсона) рассмотренные уравнения описывают с существенным различием [6].

Наиболее близкое к наблюдаемому на эксперименте значению $\tilde{T}_{sf,exp} = 0,92$ [10], как следует из таблицы, дают уравнение Бертло и уравнение Соаве – Редлиха – Квонга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хейуорд, А. Отрицательные давления в жидкостях: как их заставить служить человеку? / А. Хейуорд // УФН. – 1972. – Т. 108, вып. 2. – С. 303–318.
2. Колгатин, С.Н. Критическая точка, бинадаль, спинопаль и отрицательные давления на примере уравнения Ван-дер-Ваальса / С.Н. Колгатин // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2012. – Т. 3, № 2. – С. 199–205.
3. Imre, A. Thermodynamics of Negative Pressures in Liquids / A. Imre, K. Martinas, L.P.N. Rebelo // J. Non-Equilibr. Thermodyn. – 1998. – Vol. 23. – P. 351–375.
4. Imre, A.R. On the existence of negative pressure states / A.R. Imre // Phys. Stat. Sol. (B). – 2007. – Vol. 244, № 3. – P. 893–899.
5. Redlich, O. On the thermodynamics of solutions V. An equation of state: fugacity of gaseous solutions / O. Redlich, J.N.S. Kwong // Chemical Reviews. – 1949. – Vol. 44. – P. 233–244.
6. Дей, Е.А. Расчет параметров изопэнтальпического охлаждения газов Редлиха – Квонга / Е.А. Дей, О.В. Новикова, Г.Ю. Тюменков // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2012. – № 6 (75). – С. 39–42.
7. Румер, Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Издательство Новосибирского университета, 2000. – 608 с.
8. Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // Chem. Eng. Science. – 1972. – Vol. 27. – P. 1197–1203.
9. Velasco, S. Extended corresponding states expressions for the changes in enthalpy, compressibility factor and constant-volume heat capacity at vaporization / S. Velasco, M.J. Santos, J.A. White // J. Chem. Thermodynamics – 2015. – Vol. 85. – P. 68–76.
10. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник / В.П. Скрипов [и др.]. – М.: Атомиздат, 1980. – 208 с.

Поступила в редакцию 14.10.18.