СЖИМАЕМОСТЬ ФАЗ ПАРАВОДОРОДА НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

Луданов К.И.
Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ,
Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина
Fax: 38(044(424 31 21 E-mail: ludanov@ipms.kiev.ua

Введение

В настоящее время во многих случаях (в частности, для нужд ракетной техники) водород хранят жидком виде. При этом важно, чтобы в жидкой фазе была очень высокая концентрация (>95%) парамолекул, поскольку спонтанный переход молекул ортоводорода в параводород сопровождается выделением 0,5 кДж/кг тепла, что приводит к большим потерям водорода на испарение в процессе хранения. Для расчетов технологии хранения и решения других задач весьма актуальной является разработка аналитических уравнений состояния водорода на линии насыщения (бинодали) для двух сосуществующих фаз: жидкости и пара.

Проблема уравнения состояния флюида (это понятие обобщает жидкость и газ), впервые решить которую попытался еще Ван-дер-Ваальс, состоит в том, что существует только одна теоретически обоснованная форма его представления – так называемая вириальная форма, в виде разложения безразмерного коэффициента сжимаемости Z ($Z = pV/RT = p/\rho RT$) в бесконечный степенной ряд:

$$Z(\rho,T) = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \ldots, \qquad (1)$$

где разложение Z проводится по переменной ρ - плотности флюида (кг/м^3), B(T) и C(T) – второй и третий вириальные коэффициенты, отражающие вклад двойных и тройных соударений молекул в Z, соответственно, T – абсолютная температура, K.

Однако на пути развития теоретического уравнения имеют место огромные трудности как с вычислением вириальных коэффициентов, так и с суммированием членов бесконечного ряда. Поэтому в большинстве случаев при разработке уравнений состояния используется главным образом эмпирический подход, когда вместо бесконечного ряда используется большое, но конечное число членов,форма элементов многочлена выбирается произвольно, к тому же они содержат массу констант с неясным физическим смыслом.

Результаты и обсуждение

Оптимальным решением этой задачи является, очевидно, использование так называемого «полуэмпирического» подхода, который можно сформулировать следующим образом: 1) уравнение состояния должно строиться на основе нескольких наиболее апробированных корреляций (одно- или двухконстантных «правил»), 2) в процессе его создания обязательно должны использоваться точные термодинамические соотношения, связывающие эти «правила» воедино и 3) такие уравнения должны иметь рациональную форму, т.е. должны быть получены в замкнутом виде, иметь компактную форму и содержать минимум констант, в качестве которых использовались бы известные критерии термодинамического подобия.

Классификация наиболее точных критерии термодинамического подобия. и мало-константных корреляций (по сути – локальных «законов соответственных состояний» или ЗСС) приведена в монографии Путилова («Термодинамика»): «Под первым ЗСС обычно понимают само утверждение, что для термодинамически сходных веществ существуют соответственные состояния, как такие, в которых при равенстве приведенных температур ($\tau = T/T_{кр}$) и приведенных давлений ($\pi = p/p_{кр}$) равны и приведенные объемы ($\varphi = V/V_{кр}$) веществ. Под вторым законом понимают утверждение, что у сходных веществ приведенное давление насыщенного пара является универсальной функцией приведенной температуры («правило» Ван-дер-Ваальса). Третий закон – аналогичное утверждение о плотностях насыщенного пара и жидкости (что конкретизируется «законом диаметров» Матиаса). Четвертый закон утверждает, что энтропия парообразования - универсальная функция приведенной температуры (это уточнение правила Трутона)».

Одним из наиболее известных «правил» является корреляция Ван-дер-Ваальса, связывающая логарифм приведенного давления фаз на бинодали с приведенной температурой:

$$\lg\pi = f\cdot(1 - \tau^{-1}), \qquad (2)$$

где величина безразмерного коэффициента f для чистых веществ около 3,05.

Это «правило термодинамической логарифмики» используется для представления экспериментальных данных в рамках зависимости p(T) на бинодали в полулогарифмической системе координат.

Наиболее известным является закон «прямолинейного диаметра», установленный Матиасом для фаз на линии насыщения:

$$(\rho' + \rho'')/2 = \rho_{кр}[1 + a(1 - \tau^{-1})], \qquad (3)$$

где a - константа, для многих веществ она близка к единице. Это «правило» достаточно точное и часто используется при создании уравнений состояния фаз на бинодали.

Конечная форма развития «правила» Трутона – соотношение Ватсона для скрытой теплоты парообразования в зависимости от τ:

$$H_2/H_1 = [(1 - \tau_2^{-1})/(1 - \tau_1^{-1})]^n, \qquad (4)$$

где H_i – скрытая теплота парообразования (rДж/кг), n – параметр Ватсона, показатель степени, в расчетах рекомендуется принимать $n \approx 0{,}38$ (для параводорода $n = 0{,}237$).

Приведенные выше «правила» имеют в своем составе лишь одну «опорную» точку – критическую. Однако следует принять во внимание то, что бинодаль это линия, которая ограничена двумя точками: с одной стороны – критической точкой, а с другой – тройной точкой. Поэтому для записи соотношения Ватсона более корректно использование не двух приведенных температур τ_1 и τ_2, а одной безразмерной температуры – нормированной:

$$\theta = (T - T_{тр})/(T_{кр} - T_{тр}), \qquad (5)$$

которая для тройной точки равна нулю, а для для критической – единице ($0 \le \theta \le 1$). Понятие нормированной температуры в термодинамические расчеты впервые была введена Бауэром и Сюрданом. Использование θ позволяет переписать соотношение Ватсона более компактно:

$$H(\theta) = H_{тр}(1 - \theta)^n, \qquad (6)$$

где $H_{тр}$ – максимальное значение скрытой теплоты парообразования (в тройной точке $T_{тр}$).

А правило «прямолинейного диаметра» с использованием θ перепишется в виде:

$$(\rho' + \rho'')/2 = \rho_{кр}[1 + m(1 - \theta)], \qquad (7)$$

m – безразмерное число, $m = (\rho'_{тр}+\rho''_{тр})/2\rho_{кр}-1$.

Можно легко переписать и корреляцию Ван-дер-Ваальса с выражением температуры не в приведенной, а в нормированной форме, если учесть, что приведенная температура достаточно просто выражается через нормированную:

$$\tau = \tau_{тр} + \theta(1 - \tau_{тр}), \qquad (8)$$

где $\tau_{тр}$- приведенная температура тройной точки. При использовании «полуэмпирического» подхода надо учитывать то, что во-первых, теоретически обоснованное уравнение состояния выражается как функция коэффициента сжимаемости Z, поэтому правило «прямолинейного диаметра» Кайете - Матиаса через сжимаемость фаз необходимо выразить следующим образом:

$$1/Z' + 1/Z'' = (2/Z_{кр})[1 + m(1 - \theta)](\tau/\pi), \qquad (9)$$

где $Z_{кр}$ – это критерий термодинамического подобия, характеризующий критическую опорную точку на линии насыщения флюида.

А во-вторых, «полуэмпирический» подход при создании уравнения состояния предполагает использование точных термоди-намических соотношений, так, он должен содержать и условие равенства химических потенциалов для равновесно сосуществующих фаз на бинодали: $\mu'(p,T) = \mu''(p,T)$. Это равенство можно представить в виде уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$\partial p/\partial T = (S'' - S')/(V'' - V')T, \qquad (10)$$

а из него выразить разность коэффициентов сжимаемости фаз на бинодали:

$$Z'' - Z' = H/[T^2\partial(\ln p)/\partial T]. \qquad (11)$$

Проводя в знаменателе правой части полученного выражения операцию логарифмического дифференцирования для корреляции Ван-дер-Ваальса и подставляя в него выражение скрытой теплоты парообразования H из корреляции Ватсона, получаем новое «правило», синтез двух упомянутых выше:

$$Z'' - Z' = \Delta Z_{тр}(1 - \theta)^n. \qquad (12)$$

Полученное «полуэмпирическое» правило является двухпараметрической корреляцией и содержит новые константы: $\Delta Z_{тр} = Z''_{тр} - Z'_{тр}$, оно отражает свойства фаз в тройной точке и n – показатель степени в корреляции Ватсона. Его можно уточнить введением еще одного показателя степени - α для θ (в виде θ^α).

Итак, получено два соотношения, связывающих пару неизвестных: $Z''(\theta)$ и $Z'(\theta)$. Для них можно записать систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} 1/Z'' + 1/Z' = (2/Z_{кр})[1 + m(1 - \theta)](\tau/\pi) \\ Z'' - Z' = \Delta Z_{тр}(1 - \theta^\alpha)^n \end{cases} \qquad (13)$$

Решение данной системы уравнений можно представить в обобщенном виде:

$$Z_s = 0{,}5A\{1 + \sqrt{[1 + (B/A)^2]}\} \pm 0{,}5B, \qquad (14)$$

где A и B – безразмерные комплексы, соответственно, $A = Z_{кр}/[1 - m(1 - \theta)^n](\tau/\pi)$ и $B = \Delta Z_{тр}(1 - \theta^\alpha)^n$, Z_s – коэффициент сжимаемости флюида на линии насыщения, причем для насыщенного пара в этом выражении знак (+) и $Z_s \equiv Z''$, а для насыщенной жидкости в этом выражении – знак (–) и $Z_s \equiv Z'$.

Решение поставленной задачи позволило получить обобщенную зависимость для $Z_s(\theta)$:

$$Z_s(\theta)=F(\theta, Z_{кр}, \Delta Z_{тр}, m, n, \alpha, \tau_{кр}, \ln\pi_{тр}), \qquad (15)$$

Полученное уравнение позволяет вычислять сжимаемость фаз параводорода на бинодали, т.е. для $0 \le \theta \le 1$ с точностью, достаточной для технических расчетов.