

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ЖИДКОСТЬ-ПАР

Б.А. Арутюнов, профессор, *А.Б. Арутюнов, менеджер
кафедры Процессы и аппараты химической технологии, им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*фирма «Гильдия»
e-mail: arutiunov33@mail.ru

И

сследования в области фазовых переходов жидкость-пар позволили найти термодинамически обоснованные масштабы для построения обобщенной зависимости для различных свойств.
A study of the phase transition liquid-vapor allowed finding reasonable thermodynamic scales for the construction of generalized dependence of various properties.

Ключевые слова: масштабы, обобщенные зависимости, свойства веществ, фазовый переход жидкость-пар.

Key words: scales, generalized dependences -properties of substances, phase transition liquid-vapor.

Построение обобщенных зависимостей всегда связано с выбором масштабов приведения как для искомых величин, так и для переменных. При обобщении термодинамических и переносных свойств масштабные состояния находятся в точках P - V - T пространства. Ими чаще всего выбираются параметры критической или тройной точки, характеристические масштабы и т.д.

При наличии уравнения состояния масштабom приведения для искомых свойств и переменных принимаются параметры критического состояния, которые определяются из условий $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$; $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$. В качестве

переменных при исследовании свойств вещества чаще всего являются приведенные температура и давление. Редко ими являются приведенный объем, еще реже энтропия. Это имеет свое объяснение. В отличие от V и S температура и давление могут быть измерены с помощью различных приборов и с достаточно высокой точностью. Наряду с этим в P - V - T пространстве существуют области, где в качестве переменных удобно использовать приведенный объем, энтропию. На наш взгляд, тогда обобщенные зависимости могут стать универсальными. В самом деле, термодинамическая форма уравнения состояния записывается в виде:

$$U = U(S, V), \quad (1)$$

откуда

$$P = P(S, V) \quad (2)$$

и

$$T = T(S, V). \quad (3)$$

С чисто практической точки зрения уравнения (2) и (3) приводят к виду

$$F(P, V, T) = 0, \quad (4)$$

исключив энтропию, не измеряемую экспериментально величину.

При построении обобщенных зависимостей с использованием уравнений (1)-(3), их можно представить в виде:

$$\hat{U} = \hat{U}(\hat{V}, \hat{S}) \quad (5)$$

$$\hat{P} = \hat{P}(\hat{V}, \hat{S}) \quad (6)$$

$$\hat{T} = T(\hat{V}, \hat{S}) \quad (7)$$

Если в качестве масштабного состояния принять критическую точку, то

$$\hat{U} = \hat{U}(\varphi, \hat{S}) \quad (8)$$

$$\pi = \pi(\varphi, \hat{S}) \quad (9)$$

$$\tau = \tau(\varphi, \hat{S}) \quad (10)$$

Имея в виду тот факт, что внутренняя энергия включает в себя энергию всех видов структурных элементов вещества, то в круг свойств, которые подчиняются уравнениям вида (8) – (10), можно включить кроме термодинамических свойств и переносные свойства. Тогда обобщенное уравнение в приведенной форме для этих свойств можно записать в виде:

$$\hat{\chi} = \hat{\chi}(\hat{S}, \hat{V}) \quad (11)$$

Выбор параметров критической точки в качестве масштаба приведения имеет существенные недостатки:

- трудности измерения и достаточно большие погрешности при их определении [1];
- отсутствие масштабов в этой точке для некоторых термодинамических величин (теплоты парообразования, поверхностного натяжения, абсолютных значений энтальпии, внутренней энергии и т.д.);
- для жидкости и газа скорости звука не равны между собой [2-4];
- поверхностное натяжение равно нулю при $T < T_K$ [5];

- в около критической области к молекулярному переносу теплоты добавляется радиационная составляющая.

Можно упростить вид функции (11), рассматривая изменения свойств веществ в области фазового перехода жидкость-пар. Для этой области существуют однозначные связи между P и T_s , $v' - v''$ и $s' - s''$, т.е.

$$T_s = f(p) \quad (12)$$

$$\Delta S = f(\Delta v) \quad (13)$$

Тогда уравнение (11) для разности свойств веществ на пограничных кривых равновесия примет вид:

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_k} = f\left(\frac{\Delta v}{\Delta v_k}\right) \quad (14)$$

или

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_k} = f\left(\frac{\Delta s}{\Delta s_k}\right), \quad (15)$$

где $\Delta \chi$, Δv , $\Delta \hat{s}$ – соответственно, разности любого свойства вещества, удельного объема и энтропии при любых произвольных значениях $T_{TT} < T < T_k$;

$\Delta \chi_k$, Δv_k , $\Delta \hat{s}_k$ – соответственно разности любого свойства вещества, удельного объема и энтропии в масштабном состоянии;

T_{TT} и T_k – температуры тройной и критической точек.

Вместе с этим уравнения (14), (15) имеют преимущество перед (11), так как операции приведения осуществляются над разностями свойств вещества на пограничных кривых насыщения. В связи с этим влияние индивидуальных особенностей в свойствах вещества могут стать незначительными.

Вопрос о масштабах $\Delta \hat{\chi}$, Δv , $\Delta \hat{s}$ – остается открытым. Поиск этих масштабов лежит в исследовании первого закона термодинамики в процессах фазового перехода жидкость-пар.

$$du = dq - dl \quad (16)$$

или

$$dq = dh = du + dl \quad \text{или} \quad \frac{dh}{dl} = \frac{du}{dl} + 1 \quad (17)$$

Уравнение (17) показывает, что теплота, подведенная к системе (теплота парообразования r), расходуется на изменение внутренней энергии $\Delta \hat{U}$ и на совершение работы расширения $\hat{l}$.

Следует отметить, что свойства веществ непосредственно зависят от соотношения между $\Delta \hat{U}$ и $\hat{l}$. Очевидно, что именно относительная величина этих двух составляющих теплоты парообразования ответственна за траектории изменения различных свойств вещества при фазовых переходах.

Обработка экспериментальных данных различных веществ показала, что кривые функции $l=f(\Delta u)$ имеют максимум.

Для определения положения максимума работы расширения была проведена дополнительная обработка экспериментальных данных в виде $l=f(T)$. Для всех исследованных веществ кривая $l=f(T)$ тоже имеет максимум (рис. 1). Анализ полученных результатов показал, что точкам максимума l соответствуют приведенные значения, $\tau \cong \frac{T_m}{T_k} \cong 0.75$ и $\Delta \rho_m / \rho_k \cong 2.35$ с погрешностью около 3%.

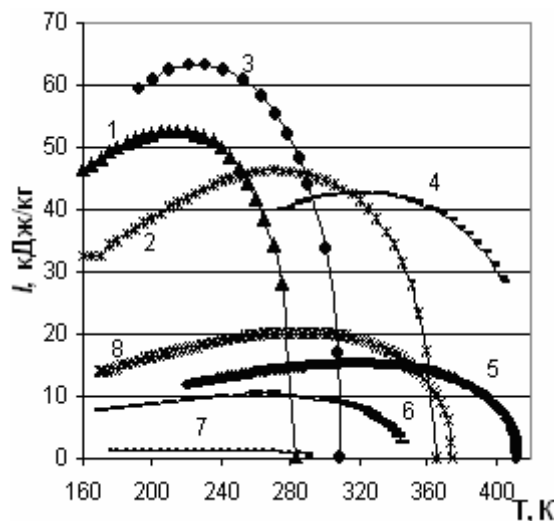


Рис. 1. Зависимость работы расширения от температуры

(1 – этилен, 2 – пропилен, 3 – ацетилен, 4 – бутadiен-1,3, 5 – фреон 236, 6 – фреон 218, 7 – фреон 116, 8 – фреон 134a).

В процессе фазового перехода ($T=\text{const}$) работа расширения по абсолютной величине равна изменению свободной энергии:

$$df = -pdv \quad (18)$$

При приближении к точке максимума ($T < T_m$) работа расширения сначала увеличивается, а затем при $T > T_m$ она начинает убывать.

Характер изменения свободной энергии обратный. Вначале при $T < T_m$ Δf достигает минимального значения. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению работы расширения и увеличению свободной энергии. Таким образом, в точке максимума Δf принимает абсолютно минимальное значение, а система находится не только в равновесном состоянии, но это состояние устойчиво относительно точек, находящихся слева и справа от нее. Это означает, что ни параметры тройной точки, ни параметры критической точки при выборе их в качестве масштабов не могут привести к универсальным беспараметрическим зависимостям для свойств веществ. Задача

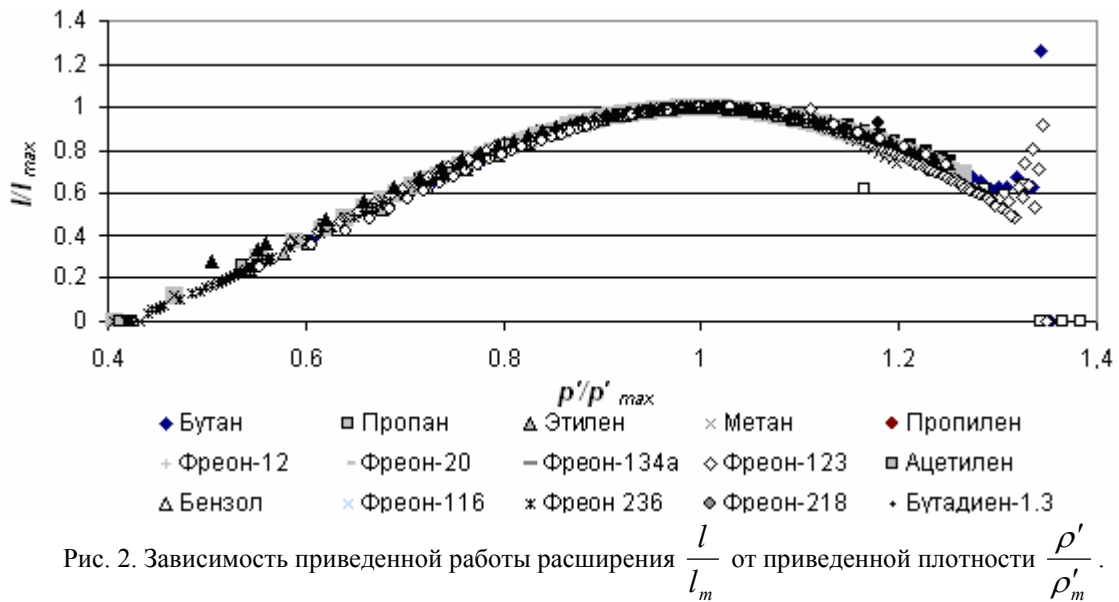


Рис. 2. Зависимость приведенной работы расширения $\frac{l}{l_m}$ от приведенной плотности $\frac{\rho'}{\rho'_m}$.

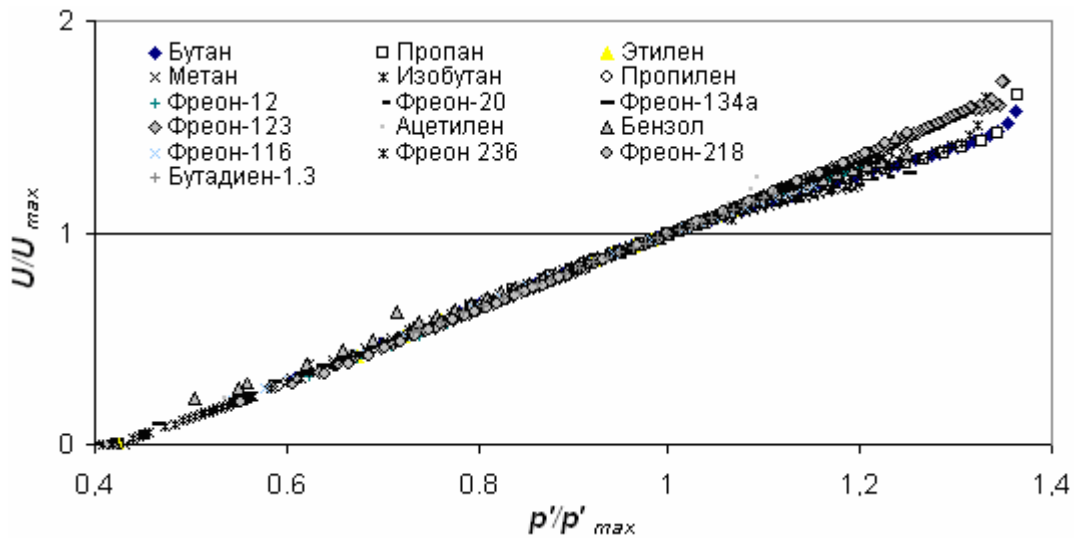


Рис. 3. Зависимость приведенного изменения внутренней энергии $\frac{\Delta u}{\Delta u_m}$ от приведенной плотности $\frac{\rho'}{\rho'_m}$.

построения обобщенных зависимостей становится параметрическим (критериальным). В решениях задач обобщения появляются дополнительные параметры (критерий Питцера, Стила).

Естественно, что точка максимума l_m является фундаментальной, а ее параметры являются предпочтительными при выборе масштабов при построении обобщенных зависимостей для различных свойств веществ в приведенной форме.

Это обстоятельство позволяет использовать параметры точки в состоянии максимума работы расширения в качестве масштабного состояния. В таком случае в качестве масштаба приведения могут быть выбраны разности искомых величин и переменных задачи на линиях насыщения жидкость-пар в точке экстремума.

В работе [6] было показано, что существует универсальная для различных веществ (около 50) связь в виде:

$$\frac{\rho' - \rho''}{\rho_\kappa} = f\left(\frac{\rho_\kappa}{\rho'}\right) \quad (19)$$

Наличие связи (19) с учетом того, что $\frac{\Delta \rho_m}{\rho_\kappa} \cong 2.35$, позволяет представить уравнение (14) в виде:

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_m} = f\left(\frac{\rho'}{\rho_m}\right), \quad (20)$$

где индекс «m» означает, что $\Delta \chi_m$ и ρ'_m определены в точке минимума свободной энергии.

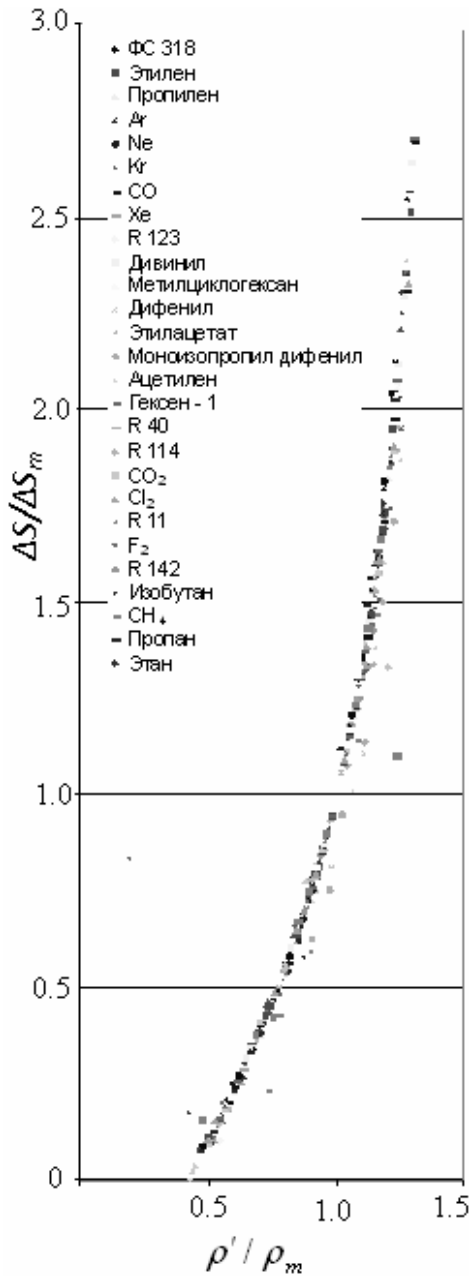


Рис. 4. Зависимость приведенного изменения энтропии $\frac{\Delta S}{\Delta S_m}$ от приведенной плотности $\frac{\rho'}{\rho_m}$.

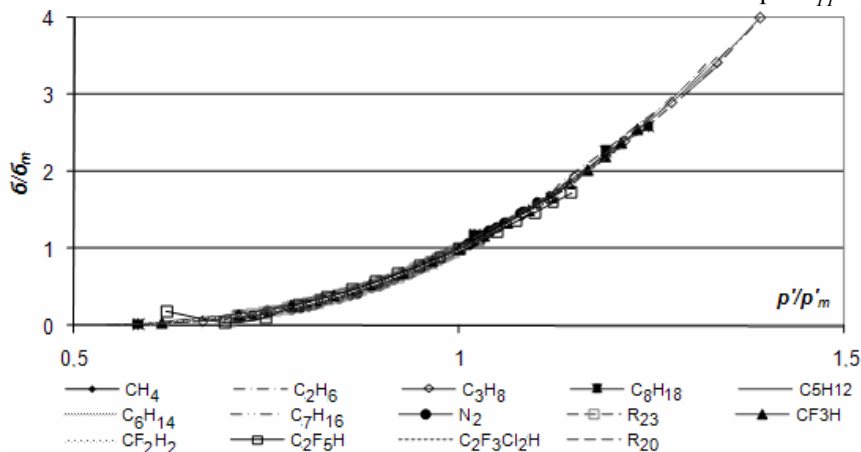


Рис. 5. Зависимость приведенного поверхностного натяжения $\frac{\sigma}{\sigma_m}$ от приведенной плотности $\frac{\rho'}{\rho_m}$.

Результаты обработки экспериментальных данных различных веществ [8–24] об энтропии, внутренней энергии, теплоты парообразования, работы расширения, поверхностном натяжении в виде (20) представлены на рис. 2-5. Как видно из полученных результатов, наблюдается хорошая сходимость для перечисленных свойств, представленных в виде (20).

Анализ полученных результатов позволил получить еще одно свойство масштабных состояний, отвечающих значениям $\frac{\Delta \rho}{\rho_k} =$

$1 \div 2.5$. При выборе фиксированного значения $\frac{\Delta \rho}{\rho_k}$ наблюдается достаточно хорошая связь между $\Delta S_{\frac{\Delta \rho}{\rho_k} = idem}$ и молекулярной массой вещества. Такая связь была представлена в работе [6] для $\Delta S_{\frac{\Delta \rho}{\rho_k} = 1}$, а в работе [7] для

$\frac{\Delta \rho}{\rho_k} = 2.5$. В настоящей работе получена аналогичная связь $\Delta S_x = f(M)$ для $\frac{\Delta \rho}{\rho_k} = 2.35$.

В заключении можно утверждать, что термодинамический анализ процесса фазового перехода жидкость-пар позволил разработать метод обобщения экспериментальных данных о различных свойствах веществ в приведенной форме, отличающихся от ранее известных единой формой представления [уравнение (20)]. При этом полученные решения являются беспараметрическими, т.е. универсальными. Таким образом, для определения разности перечисленных свойств на пограничных линиях в области фазового перехода жидкость-пар достаточно располагать зависимостью $\rho'(T)$ и одного значения искомой величины при $T_{TT} < T < T_K$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.
2. Неручев, Ю. А. Скорость звука и адиабатическая сжимаемость *n*-парфинов вблизи критической точки / Ю. А. Неручев // Ученые записки. Ультразвук и физико-химические свойства веществ. – 1969. – Т. 54, вып. 3. – С. 92–96.
3. Зотов, В. В. Экспериментальные исследования скорости звука в парах алифатических спиртов и ароматических углеводородов / В. В. Зотов // Акустический журнал. – 1967. – Вып. 13. – С. 631.
4. Зотов, В. В. Ультразвук и термодинамические свойства углеводородов / В. В. Зотов // Ученые записки. Ультразвук и физико-химические свойства веществ. – 1963. – Вып.3. – С. 68–69.
5. Вукалович, М. П. Уравнение состояния реальных газов / М. П. Вукалович, И. И. Новиков. – М.-Л. : ГЭИ, 1948. – 420 с.
6. Методы обобщения экспериментальных данных веществ / Б. А. Арутюнов, А. Б. Арутюнов, И. Ю. Скворцов, О. П. Губина // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – 2005. – Вып. 32. – С. 40–52.
7. Арутюнов, Б. А. Методы обобщенной обработки экспериментальных данных по термодинамическим и переносным свойствам хладагентов / Б. А. Арутюнов, А. Б. Арутюнов, И. Ю. Скворцов ; Моск. Академия тонкой хим. технологии. – М., 2006. – 7 с. – Деп. в ФГПУ Стандартиформ 10.07.06, № 819ф-06КК.
8. Варгафтик, Н. Т. Справочник теплофизических свойств газов и жидкостей / Н. Т. Варгафтик. – М. : Наука, 1972. – 720 с.
9. Промышленные фторорганические продукты. Справочник / Б. Н. Максимов [и др.]. – СПб : Химия, 1996. – 554 с.
10. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. ГСССД. Сер. Монографии. – М. : Изд. стандартов, 1971. – 182 с.
11. Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. Вып.2: Фреон 22. – М.: Изд. стандартов, 1978. – 590 с.
12. Таблицы и диаграммы термодинамических свойств фреонов 142 и 502 – М. : ВНИХИ, 1979. – 50 с.
13. Термодинамические свойства метана. ГСССД. Сер. Монографии. – М. : Изд. стандартов, 1979. – 348 с.
14. Перельштейн, И. И. Таблицы и диаграммы термодинамических свойств фреонов 12, 13, 22 / И. И. Перельштейн. – М. : ВНИХИ, 1971. – 90 с.
15. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ. / С. Н. Богданов [и др.]. – СПб. : СПбГАХПТ, 1999. – 320 с.
16. Цветков, О. Б. Холодильные агенты / О. Б. Цветков. – СПб. : СПбГУНиПТ, 2002. – 216 с.
17. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов / Н. Б. Варгафтик [и др.]. – М. : Энергоиздат, 1990. – 352 с.
18. Youglove, B. A. Properties of fluids. 2. Methane, Ethane, Propane, isobutene, and Normal Butane / B. A. Youglove, J. F. Ely // J. Phys. chem. Ref. Data. – 1987. – Vol. 16, № 4. – P. 577.
19. Машиностроение. Энциклопедия : в 2 т. – М. : Машиностроение, 1999.
20. Теплофизические свойства фреонов. Т. 1. Фреоны метанового ряда (фреоны 20, 21, 22, 23) / В. В. Алтуниин [и др.] ; под ред. С. Л. Ривкина. – М. : Изд. стандартов, 1985. – 264 с.
21. Бабакин, Б. С. Хладагенты, масла, сервис холодильных систем / Б. С. Бабакин. – Рязань : Узорочье, 2003. – 470 с.
22. Теплофизические свойства веществ. – Киев : Наукова думка, 1966. – 173 с.
23. Абдулагатов, И. М. Термодинамические свойства *n*-пентана / И. М. Абдулагатов, В. А. Вихров. – М. : ВНИЦ МВ, 1990. – 55 с.
24. Зубарев, В. Н. Теплофизические свойства метилового спирта / В. Н. Зубарев, П. Г. Прусаков, Л. В. Сергеева. – М. : Изд. Стандартов, 1973. – 200 с.