



Общероссийский математический портал

Л. Р. Фокин, Соответственное состояние для коэффициентов термического расширения насыщенных жидкостей, *ТВТ*, 2012, том 50, выпуск 3, 467–468

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.211.24.175

4 ноября 2024 г., 13:50:54



УДК 536.22/.23

СООТВЕТСТВЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2012 г. Л. Р. Фокин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

E-mail: lfokin@mail.ru

Поступило в редакцию 04.10.2011 г.

Известно, что кривая инверсии (КИ) эффекта Джоуля–Томсона со стороны жидкой фазы пересекает линию насыщения. На кривой инверсии по определению всюду выполняется условие

$$1 - \alpha_p T = 0,$$

где $\alpha_p = 1/V(\partial V/\partial T)_p$ – изобарный коэффициент термического расширения (КТР) (обозначения общепринятые). Следовательно, при температуре пересечения кривых $T_{\text{инв}}$ изобарный КТР на линии насыщения равен $\alpha_p^{\text{нас}} = 1/T_{\text{инв}}$. Как показывает анализ, точка пересечения кривых лежит при относительно невысокой приведенной температуре $T_{\text{инв}}/T_{\text{кр}} \sim 0.8$, где разница между изобарным КТР α_p и КТР вдоль линии насыщения жидкости $\alpha_{\text{нас}}$ невысока. Это связано с тем, что в рассматриваемой области состояния углы наклона изобар и линии насыщения близки. Как правило, опытные и справочные данные приводятся для плотности насыщенной жидкости. Поэтому в первую очередь представляют интерес именно данные о плотности и КТР вдоль линии насыщения.

По определению

$$\alpha_{\text{нас}} = \frac{1}{V} \frac{dV_{\text{нас}}}{dT} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T \frac{dp_{\text{нас}}}{dT}. \quad (1)$$

Для жидкой фазы в области рассматриваемых температур второй член в выражении (1) обычно менее 5–8% (см. ниже пример по аргону). В результате можно утверждать, что на линии насыщенной жидкости несколько выше температуры инверсии $T_{\text{инв}}$ существует температура T_+ , для которой будет выполняться условие $\alpha_{\text{нас}} T_+ = 1$ (в предположении монотонного хода $\alpha_{\text{нас}}(T)$).

Более того, для разных жидкостей (вода, ртуть, аргон) отношение $T_+/T_{\text{кр}}$ меняется в узких пределах и может рассматриваться в качестве параметра подобия $\phi = T_+/T_{\text{кр}} = 0.80 \pm 0.03$. При этом значения КТР $\alpha_{\text{нас}}(T_+)$ в терминах теории подобия образуют систему соответственных состояний, для которых КТР насыщенной жидкости равен КТР идеального газа, а отношение $\alpha_{\text{нас}}/(1/T_+)$ является безразмерной величиной.

На основании изложенного выше можно сформулировать следующие положения:

точка пересечения кривой инверсии и линии насыщения лежит по температуре близко и несколько ниже T_+ ;

если для вещества известна критическая температура, то можно оценить значение T_+ , при котором на бинадали жидкости реализуется соответственное состояние $\alpha_{\text{нас}} = 1/T_+$;

наоборот, если на линии насыщения жидкой фазы известна температура, для которой выполняется условие $\alpha_{\text{нас}} T_+ = 1$, то можно оценить критическую температуру вещества.

Рассмотрим ряд примеров.

С учетом уникальных pVT -данных Кикоина И.К. и Сенченкова А.П. [1] для жидкой ртути была построена КИ со стороны жидкой фазы в интервале температур 1200–2000°C и давлений 800–5000 бар. Эта КИ пересекает линию насыщения ртути при температуре $1140 \pm 15^\circ\text{C}$ и давлении ~ 560 бар [2]. Для ртути в работах последних лет критическая температура 1751 К определена с погрешностью в несколько градусов [3]. При этом отношение $T_{\text{инв}}/T_{\text{кр}} = 0.80 \pm 0.03$. Само по себе знание $T_{\text{инв}}$ может быть использовано при обобщении данных о КТР жидкой ртути.

В качестве другого примера были рассмотрены данные о плотности воды в состоянии насыщения, для которой имеются подробные справочные данные [4]. Оценки КТР насыщенной жидкости показали, что для воды условие $\alpha_{\text{нас}} T_+ = 1$ выполняется при 525 К и отношение $T_+/T_{\text{кр}}$ равно 0.81.

Классическим примером “простых” веществ является аргон. Оценка соответственного состояния КТР была проведена непосредственно по данным о плотности насыщенной жидкости и с помощью уравнения $\rho(T)$ [5]. Для аргона условие $\alpha_{\text{нас}} T_+ = 1$ выполняется при 123.1 К, а отношение $T_+/T_{\text{кр}} = 0.82$.

На примере аргона удобно проанализировать разницу КТР на изобаре и по линии насыщения в соответствии с уравнением (1). Значение коэффициента сжимаемости $-1/V(dV/dp)_T$ и произ-

Таблица

T, K	4200		4400		4600		4800
V/V_0	1.654		1.717		1.793		1.885
$(\Delta V/V\Delta T) \times 10^3, K^{-1}$		0.188		0.217		0.250	
$\alpha_p T$		0.804		0.967		1.175	

водная $dp_{\text{нас}}/dT$ определяются по таблицам [5], разница коэффициентов КТР $\alpha_{\text{нас}} - \alpha_p^{\text{нас}}$ на линии насыщения при рассматриваемых параметрах не превышает 8% по отношению к величине $\alpha_p^{\text{нас}}$.

Зависимость плотности насыщенной жидкости от температуры $\rho(T)$ была рассмотрена в ряде работ. В частности, в цикле работ по теории подобия Л.П. Филиппова для нормальных неассоциированных жидкостей предложена следующая зависимость для КТР [6]:

$$\alpha_{\text{нас}} T = 0.307\tau + \frac{1}{61-\tau} \tau + 0.031(0.2 - \lg A) \quad (2)$$

в области приведенных температур $\tau = T/T_{\text{кр}} < 0.8$. Здесь A – параметр теории подобия для уравнения состояния веществ. Значения параметра A меняются в интервале от 4 (метан, аргон) до 1.1 (н-гептан и т.п.). Связь с параметром подобия Питцера дается выражением $\omega = 0.401 - 0.664 \lg A$. Если $\lg A = 0$, то корень выражения (2), когда $\alpha_{\text{нас}} T_+ = 1$, равен $\tau = 0.806$, а производная $(\partial\tau/\partial \lg A)_1 \sim 0.007$. В связи с этим при изменении параметра A в пределах 1–4 положение точки $\alpha_{\text{нас}} T_+ = 1$ меняется в пределах $\Delta\tau < 0.005$. Иными словами, на основе обобщения Л.П. Филиппова (2) можно утверждать, что соответствующее состояние для КТР насыщенной жидкости, удовлетворяющее условию $\alpha_{\text{нас}} = 1/T_+$, для широкой группы нормальных веществ реализуется в узкой области приведенных температур.

Стройную картину оценок параметра подобия $\phi = 0.81 \pm 0.03$, показанную на предыдущих примерах, нарушают данные о КТР $\alpha_{\text{нас}}(T)$ щелочных металлов. Для этих металлов обобщение опытных данных о плотности и КТР насыщенной жидкости в широкой области температур было проведено в работе [7]. Кроме того, несколько позже для цезия были опубликованы результаты измерений сжимаемости (pVT -данные) и скорости звука при температуре до 2200 К и давлении до 60 МПа [8]. И те, и другие данные позволяют определить область температур на линии насыщения, где для КТР $\alpha_{\text{нас}}$ жидкой фазы выполняется условие $\alpha_{\text{нас}} T = 1$. Однако параметр подобия в этом случае равен $\phi = 0.72 - 0.74$. Надо иметь в виду, в частности, что ртуть и цезий находятся по разные стороны термодинамической теории подобия. Для ртути критический фактор сжимаемости

$z_{\text{кр}} = p/(\rho RT)_{\text{кр}} = 0.39$ [3], для цезия $z_{\text{кр}} = 0.22$ [8]. Причины расхождения параметра подобия для большой группы веществ (ртуть, вода, аргон, группа неассоциированных жидкостей) и для щелочных металлов нуждаются в дополнительном исследовании.

Для демонстрации прогнозных возможностей изучаемого метода соответственных состояний для КТР насыщенных жидкостей рассмотрим пример использования высокотемпературных опытных данных о КТР жидкого свинца с целью оценки его критической температуры.

Для свинца с помощью импульсного метода нагрева током проводника на изобаре 1 кбар (близкой к линии насыщения) были проведены измерения температуры, изменения энтальпии и объема вплоть до 5400 К. Методика эксперимента приведена в [9], детали измерений и таблицы опытных данных имеются в диссертации [10]. Соответствующие значения температуры, относительного изменения объема V/V_0 , оценки среднего в интервале КТР и, наконец, значения произведений $\alpha_p T$ приведены в таблице.

Соответствующее состояние $\alpha_p T = 1$ на основе этих данных реализуется при температуре ~ 4520 К. При этом если использовать предположение о близости значений T_+ и $T_{\text{инв}}$ и принять значение параметра подобия $\phi = 0.82$, то оценка критической температуры и ее погрешности для свинца составят 5580 ± 500 К. Это значение температуры лежит в границах 5300–6000 К [10], согласуется с рекомендацией 5400 ± 500 К из обзора [11] и с оценкой 4980 К, полученной на основе метода подобия для других веществ [12].

Отметим, что в статье [13] сообщается о наличии максимума функции ρT на линии насыщенной жидкости для большой группы веществ при приведенной температуре 0.82. Оттуда, собственно говоря, можно получить рассмотренное выше соотношение $\alpha_{\text{нас}} T_+ = 1$. Однако в работе [13] не рассматриваются корреляция с кривой инверсии эффекта дросселирования и жидкие металлы в области высоких температур.

В целом информация о соответственных состояниях для КТР $\alpha_{\text{нас}}$, определяемого вдоль линии насыщения жидкостей, расширяет представления о фазовой диаграмме веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 11-08-00821а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кикоин И.К., Сенченков А.П. Электропроводность и уравнение состояния ртути в области температур 0–2000°С и давлений 200–5000 атмосфер // Физика металлов и металловедение. 1967. Т. 24. Вып. 5. С. 843.
2. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. Диаграмма термодинамических свойств ртути // Докл. науч.-техн. конф. по итогам науч.-иссл. работ за 1968–1969 гг. Теплоэнергетическая секция. Ч. 1. М.: МЭИ, 1969. С. 3.
3. Kozevnikov V.F., Arnold D.I., Briggs M.E. et al. A Pulse Phase-Sensitive Technique for Acoustical Measurements // J. Acoust. Soc. Amer. 1999. V. 106. P. 3424.
4. Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.
5. Tegeler Ch., Span R., Wagner W. A New EoS for Argon Covering the Fluid Region for Temperature from Melting Line to 700 K and Pressure up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 3. P. 779.
6. Филиппов Л.П. Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: ЭАИ, 1988. 168 с.
7. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г. Плотность и тепловое расширение жидких щелочных металлов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. Вып. 6(44). М.: ИВТАН, 1983. 94 с.
8. Кожевников В.Ф. Уравнение состояния и скорость звука в цезии при температурах до 2200 К и давлении до 60 МПа // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. Вып. 2. С. 54.
9. Shaner J.W., Gathers G.R., Hodson W.M. Thermophysical Measurements on Liquid Metals above 4000 K // Proc. 7th Symp. on Thermophysical Properties. N.Y.: ASME, 1977. P. 896.
10. Hodson W.M. EoS and the Transport Measurements of Expanded Liquid Metals up to 8000 K and 0.4 GPa. Thesis, Columbia Univ. UCRL-52493. 1978. 211 p.
11. Pottlacher G., Jager H. A Review of Determination of Critical Points of Metals Using Subsecond Pulse Heating Techniques // J. Non-Crystall. Solids. 1996. V. 205–207. P. 265.
12. Фортвов В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А. Расчет параметров критических точек // ТВТ. 1976. Т. 13. № 6. С. 1072.
13. Srinivasan K., Marthy M.V. Corresponding States Treatment of Refrigerants and Cryogenic Fluids // Int. J. Refrigeration. 1985. V.8. P. 143.

УДК 532.612

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2012 г. Зм. Х. Калажоков, К. В. Зихова, З. Х. Калажоков, Х. Х. Калажоков, Т. М. Таова

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г.Нальчик

E-mail: khh49@mail.ru

Поступило в редакцию 03.05.2011 г.

ВВЕДЕНИЕ

Трудности, связанные с изучением поверхностных свойств бинарных, тройных и многокомпонентных сплавов металлических систем, отмечены в [1, 2]. С целью уменьшения объема экспериментальных работ, экономии дорогостоящих материалов и времени, затрачиваемого на проведение экспериментов, в [2] предложен расчетно-графический метод определения поверхностного натяжения (ПН) многокомпонентных металлических сплавов. Этот метод позволяет определять ПН (σ) сплавов с достаточной точностью, сокращает объем экспериментальных работ, однако имеет некоторые недостатки, связанные с трудоёмкостью построения графиков, из которых определяют параметры поверхности, и ошибками графического дифференцирования кривых $\sigma(x)$ при определении адсорбции, активности компонентов и др.

Настоящая работа посвящена аналитическому способу расчета изотерм ПН двух- и трехкомпонентных металлических расплавов с использованием экспериментальных значений исходных чистых металлов и данных для двух сплавов производных составов.

Для решения поставленной задачи рассмотрим двух- (a и b) и трехкомпонентные сплавы (a , b и c).

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СПЛАВЫ

Возьмем определенное количество металла (b) и добавим его к другому (a). В первом приближении ПН такого сплава можно определить как аддитивную величину

$$\sigma_1(x) = \sigma_a x_a + \sigma_b x_b, \quad (1)$$

где σ_a , σ_b , x_a и x_b — соответственно ПН и мольные доли компонентов сплава.