

Общероссийский математический портал

А. М. Беляев, В. С. Воробьев, А. Л. Хомкин, Широкодиапазонное уравнение
состояния воды,
ТВТ, 1990, том 28, выпуск 3, 467–472

<https://www.mathnet.ru/tvt3438>

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

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.82

20 мая 2025 г., 19:51:20



УДК 536.71 © 1990 г.

*А. М. Беляев, В. С. Воробьев, А. Л. Хомкин***ШИРОКОДИАПАЗОННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ**

Предлагается уравнение состояния воды, справедливое в широкой области давлений ($p=0-40\,000$ атм) и температур ($t=0-60\,000^\circ\text{C}$) и предназначенное для использования при численном моделировании различных процессов. В области высоких температур использован метод разложения термодинамических величин в ряды по степеням активности в большом каноническом ансамбле, позволяющий учесть неидеальность заряженной компоненты при низких температурах. Проведено сравнение с ранее проведенными расчетами. При высоких температурах методом, аналогичным изложенному, вычислены термодинамические функции цезиевой плазмы и сопоставлены с экспериментальными данными.

Широкодиапазонные уравнения состояния стали привлекать особое внимание исследователей в связи с необходимостью математического моделирования процессов, возникающих при воздействии мощных концентрированных потоков энергии на конденсированные вещества [1]. При всем разнообразии ввода энергии в конденсированное вещество (лучевое воздействие, высокоскоростной удар, электровзрыв и др.) общим является то, что вещество за относительно малые времена из конденсированного через все промежуточные стадии превращается в плазменное. При этом для гидродинамического описания эволюции вещества необходимо адекватное широкодиапазонное уравнение состояния. В частности, для математического моделирования подводных искровых разрядов [2-4] необходимо уравнение состояния воды, охватывающее область температур $0-60\,000^\circ\text{C}$ и давлений $1-40\,000$ атм. В настоящее время в литературе известны уравнения состояния воды, справедливые в более узких диапазонах параметров. Остановимся вкратце на них.

При построении уравнений состояния воды используются, как правило, два подхода. Первый основан на создании интерполяционных уравнений, с высокой точностью описывающих экспериментальные данные. Второй — получение уравнений на базе теоретических моделей. На основе первого подхода созданы две системы уравнений состояния: IFC-67 и IFC-68 [5, 6]. Обе системы описывают, хотя и с разной точностью, экспериментальные данные по давлению, энтальпии и т. п. в области температур $0-800^\circ\text{C}$ и давлений $0-10^8$ Па. В дальнейшем опубликовано большое количество работ, содержащих уравнения для тех или иных теплофизических свойств воды и водяного пара, отличающиеся большей простотой по сравнению с IFC-67-68 или справедливые в более широкой области давлений и температур. Уравнения, опубликованные в период 1968-1977 гг., рассмотрены в обзорной работе [7].

Уравнения на базе теоретических моделей позволяют описать термодинамические свойства воды и водяного пара, как правило, в более широком диапазоне параметров, чем интерполяционные уравнения. При теоретическом рассмотрении жидкой воды наибольшее распространение в последние годы получила модель, согласно которой вода представляет собой непрерывную сеть водородных связей (Random Network Model) [8]. Осцилляторы O—H описываются функцией распределения $P(\omega_{OH})$, на основании которой можно, в частности, рассчитать термодинамические характеристики [9]. При более высоких температурах необходимо учесть диссоциацию и ионизацию продуктов диссоциации молекулы воды, а также возможную неидеальность диссоциированных паров и плазмы.

Широкодиапазонное уравнение состояния, предлагаемое в данной ра-

боте, построено с учетом процессов диссоциации, ионизации, а также с учетом возможной неидеальности плазменной компоненты при высоких температурах и давлениях. В своей низкотемпературной части оно опирается на результаты [10–13]. Высокотемпературная плазменная часть построена на основе метода разложения термодинамических функций в ряды по степеням активности в большом каноническом ансамбле [1, 3, 4]. Этот метод, получивший в последнее время широкое распространение в термодинамике неидеальной плазмы, дает удовлетворительное согласие с экспериментом в условиях заметной кулоновской неидеальности [3, 4].

Низкотемпературная часть. Свойства воды при низких температурах ($t < 1000^\circ \text{C}$) исследованы достаточно хорошо. Наличие большого количества экспериментальных данных позволило создать подробные скелетные таблицы [14] и системы уравнений состояния IFC-67-68. Однако, поскольку первоначально эти таблицы и уравнения предназначались прежде всего для расчета паровых теплоэнергетических установок, данные для давлений $> 10^8 \text{ Па}$ в них отсутствуют. Для низкотемпературной части уравнения состояния были использованы результаты [11] ($p = 0 - 10^8 \text{ Па}$, $t = 0 - 1000^\circ \text{C}$), [12] (уравнение кривой насыщения), [13] ($t = 100 - 1000^\circ \text{C}$, $p = 2,5 \cdot 10^8 - 100 \cdot 10^8 \text{ Па}$), а также широкодиапазонное уравнение [10], область применения которого была ограничена изотермой $t = 3727^\circ \text{C}$. Причиной этому послужил приближенный способ учета влияния диссоциации на термодинамические функции воды. В частности, учтена была лишь реакция $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H} + \text{O}$. Низкотемпературная часть предлагаемого уравнения состояния получена путем сшивания решений интерполяционных уравнений состояния по границам их областей применения. Интерполяционный характер уравнений обеспечил точность и гладкость стыков изотерм от 0 до 3727°C .

Высокотемпературная часть. Расчет состава диссоциированного водяного пара, выполненный в [15] в диапазоне давлений до 10^8 Па и температур до $10\,000 \text{ K}$, показывает, что основными нейтральными компонентами являются H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O . Важно отметить, что уже при температурах порядка нескольких тысяч кельвинов эта смесь нейтральных газов является идеальной и, следовательно, нет необходимости учитывать взаимодействие между упомянутыми компонентами. С ростом температуры необходимо учесть ионизацию. Появляются H_2^+ , O_2^+ , H^+ , O^+ , e , кроме того, при больших давлениях возможна неидеальность заряженной подсистемы.

Для расчета вклада заряженной подсистемы в термодинамические функции используется метод разложения по степеням активности в большом каноническом ансамбле. Термодинамические величины вычислялись с точностью до квадратичных по активности членов. Это позволяет описать условия от полной ассоциации электронов и ионов в нейтральные компоненты до полностью ионизованной плазмы с разными сортами ионов. Важно заметить, что в рамках такого подхода удовлетворительно описывается неидеальность, обусловленная кулоновским взаимодействием. Учет взаимодействия зарядов как в дискретном, так и непрерывном спектре приводит в рамках этого подхода к эффективному ограничению статистической суммы атомов, даваемому формулой Планка – Ларкина.

Апробация этого метода проведена на неидеальной плазме цезия, для которой имеются экспериментальные данные по уравнению состояния [16]. На рис. 1 нанесена кривая, вычисленная по излагаемой здесь методике. Как видно, она хорошо согласуется с экспериментальными данными. К вкладу в термодинамические величины заряженной подсистемы добавлялся вклад нейтральной подсистемы в идеально-газовом приближении.

Введем активности заряженных компонент: z_e – активность электронов, z_{H^+} – активность протонов, z_{O^+} – активность ионов кислорода, $z_{\text{H}_2^+}$ – активность ионов молекулы водорода, $z_{\text{O}_2^+}$ – активность ионов молекулы кислорода. Активность $z_a = \exp(\beta \mu_a / \Lambda_a^3)$, где μ_a – химический потенциал частиц сорта a , $\beta = 1/kT$, $\Lambda_a = \hbar \beta^{1/2} / (2\pi m_a)^{1/2}$ – дебройлевская длина волны частицы сорта a . Тогда разложения для давления и концентрации тяже-

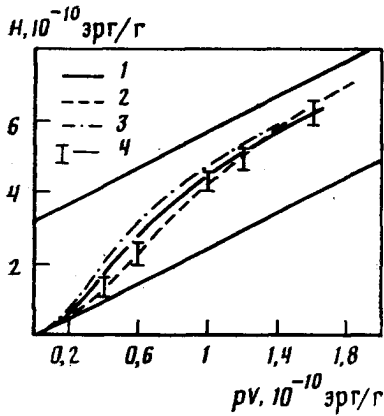


Рис. 1

Рис. 1. Энтальпия цезиевой плазмы ($V=200 \text{ см}^3/\text{г}$): прямые линии — идеальный полностью ионизованный атомарный цезий (верхняя прямая), неионизованный атомарный цезий (нижняя); 1 — расчет по методике данной работы, 2 — идеальный газ цезия со значением статсуммы атома, равной двум, 3 — дебаевская теория в каноническом ансамбле, 4 — эксперимент

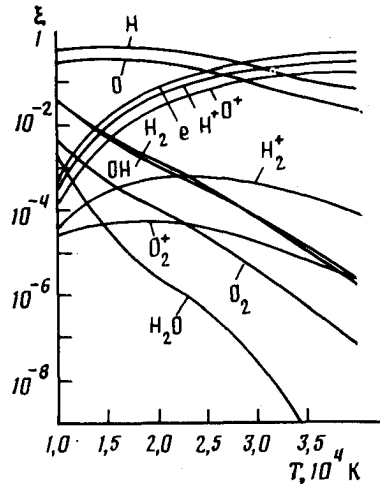


Рис. 2

Рис. 2. Состав плазмы паров воды при $p=10^3 \text{ Па}$

Лых ионов с точностью до квадратичных членов имеют вид [17]

$$\beta p = (z_e + z_{\text{H}^+} + z_{\text{O}^+} + z_{\text{H}_2^+} + z_{\text{O}_2^+}) \left(1 + \frac{\alpha}{3} \right) + z_e z_{\text{H}^+} \Lambda_e^3 \frac{g_a^{\text{H}}}{2g_i^{\text{H}}} e^{\beta I_{\text{H}}} + z_e z_{\text{O}^+} \Lambda_e^3 \frac{g_a^{\text{O}}}{2g_i^{\text{O}}} e^{\beta I_{\text{O}}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}} + n_{\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (1)$$

$$n_{\text{H}^+} = (z_{\text{H}^+} + 2z_{\text{H}_2^+}) \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) + z_e z_{\text{H}^+} \Lambda_e^3 \frac{g_a^{\text{H}}}{2g_i^{\text{H}}} e^{\beta I_{\text{H}}} + 2n_{\text{H}_2} + n_{\text{OH}} + 2n_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (2)$$

$$n_{\text{O}^+} = (z_{\text{O}^+} + 2z_{\text{O}_2^+}) \left(1 + \frac{\alpha}{2} \right) + z_e z_{\text{O}^+} \Lambda_e^3 \frac{g_a^{\text{O}}}{2g_i^{\text{O}}} e^{\beta I_{\text{O}}} + 2n_{\text{O}_2} + n_{\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Здесь $g_a e^{\beta I}$ — статсумма Планка — Ларкина; g_i — статсумма иона; $\alpha = \beta e^2 \kappa$ — параметр кулоновской неидеальности,

$$\kappa^2 = 4\pi\beta e^2 (z_e + z_{\text{H}^+} + z_{\text{O}^+} + z_{\text{H}_2^+} + z_{\text{O}_2^+}). \quad (3)$$

При записи уравнений (1), (2) воспользуемся тем обстоятельством, что нейтральные компоненты H_2O , H_2 , O_2 , OH являются идеальными (слабовзаимодействующими между собой и с другими частицами) в рассматриваемых условиях. Именно поэтому в правые части (1), (2) входят парциальные давления и концентрации нейтральных компонент.

Введем независимые переменные, часто используемые в термодинамических расчетах [15]

$$x_i = p_i/p; \quad p_i = n_i kT, \quad (4)$$

$i=1 \dots 11 = \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{OH}, \text{H}, \text{O}, \text{H}^+, \text{O}^+, \text{H}_2^+, \text{O}_2^+\}$. В этих обозначениях уравнения (1), (2) будут выглядеть следующим образом:

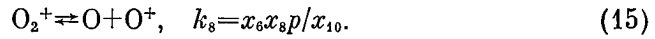
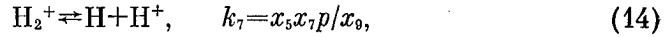
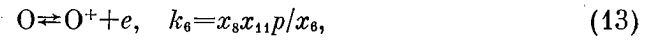
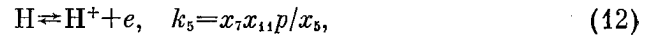
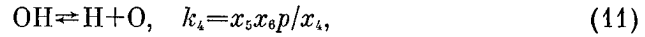
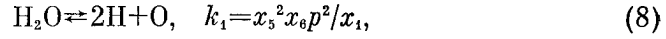
$$1 = \sum_{i=1}^{11} x_i + \Delta p, \quad \Delta p = (x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11}) \frac{\alpha}{3}, \quad (5)$$

$$\frac{kT}{p} n_{\text{яд}}^{\text{H}} = 2x_1 + 2x_2 + x_4 + x_5 + (x_7 + 2x_9) \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right), \quad (6)$$

$$\frac{kT}{p} n_{\text{яд}}^{\text{O}} = x_1 + 2x_3 + x_4 + x_6 + (x_8 + 2x_{10}) \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right). \quad (7)$$

Для нахождения уравнения состояния, т. е. связи давления βp и концентрации ядер $n_{\text{яд}}^{\text{O}}$ (или $n_{\text{яд}}^{\text{H}}$) необходимо дополнить (5)–(7) уравнениями химического равновесия и законами сохранения. Фактически нужно определить значения всех одиннадцати неизвестных x_i .

Уравнения химического равновесия реакций



Константы химического равновесия реакций (8)–(11), (14), (15) до температур 20 000 К приведены в [18]. Константы равновесия при более высоких температурах получались экстраполяцией предэкспоненциального множителя из [18], что оправдано его слабой зависимостью от температуры. Константы равновесия реакций (12), (13) рассчитывались аналитически в соответствии с соотношениями (1), (2).

Уравнения химического равновесия необходимо дополнить законом сохранения относительного количества ядер кислорода и водорода: $n_{\text{яд}}^{\text{H}} = 2n_{\text{яд}}^{\text{O}}$. Для мольных долей имеем

$$\begin{aligned} 2x_1 + 2x_2 + x_4 + x_5 + (x_7 + 2x_9) \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) = \\ = 2(x_1 + 2x_3 + x_4 + x_6 + (x_8 + 2x_{10}) \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)). \end{aligned}$$

Вводя функцию f_1 , получаем уравнение

$$f_1 = 0 = 2x_2 - 4x_3 - x_4 + x_5 - 2x_6 + (x_7 - 2x_8 + 2x_9 - 4x_{10}) \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right). \quad (16)$$

Следующим является уравнение состояния (5), которое можно записать в виде

$$f_2 = 0 = \sum_{i=1}^{11} x_i + (x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11}) \frac{\alpha}{3} - 1. \quad (17)$$

Последним уравнением является условие электронейтральности

$$f_3 = 0 = x_7 + x_8 + x_9 + x_{10} - x_{11}. \quad (18)$$

Система уравнений (8)–(18) полностью и однозначно определяет термодинамику диссоциированного и ионизованного водяного пара в условиях заметной кулоновской неидеальности. Область применимости уравнения состояния определяется следующими членами разложения по степеням z . Эти члены вычислены в [19]. Ранее вариационным методом в [20] также были рассчитаны последующие члены разложения. Оказалось, что область применимости уравнения состояния (1), (2) весьма широка и определяется неравенством $\alpha \leq 5$.

Используя уравнения (8)–(15), систему можно свести к трем нелинейным уравнениям с тремя неизвестными. В качестве последних выбе-

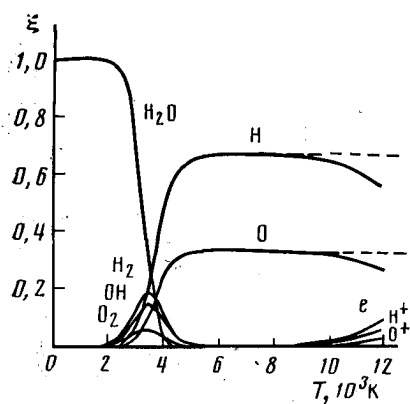


Рис. 3

Рис. 3. Состав плазмы паров воды при $p=10^5$ Па: сплошные линии — данная работа, штриховые — расчет [21, 22]

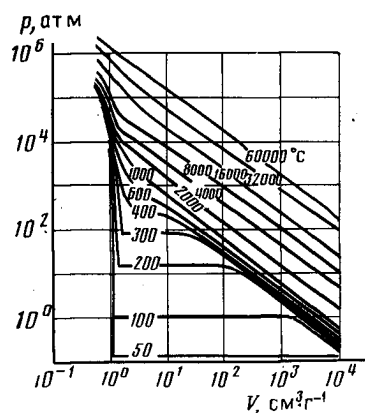


Рис. 4

Рис. 4. Решения широкодиапазонного уравнения состояния в интервале $t=50-60\ 000^\circ\text{C}$

рем, к примеру,

$$x_5=x, x_6=y, x_{11}=z. \quad (19)$$

Уравнения химического равновесия позволяют выразить все x_i через эти три переменные

$$\begin{aligned} x_1 &= p^2xy/k_1, & x_5 &= x, & x_9 &= k_3x^2/k_7z, \\ x_2 &= px^2/k_2, & x_8 &= y, & x_{10} &= k_6y^2/k_8z, \\ x_3 &= py^2/k_3, & x_7 &= k_5x/pz, & x_{11} &= z, \\ x_4 &= pxy/k_4, & x_8 &= k_6y/pz. \end{aligned} \quad (20)$$

Подставляя формулы (20) в соотношения (8)–(18), получим аналитические зависимости функций f_1, f_2, f_3 от x, y, z . Таким образом, получаем систему трех нелинейных уравнений с тремя неизвестными

$$f_1(x, y, z)=0, f_2(x, y, z)=0, f_3(x, y, z)=0. \quad (21)$$

Решение системы осуществлялось методом Ньютона. Параметр кулоновской неидеальности в интервале температур 2000–60 000 К и давлений $p=10^5-4 \cdot 10^9$ Па не превышал двух. Таким образом, мы не выходим за рамки границ применимости теории. Результаты расчета состава плазмы паров воды иллюстрирует рис. 2. Как видно, при температуре $T < 6000$ К заряженной компонентой можно пренебречь. Этот вывод справедлив и при низких давлениях вплоть до 10^5 Па (1 атм). Интересно сравнить полученный результат с результатом расчета состава диссоциированного водяного пара, проведенного в [21, 22] методом исходных атомов (рис. 3) в интервале температур 1000–10 000 К и при давлении 10^5 Па. Различия в составе плазмы при $T > 8000$ К вызваны тем, что при расчете [21, 22] ионизация не учитывалась. Необходимо заметить, что принятое предположение об идеальности незаряженной компоненты в области диссоциации и при больших давлениях не является строго обоснованным. Так, результаты [21, 22] показывают, что при $T=5000$ К и $p=10^8$ Па давление, вычисленное в идеально-газовом приближении, меньше действительного на 30%. Возникают сомнения, что при $p > 10^8$ Па в области диссоциации можно пользоваться не только идеально-газовым приближением, но и вообще газовыми разложениями. В настоящее время вопрос о выборе модели, адекватно описывающей свойства неидеального водяного пара в области диссоциации, остается открытым, и его решение выходит за рамки данной работы. Для уменьшения ошибки вычислений, связанной с принятым предположением, в области диссоциации проводилась шивка низкотемпе-

ратурной интерполяционной части уравнения состояния, автоматически учитывающей неидеальность системы, и высокотемпературной части, справедливой в области малой неидеальности заряженной подсистемы. Таким образом, ошибка вычислений в области диссоциации (3000–7000 К) снижалась по сравнению с идеально-газовым приближением.

Полное уравнение. Изложенная выше методика расчета состава диссоциированного водяного пара дает возможность получить уравнение состояния вида $V=V(p, T)$ в широком интервале температур и давлений ($T=2000-60000$ К, $p=10^5-4 \cdot 10^9$ Па). Исходное количество молекул воды равно полной концентрации ядер кислорода, находящихся в различных состояниях (H_2O, O_2, O, OH, \dots). Уравнение состояния в виде $p(V, T)$ было получено из $V(p, T)$ путем использования итерационной процедуры поиска корня p при заданном V .

Широкодиапазонное уравнение состояния получено путем плавного сшивания в области температур 3000–7000 К низкотемпературной интерполяционной части уравнения состояния и уравнения для диссоциированной ионизованной плазмы паров воды. Решения широкодиапазонного уравнения состояния при фиксированных температурах показаны на рис. 4. Удалось добиться точности и гладкости стыков изотерм на границах подобластей. При этом отклонения от результатов расчета, вызванные необходимостью гладко «сшить» изотермы, не превышают 10%. Данная методика расчета уравнения состояния и реализующий ее комплекс программ позволяют охватить практически весь интервал давлений и температур, соответствующий условиям, существующим в канале мощного электрического разряда в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фортов В. Е., Якубов И. Т.* Физика неидеальной плазмы. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
2. *Наугольных К. А., Рой Н. А.* Электрические разряды в воде. М.: Наука, 1974.
3. *Воробьев В. С., Гулый Г. А., Пасечник Л. Л.* // Тез. обзорн. докл. VI Всес. конф. по физике низкотемпературной плазмы (Ленинград, сент. 1983 г.). Л.: ЛГУ, 1983. С. 34.
4. *Гулый Г. А., Вовченко А. И., Воробьев В. С., Пасечник Л. Л.* // Вестн. АН УССР. 1986. № 4. С. 13.
5. The 1967 IFC Formulation for Industrial Use. Dusseldorf VDI. 1967.
6. The 1968 IFC Formulation for Scientific and General Use. N. Y. ASME. 1968.
7. *Александров А. А.* Уравнения для термодинамических свойств воды и водяного пара.: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ТФЦ ИВТАН, 1978. № 3.
8. *Наберухин Ю. И.* // Ж. структ. химии. 1984. Т. 25. № 2. С. 60.
9. *Seears M. G., Rice S. A.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 5. P. 3236; N 11. P. 6183.
10. *Замышляев Б. В., Менжулин Н. Г.* // ПМТФ. 1971. № 3. С. 113.
11. *Вассерман А. А.* // В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов. 1976. Вып. 10. С. 7.
12. *Wagner W., Pollak R.* // Proc. VIII. Int. Conf. Properties of Water and Steam. 1974. Giens. V. 2. P. 787.
13. *Juza J.* // Acta techn. (CSAV). 1968. V. 13. N 4. P. 489.
14. Международные скелетные таблицы. Теплоэнергетика. 1964. № 4. С. 84.
15. *Кессельман П. М., Бланк Ю. И.* // ТВТ. 1968. Т. 6. № 4. С. 658.
16. *Фортов В. Е.* // УФН. 1982. Т. 138. С. 361.
17. *Bartsch G., Ebeling W.* // Beitr. Plasmaphys. 1971. V. 11. N 5. P. 393.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
19. *Красников Ю. Г.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. № 8. С. 576.
20. *Воробьев В. С., Хомкин А. Л.* // ТВТ. 1972. Т. 10. № 5. С. 939.
21. *Мика В. И., Семенов А. М.* // ТВТ. 1977. Т. 15. № 2. С. 268.
22. *Гейфтер В. М., Мика В. И., Семенов А. М.* Теплофизические свойства веществ. Обзорная информация. М.: ИВТАН, 1976. 98 с.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27.12.88