

УДК 536.423

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ КРИВОЙ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ ВОДА–ПАР

© 2019 г. Н. М. Кузнецов*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

*E-mail: n-m-kuznetsov@yandex.ru

Поступило в редакцию 27.02.2018 г.

После доработки 27.02.2018 г.

Принято к публикации 25.12.2018 г.

Дан краткий критический анализ теоретических кривых фазового равновесия жидкость–пар $P(T)$. На основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса и данных о теплоемкости воды получено двухпараметрическое выражение кривой $P(T)$ для воды в диапазоне температур от тройной точки до 389 К. Параметры кривой $P(T)$ определены по данным о давлении и теплоте испарения воды в тройной точке. Точность функции $P(T)$ сравнима с фактической точностью стандартных термодинамических таблиц воды и водяного пара.

DOI: 10.1134/S0040364419030128

ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства воды и водяного пара, в том числе и зависимость давления от температуры на кривой фазового равновесия $P(T)$, представлены в справочной литературе подробными таблицами и многопараметрическими формулами, полученными путем интерполяции экспериментальных данных [1–3]. При этом интерес, и теоретический, и прикладной, представляют аналитические приближения функции $P(T)$, полученные с использованием формулы Клапейрона–Клаузиуса

$$TdP/dT = Q/(V_2 - V_1), \quad (1)$$

где Q – молярная теплота фазового перехода, V_1 и V_2 – молярные объемы фаз на кривой $P(T)$. Функция $P(T)$ в диапазоне температур от 273.15 К до критической точки в среднем с точностью до нескольких десятков процентов представляется двухпараметрической формулой

$$P(T) = C \exp(-D/T). \quad (2)$$

Точность формулы (2) применительно к более узким интервалам температур ($\Delta T < 100$ К) с соответствующим подбором параметров составляет несколько процентов.

Зависимость (2) обычно получают интегрированием уравнения (1) при следующих трех условиях (см., например, [4]):

$$Q = \text{const}, \quad V_2 \gg V_1, \quad (3)$$

$$PV_2 = RT \quad (\text{идеальный газ}),$$

где R – газовая постоянная. При этом $D = Q/R$, и параметр C может быть определен по табличным данным, относящимся к какой-либо точке

$P_0 = P(T_0)$. Формула (2) точнее, чем можно было бы ожидать исходя из погрешности условий (3). Дело здесь в том, что эти погрешности отчасти компенсируются, и в результате оказывается, что близка к постоянной не теплота фазового перехода, а величина

$$D_1 \equiv RTQ/[(V_2 - V_1)P].$$

Формула (2) следует из (1) при любом нарушении условий (3), если только $D_1 = \text{const}$. Параметр D в (2) есть не что иное, как усредненное значение D_1/R .

В [5] получена другая двухпараметрическая формула

$$P(T) = [(T/\alpha)^{1/8} - A]^8 \text{ кг/см}^2, \quad (4)$$

где $\alpha = 3.3564 \times 10^{-7}$ К, $A = 12.5085$. При выводе этой формулы кроме уравнения (1) использовалась интерполяция экспериментальных данных о зависимости объема и энтальпии фаз на кривой фазового равновесия от давления.

Формула (4) аппроксимирует табличные данные [3] с погрешностью $\Delta P/P < 0.7\%$ в диапазоне давлений от 0.6 кг/см² до критического давления P_k . Данному диапазону на кривой $P(T)$ соответствует диапазон температур

$$358.60 \text{ К} \leq T \leq T_k. \quad (5)$$

Разрешая (4) относительно T , получаем

$$T(P) = \alpha(A + P^{1/8})^8. \quad (6)$$

Аппроксимация (2) имеет простой физический смысл, но по точности она на порядок хуже, чем (4). Аппроксимация (4) с соответствующими значениями параметров α и A применима к широкому классу веществ (проверено на примере

Сравнение расчетов по формуле (12) со справочными данными [3]

T, K	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15	323.15	333.15	343.15	353.15	363.15
$P, (12) \text{ кг/см}^2$	0.006228	0.012513	0.02383	0.04325	0.07520	0.12578	0.2031	0.3177	0.4829	0.7149
$P, [3] \text{ кг/см}^2$	0.006228	0.01252	0.02385	0.04329	0.07526	0.12581	0.20298	0.3171	0.4810	0.7103
$\Delta P/P, \%$	0	0.05	0.08	0.09	0.08	0.02	-0.06	-0.19	-0.27	-0.64
$\Delta T/T, \%$	0	0.003	0.004	0.005	0.005	0.001	-0.004	-0.01	-0.02	-0.05

СО, СО₂, фреонов [6], насыщенных углеводородов от метана до эйкозана [7]). Это уже само по себе наводит на мысль о том, что формула (6) не является чисто интерполяционной. В [6] показано, что числа 8 и 1/8 в ней имеют физический смысл.

Вследствие большого уменьшения плотности жидкости и увеличения плотности газа при движении вдоль кривой $P(T)$ от тройной точки к критической не удается получить единой физически обоснованной и достаточно точной формулы для всей кривой. В случае воды существенной дополнительной причиной этого являются аномалии термодинамических свойств воды, обусловленные водородными связями и большим дипольным моментом. Такие аномалии особенно ярко выражены при низких температурах и ослабевают с ростом температуры. Даже при многопараметрической интерполяции кривой $P(T)$ в случае воды выделяют несколько температурных интервалов, например, от 273.15 до 413.15 К, от 413.15 до 553.15 К и от 553.15 К до критической температуры [3]. Формула (4), удовлетворительная по точности, относится также к ограниченному интервалу температур (см. условие (5)). Для получения физически обоснованной и достаточно точной аппроксимации кривой $P(T)$ в остальном диапазоне температур следует учесть термодинамические свойства воды и насыщенного водяного пара при низких температурах. Решение такой задачи, являющееся главной целью статьи, приводится ниже.

ВЫВОД АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЗАВИСИМОСТИ $P(T)$ ДЛЯ СИСТЕМЫ ВОДА–ПАР ВНЕ ДИАПАЗОНА (5)

Имеется в виду остальной по отношению к (5) диапазон существования равновесной двухфазной системы вода–пар:

$$T_1 = 273.15 \text{ К (тройная точка)} \leq T \leq 358.60 \text{ К. (7)}$$

Диапазону (7) на кривой $P(T)$ соответствует диапазон давлений [3]

$$P_1 = 0.006228 \leq P \leq 0.6 \text{ кг/см}^2. \quad (8)$$

В этом диапазоне выполнены второе и третье условия из (3), но теплота фазового перехода вода–пар зависит от температуры. В Приложении показано, что эта зависимость выражается в виде

$$Q(T) = B - bT, \quad (9)$$

где Q – молярная теплота испарения,

$$B = (Q_1 + bT_1), \quad (10)$$

$Q_1 = 45.06 \text{ кДж/моль}$ – значение $Q(T)$ при T_1 [8], $b = 5R$ – разность молярных теплоемкостей воды и пара при постоянном давлении в диапазоне (7).

Подстановка (9) в (1) и замена в знаменателе правой части (1) $V_2 - V_1$ на RT/P дает

$$d \ln P / d \ln T = B / (RT) - b / R = B / (RT) - 5. \quad (11)$$

Интегрируя (11) и выбирая интегральную кривую, проходящую через точку (P_1, T_1) , получаем

$$P(T) = P_1 \exp \left[(B/R) \left((1/T_1) - (1/T) \right) \right] (T_1/T)^5. \quad (12)$$

Отметим, что близкой по структуре формулой определяется давление насыщенного пара над твердым телом в классическом пределе для теплоемкости твердого тела (высокие температуры, закон Дюлонга и Пти [4]).

Точность формулы (12) иллюстрируется таблицей.

Средний модуль погрешности $\Delta P/P$ по всему интервалу температур таблицы равен 0.15.

В последней строке таблицы приведена погрешность формулы (12), определяющей в неявном виде функцию $T(P)$. Средний модуль погрешности $\Delta T/T$ по всему интервалу температур таблицы равен 0.01. Согласно (11)

$$(\Delta P/P) / (\Delta T/T) = Q_1 / (RT) + 5T_1/T - 5. \quad (13)$$

Значение правой части формулы (13) изменяется в интервале температур таблицы от 20 до 14. Этому и соответствует большое различие погрешностей, указанных в двух последних строках таблицы. Точность (12) как неявной функции $T(P)$ сравнима с точностью справочных четырехзначных таблиц $T(P)$ (см. таблицу для сухого насыщенного пара по давлениям [1]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученной формулой (12) для кривой фазового равновесия вода–пар при низких температурах вместе с (4) замыкается весь температурный интервал аналитического представления этой кривой от тройной точки до критической с точностью от десятых до сотых долей процента.

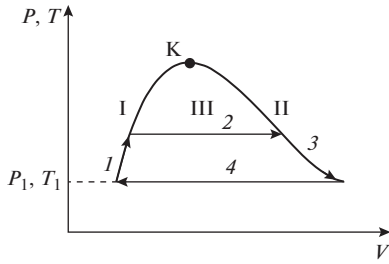


Рис. 1. Фазовая диаграмма: I – жидкость, II – пар, III – двухфазная область, К – критическая точка.

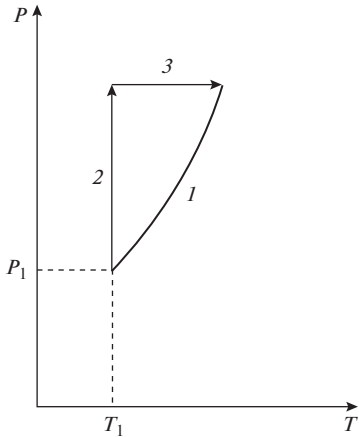


Рис. 2. Схема интегрирования: 1 – кривая фазового равновесия; 2 и 3 – направления интегрирования.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для определения зависимости теплоты конденсации Q от температуры обратимся к фазовой диаграмме системы вода–пар на плоскости TV на рис. 1.

Рассмотрим изменение энтальпии ΔH воды и пара при перемещении по часовой стрелке вдоль замкнутого контура, состоящего из четырех линий: 1 – границы жидкости с двухфазной смесью, 2 – изотермы испарения при T_2 , 3 – границы газа (сухого пара) с двухфазной смесью, 4 – изотермы конденсации при T_1 . На плоскости PT линии 1 и 2 проецируются на кривую $P(T)$, а 2 и 4 – в точки.

В дальнейших расчетах используем общее интегральное выражение для приращения энтальпии ΔH при переходе из точки (P_1, T_1) в текущую точку (P, T) в однофазной области

$$\Delta H = H(P, T) - H(P_1, T_1) = \int_{P_1}^P [V - T(\partial V / \partial T)_P] dP + \int_{T_1}^T C_p dT. \tag{14}$$

Первый интеграл в (14) вычисляется при T_1 , а второй – при давлении P .

В соответствии с указанной выше нумерацией четырех линий обозначим изменение энтальпии при прохождении от начала до конца линии в виде $\Delta H_1, \Delta H_2$ и т.д.

Вычисление первого и второго интегралов в (14) производится соответственно вдоль вертикальной и горизонтальной прямой на плоскости PT (рис. 2).

Вычисление ΔH_1 . Легко убедиться в том, что первый интеграл много меньше второго. Объем жидкости и в целом подынтегральная функция первого интеграла при изменении давления на величину порядка 1 кг/см^2 практически не изменяются. По порядку величины первый интеграл при $P = 0.7 \text{ кг/см}^2$ равен $18 \text{ см}^3/\text{моль} \times 0.7 \text{ кг/см}^2 \approx 13 \text{ кг см}^3/\text{моль} = 1.3 \text{ Дж/моль}$. Теплоемкость воды в рассматриваемом интервале температур равна $18 \text{ кал}/(\text{моль град}) = 9R$, и второй интеграл в той же точке на кривой $P(T)$ равен $18 \times 90 \text{ кал/моль} = 6772 \text{ Дж/моль}$.

В интервале $T_1 \leq T \leq T_1 + 90 \text{ К}$ с точностью до малого значения первого интеграла $\Delta H_1 = 9R(T - T_1)$.

Вычисление ΔH_3 . На линии 3 (идеальный газ) первый интеграл в (14) равен нулю. С точностью до вклада малой теплоемкости внутримолекулярных колебаний $C_p = 4R$ и

$$\Delta H_3 = \int_{T_1}^T C_p dT = -4R(T - T_1).$$

При испарении вдоль линии 2 и конденсации вдоль линии 4 имеем соответственно $\Delta H_2 = Q(T)$, $\Delta H_4 = -Q(T_1)$, где $Q(T)$ и $Q(T_1)$ – молярная теплота конденсации при T и T_1 соответственно.

При обходе по замкнутому контуру $\sum_1^4 \Delta H_i = 0$.

Из выражений для $\Delta H_1 - \Delta H_4$ получаем

$$Q(T) = Q_1 - 5R(T - T_1). \tag{15}$$

С точностью до обозначений формула (15) тождественна формулам (9) и (10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вукалович М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Машгиз, 1950.
2. Ривкин С.А., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1975.
3. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
5. Кузнецов Н.М. Двухфазная смесь вода–пар. Уравнение состояния, скорость звука, энтропии // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 4. С. 858.
6. Кузнецов Н.М. Уравнение состояния и кривая фазового равновесия систем жидкость–пар // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 613.
7. Кузнецов Н.М., Александров Е.Н., Давыдова О.Н. Аналитическое представление кривых фазового равновесия жидкость–пар для насыщенных углеводородов // ТВТ. 2002. Т. 40. № 3. С. 395.
8. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энц., 1988.