

УДК 536.71

БИНОДАЛЬ СЕРЫ И ЗАКОНЫ ПОДОБИЯ ДЛЯ ЛИНИИ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

© 2022 г. Е. М. Апфельбаум*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: apfel_e@mail.ru

Поступило в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 02.03.2022 г.

Принято к публикации 07.06.2022 г.

Показано, что законы подобия в области жидкости и флюида для линии единичного фактора сжимаемости, полученные ранее для веществ с постоянным составом, применимы и к такому веществу, как сера, в окрестности критической точки которой преобладают двух–трехатомные кластеры, а в окрестности линии плавления – восьмиатомные. Бинодаль жидкость–газ, построенная на основе данных законов подобия, хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364422040184

ВВЕДЕНИЕ

Законы подобия в термодинамике появились одновременно со знаменитым уравнением Ван-дер-Ваальса. Они представляют собой общие соотношения между термодинамическими величинами, которые оказываются верны для широкого класса веществ или моделей в широком диапазоне параметров. Хорошо известными примерами законов подобия являются принцип соответственных состояний и закон прямолинейного диаметра кривой сосуществования жидкость–газ (далее просто бинодаль) [1]. Помимо них, есть еще множество других законов подобия. Хотя некоторые из них могут быть даже обоснованы, например с помощью скейлинга параметров отдельных атомов [2], вопросы о точности и границах применимости большинства из них остаются открытыми и очень часто решаются только путем прямого сравнения с данными измерений (когда возможно). Тем не менее законы подобия продолжают широко использоваться и по сей день, например, для оценки координат критических точек (КТ) и положения бинодалей [3–9], лежащих в области сравнительно высоких температур. Так, для металлов и полупроводников соответствующие методики измерений и наиболее точных расчетов только приближаются к исследованию равновесия жидкость–газ [10–12]. Поэтому результаты, полученные на основе законов подобия, все еще не потеряли своей актуальности.

Ранее были рассмотрены законы подобия для ряда идеальных линий [6–9]. На основе одного из них в [6] удалось построить общее уравнение для бинодали. Данный подход проверен для различных газов и жидкостей, у которых положение би-

нодалей и КТ известно из эксперимента [8]. Также он применен и для оценки КТ и положения бинодалей различных металлов, для которых соответствующие измерения пока невозможны (см. [9] и ссылки там). При этом остался еще один особый класс веществ, для которых тоже имеются необходимые данные измерений бинодали и КТ. Это такие вещества, как фосфор, селен и сера, являющиеся диэлектриками в кристаллическом состоянии. Они отличаются от всех ранее рассмотренных газов и жидкостей с известными КТ тем, что в жидкой фазе у них наблюдается аллотропия состава [13]. Представляет интерес проверка механизма и возможности работы предложенных соотношений подобия именно для таких веществ с переменным составом на примере серы, для которой имеется больше всего необходимых экспериментальных данных.

ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ И УРАВНЕНИЕ ДЛЯ БИНОДАЛИ

Широкий класс законов подобия связан с универсальной формой идеальных линий для различных величин на фазовой плоскости, например плотность–температура (ρ – T) [14–16]. Сама идеальная линия для какой-либо термодинамической величины определяется как контур на фазовой плоскости, вдоль которого значение этой величины совпадает с ее значением для идеального газа при тех же ρ и T . В частности, идеальные линии для давления P и энтальпии H оказываются прямыми для всей фазовой плоскости ρ – T в области жидкости и закритического флюида. Далее рассматривается только первая из них. На ней давле-

ние произвольной системы совпадает с давлением идеального газа, или ее фактор сжимаемости $Z \equiv P/(nk_B T) = 1$. Здесь $n = \rho/m$ – концентрация частиц, m – масса частицы, k_B – постоянная Больцмана. Прямолинейность линии $Z = 1$ изначально была получена для уравнения Ван-дер-Ваальса, но позже оказалось, что эта закономерность сохраняется и для куда более широкого класса веществ. Так, в базе данных NIST [17] содержатся данные по ~70 веществам, но лишь у пяти из них эта линия – не прямая [8]. Ее уравнение на плоскости ρ – T записывается как

$$T/T_B + \rho/\rho_B = 1. \quad (1)$$

Здесь T_B, ρ_B – бойлевские параметры, определяющие точки, в которых линия $Z = 1$ пересекается с осями координат (более подробно см. [6–9]). Помимо универсальной прямолинейности этой линии установлена и ее корреляция с расположением жидкой ветви бинодали жидкость–газ. А именно, линия $Z = 1$ является касательной к продолжению бинодали за тройную точку при $T \rightarrow 0$ [7, 14]. Используя это асимптотическое свойство, в [6] удалось построить общее уравнение для обеих ветвей бинодали, которое содержало один подгоночный параметр и описывало известные бинодали с точностью 4%. Более детально его описание приведено в [6, 9]. Здесь же потребуется только его явный вид

$$\begin{aligned} \rho_{L,G} &= \frac{\rho_{2D}}{2} \left\{ 1 \pm \left[1 - \exp\left(-\frac{q\tau}{1-\tau}\right) \right]^\beta \right\}, \quad \tau = 1 - T/T_c, \\ \rho_{2D} &= 2\rho_c + A\tau + B\tau^{2\beta}, \\ A &= \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[\frac{T_c}{T_B} - 2\beta \left(1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} \right) \right], \\ B &= \frac{\rho_B}{1-2\beta} \left[1 - 2\frac{\rho_c}{\rho_B} - \frac{T_c}{T_B} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь индексы L и G обозначают плотность на жидкой и газовой ветвях бинодали соответственно, а индекс c относится к величинам в критической точке. Индекс $2D$ обозначает удвоенную плотность на диаметре бинодали, т.е. $\rho_{2D} = \rho_L + \rho_G$.

Асимптотическое поведение при $T \rightarrow 0$ определяет выражения для коэффициентов A и B . Показатель степени $\beta = 0.326$ – это критический индекс, который определяется теорией скэйлинга [1]. Величина же $q = Q/(k_B T_c)$, где Q – это некоторая эффективная теплота испарения, которая и рассматривалась как подгоночный параметр.

Помимо (2), существуют также и соотношения, связывающие бойлевские и критические параметры. Одно из них получено в [6–9]:

$$\frac{\rho_c}{\rho_B} + \frac{T_c}{T_B} = L_1, \quad (3)$$

где $L_1 \approx 0.67$. Соотношение (3) выполняется практически для всех веществ из базы данных NIST [17] (см. табл. 1 в [8]). Есть еще одно соотношение

$$Z_c = \frac{\rho_c}{\rho_B}. \quad (4)$$

Здесь Z_c – это фактор сжимаемости в критической точке, соответственно давление $P_c = (n_c)^2 k_B T_c / n_B$. Уравнение (4) известно как соотношение Тиммерманса [14]. Оно имеет несколько меньшую область применимости, чем уравнение (3). Тем не менее во многих случаях оно дает достаточно точные значения критического давления.

БИНОДАЛЬ СЕРЫ И ЛИНИЯ ЕДИНИЧНОГО ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ

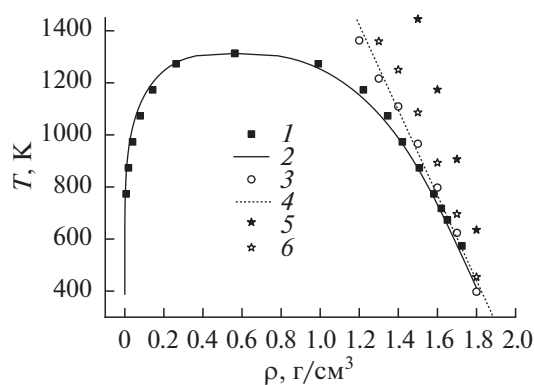
Уравнение состояния и положение бинодали и КТ серы в жидком состоянии исследовались с начала 20-го века и уже к 1980-м годам были получены достаточно точные данные измерений, обобщенные в [18, 19]. Значение $T_c = 1313$ К совпадает в обеих работах, а остальные параметры находятся в пределах взаимных погрешностей: $P_c = 179.7$ атм, $\rho_c = 0.563$ г/см³ [18]; $P_c = 205$ атм, $\rho_c = 0.6$ г/см³ [19]. Давление насыщенного пара серы приведено в [18], а в [19] представлены также данные P – ρ – T на изохорах вплоть до сверхкритических температур и плотностей от 0.2 до 1.8 г/см³. Справочные данные для серы таковы: плотность при нормальных условиях $\rho_n = 2.07$ г/см³ (α -фаза), температура плав-

Температура T , экспериментальное давление насыщенных паров P_s , экспериментальные плотности пара ρ_{G-EXP} и жидкости ρ_{L-EXP} по данным [18, 19] и теоретические ρ_G и ρ_L , рассчитанные по (2)

T , К	P_s , атм	ρ_{G-EXP} , г/см ³	ρ_{L-EXP} , г/см ³	ρ_G , г/см ³	ρ_L , г/см ³
773	2.05	7.01×10^{-3}	1.57	6.87×10^{-3}	1.57
873	6.39	1.86×10^{-2}	1.50	1.77×10^{-2}	1.47
973	16.5	3.99×10^{-2}	1.41	3.81×10^{-2}	1.40
1073	38.0	7.91×10^{-2}	1.31	7.71×10^{-2}	1.30
1173	77.7	0.1426	1.19	0.136	1.17
1273	144.5	0.263	0.99	0.25	0.97

ления $T_m = 386$ К (из α -фазы), плотность жидкости в точке плавления $\rho_m = 1.819$ г/см³, при этом сера расширяется на 5.1% [20]. Зависимости $P(T)$ в [19] практически линейны для всех представленных изохор. Это позволяет для каждой заданной изохоры с известной плотностью провести линейную интерполяцию по T и определить линию $Z = 1$ напрямую, решив уравнение $P(n, T) = nk_B T$, если известен структурный состав серы. В своих различных кристаллических фазах сера в узлах решеток содержит кольцеобразные молекулы S_8 , и они же доминируют в окрестности линии плавления при не слишком высоких температурах ($T < 1500$ К) и не слишком малых плотностях ($\rho > 1.3$ г/см³ $\sim 2\rho_c$) [13, 18, 19]. Однако при повышении температуры и уменьшении плотности появляются молекулы и с меньшим числом атомов [20]. Так, в окрестности критической точки среднее число атомов в молекуле оценено как 2.78 [18]. В парах же при температурах от 1273 до 1673 К преобладает смесь S_2 и S , а при еще больших T остаются только атомы [20]. Поэтому возникает неопределенность в выборе массы частицы m , необходимой для нахождения концентрации $n = \rho/m$. Для разрешения этой неопределенности следует ограничиться вышеуказанной областью жидкости, в которой преобладают S_8 . Соответственно, масса $m = 8m_s = 256.52$ г/моль. И в этой области линия $Z = 1$ оказалась прямой – рисунок. Точнее точки, полученные на отдельных изохорах, описываются линейной зависимостью (1) с ошибкой менее 2% при $T_B = 3384$ К и $\rho_B = 2.07$ г/см³, причем $\rho_B \sim \rho_n$, как и для многих более простых веществ [8]. Важно заметить, что если рассмотреть линию $Z = 1$ с $m = 2m_s = 64.13$ г/моль, то она тоже будет прямой в представленном диапазоне температур, но будет находиться при существенно больших плотностях. Другие же линии могут вообще быть непрямыми уже при этих температурах, как линия с $m = 4m_s = 128.26$ г/моль (рисунок).

Далее вполне естественно проверить возможность описания соотношением (2) экспериментальной бинодали серы [18, 19]. Общая процедура определения трех неизвестных параметров в (2) – T_c , ρ_c и q , представлена в [6]. Для серы в данном случае она упрощается, так как неизвестным параметром является лишь q . В качестве ρ_c выбрано значение из [18], т.е. 0.563 г/см³. Прделав эту процедуру, находим, что $q = 6.5$ является оптимальным. Результаты расчетов по (2), экспериментальная бинодаль по данным [18, 19] и линия $Z = 1$ представлены на рисунке. Кроме этого, в таблице для определенного набора температур приведены экспериментальные плотности и давление насыщенного пара, а также плотности, рассчитанные по соотношениям (2).



Фазовая диаграмма серы: 1 – бинодаль по данным измерений [18, 19]; 2 – бинодаль, рассчитанная по (2); 3 – линия $Z = 1$, построенная по экспериментальным данным [19] при $m = 8m_s$; 4 – линия $Z = 1$ по (1) с $T_B = 3384$ и $\rho_B = 2.07$ г/см³; 5 – то же, что линия 3, но при $m = 2m_s$, 6 – то же, что линия 3, но при $m = 4m_s$.

Как можно видеть из таблицы, соотношения (2) описывают “жидкую” ветвь бинодали с ошибкой, не превышающей 3%, для газовой ошибка может достигать 5%, что вполне соответствует точности измерений в [18, 19]. Отклонение линии $Z = 1$ от зависимости (1) становится больше с ростом температуры и уменьшением плотности. Поэтому можно ожидать, что при более высоких температурах, чем представлены в [18, 19], прямолинейная зависимость (1) будет нарушена, как это уже наблюдалось, например, у ртути при переходе к более низким плотностям [21]. Это может быть связано как раз с аллотропией состава серы.

Проверка соотношения (3) приводит к значению $L_1 = 0.66$, что вполне укладывается в общую картину для других веществ [8]. Соотношение Тиммерманса (4) тоже приводит к $Z_c = 0.27$, что весьма близко к значению $Z_c = 0.263$, полученному в [18]. Однако критическое давление $P_c = Z_c \rho_c k_B T_c / m$ ближе к экспериментальной величине 179 атм, только если учесть, что сера в окрестности КТ состоит уже не из S_8 , а из двух–трехатомных молекул. Если взять число атомов в молекуле, как в [18], т.е. 2.78, то (4) дает $P_c = 186$ атм. Таким образом, при уменьшении плотности аллотропия состава все же влияет на исследуемые соотношения подобия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем кратком сообщении показано на основе анализа экспериментальных данных, что соотношения подобия, связанные с линией единичного фактора сжимаемости, выполняются и для серы, несмотря на аллотропию состава этого вещества, наблюдаемую в области жидкости, газа и за критического флюида. Это обстоятельство, однако, становится важным при уменьшении плотности, и

его надо учитывать при использовании рассматриваемых соотношений подобия в данной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978.
2. *Смирнов Б.М.* Скэйлинг в атомной и молекулярной физике // УФН. 2001. Т. 171. № 12. С. 1291.
3. *Фортв В.Е., Дремин А.Н., Леонтьев А.А.* Оценка параметров критической точки // ТВТ. 1975. Т. 13. № 5. С. 1072.
4. *Morel V., Bultel A., Chéron B.G.* The Critical Temperature of Aluminum // Int. J. Thermophys. 2009. V. 30. № 6. P. 1853.
5. *Kulinskii V.L.* Simple Geometrical Interpretation of the Linear Character for the Zeno-line and the Rectilinear Diameter // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 8. P. 2852.
6. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. № 35. P. 11825.
7. *Воробьев В.С., Апфельбаум Е.М.* Обобщенные законы подобия на основе некоторых следствий уравнения Ван-дер-Ваальса // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
8. *Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S.* Systematization of the Critical Parameters of Substances Due to their Connection with Heat of Evaporation and Boyle Temperature // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. № 1. P. 8.
9. *Апфельбаум Е.М.* Расчет бинодали висмута на основе законов подобия для линии единичного фактора сжимаемости // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 507.
10. *Korobenko V.N., Rakhel A.D.* Observation of a First-order Metal-to-nonmetal Phase Transition in Fluid Iron // Phys Rev. B. 2012. V. 85. № 1. 014208.
11. *Nikolaev D.N., Kulish M.I., Dudin S.V., Mintsev V.B., Lomonosov I.V., Fortov V.E.* Measurement of Dense Plasma Temperature of the Shock-Compressed Silicon // Contrib. Plasma Phys. 2021. V. 61. № 10. e202100113.
12. *Minakov D.V., Paramonov M.A., Levashov P.R.* Thermophysical Properties of Liquid Molybdenum in the Near-critical Region Using Quantum Molecular Dynamics // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. № 18. 184204.
13. *Ludwig R., Behler J., Klink B., Weinhold F.* Molecular Composition of Liquid Sulfur // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 17. P. 3199.
14. *Филиппов Л.П.* Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1988.
15. *Недостун В.И.* Асимптотические свойства идеальных кривых на термодинамической поверхности // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 79.
16. *Недостун В.И.* Идеальные кривые, термодинамика, геометрия, использование. Одесса: Изд. центр, 2021.
17. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G.* NIST Standard Reference Database #69. In: NIST Chemistry WebBook / Eds. Linstrom P.J., Mallard W.G. Gaithersburg, MD: NIST, 2004. <http://webbook.nist.gov>
18. *Rau H., Kuty T.R.N., Guedes de Carvalho J.R.F.* High Temperature Saturated Vapor Pressure of Sulphur and the Estimation of Its Critical Quantities // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. № 6. P. 291.
19. *Fisher R., Schmutzler R.W., Hensel F.* Equation of State of Liquid Sulphur and Selenium // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 35–36. Part 2. P. 1295.
20. *Дриц М.Е.* Свойства элементов. Спр. М.: Металлургия, 1983.
21. *Фокин Л.Р., Попов В.Н.* Общая функция единичного фактора сжимаемости для жидкой и газообразной ртути // ТВТ. 2013. Т. 51. № 4. С. 520.