

УДК 533.1+536.71

ШИРОКОДИАПАЗОННЫЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ¹

Р. Х. Болотнова

Институт механики УНЦ РАН, Уфа

Аннотация. Предлагается методика построения широкодиапазонных уравнений состояния органических жидкостей, описывающих газовую и жидкую фазы, включая диссоциацию и ионизацию, возникающую при интенсивном схлопывании паровых пузырьков, сопровождающимся сверхвысокими давлениями и температурами.

Ключевые слова: давление, внутренняя энергия, функция Грюнайзена, состояние насыщения, диссоциация, ионизация

1 Введение

Органические жидкости используются в различных научно-технических системах, функционирующих как при медленно протекающих процессах, так и в режиме импульсных воздействий [1]. Это требует исследования термодинамических характеристик веществ в широком диапазоне изменения параметров. При описании свойств обычных (Н-) и дейтерированных (D-) жидкостей предлагается использовать форму уравнения состояния Ми-Грюнайзена в виде суммы потенциальной (холодной), тепловой и химической составляющих для давления и внутренней энергии [2, 3]:

$$p = p^{(p)} + p^{(T)}, \quad \varepsilon = \varepsilon^{(p)} + \varepsilon^{(T)} + \varepsilon^{(ch)}.$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 02-01-97912, 05-01-00045)

Холодная составляющая давления и энергии описывается потенциалом типа Борна-Майера [2, 3]:

$$p^{(p)}(\rho) = A \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-\beta+1} \exp \left[b \left(1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-\beta} \right) \right] - K \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\xi+1}, \quad \rho = \frac{1}{V},$$

$$\varepsilon^{(p)}(\rho) = \int_{\rho^\circ}^{\rho} \frac{p^{(p)}(\rho)}{\rho^2} d\rho = \frac{A}{\beta \rho_0 b} \exp \left[b \left(1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-\beta} \right) \right] - \frac{K}{\xi \rho_0} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\xi} + \varepsilon^\circ. \quad (1)$$

Здесь A , K , b , ξ , β — константы; ε° — константа интегрирования для выполнения условия: $\varepsilon^{(p)}(\rho^\circ) = 0$ ($p^{(p)}(\rho^\circ) = 0$). При определении тепловых составляющих ($p^{(T)}$, $\varepsilon^{(T)}$) принимается приближение, следующее из термодинамического тождества

$$T \xi_V(V, T) = p + \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T, \quad \xi_V(V, T) \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

при условии постоянства теплоемкости c_V и зависимости изохорического коэффициента давления ξ_V и функции Грюнайзена Γ от объема:

$$p_T(V, T) = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V T \equiv \xi_V(V) T = \frac{\Gamma(V) c_V}{V} T, \quad \varepsilon_T = c_V T. \quad (2)$$

В связи с отсутствием экспериментальных данных по дейтерированным веществам плотность и теплоемкость определялись с учетом отношения молекулярных весов обычного вещества и его дейтерированного аналога.

2 Область низкого давления и критического состояния

В области низкого давления ($p < 10$ бар) параметры газовой фазы удовлетворяют уравнению состояния совершенного газа $p = R/M\rho T$ ($R = 8310$ Дж/(кмольК)) и характеризуются теплоемкостью при постоянном объеме c_G [5]. Величины теплоемкости c_{L0} , плотности ρ_{L0} жидкого состояния при нормальных условиях и критические параметры ρ_{cr} , p_{cr} , T_{cr} приведены в Табл. 1. Плотности жидкости $\rho_{LS}(p)$ и газа $\rho_{GS}(p)$ на линии насыщения определялись из дифференциального уравнения Клайперона-Клаузиуса [3]:

$$\frac{dT_S}{dp} = \frac{T_S(p)}{h_{LG}(p)} \left(\frac{1}{\rho_{LS}(T)} - \frac{1}{\rho_{GS}(T)} \right).$$

Таблица 1

Параметры уравнений состояния молекулярной фазы

№	Название	Ацетон		Бензол		Тетрадекан	
		C_3H_6O	C_3D_6O	C_6H_6	C_6D_6	$C_{14}H_{30}$	$C_{14}D_{30}$
1.	M , кг/кмоль	58	64	78	84	198	228
2.	c_G , Дж/(кгК)	1148.0	1040.4	960.0	889.4	1580.0	1372.1
3.	c_L , Дж/(кгК)	1516.8	1374.6	1194	1108.7	1670	1450.3
4.	ρ_{L0} , кг/м ³	810	894	879	946.6	763	878.6
5.	ρ_{cr} , кг/м ³	280	309	304	324.7	222	255.6
6.	C_{0L} , м/с	1189	1131.7	1306	1258.5	1331	1240.4
7.	$\varepsilon_G^{ch} \cdot 10^5$, Дж/кг	0.31	0.63	1.15	1.3	0.36	0.62
8.	$\varepsilon_m^o \cdot 10^6$, Дж/кг	0.689	0.624	0.392	0.364	0.353	0.307
9.	ρ_L^o / ρ_{L0}	1.399		1.173		1.1625	
10.	$A_m \cdot 10^7$, Па	0.73528		7.0		6.6	
11.	b_m	41.602		37.35		33.93	
12.	$K_m \cdot 10^9$, Па	0.4		0.38		0.28	
13.	ξ_m	0.9		1.2		1.1	
14.	β_m	0.3333		0.3333		0.3333	

Внутренняя энергия пара $\varepsilon_G(\rho_{GS}(T), T)$ и внутренняя энергия жидкости $\varepsilon_L(\rho_{LS}(T), T)$ корректировались, исходя из условия согласования на линии насыщения [3]:

$$\varepsilon_G(\rho_{GS}(T), T) = \varepsilon_L(\rho_{LS}(T), T) + h_{LG}(T) - p_S(T) \left(\frac{1}{\rho_{GS}(T)} - \frac{1}{\rho_{LS}(T)} \right). \quad (3)$$

Давление насыщения $p_S(T)$ аппроксимировано по данным [4, 5] (Рис. 1(а)):

$$p_S(T) = p_* \exp \left(-\frac{T_1}{T - T_2} \right) + p_{**} \left(1 + \tan h \left(\frac{T - T_{cr}}{T_3} \right) \right). \quad (4)$$

Значения параметров в (4) сведены в Табл. 2.

Таблица 2

Аппроксимационные параметры давления на линии насыщения

№	Название	Ацетон	Бензол	Тетрадекан
1.	p_{cr} , бар	46.6	49.2	15.7
2.	$p^* \cdot 10^4$, бар	2.385	2.68	1.7
3.	p^{**} , бар	2.85	–	0.54
4.	T_{cr} , К	508.0	562.0	693.0
5.	T_1 , К	3000	3450	4150
6.	T_2 , К	32	15	102
7.	T_3 , К	4	–	10

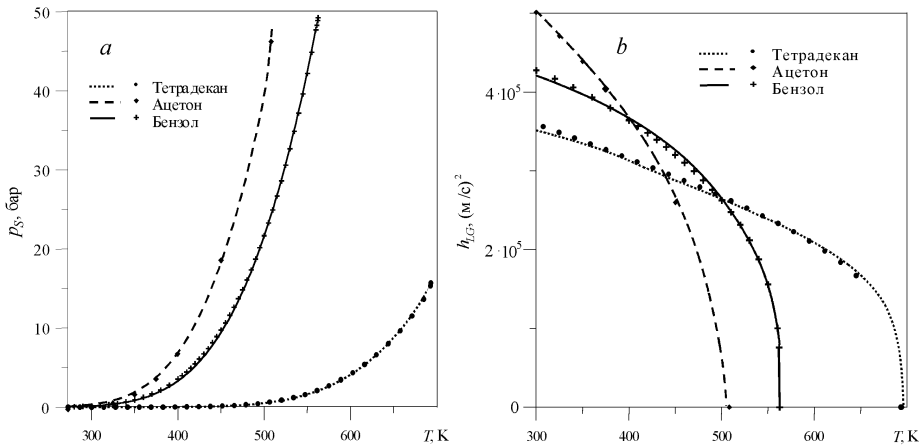


Рис. 1. а — аппроксимация давления насыщения $p_s(T)$; б — расчетная теплота парообразования $h_{LG}(T)$; точки — данные [4, 5].

3 Диссоциация и ионизация газа

Для рассматриваемых жидкостей имеет место изменение наклона прямой ударной адиабаты в координатах скорость ударной волны (D) — массовая скорость (U), что соответствует недиссоциированной и диссоциированной фазам [6] (см. Рис. 2(а)). Это связано с фазовыми переходами, химическими реакциями, диссоциацией молекул и так далее и сопровождается изменением структуры вещества и поглощением энергии. В диссоциированной фазе тепловое движение ионов и электронов становится независимым. При переходе из молекулярной (недиссоциированной) в атомарную (диссоциированную) фазу вещество рассматривается как смесь двух компонент — молекулярной ($k = m$) и атомарной ($k = d$) с различными уравнениями состояния с аддитивными давлениями компонент m и d :

$$\begin{aligned} x_k &= \varphi_k \rho_k / \rho, \quad (k = m, d), \quad \rho = \varphi_m \rho_m + \varphi_d \rho_d, \quad \varphi_m + \varphi_d = 1, \\ \varepsilon &= x_m \varepsilon_m(\rho_m, T) + x_d \varepsilon_d(\rho_d, T), \quad p = \varphi_m p_m(\rho_m, T) + \varphi_d p_d(\rho_d, T). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь φ_d и x_d — объемные и массовые доли диссоциированного газа. Диссоциированное и ионизированное состояния газа соответствуют смеси «моно атомных» газов, состоящих из атомов или ионов и электронов. В связи с «моно атомной» структурой показатель адиабаты в этом случае следующий: $\gamma = \Gamma + 1 = 1.667$. Удельная теплоемкость диссоциированного газа: $c_d = 3/2nk^{(B)}$, где $k^{(B)} = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К — константа Больцмана и n — число атомов и ионов в единице массы газа [2]. Сверхвысокие температуры и давления в процессе суперсжатия микропузырьков при коллапсе

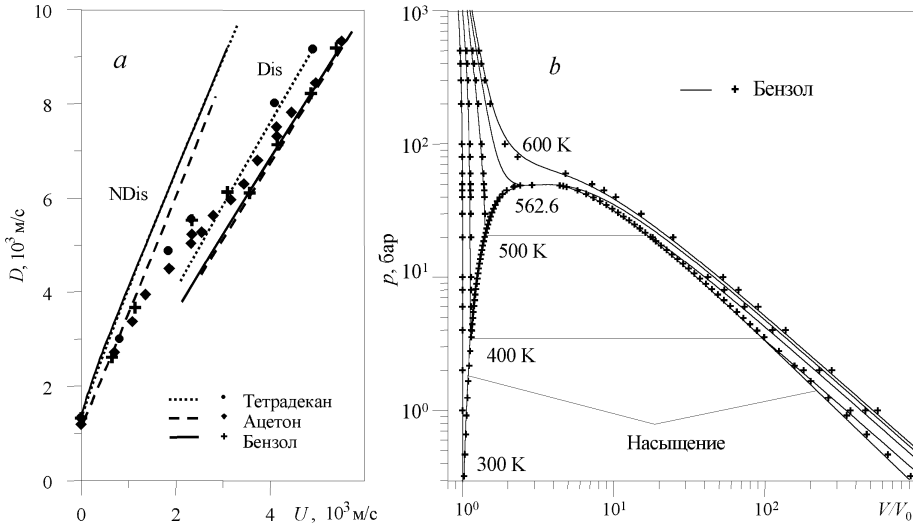


Рис. 2. а — ударные адиабаты молекулярной (Ndis) и диссоциированной (Dis) фаз в (D, U) координатах, точки — экспериментальные данные [6]; б — расчетные изотермы бензола недиссоциированной жидкой и газовой фаз; точки — экспериментальные данные [4]

в центральной зоне [1] существуют в течение долей пикосекунд (10^{-13} – 10^{-10} с). Для таких временных диапазонов вклад электронов в теплоемкость ионизированных состояний пренебрежимо мал [2] и не учитывается при определении теплоемкости ионизированной плазмы (Табл. 3). Химическая доля внутренней энергии для диссоциированной фазы была рассчитана с учетом энергии диссоциации $\varepsilon_d^{(ch)}$ молекулы и энергии ионизации $\varepsilon_i^{(ch)}$, зависящей от уровня ионизации x_k всех типов состояний электронного возбуждения ($k = 1, \dots, Z$), и соответствующей химическим энергиям (потенциалам ионизации) $\varepsilon_k^{(ch)}$ для всех атомов в молекуле [2]:

$$\varepsilon^{(ch)} = \varepsilon_m^{(ch)} + x_{d0} \left(\varepsilon_d^{(ch)} + \varepsilon_i^{(ch)} \right), \quad \varepsilon_i^{(ch)} = \sum_{k=1}^Z x_k \varepsilon_k^{(ch)}. \quad (6)$$

С использованием данных [7] рассчитана энергия полной диссоциации молекулы на атомы (Табл. 3). Энергия ионизации $\varepsilon_i^{(ch)}$ была получена исходя из энергий связи для всех Z типов электронов соответствующей молекулы. Каждый из этих Z типов электронов Z_e в молекуле имеет свою энергию связи $\varphi_k \equiv k^{(B)} T_k$, которая определяется температурой ионизации T_k [8]. Например, для D-ацетона энергия ионизации определяется следующим образом:

Таблица 3

Константы уравнений состояния диссоциированной и ионизированной фаз

№	Название	Ацетон		Бензол		Тетрадекан	
		C_3H_6O	C_3D_6O	C_6H_6	C_6D_6	$C_{14}H_{30}$	$C_{14}D_{30}$
1.	c_d , Дж/(кгК)	2148	1947	1780	1652.9	2768	2404
2.	ρ_{L0} , кг/м ³	1888	2084	2049	2206.6	1526	1757.2
3.	$\varepsilon_d^{ch} \cdot 10^6$, Дж/кг	30.7	28.2	29.27	27.18	40.53	35.2
4.	$\varepsilon_i^{ch} \cdot 10^9$, Дж/кг	8.456	7.663	7.72	7.18	7.2	6.266
5.	$\varepsilon_d^o \cdot 10^6$, Дж/кг	0.753	0.682	0.7653	0.7107	1.891	1.642
6.	ρ_d^o / ρ_{L0}	2.0684		2.0841		1.851	
7.	$A_d \cdot 10^9$, Па	6.5		6.0		5.0	
8.	b_d	16.0		16.0		16.0	
9.	$K_d \cdot 10^9$, Па	0.5		0.55		1.0	
10.	ξ_d	0.3333		0.3333		0.3333	
11.	β_d	1.3333		1.3333		1.3333	

$$\varepsilon_i^{(ch)} = \sum_{k=1}^Z \frac{N_A \nu_k}{M} x_k \varphi_k = \frac{R}{M} \left\{ 6T_{D1} x_{D1} + 3 \sum_{k=C1}^{C6} T_k x_k + \sum_{k=O1}^{O8} T_k x_k \right\},$$

где x_k — уровень ионизации k -го типа электронов; ν_k — число соответствующих атомов в молекуле. Полная энергия ионизации $\varepsilon_i^{(ch)}$ для всех рассматриваемых веществ приведена в Табл. 3. Оценка температуры, соответствующей энергии полной ионизации показывает, что процесс диссоциации и ионизации завершается, когда температура не меньше, чем 10^7 К.

4 Уравнение состояния при высоких плотностях и давлениях

Для молекулярной газовой и жидкой фаз, описываемых единым по давлению уравнением состояния (1) и различающимися теплоемкостью и функцией Грюнайзена (2), изохорический коэффициент давления $\xi_V(\rho)$ аппроксимирован в виде:

$$\frac{\xi_V(\rho)}{\rho} = \Gamma(\rho) c_V = \frac{R}{M} \left(a^{(0)} + (1 - a^{(0)}) \exp \left(- \left(\frac{\rho}{\rho^{(0)}} \right)^{\alpha^{(0)}} \right) + a^{(1)} \exp \left(- \left(\frac{\rho}{\rho^{(1)}} \right)^{-\alpha^{(1)}} \right) + a^{(2)} \exp \left(- \left(\frac{\rho}{\rho^{(2)}} \right)^{-\alpha^{(2)}} \right) \right). \quad (7)$$

Зная состояние при нормальных условиях ($T = T_0 = 293$ К, $p = p_0 = 10^5$ Па, $\rho = \rho_{L0}$, C_{L0}) и уравнение адиабатической скорости звука [3], с использованием (1), (2) получаем соотношения для нахождения неизвестных

$A, K, b, \Gamma(\rho_{L0})$ и $\Gamma'(\rho_{L0})$:

$$C_{L0}^2 = \frac{A}{\rho_{L0}}(\beta(b-1) + 1) - c_{L0}T_0(\Gamma_0^2 + \Gamma_0'\rho_{L0} - \xi\Gamma_0) + \frac{p_0}{\rho_{L0}}(\xi + 1),$$

$$A - K + \rho_{L0}\Gamma(\rho_{L0})c_{L0}T_0 = p_0.$$

В критической точке $p_{cr} = p(\rho_{cr}, T_{cr})$ используем условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T = 0.$$

Следовательно, при определении уравнения состояния молекулярной парожидкостной фазы задача сведена к нахождению коэффициентов для получения согласования экспериментальных и расчетных данных по ударной и изотермической сжимаемости (Рис. 1), давления насыщения $\rho_S(p)$ и теплоты парообразования $h_G(T)$ (Рис. 2) в соответствии с (4),(7). Полученные параметры молекулярной фазы ($k = m$) приведены в Табл. 1 и 4. Коэффициенты диссоциированного и ионизированного состояния ($k = d$) рассчитывались по экспериментальным данным ударной адиабаты диссоциированного участка (см. на Рис. 1(a) линию Dis и данные Табл. 3).

Таблица 4

Аппроксимационные константы функции Грюнайзена молекулярной фазы

№	Название	Ацетон	Бензол	Тетрадекан
1.	$a^{(0)}$	13.5156	14.57919	29.3059
2.	$a^{(1)}$	180.036	6.04958	36.97
3.	$a^{(2)}$	–	24.62614	104.74
4.	$\rho^{(0)}/\rho_{L0}$	1.5072	1.29314	1.5995
5.	$\rho^{(1)}/\rho_{L0}$	2.61446	1.06761	1.2246
6.	$\rho^{(2)}/\rho_{L0}$	–	1.3439	1.2546
7.	$\alpha^{(0)}$	1.250	1.75	1.4
8.	$\alpha^{(1)}$	–1.333	–2.4	–2.0
9.	$\alpha^{(2)}$	–	–3.1	–6.0

5 Заключение

На примере обычных (H–) и дейтерированных (D–) органических жидкостей — ацетона, бензола и тетрадекана предложена методика построения аналитического уравнения состояния в широком диапазоне давлений (от 10^{-1} до 10^{10} бар) и температур (до 10^8 К), которое согласуется с экспериментальными данными по ударной и изотермической сжимаемости

(Рис. 2), описывает поведение вещества на линии насыщения и в критической точке (Рис. 1), в области низких плотностей и давлений переходит в уравнение состояния совершенного газа, в области высоких температур учитывает процессы диссоциации и ионизации по упрощенной неравновесной схеме.

Автор выражает благодарность академику РАН Нигматулину Р. И. за полезные обсуждения и внимание к работе.

Список литературы

- [1] Nigmatulin R. I., Akhatov I. Sh., Topolnikov A. S., Bolotnova R. Kh., Vakhitova N. K., Lahey R. T., Jr., Taleyarkhan R. P. Theory of supercompression of vapor bubbles and nanoscale thermonuclear fusion // *J. Physics of Fluids* 2005. V. 17, 31 p.
- [2] Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1968. 686 с.
- [3] Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Т. 1, 2. М.: Наука, 1987. 464 с.
- [4] Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1972. 720 с.
- [5] Chao J. Thermodynamic properties of key organic oxygen compounds in the carbon range C1 to C4. Part 2. Ideal gas properties // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1986. № 15. Pp. 1369–1436.
- [6] Трунин Р. Ф. Сжатие конденсированных веществ высокими давлениями ударных волн (лабораторные исследования) // *Успехи физических наук*. 2001. Т. 171, № 4. С. 387–414.
- [7] Gordon A. J. Ford R. A. *The Chemist's Companion* / J. Wiley & Sons—New York, 1972. 438 p.
- [8] Физические величины: Справочник / А. П. Баби́чев. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.