

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ, ИЗОТЕРМЫ, ИЗОБАРЫ И ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ ГАЗА В СИСТЕМЕ “ЖИДКОСТЬ-ГАЗ”

Е. Р. Лихачев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 20.03.2017 г.

Аннотация. Ранее было показано, что в системе “жидкость-газ” имеются два типа критических параметров: критические параметры газа и критические параметры системы “жидкость-газ”. Из сравнения критических параметров газа с критическими параметрами системы “жидкость-газ” видно, что рассмотренные вещества можно условно разделить на две группы. Для первой группы веществ критические параметры газа и критические параметры системы “жидкость-газ” близки по величине. Для второй группы веществ эти параметры значительно различаются. С целью объяснения данного факта рассмотрены изотермы, изобары и линии насыщения газа для двух типичных представителей каждой из указанных групп: неона и воды. Из проведенного анализа следует, что у веществ второй группы в газообразном состоянии взаимодействие между частицами более сильное, чем у веществ первой группы.

Ключевые слова: система “жидкость-газ”, критические параметры, уравнение состояния.

CRITICAL PARAMETERS, ISOTHERMS, ISOBARS AND SATURATION LINES IN “LIQUID-GAS” SYSTEM

E. R. Likhachev

Abstract. Previously, it was shown that in the "liquid-gas" system there are two types of critical parameters: critical parameters of gas and critical parameters of "liquid-gas" system. The comparison of the gas critical parameters with critical parameters of "liquid-gas" system shows that the materials under consideration can be divided into two groups. In the first group of substances the gas critical parameters and the critical parameters of "liquid-gas" system have close values. In the second group these parameters vary considerably. In order to explain this fact isotherms, isobars and saturation lines for two typical representatives of each group neon and water have been studied. From the analysis it follows that the interaction between the particles of substances in the gaseous state is more intensive in the second group than that in the first group of substances.

Keywords: “liquid-gas” system, critical parameters, equation of state.

В работе [1] было показано, что в системе “жидкость-газ” имеются два типа критических параметров. Критические параметры первого типа зависят и от жидкости и от газа. Критические параметры второго типа зависят только от газа. Физический смысл критических параметров первого типа можно понять, если рассмотреть $P - V - T$ таблицу какого-либо вещества. Из нее будет видно, что при низких давлениях объемы жидкости и газа, находящихся

в равновесии, значительно различаются, то есть между указанными объемами имеется разрыв. С ростом давления этот разрыв уменьшается и при некотором давлении, которое назвали критическим, исчезает. Температуру и объем, соответствующие критическому давлению, также назвали критическими. Так как указанные параметры связаны и с жидкостью и с газом, то в [1] их назвали критическими параметрами системы “жидкость-газ”. С другой стороны в [1] были условно введены критические параметры газа, которые являются координатами точки перегиба на одной из $P - V$ изотерм уравнения состояния газа.

В таблице 1 приведены округленные критические параметры P_c, V_c, T_c системы “жидкость-газ”, взятые из справочника [2], и критические параметры P_g, V_g, T_g газа из [1]. Из таблицы 1 видно, что для большинства веществ критические параметры газа и критические параметры системы “жидкость-газ” имеют близкие значения. В то же время для аммиака, воды и тяжелой воды имеются значительные различия между P_c и P_g, T_c и T_g . Для того чтобы выяснить причины данного факта в настоящей работе были рассмотрены изотермы, изобары и линии насыщения неона как типичного представителя группы веществ с близкими значениями критических параметров и воды, являющейся типичным представителем группы веществ со значительно различающимися значениями критических параметров.

Для неона на рис. 1 приведены критическая изотерма системы “жидкость-газ” ($T = 44$ К) и

Таблица 1. Сравнение значений критических параметров системы “жидкость-газ” и газа

Газ	P_c , бар	V_c , $10^{-3} \frac{M^3}{KГ}$	T_c , К	P_g , бар	V_g , $10^{-3} \frac{M^3}{KГ}$	T_g , К
Гелий	2.29	14.4	5	2.3	15.45	5.36
Неон	26.5	2.07	44.4	26	2.51	45
Аргон	49	1.87	151	50	2.23	153
Криптон	55	1.10	209	55	1.32	210
Ксенон	58	0.909	290	59	1.08	292
Водород	13	32	33	13	35	33
Азот	34	3.3	126	35	3.8	128
Кислород	51	2.46	155	52	2.75	156
Окись углерода	35	3.32	133	37	3.74	134
Двуокись углерода	73.8	2.14	304	72	2.74	304
Метан	46.4	6.16	191	47	7.46	191
Этан	49	4.71	306	52	5.52	312
Пропан	42.7	4.44	370	43	5.42	373
Этилен	50.6	4.55	283	51	5.49	284
Ацетилен	62.4	4.35	309	62	4.39	309
Бензол	49	3.29	563	50	4.22	566
Фреон-11	45.2	1.81	471	44	2.09	473
Фреон-12	41.3	1.78	385	43	1.79	385
Фреон-13	39	1.75	302	42	1.97	309
Фреон-21	51.8	1.91	451	53	2.24	455
Фреон-22	50	1.95	369	54	2.01	375
ФС-318	28	1.61	388	27	2.05	388
Фтор	53	1.57	144	54	2.18	147
Хлор	77	1.75	417	76	2.15	418
Аммиак	113	4.26	406	203	2.61	452
Вода	221	3.15	647	396	2.59	735
Тяжелая вода	218	2.96	645	400	1.68	719

изотерма газа, содержащая точку перегиба, построенная при $T = 45$ К. Значения параметров P , V , T системы “жидкость-газ” взяты из справочника [3]. Изотерма газообразного неона построена с помощью уравнения состояния из работы [1]

$$P = \frac{4.12 \cdot 10^{-3}T}{V - 7.28 \cdot 10^{-4}} - \frac{2.76 \cdot 10^{-3}}{(V + 1.63 \cdot 10^{-4})^2 T^{0.42}}. \quad (1)$$

Данное уравнение состояния, как показано в [4], хорошо согласуется с экспериментом для всех газов. В уравнении состояния газа все величины выражены в тех же единицах, что и в справочниках: P в барах, V в м³/кг, T в К. На рис. 1 сплошной линией изображен участок, на котором значения параметров состояния, вычисленные с помощью уравнения (1), совпадают с экспериментальными. Штрихами и пунктиром изображены те участки, где совпадение отсутствует. Штрихи соответствуют экспериментальным значениям, а пунктиром отмечены состояния, получаемые из уравнения (1), но не реализующиеся в реальном веществе. Как видно из рис. 1 обе изотермы совпадают на достаточно протяженном участке. Расхождения начинаются после перегибов изотерм в сторону уменьшения объемов. Критические точки системы “жидкость-газ” и газа находятся на перегибах соответствующих графиков вблизи друг от друга.

Для воды на рис. 2 приведены критическая изотерма системы “жидкость-газ” ($T = 647$ К), изотерма газа ($T = 647$ К) и изотерма газа, содержащая точку перегиба ($T = 735$ К). Значения параметров P , V , T системы “жидкость-газ” для воды взяты из справочника [5]. Изотермы газообразной воды также построены с помощью уравнения состояния из [1]

$$P = \frac{4.615 \cdot 10^{-3}T}{V - 5.22 \cdot 10^{-4}} - \frac{202}{(V + 4.4 \cdot 10^{-4})^{1.93} T^{1.42}}. \quad (2)$$

Обозначения на рис. 2 такие же, как на рис. 1. Пунктиром отмечены состояния, получаемые из уравнения (2). Из рис. 2 видно, что изотерма газа, температура которой равна критической температуре системы “жидкость-газ”, при больших объемах совпадает с изотермой системы. Далее изотерма газа проходит через максимум и резко отклоняется вниз. Изотерма газа, содержащая точку перегиба и, следовательно, критическую точку газа, смещена вверх. Поэтому для воды критическая точка газа удалена от критической точки системы значительно больше, чем для неона, что объясняет различие между P_c, V_c, T_c и P_g, V_g, T_g .

В таблицах 2–3 приведены изобары для жидких неона ($P = 24$ бар) и воды ($P = 220$ бар). Давления взяты вблизи критических точек системы “жидкость-газ”. Экспериментальные значения температуры и объема V_g взяты соответственно из справочников [3] и [5]. Для сравнения рассчитывались объемы V_p по уравнению состояния жидкости из работы [6]. Как видно из таблиц 2–3 на достаточно протяженном интервале температур рассчитанные объемы хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Однако затем экспериментальные объемы растут быстрее расчетных. Это означает, что на объем жидкости начинает влиять новый фактор, который при более низких температурах проявлялся слабо. Таким фактором может быть разрушение ближнего порядка в жидкости, происходящее из-за ослабления связи между частицами вследствие увеличения расстояния между ними. Однако при этом взаимодействие между частицами еще достаточно для сохранения объема вещества. Поэтому уравнение состояния жидкости согласуется с экспериментальными данными, только в той области температур, где сохраняется ближний порядок.

Для сравнения в таблицах 2–3 также приведены экспериментальные значения вязкости η_s , взятые из [3] и [5] и значения вязкости η_p , рассчитанные по формулам работ [7], [8]. Экспериментальные значения вязкости, отсутствующие в справочниках, находились с помощью интерполяции. Из таблиц 2–3 видно, что рассчитанные значения вязкости также как и расчетные объемы, сначала хорошо согласуются с экспериментальными значениями вязкости, а

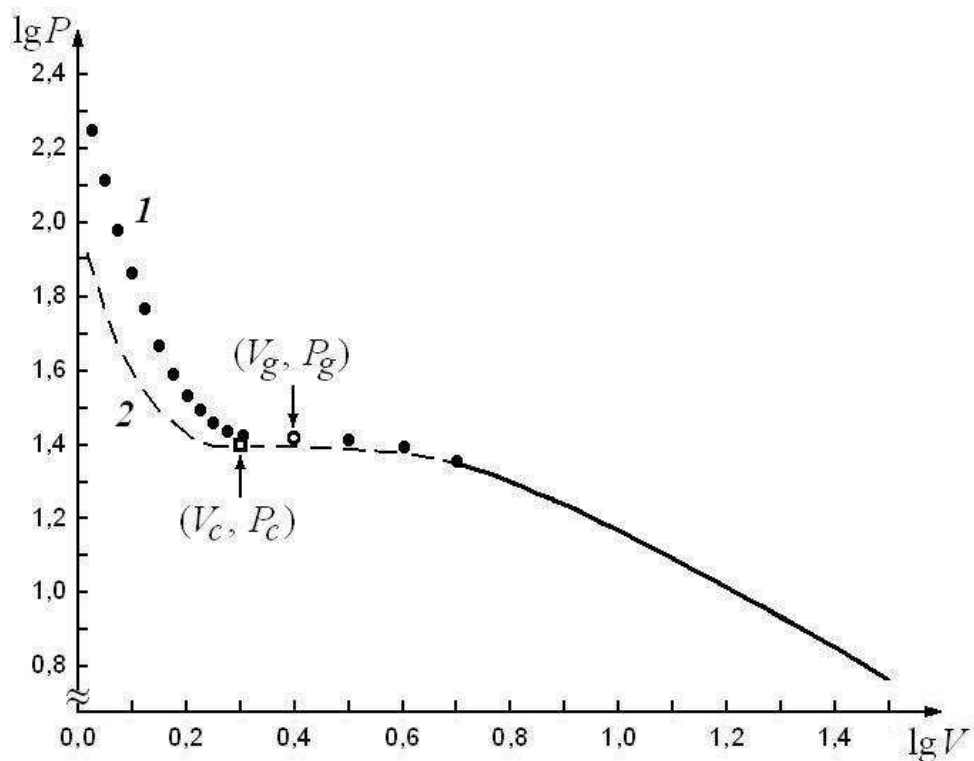


Рис. 1. Изотермы неона: 1 — теоретическая изотерма газа, содержащая точку перегиба; 2 — экспериментальная критическая изотерма системы “жидкость-газ”. На изотермах выделены соответствующие критические точки.

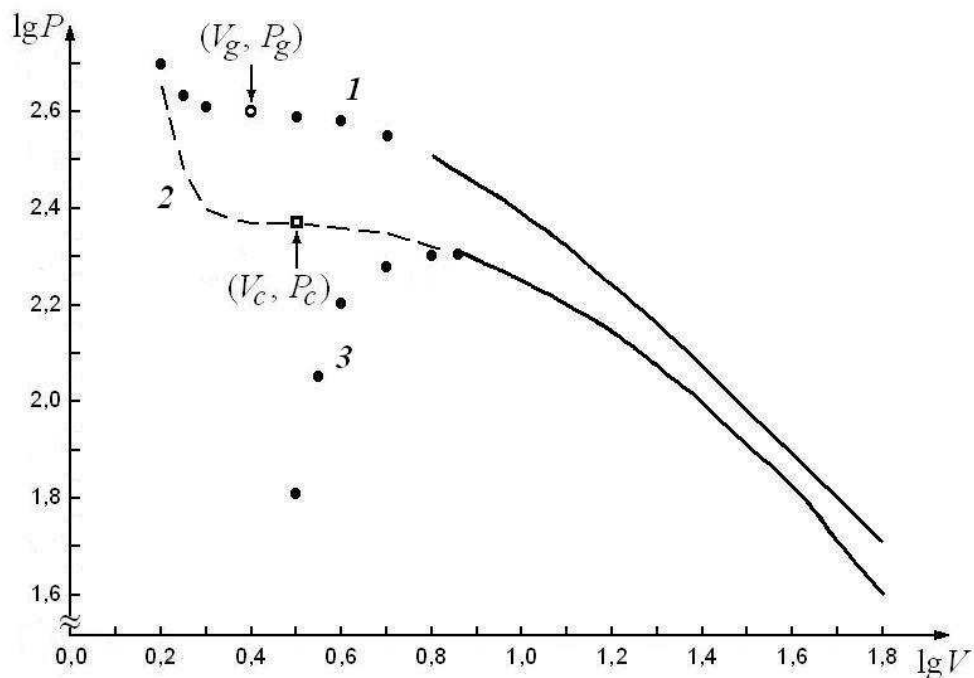


Рис. 2. Изотермы воды: 1 — теоретическая изотерма газа, содержащая точку перегиба; 2 — экспериментальная критическая изотерма системы “жидкость-газ”; 3 — теоретическая изотерма газа, построенная при той же температуре, что и изотерма системы “жидкость-газ”. На изотермах выделены соответствующие критические точки.

Таблица 2. Изобары жидкого неона ($P = 24$ бар)

$T,$ К	$V_{\text{э}},$ 10^{-6} м ³ /кг	$V_{\text{р}},$ 10^{-6} м ³ /кг	$\eta_{\text{э}},$ 10^{-6} Па·с	$\eta_{\text{р}},$ 10^{-6} Па·с
26	809	809	144	146
28	832	832	124	123
30	857	856	106	105
32	886	883	90	91
34	919	912	77	79
36	959	942	64	70
38	1011	974	53	63
40	1081	1007	44	57
42	1192	1041	33	52

Таблица 3. Изобары жидкой воды ($P = 220$ бар)

$T,$ К	$V_{\text{э}},$ 10^{-6} м ³ /кг	$V_{\text{р}},$ 10^{-6} м ³ /кг	$\eta_{\text{э}},$ 10^{-6} Па·с	$\eta_{\text{р}},$ 10^{-6} Па·с
303	995	995	797	796
373	1033	1033	283	284
423	1077	1077	186	186
473	1137	1137	139	138
513	1202	1198	116	116
533	1243	1232	107	107
553	1293	1270	100	100
573	1354	1310	93	94
593	1435	1352	87	89
613	1552	1397	79	85
633	1760	1400	68	81
643	2025	1468	60	79

Таблица 4. Изобара газообразного неона ($P = 24$ бар)

$T,$ К	$V_{\text{э}},$ 10^{-3} м ³ /кг	$P_{\text{р}},$ бар	$\eta_{\text{э}},$ 10^{-8} Па·с
44	3.948	22.97	–
46	5.033	23.54	993
50	6.467	23.75	972
60	9.047	23.88	1045
70	11.2	23.95	1153
100	16.99	23.98	1487
200	34.75	23.97	2424
400	69.28	24	3863
800	138	24	6087
1300	223.8	24	8384

Таблица 5. Изобара газообразной воды ($P = 220$ бар)

T , К	V_g , 10^{-3} $\text{м}^3/\text{кг}$	P_p , бар	η_g , 10^{-7} Па·с
648	4.956	185	316
653	6.142	206	311
663	7.39	214	300
673	8.262	217	296
683	8.971	218	295
693	9.586	218	296
723	11.11	219	301
773	13.12	219	315
813	14.49	219	328
873	16.33	219	349
973	19.08	219	386
1073	21.61	219	421

с повышением температуры отклоняются от них. Таким образом, и в случае вязкости закономерный температурный ход нарушается примерно в той же температурной области, что и в случае объема.

В таблицах 4-5 приведены изобары для газообразных неона ($P = 24$ бар) и воды ($P = 220$ бар). Экспериментальные значения температуры и объема также взяты из [3] и [5]. Для сравнения рассчитывались давления P_p соответственно с помощью уравнений (1) и (2). Как видно из таблиц 4-5 при высоких температурах рассчитанные давления хорошо совпадают с экспериментальными значениями, а затем при понижении температуры начинают отклоняться от них. Причем с понижением температуры это отклонение увеличивается. Можно предположить, что это происходит из-за усиления взаимодействия между частицами при приближении температуры к диапазону, в котором начинается переход газа в жидкое состояние. Для подтверждения этого предположения в таблицах 4-5 приведены экспериментальные значения вязкости. Для обоих газов вязкость, начиная от высоких температур, с понижением температуры сначала убывает, а затем при приближении температуры к критической температуре системы “жидкость-газ” начинает увеличиваться.

В жидкостях и газах вязкость обусловлена разными причинами, из-за чего вязкость в жидкости и газе с изменением температуры ведет себя по-разному. В жидкостях вязкость обусловлена взаимодействием частиц. Поэтому с ростом температуры, когда из-за увеличения расстояний между частицами взаимодействие уменьшается, вязкость также уменьшается. В газах вязкость связана с передачей импульса при столкновениях. Поэтому при повышении температуры, когда скорость теплового движения частиц и число столкновений увеличиваются, вязкость также увеличивается. Так как при приближении температуры к критической характер температурной зависимости вязкости газа становится таким же, как у жидкости, то, следовательно, это происходит из-за увеличения влияния взаимодействия между частицами газа.

Из таблиц 4-5 видно, что для воды расчетные значения отклоняются от экспериментальных значительно сильнее, чем для неона. Следовательно, у воды взаимодействие между частицами в газообразном состоянии более сильное. К такому же выводу приводит тот факт, что у воды поправка к давлению в уравнении состояния газа содержит параметр, значительно превышающий тот же параметр у неона: параметр 202 в уравнении (2) против $2.76 \cdot 10^{-3}$ в уравнении (1). А из теории газа известно [9], что поправка к давлению в уравнении состояния реального газа появляется из-за взаимодействия между частицами.

Таблица 6. Значения параметров газообразного неона на линии насыщения

T , К	V_g , 10^{-3} $\text{м}^3/\text{кг}$	P_g , бар	P_p , бар
25	195.2	0.51	0.51
27	107.0	0.99	0.99
30	50.1	2.24	2.24
32	32.34	3.55	3.56
34	21.66	5.35	5.37
36	14.89	7.73	7.77
38	10.38	10.8	10.9
40	7.26	14.6	14.6
41	6.06	16.9	16.7
42	5.04	19.4	18.9
43	4.11	22.16	21.2
44	3.11	25.2	23.5

В таблицах 6-7 приведены экспериментальные значения параметров P_g , V_g , T на линии насыщения газообразных неона и воды, взятые из справочника [2], и теоретические значения давления P_p на линии насыщения, которые рассчитывались по формулам (1), (2). Из табл. 6-7 видно, что с увеличением температуры, сначала вычисленные давления хорошо согласуются с экспериментальными. Затем при приближении к критическим точкам системы жидкость-газ теоретические значения начинают отклоняться от экспериментальных. Причем у воды это отклонение значительно больше, чем у неона, что также свидетельствует о большем влиянии взаимодействия между частицами у газообразной воды.

Таким образом, вещества из табл. 1 можно условно разделить на две группы: вещества с близкими по величине критическими параметрами газа и системы “жидкость-газ” и веще-

Таблица 7. Значения параметров газообразной воды на линии насыщения

T , К	V_g , 10^{-3} $\text{м}^3/\text{кг}$	P_g , бар	P_p , бар
273	206321	$6.11 \cdot 10^{-3}$	$6.10 \cdot 10^{-3}$
293	57833	$2.34 \cdot 10^{-2}$	$2.34 \cdot 10^{-2}$
323	12048	0.12	0.12
373	1673.8	1.01	1.01
473	127.14	15.55	15.55
523	50.02	39.8	39.9
573	21.62	85.9	86.8
593	15.49	112.9	114.1
613	10.78	146.1	146.8
623	8.82	165.4	163.8
633	6.97	186.7	178.5
643	4.96	210.5	174.1
644	4.71	214	169
645	4.43	215.6	160.8
646	4.09	218.2	146
647	3.48	220.8	100

ства, у которых эти параметры значительно различаются. Для веществ первой группы точка перегиба на одной из $P - V$ изотерм уравнения состояния газа находится вблизи критической точки системы жидкость-газ, а для веществ второй группы точка перегиба удалена от критической точки. При этом у веществ второй группы в газообразном состоянии взаимодействие между частицами значительно сильнее, чем у веществ первой группы, что отражается на вязкости этих веществ в газообразном состоянии. Кроме этого следует, что закономерный ход температурной зависимости параметров состояния в жидкости имеет место в той области температур, где не нарушен ближний порядок. В газе закономерный ход следует до тех пор, пока на поведение частиц не начинает заметно влиять взаимодействие между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихачев, Е. Р. Критические параметры газа / Е. Р. Лихачев // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика, математика. — 2013. — № 1. — С. 94–98.
2. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. — М. : Наука, 1972. — 720 с.
3. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона / В. А. Рабинович, А. А. Вассерман, В. И. Недоступ, Л. С. Векслер. — М. : Изд-во стандартов, 1976. — 636 с.
4. Фогельсон, Р. Л. Уравнение состояния реального газа / Р. Л. Фогельсон, Е. Р. Лихачев // Журнал технической физики. — 2004. — Т. 74, вып. 7. — С. 129–130.
5. Вукалович, М. П. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара / М. П. Вукалович, С. Л. Ривкин, А. А. Александров. — М. : Изд-во стандартов, 1969. — 408 с.
6. Лихачев, Е. Р. Уравнение состояния жидкости / Е. Р. Лихачев // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика, математика. — 2014. — № 3. — С. 41–48.
7. Лихачев, Е. Р. Зависимость вязкости сжиженных газов от температуры и давления / Е. Р. Лихачев // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика, математика. — 2009. — № 1. — С. 56–58.
8. Лихачев, Е. Р. Зависимость вязкости воды от температуры и давления / Е. Р. Лихачев // Журнал технической физики. — 2003. — Т. 73, вып. 4. — С. 135–136.
9. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика. Т. 5: Ч. 1. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Физматлит, 2005. — 616 с.

REFERENCES

1. Likhachev E.R. Critical Parameters of Gas. [Lixachev E.R. Kriticheskie parametry gaza]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematika — Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2013, no. 1, pp. 94–98.
2. Vargaftik N.B. Tables of Thermophysical Properties of Liquids and Gases. [Vargaftik N.B. Spravochnik po teplofizicheskim svojstvam gazov i zhidkostej]. Moscow: Nauka, 1972, 720 p.
3. Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I., Veksler L.S. Thermal Properties of Neon, Argon, Krypton, and Xenon. [Rabinovich V.A., Vasserman A.A., Nedostup V.I., Veksler L.S. Teplofizicheskie svojstva neona, argona, kriptonu i ksenona]. Moscow, 1976, 636 p.
4. Fogelson R.L., Likhachev E.R. Equation of State of a Real Gas. [Fogelson R.L., Likhachev E.R. Uravnenie sostoyaniya real'nogo gaza]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 74, no. 7, pp. 129–130.
5. Vukalovich M.P., Rivkin S.L., Aleksandrov A.A. Tables of Thermal Properties of Water and Steam. [Vukalovich M.P., Rivkin S.L., Aleksandrov A.A. Tablicy teplofizicheskix svojstv vody i vodyanogo para]. Moscow, 1969, 408 p.
6. Likhachev E.R. Equation of Liquid State. [Lixachev E.R. Uravnenie sostoyaniya zhidkosti]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematika — Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2014, no. 3, pp. 41–48.

7. Likhachev E.R. Dependence of the Viscosity of Liquefied Gases on the Temperature and Pressure. [Lixachev E.R. Zavisimost' vyazkosti szhizhennykh gazov ot temperatury i davleniya]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Fizika. Matematika — Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2009, no. 1, pp. 56–58.

8. Likhachev E.R. Dependence of the Water Viscosity on Temperature and Pressure. [Lixachev E.R. Zavisimost' vyazkosti vody ot temperatury i davleniya]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki — Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 73, no. 4, pp. 135–136.

9. Landau L.D., Lifshitz E.M. Course of Theoretical Physics. Vol. 5: Statistical Physics. [Landau L.D., Lifshitz E.M. Teoreticheskaya fizika. T. 5: Ch. 1. Statisticheskaya fizika]. Moscow: Fizmatlit, 2005, 616 p.

Лихачев Евгений Робертович, к.ф.-м.н., ассистент кафедры физики твердого тела и наноструктур ВГУ, Воронеж, Россия
E-mail: likhachev@phys.vsu.ru
Тел.: +7(473)220-83-63

Likhachev E. R., Assistant of Solid State Physics and Nanostructures Department of Voronezh State University, Voronezh, Russia
E-mail: likhachev@phys.vsu.ru
Tel.: +7(473)220-83-63