

УДК 536 423

СВЯЗЬ ДАВЛЕНИЕ–ТЕМПЕРАТУРА–КОНЦЕНТРАЦИЯ ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОПЕРЕКИСИ

© 2006 г. Н. М. Кузнецов, С. М. Фролов

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

Поступила в редакцию 16.11.2004 г.

На основе анализа имеющихся экспериментальных данных о зависимости температуры неравновесного кипения быстро нагреваемых водных растворов гидроперекиси от давления определена связь давление (P)–температура (T)–концентрация (x). Данная связь получена для раствора при фазовом равновесии (поверхность насыщения в трехмерном пространстве переменных P , T , x) в широком диапазоне состояний, включая критическую линию. Найденная поверхность использована для расчета равновесного состава газа над раствором как функции от x и T путем решения уравнения Дюгема.

ВВЕДЕНИЕ

Концентрированный водный раствор гидроперекиси рассматривают как перспективный компонент для воздушно-реактивных импульсных детонационных двигателей (ИДД) на двух топливах [1, 2]. Внутрикамерное смешение жидких струй штатного авиационного топлива и водного раствора гидроперекиси позволяет значительно снизить энергию инициирования детонации в ИДД [3]. Для надежного инициирования детонации в многокомпонентной двухфазной смеси в камере ИДД необходимо обеспечить достаточную концентрацию паров топлива и гидроперекиси. Если для давления паров индивидуальных углеводородов на линии насыщения имеется достаточно много данных (см., например, [4]), то термодинамические данные для линий насыщения гидроперекиси и ее водных растворов практически отсутствуют.

В отличие от многих других растворов, для которых имеются табличные или графические данные о зависимости давления на изотермах или температуры на изобарах от концентрации раствора в широком диапазоне температур и давлений, данные для водных растворов гидроперекиси ограничены температурами $t \leq 105^\circ\text{C}$ [5]. Это связано с быстрым распадом гидроперекиси и взрывоопасностью ее растворов при высоких температурах. При недостатке или отсутствии прямых результатов о термодинамических свойствах водных растворов гидроперекиси при высоких температурах важны любые косвенные, из которых можно получить необходимые сведения с помощью термодинамических или кинетических преобразований.

В этом отношении интересными представляются опыты по взрывному вскипанию воды и водных растворов гидроперекиси [6, 7]. В указанных опытах при заданном давлении газа (аргона)

над жидкостью измерялись температура перегретой жидкости в момент ее вскипания и частота возникновения паровых пузырьков в зависимости от степени перегрева. Перегретые состояния жидкости получали путем быстрого нагревания импульсом электрического тока платиновой проволочки, погруженной в исследуемую жидкость. Температура проволочки определялась по ее электрическому сопротивлению. Температура кипения жидкости, контактирующей с поверхностью проволочки, соответствовала той температуре, при которой наблюдалось возмущение ее монотонного роста. В опытах с чистой водой при быстром нагревании проволочки (время нагревания до точки кипения варьировалось в пределах от 10 до 1000 мкс) наблюдаемая температура кипения $T_b(P)$ при разных заданных давлениях P была выше температуры кипения в равновесных условиях, т.е. температуры на линии насыщения $T_{\text{eq}}(P)$.

В данной статье результаты измерений $T_b(P)$ используются для вычисления зависимости давления и равновесного состава пара над водным раствором гидроперекиси. Первая из этих зависимостей получена в широком диапазоне температур, включая окрестность критической линии, а равновесный состав пара – при температурах до 250°C .

В нашей работе (разделы 1–3) анализируются данные [7] о перегреве чистой воды, водных растворов гидроперекиси и дается оценка степени перегрева чистой гидроперекиси в зависимости от давления. В результате такого анализа устанавливается приближенная связь температуры, давления и концентрации раствора на поверхности насыщения (этот термин употребляется по аналогии с линией насыщения “жидкость–пар” для однокомпонентных систем). Указанная связь трех термодинамических переменных выражается относительно температуры (раздел 2) и давле-

ния (раздел 3). В разделе 4 приведены формула и результаты расчетов для критической линии водных растворов гидроперекиси. Поверхность насыщения (раздел 5), представленная в виде концентрационной зависимости насыщающего давления на изотермах, используется для нахождения равновесного состава пара над водным раствором гидроперекиси путем интегрирования уравнения Дюгема. Обсуждается вопрос о вычислении состава пара при температурах выше 250°C (раздел 6).

1. ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПЕРЕГРЕВА ЧИСТОЙ ВОДЫ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Для вычисления разности $T_b(P) - T_{eq}(P)$ функция $T_{eq}(P)$ определялась с помощью двухпараметрической аппроксимации [8]

$$T_{eq}(P) = \alpha[Z + A]^8, \quad Z \equiv (P/P_0)^{1/8}, \quad P_0 = 1 \text{ атм}, \quad (1)$$

имеющей высокую точность при относительно высоких давлениях (для воды при $P > 0.2$ атм), включая критическую точку. Соотношение (1) отличается от других аппроксимаций линии $T(P)$, известных для ряда систем и содержащих большее число параметров, своей простой и существованием такой же простой аналитической обратной функции

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

Другая простая известная экспоненциальная аппроксимация $P = C \exp(-D/RT)$ в области относительно высоких давлений, включая и критическую точку, дает существенно менее точные по сравнению с (2) результаты.

Соотношение (1) первоначально было получено для воды [9] на основе уравнения Клапейрона–Клаузиуса и экспериментальных данных об удельных энергиях и объемах фаз на линии равновесия вода–пар. Затем было установлено, что это соотношение применимо с высокой точностью к другим системам жидкость–пар [10], в том числе к насыщенным углеводородам от метана до эйкозана ($C_{20}H_{42}$) включительно. Физический смысл соотношения (1) с показателем степени 8 рассмотрен в работе [10].

Приведем необходимые для дальнейшего анализа значения параметров α и A . Для воды

$$\alpha_w = 3.4679 \times 10^{-7} \text{ К}, \quad A_w = 12.4575^1, \quad (3)$$

для гидроперекиси

$$\alpha_H = 3.7642 \times 10^{-7} \text{ К}, \quad A_H = 12.5302. \quad (4)$$

Параметры α и A для воды были определены ранее [8, 9] на основе термодинамических таблиц

¹ Здесь приведены значения α_w и A_w , несколько отличающиеся от полученных в [8] ($\alpha_w = 3.3564 \times 10^{-7} \text{ К}$, $A_w = 12.5085$), что связано с другими единицами измерения давления в формуле (1) по сравнению с [8], где давление выражалось в кг/см².

Таблица 1. Сравнение температур $T_b(P)$ и $T_{eq}(P)$ для воды

№ п/п	P , МПа	$T_b(P)$, К [7]	$T_{eq}(P)$, К	$T_b(P) - T_{eq}(P)$, К
1	2.6	588	499.6	88
2	3.8	598	520.8	77
3	5.0	599	537.3	62
4	6.2	603	551.0	52
5	7.5	607	563.7	43
6	8.7	610	574.0	36
7	9.9	613	583.3	30
8	11.1	615	591.7	23
9	12.4	618	600.0	18
10	13.6	622	607.2	15
11	14.8	625	613.9	11
12	16	629	620.2	8.8
13	17.3	632	626.6	5.4
14	18.5	636	632.2	3.8
15	19.7	640	637.6	2.4
16	20.9	645	642.7	2.3
17	21.5	647	645.1	1.9
18	22.0	649	647.14	1.86

[10] (подробности относительно аппроксимации см. в [8, 9]). Значения α и A для гидроперекиси получены методом нелинейной регрессии (Mathcad 6.0 PLUS) по восьми точкам на линии $P(T)$. Функция $P(T)$ аппроксимировалась известным соотношением [5]

$$\log P \text{ (мм)} = 44.5760 - 4025.3/T - 12.996 \log T + 0.0046055T \quad (5)$$

с равномерным шагом 40 К по температуре от 423 К до 703 К (т.е. в интервале давлений от ~1 до ~162 атм). Ошибка ($|\Delta P|/P$) аппроксимации с помощью (2) справочных данных для воды при давлениях от ~0.0028 P_c до критического давления P_c сопоставима с погрешностью самих справочных данных и составляет, как правило, сотые или десятые доли процента. Примерно с такой же точностью соотношение (2) для гидроперекиси согласуется с аппроксимацией (5). При вычислении разности $T_b(P) - T_{eq}(P)$ использовались данные о $T_b(P)$ [7], полученные при быстром нагревании, т.е. при значениях времени нагревания, близких к минимальным из указанного диапазона (10–1000 мкс). В этом случае изменением концентрации раствора гидроперекиси в процессе нагревания можно пренебречь.

Из табл. 1 видно, что разность $T_b(P) - T_{eq}(P)$, т.е. степень перегрева, зависит от давления и убывает с его ростом.

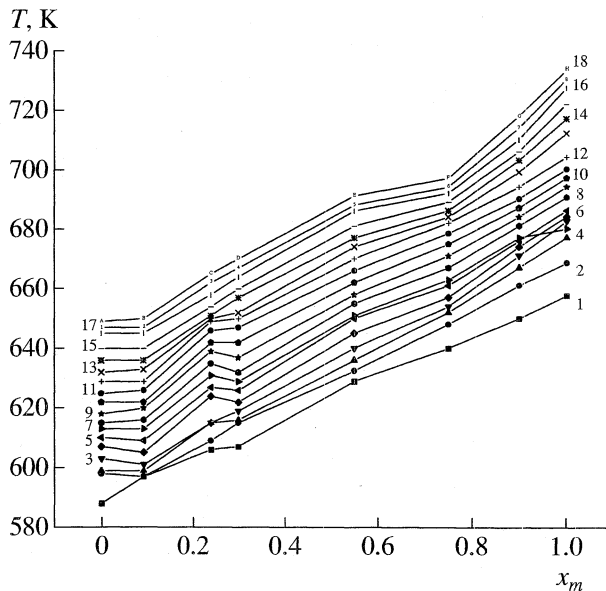


Рис. 1. Изобары для водных растворов гидроперекиси [7]. Номер кривой соответствует номеру строки в табл. 2.

2. СТЕПЕНЬ ПЕРЕГРЕВА ЧИСТОЙ ГИДРОПЕРЕКИСИ. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ $T(x_m, P)$ НА ПОВЕРХНОСТИ НАСЫЩЕНИЯ

В пределах погрешности измерений изобарические зависимости температуры вскипания рас-

Таблица 2. Сравнение температур $T_b(P)$ и $T_{eq}(P)$ для гидроперекиси

№ п/п	P , МПа	$T_b(P)$, К	$T_{eq}(P)$, К	$T_b(P) - T_{eq}(P)$, К
1	2.6	657.5	565.2	92.3
2	3.8	668.5	589.2	79.3
3	5.0	677	607.8	69.2
4	6.2	682.5	623.2	59.3
5	7.5	684	637.5	46.5
6	8.7	686	649.0	37
7	9.9	688	659.4	28.6
8	11.1	690.5	668.9	21.6
9	12.4	694	678.4	15.6
10	13.6	697	686.4	10.6
11	14.8	700	693.9	6.1
12	16	704	701.0	3
13	17.3	712	708.2	3.8
14	18.5	717	714.5	2.5
15	19.7	722	720.5	1.5
16	20.9	727.5	726.2	1.3
17	21.5	730.3	729.0	1.3
18	22.7	733.5	730.19	3.31

твора $T_b(x_m, P)$ от его массовой концентрации x_m , включая и крайнюю точку $x_m = 0$ (чистая вода), близки к прямым линиям (см. рис. 1). С точностью $\sim 1-5$ К эти линии можно проэкстраполировать от последней экспериментальной точки концентрированного раствора (массовая и молярная концентрации в этой точке, x_m и x , соответственно равны 0.9 и 0.827) в точку $x_m = x = 1$.

Точки на рис. 1 соответствуют данным [7] при скорости нагрева, когда время от начала разогрева до момента вскипания составляет 15 мкс. Нулевой и отрицательный градиенты $\partial T/\partial x$ на рис. 1, вероятно, связаны с систематическими погрешностями эксперимента [7]. Однако возможно, что изломы на линиях рис. 1 определяются реальными эффектами. Для выяснения этого вопроса необходимо провести более подробные экспериментальные исследования. В отсутствие таких данных линейная аппроксимация представляется допустимым и наиболее естественным приближением. Результаты экстраполяции представлены во втором столбце табл. 2. Их сравнение с соответствующими значениями температуры на линии насыщения $T_{eq}(P)$ для чистой гидроперекиси (см. третий и четвертый столбцы в табл. 2) позволяет заключить, что качественное распределение $T(P)$ похоже на поведение функции $T(P)$ для воды (см. табл. 1).

Приближенную линейную зависимость изобар $T_b(x_m, P)$ можно представить в виде

$$T_b(x_m, P) = (1 - x_m)T_b(0, P) + x_m T_b(1, P), \quad (6)$$

где $T_b(0, P) \equiv T_b(P)$ для воды и $T_b(1, P) \equiv T_b(P)$ для гидроперекиси.

Из сравнения данных по $(T_b(P) - T_{eq}(P))$ в табл. 1 и 2 следует, что степени перегрева воды и гидроперекиси на каждой изобаре (т.е. при одинаковых давлениях) в пределах погрешности эксперимента можно считать одинаковыми (см. также рис. 2). Этот факт вместе с наблюдаемой монотонной или почти монотонной зависимостью температуры вскипания раствора $T_b(x, P)$ от молярной концентрации x (рис. 1) позволяет предположить, что в [7] вскипание раствора при всех концентрациях происходит в перегретом состоянии и степень перегрева $T_b(x, P) - T_{eq}(x, P)$ не зависит или почти не зависит от x . Данное предположение дает возможность определить температуру фазового равновесия $T_{eq}(x, P)$ на плоскости переменных x_m и P как разность известных величин

$$T_{eq}(x_m, P) = T_b(x_m, P) - \Delta T(P), \quad (7)$$

когда

$$\Delta T(P) = T_b(0, P) - T_{eq}(0, P) = T_b(1, P) - T_{eq}(1, P). \quad (8)$$

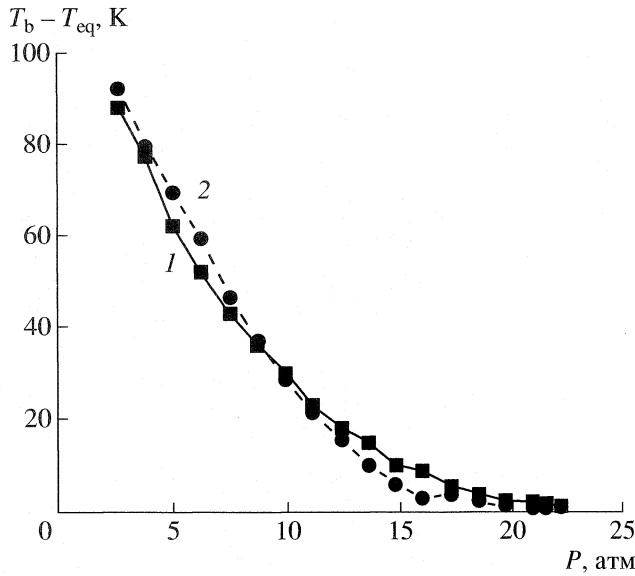


Рис. 2. Степени перегрева воды 1 и гидроперекиси 2 в экспериментах [7].

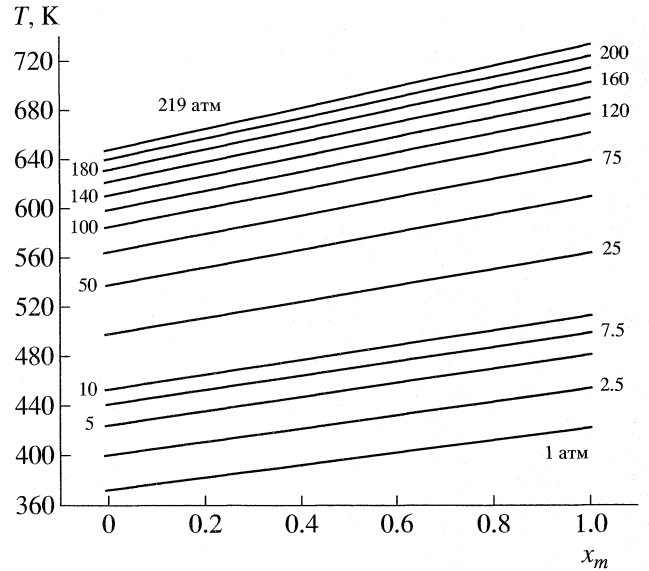


Рис. 3. Расчетные изобары для водных растворов гидроперекиси.

Согласно (8) имеем тождественно

$$\Delta T(P) = (1 - x_m)[T_b(0, P) - T_{eq}(0, P)] + x_m[T_b(1, P) - T_{eq}(1, P)]. \quad (9)$$

Выражая слагаемые в правой части (7) в виде (6) и (8), получим

$$T_{eq}(x_m, P) = (1 - x_m)T_{eq}(0, P) + x_m T_{eq}(1, P). \quad (10)$$

Здесь

$$T_{eq}(0, P) \equiv T_{eq, w}(P), \quad T_{eq}(1, P) \equiv T_{eq, H}(P),$$

а $T_{eq, w}(P)$ и $T_{eq, H}(P)$ – температуры на линиях насыщения для воды и гидроперекиси соответственно, определяемые по формулам (1), (3) и (4). В дальнейшем изложении температура используется только как параметр равновесных растворов (с равновесным, а не перегретым состоянием жидкости). Поэтому индекс “eq” при температуре будем опускать. Подставляя в (10) выражения (1), (3) и (4), получим уравнение, связывающее температуру равновесного кипения $T(x_m, P)$, массовую концентрацию гидроперекиси x_m и давление:

$$T(x_m, P) = 3.4679 \times 10^{-7}[Z + 12.4575]^8(1 - x_m) + 3.7642 \times 10^{-7}[Z + 12.5302]^8 x_m, \quad (11)$$

$$Z \equiv (P/P_0)^{1/8}, \quad P_0 = 1 \text{ атм.}$$

На рис. 3 показаны примеры изобар, вычисленных по формуле (11).

3. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗОТЕРМАХ – РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ АППРОКСИМАЦИЯ

Связь трех переменных T, P и x_m , определяемую уравнением (11), можно рассматривать как неявную трансцендентную зависимость давления от температуры и концентрации раствора. На рис. 4–7 представлены результаты расчета давления на изотермах в зависимости от молярной концентрации раствора, полученные путем численного решения

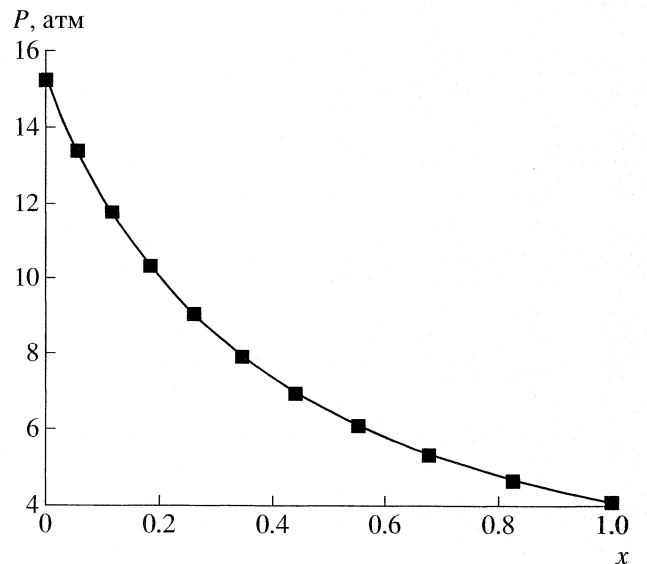


Рис. 4. Расчетные зависимости давления от молярной концентрации гидроперекиси в водном растворе на изотерме $t = 200^\circ\text{C}$.

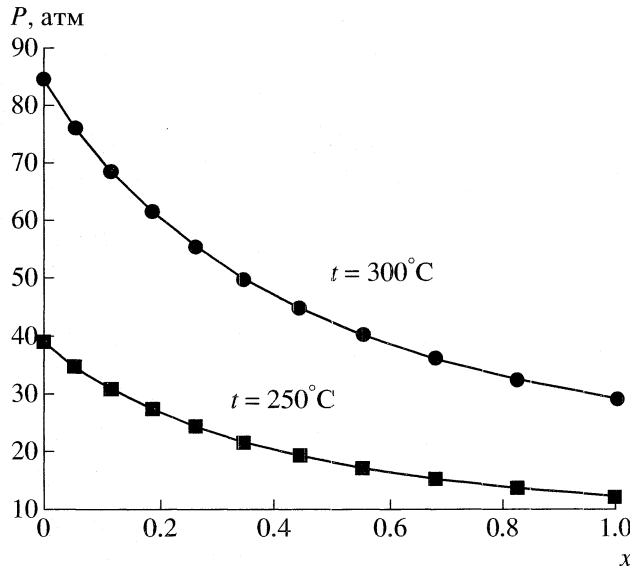


Рис. 5. Расчетные зависимости давления от молярной концентрации гидроперекиси в водном растворе на изотермах $t = 250$ и 300°C .

уравнения (11) и перехода от массовой к молярной концентрации раствора.

Изотермы, представленные на рис. 4–7, с высокой точностью аппроксимируются следующими соотношениями:

$$P(x) = 2.0419 + 5.16891 \exp\left(-\frac{x}{0.20106}\right) + 8.03636 \exp\left(-\frac{x}{0.71524}\right) \text{ при } t_1 = 200^\circ\text{C}, \quad (12)$$

$$P(x) = 10.42579 + 28.29054 \exp\left(-\frac{x}{0.37625}\right) \text{ при } t_2 = 250^\circ\text{C}, \quad (13)$$

$$P(x) = 18.67143 + 18.7893 \exp\left(-\frac{x}{0.19134}\right) + 47.35864 \exp\left(-\frac{x}{0.66065}\right) \text{ при } t_3 = 300^\circ\text{C}, \quad (14)$$

$$P(x) = 40.18836 + 33.92112 \exp\left(-\frac{x}{0.19585}\right) + 89.59737 \exp\left(-\frac{x}{0.68441}\right) \text{ при } t_4 = 350^\circ\text{C}, \quad (15)$$

$$P(x) = 52.86407 + 41.88883 \exp\left(-\frac{x}{0.1973}\right) + 112.65555 \exp\left(-\frac{x}{0.69219}\right) \text{ при } t_5 = 370^\circ\text{C}. \quad (16)$$

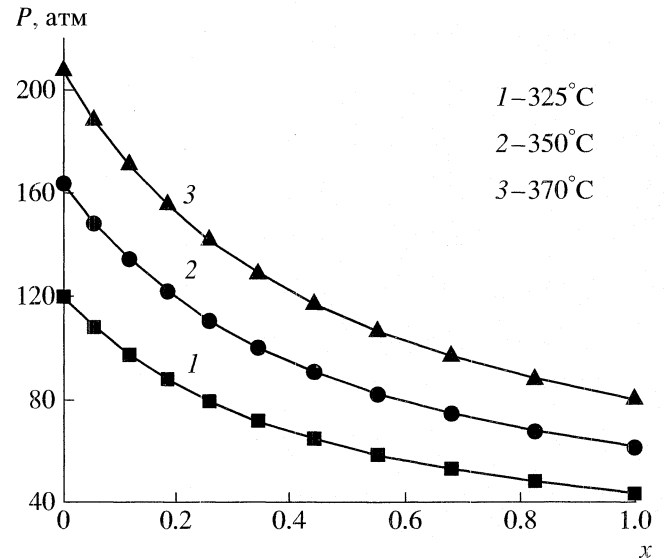


Рис. 6. Расчетные зависимости давления от молярной концентрации гидроперекиси в водном растворе на изотермах $t = 325, 350$ и 370°C .

Точность аппроксимаций (12)–(16) иллюстрируется на примере аппроксимации (12) в табл. 3.

4. КРИТИЧЕСКАЯ ЛИНИЯ

В [7], кроме измерения температуры кипения $T_b(x_m, P)$, получены данные о концентрационной зависимости критических температуры и давления. Вследствие абсолютной неустойчивости перегретой жидкости в окрестности критической точки и соответственно практически мгновенной фазовой релаксации полученные результаты от-

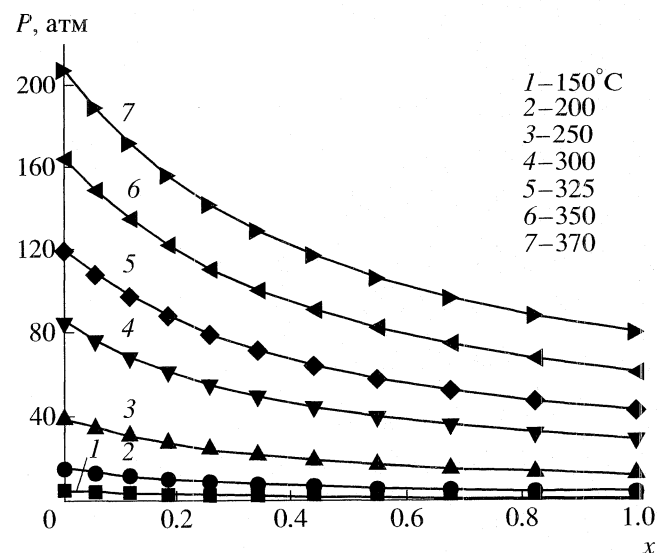


Рис. 7. Расчетные зависимости давления от молярной концентрации гидроперекиси в водном растворе на разных изотермах.

Таблица 3. Точность аппроксимации (12) для изотермы $t = t_1 = 200^\circ\text{C}$

x	0	0.05556	0.11688	0.18493	0.26087	0.34615	0.44262	0.55263	0.67925	0.82653	1
$P(x)$, атм (11)	15.254	13.39	11.75	10.31	9.042	7.925	6.943	6.080	5.321	4.654	4.069
$P(x)$, атм (12)	15.247	13.399	11.757	10.308	9.034	7.919	6.942	6.084	5.327	4.657	4.063
$ \delta P(x) /P(x)$, %	0.05	0.07	0.06	0.02	0.09	0.08	0.01	0.07	0.1	0.06	0.1

носятся непосредственно к термодинамически равновесным (неперегретым) состояниям. Авторы [7] отмечают, что критическая температура измеряется с меньшей погрешностью, чем давление. Зависимость критической температуры от массовой концентрации гидроперекиси в растворе $T_c(x_m)$, приведенная в [7], аппроксимирована прямой линией

$$T_c(x_m) = 648 + 78.9x_m, \text{ К.} \quad (17)$$

Система уравнений (11) и (17) с подстановкой $T = T_c(x_m)$ в (11) определяет в неявном виде зависимость критического давления $P_c(x_m)$ от концентрации. На рис. 8 и 9 приведены результаты численного решения этой системы уравнений в координатах P – x_m и P – T . Приведем также аналитическую аппроксимацию этих результатов:

$$P_c = 217.10279 - 2.81814x + 0.35008x^2, \quad 0 \leq x \leq 1,$$

$$P_c = 260.37706 - 0.09978T_c + 5.08604 \times 10^{-5}T_c^2,$$

$$647.14 \leq T_c \leq 730.19 \text{ К,}$$

где P_c – в атм, T_c – в К.

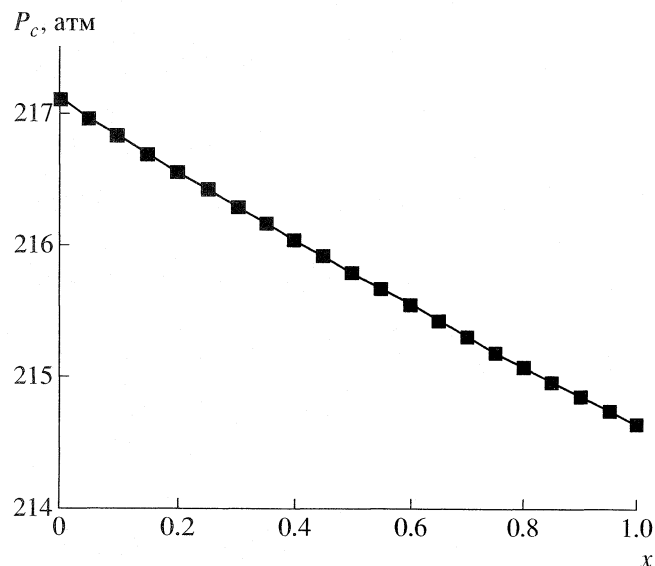


Рис. 8. Расчетная зависимость критического давления в системе вода–гидроперекись от молярной концентрации гидроперекиси в водном растворе.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗА НАД ЖИДКИМ РАСТВОРОМ ПРИ ИЗВЕСТНОЙ РАВНОВЕСНОЙ ЗАВИСИМОСТИ $P(x, T)$

При относительно низких температурах $t \leq (200\text{--}250)^\circ\text{C}$ газовую фазу над водным раствором гидроперекиси можно приближенно рассматривать как идеальный газ. При $t > 200^\circ\text{C}$ поправка на неидеальность газа к давлению на линии насыщения для воды быстро возрастает. Например, при $t = 210^\circ\text{C}$ она составляет 9%, а при $t = 250^\circ\text{C}$ – 20%. Поскольку критическая температура у гидроперекиси значительно выше, чем у воды (приблизительно на 83 К), соответствующая поправка для гидроперекиси несколько меньше. В приближении идеального газа можно воспользоваться законом Дальтона и вычислить состав газовой фазы на основе найденной равновесной зависимости $P(x, T)$ без предварительного вычисления коэффициентов активности. С этой целью запишем уравнение Дюгема [11–13]

$$d \ln P / dy = (y - x) / [y(1 - y)], \quad (18)$$

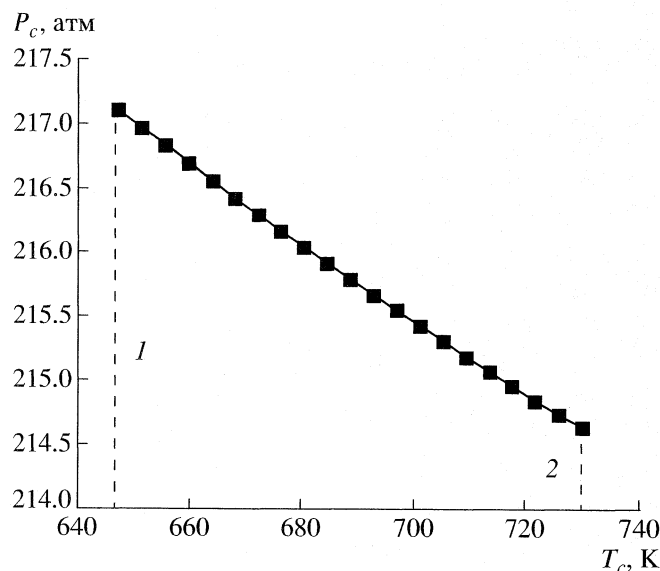


Рис. 9. Расчетная критическая линия для системы вода–гидроперекись. Штриховая линия 1 соответствует критической точке воды, 2 – критической точке гидроперекиси.

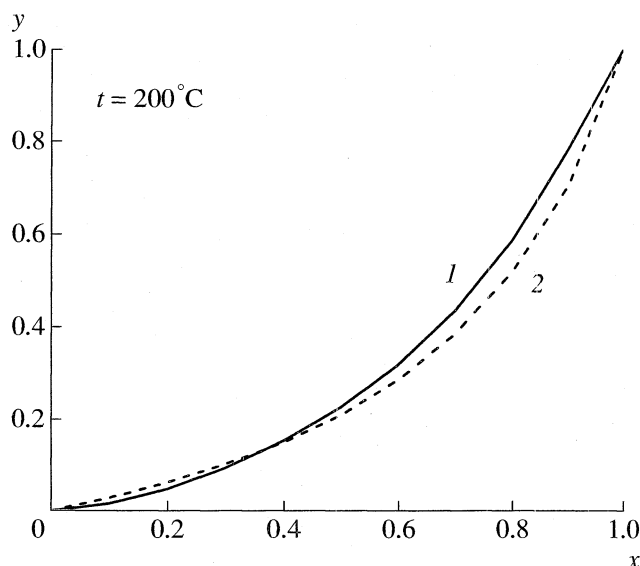


Рис. 10. Расчетная зависимость молярной концентрации гидроперекиси в газовой фазе от ее молярной концентрации в водном растворе на изотерме $t = 200^\circ\text{C}$. Кривая 1 соответствует решению уравнения Дюгема (20), 2 – приближению идеального раствора.

в котором x и y – молярные доли одного и того же компонента в растворе и в газовой фазе соответственно.

Подчеркнем, что термодинамическое уравнение Дюгема (18) применяется к равновесной, а не метастабильной системе с использованием равновесной зависимости $P(x, T)$. Это свойство зависимости $P(x, T)$ следует из того, что она вычислена путем решения уравнения (11). Если давление на изотерме известно и имеет вид $P(y)$, то уравнение Дюгема (18) сводится к алгебраическому или трансцендентному уравнению, связывающему концентрации y и x на изотерме. Однако в экспериментах давление обычно измеряется в зависимости от состава раствора, т.е. от x . Полученное выше уравнение (11) и формулы (12)–(16) также определяют давление как функцию от x . В этом случае, произведя замену независимой переменной, получаем из (18) обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка

$$dy/dx = y(1-y)/(y-x)z(x, T), \quad z(x, T) \equiv (\partial \ln P / \partial x)_T. \quad (19)$$

Искомая интегральная кривая $y = y(x)$ определяется уравнением (19) и заданием координат какой-либо одной точки (x_0, y_0) на ней. В качестве такой точки можно выбрать любую из двух на краях отрезка $0 \leq x \leq 1$, где концентрации одного из компонентов в растворе и в газе равны нулю. При этом правая часть уравнения (19) будет содержать неопределенность вида $0/0$ и, следовательно, краевые точки являются особыми точками уравнения (19). Перед численным интегрированием уравнения важно выяснить характер этих

особых точек. Известно (см., например, [14]), что точка $x = 0, y = 0$ в уравнении (19) является узлом, если $z(0, T) < 0$, и седловой особой точкой, если $z(0, T) > 0$.

Применяя уравнение (19) к водному раствору гидроперекиси и учитывая принятые выше обозначения концентраций компонентов в жидкой и газовой фазах: x, y для гидроперекиси и X, Y для воды, – представим уравнение (19) в виде

$$dY/dX = Y(1-Y)/(Y-X)Z(X, T), \quad (20)$$

$$Z(X, T) \equiv -z(x, T) \equiv (\partial \ln P / \partial X)_T.$$

В водных растворах гидроперекиси давление на изотермах убывает с ростом x и соответственно возрастает с ростом X . В частности, выполняются следующие неравенства:

$$z(0, T) < 0, \quad Z(0, T) > 0. \quad (21)$$

Из (21) и приведенных выше неравенств для особых точек видно, что точка $x = 0, y = 0$ является узлом, а точка $X = 0, Y = 0$, отвечающая безводной гидроперекиси, является седловой особой точкой. Отсюда следует, что численное интегрирование уравнения (20) надо проводить от точки $X = 0, Y = 0$. Искомой интегральной кривой является одна из двух сепаратрис седловой особой точки, касательная к которой в этой точке удовлетворяет уравнению

$$Y = k_2 X, \quad k_2 \equiv 1 + Z(0, T). \quad (22)$$

При $X \ll 1$ эта сепаратриса совпадает с касательной (22) с точностью до $O(X^2)$. Уравнение касательной (22) является конкретным выражением закона Генри, отвечающим заданному значению $Z(0, T)$ изотермического градиента давления.

Вся интегральная кривая уравнения (20) представляется следующим образом:

$$Y(X) = (1 + Z(0, T))X, \quad 0 \leq X \leq X_1,$$

$$Y(X) = Y_{\text{int}}(X), \quad X_1 < X \leq 1,$$

где X_1 – любое достаточно малое значение X (например, 0.001) и $Y_{\text{int}}(X)$ – результат численного интегрирования уравнения (20) с начальными данными $X = X_1, Y = (1 + Z(0, T))X_1$. На рис. 10–14 сплошными кривыми представлены результаты вычисления функции $Y(X)$ на изотермах. В разделе 6 представлен анализ зависимостей, приведенных на рис. 12–14.

Для определения состава газа коэффициенты активности в рассматриваемом методе не нужны. Однако они могут представлять интерес при сравнении результатов расчета равновесного состава паров над раствором различными методами. По-

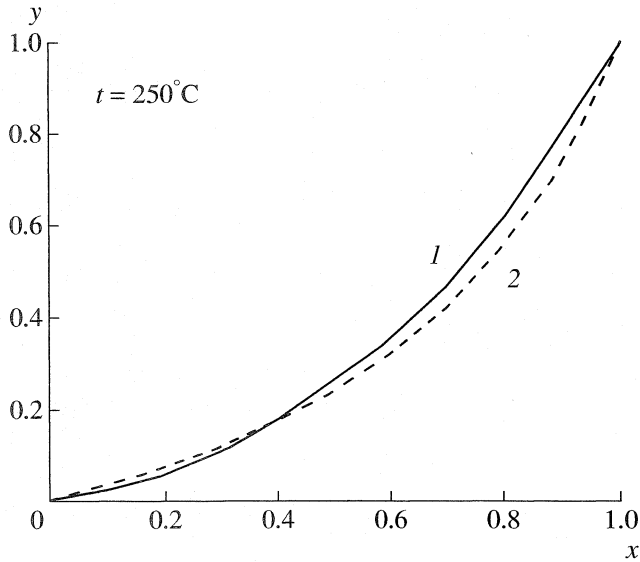


Рис. 11. Расчетная зависимость молярной концентрации гидроперекиси в газовой фазе от ее молярной концентрации в водном растворе на изотерме $t = 250^\circ\text{C}$; 1, 2 – см. рис. 10.

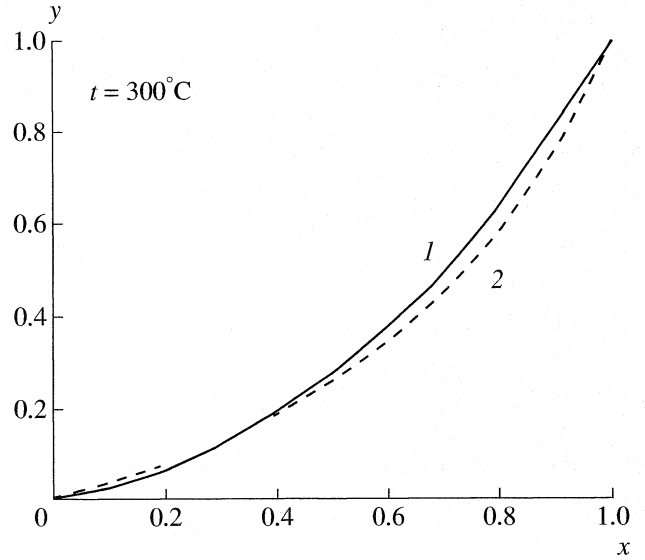


Рис. 12. Расчетная зависимость молярной концентрации гидроперекиси в газовой фазе от ее молярной концентрации в водном растворе на изотерме $t = 300^\circ\text{C}$; 1, 2 – см. рис. 10.

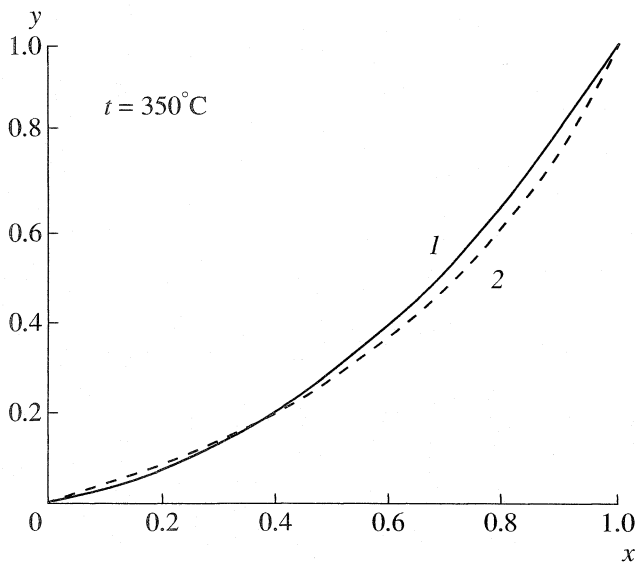


Рис. 13. Расчетная зависимость молярной концентрации гидроперекиси в газовой фазе от ее молярной концентрации в водном растворе на изотерме $t = 350^\circ\text{C}$; 1, 2 – см. рис. 10.

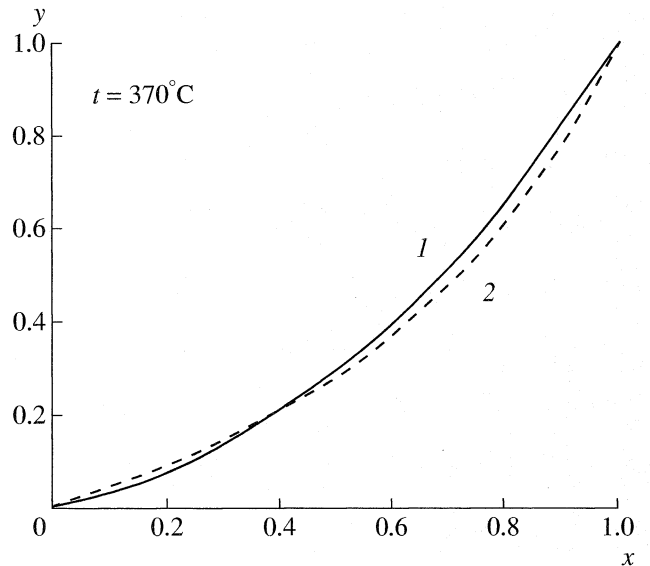


Рис. 14. Расчетная зависимость молярной концентрации гидроперекиси в газовой фазе от ее молярной концентрации в водном растворе на изотерме $t = 370^\circ\text{C}$; 1, 2 – см. рис. 10.

сле вычисления функции $Y(X)$ коэффициенты активности γ_i можно вычислить по формуле

$$y_i = \gamma_i P_i(T) x_i / P.$$

Здесь $i = 1, 2$ – номера компонентов, $x_1 = X$, $y_1 = Y(X)$, $x_2 = 1 - x_1$, $y_2 = 1 - Y_1$, $P_i(T)$ – давления на линии насыщения для компонентов (см. (2)–(4)) и P – полное давление. Значения $\gamma_i = 1$ соответствуют приближению идеального раствора.

6. К РАСЧЕТУ СОСТАВА ДВУХФАЗНОЙ СМЕСИ ВОДА–ГИДРОПЕРЕКИСЬ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ $T > 250^\circ\text{C}$

Как отмечалось выше, уравнение (19) и эквивалентное ему уравнение (20) получены в приближении идеального газа, что позволяет в системе вода–гидроперекись решать уравнения (19) только для температур $t \leq 250^\circ\text{C}$. Формально решения уравнения (19) существуют и при более высоких температурах (и соответственно высоких давлениях) вплоть

до критических состояний, но в этой области погрешность термодинамических параметров неизвестна и может быть велика. Это, в частности, относится к результатам, приведенным на рис. 12–14. Они являются далекой экстраполяцией низкотемпературного приближения на высокие температуры и давления. В дальнейшем будет интересно сравнить эти данные с более корректными вычислениями, выполняемыми с учетом термодинамических свойств плотных газов и их смесей.

При высоких температурах ($t > 250^\circ\text{C}$) и, соответственно, более высоких давлениях и плотностях газа, включая окрестность критической линии, функцию $P(x, T)$ также можно использовать для определения равновесного состава газа над раствором при заданных температуре и составе раствора. Для этого необходимо еще одно уравнение, поскольку закон Дальтона о парциальных давлениях неприменим для плотной смеси газов, а следовательно, неприменимо и уравнение Дюгема (19). В качестве недостающего может служить уравнение Гиббса–Дюгема [12, 13], которое для газовой фазы представим в виде

$$y_1 d\mu_1 + (1 - y_1) d\mu_2 = 0. \quad (23)$$

Здесь μ_1 и μ_2 – химические потенциалы компонентов в газовой фазе, которые следует выразить как функции от T , P и y_1 . Вместо функции $P(x, T)$ и уравнения (23) можно было бы использовать и общие условия фазового равновесия – равенство химических потенциалов каждого компонента в жидком растворе и в газовой фазе

$$\mu_{l1} = \mu_{g1}, \quad \mu_{l2} = \mu_{g2}.$$

Однако для этого нужно знать зависимость химических потенциалов компонентов от T , P и состава не только газовой, но и жидкой фазы. Такие зависимости для водных растворов гидроперекиси при высоких температурах неизвестны. Составление уравнений, определяющих состав рассматриваемых растворов, представляет самостоятельную задачу, выходящую за рамки данной статьи. Как следует из вышеизложенного, решение такой задачи несколько упрощается при использовании найденной функции $P(x, T)$, поскольку это позволяет обойтись без химических потенциалов жидкой фазы. Решение указанной задачи будет представлено в следующей статье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа экспериментальных данных о температуре кипения перегретых водных растворов гидроперекиси получена зависимость давления равновесных насыщенных паров над раствором от состава раствора и температуры $P(x, T)$ при высоких давлениях, включающих критическую линию. При этом не делалось никаких предположений об идеальности газовой фазы, таких как уравнения состояния газовых компонен-

тов, понятие парциальных давлений и закон Дальтона об их сумме. Найденная функция $P(x, T)$ применялась для расчета равновесного состава пара над раствором в функции от x и T путем решения уравнения Дюгема при температурах до 250°C . При более высоких температурах ($t > 250^\circ\text{C}$) и, соответственно, более высоких давлениях и плотностях газа, включая и окрестность критической линии, с помощью $P(x, T)$ можно определить равновесный состав пара над раствором при заданных температуре и составе раствора, если известен химический потенциал компонентов газовой фазы как функция от T , P и состава газовой фазы.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 2740).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов С.М. Перспективы использования детонационного сжигания топлива в энергетике и на транспорте // Тяжелое машиностроение. 2003. № 9. С. 18.
2. Frolov S.M., Basevich V.Ya. Application of Fuel Blends for Active Detonation Control in a Pulsed Detonation Engine. AIAA Paper 99-IS-135. Proc. 14th International Symposium on Airbreathing Engines. 5–10 September 1999. Florence, Italy. P. 5.
3. Frolov S.M., Basevich V.Ya., Vasil'ev A.A. Evaluation of fuel blend composition for PDE applications. In: Control of detonation processes / Ed. G.D. Roy, S.M. Frolov et al. M.: ELEX-KM Publ, 2000. P. 175.
4. Кузнецов Н.М., Александров Е.Н., Давыдова О.Н. Аналитическое представление кривых равновесия “жидкость–пар” для насыщенных углеводородов // ТВТ. 2002. Т. 40. № 3. С. 395.
5. Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.L. Hydrogen Peroxide. N.Y.: Reinhold Publishing Corporation, 1955. 759 p.
6. Павлов П.А., Никитин Е.Д. Кинетика зародышеобразования в перегретой воде // ТВТ. 1980. Т. 18. № 2. С. 354.
7. Никитин Е.Д., Павлов П.А., Попов А.П. Спонтанное вскипание и критические параметры водных растворов пероксида водорода // ТВТ. 1992. Т. 30. № 3. С. 508.
8. Кузнецов Н.М. Двухфазная смесь вода–пар. Уравнение состояния, скорость звука, изэнтропы // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 4. С. 858.
9. Ривкин С.А., Александров А.А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1975. 79 с.
10. Кузнецов Н.М. Уравнение состояния и кривая фазового равновесия систем жидкость–пар // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 613.
11. Кричевский И., Казарновский Я. Вычисление состава парообразной фазы над бинарным раствором // ЖФХ. 1934. Т. 5. Вып. 9. С. 1222.
12. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика. М.: ИИЛ, 1950. 786 с.
13. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и газом. М.-Л.: Наука, 1966. 642 с.
14. White N., Lawson F. The Integration of the Gibbs–Duhem Equation for a Binary Two-Phase System at Constant Temperature // Chemical Engineering Science. 1970. V. 25. P. 225.