

DESCRIPTION OF STATE BEHAVIOR ALONG THE CRITICAL ISOTHERM AND ALONG THE SATURATION CURVE USING SIMPLE EQUATIONS OF STATE — PART I

Z. Bayer*

Summary: The contribution deals with a group of 13 equations of state (EOS), predominantly of the van der Waals type, both classical and also newly developed in the Institute. In the region from the triple- to the critical points, the changes in the temperature functions (1st criterion), deviations of the derivative $(\partial p/\partial v)_T$ (2nd criterion), and the course of the liquid spinodal are investigated. Ordinary water substance is used as the model medium. The possibilities of improving EOS of this type are searched. While at separately applied criteria some improvements were arrived at, the simultaneous application of criteria gave no satisfactory results.

1. Úvod

Příspěvek navazuje na práce zabývající se možnostmi a kvalitou popisu rovnovážného stavového chování pomocí relativně jednoduchých rovnic stavu (RS) v blízkosti kritické izotermy [1-5]. S podobným záměrem se nyní vyšetřuje oblast mezní křivky; to se týká především zjištění průběhu a) teplotních funkcí uvažovaných RS, b) derivací $(\partial p/\partial v)_T$ na dolní mezní křivce [6] a c) odhadu parametrů spinodál ležících blíže této čáry. Testována byla vybraná skupina rovnic stavu převážně van der Waalsova typu a to jednak klasických, jednak ověřovaných v ÚT AVČR. Modelovou látkou je voda podle definice IAPWS 1995 [7].

Rovnice stavu k tomu účelu vybrané patří k těm nejjednodušším a převážně ke klasickým - až na výjimky, kterými je nejjednodušší a o málo složitější verze viriální RS, jde o rovnice tzv. van der Waalsova (vdW) typu: vždy týž tvar prvního členu pravé strany RS modelově popisující odpudivé síly a následující kvadratický člen pro síly přitažlivé. Určitý přechodný typ zde představuje modifikace vdW rovnice s transcendentním druhým členem, známá jako rovnice Dietericiho.

2. Metoda a výsledky

Přehled rovnic stavu dává tabulka 1, kde je $\pi=p/p_c$, $\varphi=v/v_c$, $\tau=T/T_c$, $\rho=1/\zeta_c=R/(p.v/T)_c$ a kde p je tlak, v- měrný objem, T- absolutní teplota, R- plynová konstanta, ζ - je kompresibilitní

^{*} Doc. Ing. Zdeněk Bayer, CSc., ÚT AVČR, Dolejškova 5, 182 00 Praha 8, e-mail <u>bayer@it.cas.cz</u>, tel. 266053033, také ÚTŘV, Univerzita J.E. Purkyně, Na Okraji 1001, 400 96 Ústí nad Labem

Tab.1 Příklady testovaných (A) dvou-, (B) tří- a (C) a čtyřkonstantových rovnic stavu

 $\pi = \rho \tau / \phi - \alpha / \phi^2 + \beta / \phi^3$; $\alpha = 3$, $\beta = 1$, $\rho = 3^{+)}$ A1. Základní viriální tvar (ZVT): $\pi = \rho \tau / (\phi - \beta) - \alpha / \phi^2$; $\alpha = 3$, $\beta = 1/3$, $\rho = 8/3$ A2. Van der Waals (vdW) : $\pi = \rho \tau / (\phi - \beta) - \alpha / (\phi + \beta)^2$; $\alpha = 4.32$, $\beta = 1/5$, $\rho = 3.2$ A3. Abbott "b" (Abt.b) : A4. Redlich-Kwong (RK): $\pi = \rho \tau / (\varphi - \beta) - \alpha / [\varphi(\varphi + \beta)]$; $\alpha = 3.8473$, $\beta = 0.25992$, $\rho = 3.0$ A5. Peng-Robinson (PR): $\pi = \rho \tau / (\phi - \beta) - \alpha / (\phi^2 + 2\beta \phi - \beta^2)$; $\alpha = 4.83387$, $\beta = 0.25308$, $\rho = 3 + \beta$ $J^{**)} = \phi^{2} + (\rho + 5/4)\beta\phi - (\rho - 8/3)\beta; \qquad \alpha = 11.386, \quad \beta = 0.29854, \quad \rho = 4.3832$ A6. B(5)^{*)}: $J = (\phi + \gamma)^{2}; \qquad (\alpha = 8.0127, \beta = -0.08953, \gamma = 0.63429)^{1)}$ B1. Clausius (Cls): B2, Schmidt-Wenzel (SW): $J = \phi^2 + (1+\gamma)\beta\phi - \gamma\beta^2$; ($\alpha = 10.593$, $\beta = 0.22921$, $\gamma = 5.9251$) B3. Dieterici = modifikovaný vdW (mvdW): $J = \phi^{\gamma}$; $\alpha = 1/\beta$, ($\beta = 0.21851$, $\gamma = 1.5592$) $J = \phi^2 + \gamma \phi - \beta \gamma$; (\$\alpha = 11.121\$, \$\beta = 0.28787\$, \$\gamma = 1.6460\$) B4, B12 : C1. Amgat (Amg): $J = \phi^2 + \gamma \phi - \delta$; ($\alpha = 11.196$, $\beta = 0.2960$, $\gamma = 1.6541$, $\delta = 0.49717$)²⁾ $\pi = \rho \tau / \phi - \alpha / \phi^2 + \beta / \phi^3 - \gamma / \phi^4 + \delta / \phi^5$; C2. Hirschfelder (Hfd) : $(\alpha = 7.7443, \beta = 7.0843, \gamma = 3.3681, \delta = 0.67)^{2}$ C3. B(02b): $J = \phi^2 + \gamma \phi - \delta$; $\delta = A\beta^2 \gamma + B\beta$, A=1.4815, B=0.620: $(\alpha = 10.185, \beta = 0.182561, \gamma = 1.5407, \delta = 0.18926)^{3)}$

faktor a index 'c' značí kritický. Veličiny $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ jsou jen funkce teploty, takže při dané teplotě se o nich někdy hovoří jako o konstantách. Jak známo, určitý počet z nich, zpravidla tři, je určen podmínkami v kritickém bodě, nebo na mezní křivce. Zbývající konstanty lze pak využít ke zpřesnění příslušné objemové funkce. Počet konstant je proto důležitý a podle něj jsou také roztříděny RS v Tab.1. U skupiny A přebírá úlohu třetí konstanty veličina ρ ; ta však má pro každou látku individuální hodnotu; tyto RS proto z principu nemohou být tak univerzální jako RS ostatní, mají však jiné výhody a přirozeně jsou dobře použitelné tam, kde hodnota této veličiny souhlasí se zvolenou RS.

Logickým poznatkem předchozí etapy proto bylo, že aproximace reálného stavového chování zvolenou RS je tím přesnější, čím více se hodnota veličiny p použitá nebo příslušná této rovnici blíží její správné hodnotě. Pokud jde o typ RS, pak je nejvhodnější ten, ve kterém je nejvíce tzv. volných konstant použitelných k jejímu doladění. V našem případě je situace poměrně jednoduchá: byly dosud uvažovány velmi jednoduché RS, nejsložitější z nich jsou rov. Amg a Hfd s jednou volnou konstantou. Té se pak využilo k přesnému popisu zmíněné derivace, což byl současně důvod, proč byly porovnávané RS vybrány právě takto. Další rozdíly mezi jednotlivými RS někdy nepodstatné, někdy zřetelné, jdou již na vrub individuálních vlastností těchto rovnic.

⁺⁾ Univerzální kritické konstanty; ^{*)} Rovnice stavu vyvíjené v ÚT AVČR jsou označeny pouze zkratkami; ^{**)} $\pi = \rho \tau / (\phi - \beta) - \alpha / J$; ¹⁾ Hodnoty v závorkách platí pro $\rho = \rho_w = 4.3581$ odpovídající H₂O; ²⁾ Hodnoty platí pro ρ_w po optimalizaci kritické izotermy H₂O; ³⁾ Hodnoty platí pro ρ_w po optimalizaci derivace $(\partial \pi / \partial \phi')_{\tau}$ H₂O

Studie si přirozeně vyžádala respektování podmínek v kritickém bodě a na mezní křivce, což předpokládalo řešení případ od případu různých typů soustav rovnic. Tomuto tématu se věnuje chystaná studie, zde přinášíme jen nejdůležitější výsledky dosavadní analýzy. Ty shrnují diagramy 1 až 4. Ukázky detailnějších průběhů jednotlivých veličin dávají tabulky 2 a 3 pro vdW a Amg rovnice stavu. Podobně jsou zpracována data pro všechny v Tab. 1 uvedené RS. Z těchto pdkladů vyplývá toto:

- Teplotní změny funkcí α, β, ρ, nebo γ, popř. δ jsou v průměru dosti značné, jednotlivé RS se v tomto směru značně liší. Obecně je známo, že nejvýrazněji závisí na teplotě funkce α. Z toho důvodu byla právě pro ni již dříve vyvinuta řada aproximací, z nichž lze pro určitý konkrétní případ vybrat tu nejvhodnější. Obr. 1 navíc ukazuje, že v tomto ohledu se dvoukonstantové RS chovají zřetelně příznivěji než rovnice tříkonstantové.
- 2) Vcelku subtilnější rozdíl pak vidíme mezi modernější a také komplikovanější PR rovnicí a klasickou rovnicí vdW. Podobně málo podstatné rozdíly panují mezi vícekonstantovými RS. Nejméně příznivá je zde klasická a nejstarší rovnice Cls. Je také vidět, že určitý mezičlánek zde představuje transcendentní rovnice mvdW.
- 3) Obr. 2 ukazuje, že na rozdíl od funkce α se teplotní změny funkce β pohybují u všech rovnic v poměrně úzkém intervalu, neexistují markantní rozdíly mezi dvou- a tříkonstantovými RS. Výjimkou je v tomto směru právě rovnice Cls, u níž je tento pohyb silný, nelogický a upozorňuje na patrně nevhodnou koncepci této RS. Vcelku příznivě se projevuje opět rovnice mvdW. Malé rozkolísání křivky pro rovnici Amg v kritické oblasti lze přičíst skutečnosti, že v kritickém bodě se těžko hledá ekvivalent těch podmínek, za nichž byly odvozeny funkce pro mezní křivku.
- 4) Pokud jde o pohyb třetí funkce (u dvoukonstantových RS ρ, u tříkonstantových γ) platí, že poměrně slabý je u první skupiny. Podobně jako u funkce α, výjimku zde tvoří opět transcendentní rov. mvdW, která má ovšem funkci γ v exponentu. Proto by při porovnání s algebraickými funkcemi bylo asi metodicky správnější porovnávat průběh odpovídající funkce, např. exp(γ). Pak by také změny této RS vycházely podobně jako u ostatních tříkonstantových RS, tj. zřetelně silnější než u funkce β, ale slabší než u funkce α.
- 5) Zajímavé je porovnat průměrnou změnu uvedených tří funkcí. Platí, že také v tomto případě vycházejí dvoukonstantové RS zřetelně příznivěji než druhá skupina. Ale, jak ukazuje obr. 3, také zde jsou veliké rozdíly. Jako nejhorší se ukazuje rovnice ZVT; v tomto případě jde ovšem o jiný typ RS a zřejmě se zde platí daň za formální jednoduchost a pohodlí, s nímž se s RS tohoto typu pracuje. Zhruba uprostřed této skupiny je klasická vdW rovnice, o poznání lepší je modernější rovnice PR.
- 6) Jako zřetelně nejlepší sice vyšla pokusná rovnice B(5), ale uvidíme záhy, že porovnání z alternativního hlediska vychází právě opačně, takže tento výsledek je třeba brát s rezervou. Upozorňuje však, že ani u takto jednoduchých RS nelze možnosti jejich vývoje považovat za vyčerpané. Z tříkonstantových RS lze pouze transcendentní rovnici mvdW považovat za uspokojivou, k ostatním RS lze mít výhrady zejména pro příliš intenzivní změny jejich teplotních funkcí v intervalu 0-100 °C, a to včetně vyvíjených alternativních nebo experimentálních rovnic B(12) a B(02b).
- 7) Ani zprůměrování změn teplotních funkcí nedává ještě dostatečně objektivní představu o kvalitě RS. Tato skutečnost je zřejmá z obr. 4, který ukazuje průběh derivace π_{l} na dolní mezní křivce. U pouze dvou čtyřkonstantových RS Amg a Hfd dovolil jeden volný součinitel přizpůsobit teplotní funkci také této podmínce. Průběh pro první z nich na



t, ^o C	α	β	ρ	π	${ \varphi}$	π	p, MPa
t, krit.	3	1/3	8/3				
373	3.1557	.33422	2.7624	32719	.87955	.97907	21.602
370	3.3612	.33375	2.8870	-1.3945	.81024	.90197	19.833
360	3.7533	.33192	3.1078	-6.2129	.72399	.59504	13.129
340	4.2562	.32750	3.3675	-21.848	.64367	18065	-3.9859
300	4.9627	.31960	3.6910	-78.689	.56031	-2.2257	-49.108
240	5.7412	.30989	3.9887	-242.70	.48982	-6.3493	-140.09
180	6.3789	.30264	4.1772	-535.77	.44460	-11.664	-257.35
100	7.1287	.29662	4.3116	-1228.1	.40376	-20.521	-452.79
60	7.5079	.29559	4.3405	-1765.0	.38929	-25.693	-566.90
40	7.7152	.29581	4.3485	-2098.3	.38352	-28.460	-627.93
30	7.8265	.29618	4.3513	-2283.6	.38107	-29.883	-659.34
25	7.8844	.29644	4.3524	-2381.0	.37996	-30.603	-675.22
20	7.9446	.29676	4.3534	-2481.8	.37894	-31.328	-691.22
15	8.0071	.29715	4.3543	-2585.8	.37803	-32.057	-707.30
10	8.0721	.29762	4.3550	-2694.0	.37721	-32.788	-723.44
5	8.1403	.29818	4.3558	-2803.5	.37653	-33.521	-739.62
0.01	8.2107	.29884	4.3558	-2917.0	.37598	-34.247	-755.63

Tab. 3. Hodnoty konstant rovnic stavu, derivace π' na mezi sytosti vody a stav na vodní spinodále pro vdW rovnici stavu

Tab. 4. Hodnoty konstant rovnic stavu, derivace π' na mezi sytosti vody a stav na vodní spinodále pro Amg rovnici stavu

Т, °С	α	β	γ	δ	π΄	arphi	π	P, MPa
373	.79922	?087	1.2583	34370	-0.0368	.86564	.98756	21.790
370	11.058	.34084	1.53372	.56699	-0.31582	.81215	.92667	20.446
360	9.7966	.227876	1.28670	.20701	-1.9815	.74640	.74684	16.478
340	10.2021	.275860	1.27728	.30425	-8.5294	.66538	.27859	6.1468
300	10.7329	.279858	1.28122	.29621	-31.342	.58604	84190	-18.576
240	12.1651	.273886	1.41982	.28706	-87.871	.51868	-2.8163	-62.138
180	14.6092	.267888	1.72114	.30053	-165.31	.47671	-4.9376	-108.94
100	21.583	.261881	2.7522	.40103	-275.16	.44390	-7.4012	-163.30
60	29.913	.259671	4.17393	.56976	-310.91	.43422	-8.0473	-177.56
40	36.861	.258647	5.40092	.70627	-315.61	.43189	-8.1600	-180.04
30	41.474	.257763	6.24356	.79008	-312.94	.43202	-8.0915	-178.53
25	44.703	.257467	6.86713	.86393	-310.07	.43191	-8.0226	-177.01
20	47.536	.257005	7.37512	.904026	-306.07	.43263	-7.9744	-175.95
15	50.768	.256513	7.96166	.94879	-300.83	.43361	-7.9049	-174.41
10	54.429	.255970	8.63195	.99635	-294.23	43491	-7.8134	-172.39
5	55.562	.254991	8.65356	.90204	-286.17	.43842	-7.8037	-172.18

obrázku představuje tedy základ porovnání. Na ostatních průbězích si pak především můžeme potvrdit známý poznatek, že nepřesnost funkce se v její derivací projeví až o řád silněji. Rozdíly této velikosti lze konstatovat jak směrem nahoru tak směrem dolů. V rámci tohoto rozpětí jsou středně dobré rovnice PR a mvdW a silně nevhodné pak rovnice vdW a zejména rovnice SW. Experimentální rovnice B(02b) naznačuje, že vcelku velmi dobré shody lze docílit speciální úpravou RS, ale podobně jako pro rovnici B(5), také zde platí, že z druhého hlediska nevychází tato RS příznivě.

3. Závěry

Je popsáno chování celkem 13 jednoduchých rovnic stavu při aplikaci podmínek v kritickém bodě a na mezní křivce. Modelovým mediem byla voda. Sledovala se především intenzita změn teplotních funkcí, derivace $\pi' = (\partial \pi / \partial \phi')_{\tau}$ a průběhy spinodál ležících blíže dolní mezní křivce.

Na základě výsledků diskutovaných podrobněji v předchozí kapitole je možno, alespoň předběžně, vyslovit některé obecnější závěry. Tak především žádnou ze sledovaných a velmi pravděpodobně ani žádnou ze známých jednoduchých RS nelze považovat za univerzálněji vhodnou. Také dosavadní pokusy nalézt z uvedených hledisek vhodnější jednoduché formulace vedly zatím jen k částečně nadějným výsledkům. Nicméně intenzita těchto posunů ukazuje, že možnosti dalšího zdokonalování těchto RS nejsou zdaleka ještě vyčerpány a dávají naději, že také kombinovaným hlediskům lze vyhovět daleko lépe než doposud. Také se zdá, že není třeba pohlížet zbytečně přísně na tzv. dvoukonstantové RS, v principu sice možná ne zcela správné, nicméně však vykazující určité dosud nedoceněné přednosti.

Problém byl řešen v rámci grantu GAVČR S2076003

Literatura

- Vukalovič, M. P., Novikov, I. I.: Equations of state of real gases (in Russian). Gos. Energ. Izd., Moscow 1948
- [2] Hirschfelder e.al.: Molecular theory of gases and liquids, John Wiley, N. York, 1967
- [3] Reid, R. C., Prausnitz, J., Sherwood, T. K.: The properties of gases and liquids, McGraw-Hill, N. York 1977
- [4] Sandler, S. I.: Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. M. Dekker, New York, 1993
- [5] Bayer Z.: Cubic three constant state equations applicable in a wide range of compressibility factor. Proc. of XVIII. Int. conf. "Fluid Mechanics and Thermodynamics" Praha, 29.6.-1.7.99, ISBN 80-902714-1-3, 17-22
- [6] Zima, P., Maršík, F., Sedlář, M.: Cavitation rates in water with dissolved gas and other impurities. Přijato k publikaci v: 6th International Symposium on Experimental and Computational Aerothermodynamics of Internal flows, Shanghai, China, 2003
- [7] Šifner, O., Klomfar, J.: Mezinárodní standardy termofyzikálních vlastností vody a vodní páry. ACADEMIA Praha 1996

6