

УДК 532.593

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СМЕСИ $H_2 + O_2$ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

А. Б. Медведев

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru

Ввиду отсутствия экспериментальных данных для построения фазовой диаграммы жидкой и газообразной смеси водорода с кислородом, ее определение проводится модельным образом. Модельные диаграммы, предсказанные ранее (Deiters et al., 1993) двумя способами (I и II) при давлении до ≈ 100 МПа и температуре до ≈ 100 К, имеют значительные различия, которые рассматриваются авторами как приближенная мера неопределенности знания реальной фазовой диаграммы этой смеси. В настоящей работе диаграмма состояний смеси водорода с кислородом определена с использованием предложенной ранее модифицированной модели Ван-дер-Ваальса для индивидуальных и смесевых веществ. Расчеты выполнены в двух (А, В) вариантах, отличающихся параметром бинарного взаимодействия. Для контроля этих вариантов на их основе определены модельные диаграммы смесей водорода с азотом, аргоном и метаном, для которых имеются экспериментальные данные в диапазоне давлений и температур, сопоставимых с названными выше для смеси водорода и кислорода. Более реалистичным является вариант В, лучше согласующийся с экспериментом по сравнению с вариантом А. Фазовая диаграмма, рассчитанная способом В для смеси водорода с кислородом, близка к расчету способом I, что указывает на ее большую реалистичность по сравнению со способом II.

Ключевые слова: водород, кислород, фазовая диаграмма, бинарная смесь, давление, температура, плотность, концентрация, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

DOI 10.15372/FGV20220101

ВВЕДЕНИЕ

Для моделирования процессов горения и детонации в жидких и газообразных смесях водорода H_2 с кислородом O_2 требуется знание теплофизических характеристик этих смесей, в частности вид P - T - x -фазовой диаграммы (P — давление, T — температура, x — молярная концентрация водорода в смеси). Последняя экспериментально не изучена. В [1] выполнены ее модельные расчеты в области $P \approx 1 \div 100$ МПа, $T \approx 80 \div 140$ К, $x = 0 \div 1$ двумя методами (I и II). При этом использовались два разного вида уравнения состояния (УРС) компонентов H_2 и O_2 и их смеси $H_2 + O_2$. Оба УРС представляют собой расширенные варианты модели твердых сфер (в варианте I присутствует поправка на квантовое поведение поступательного движения молекул водорода) с учетом межчастичного притяжения. В обоих методах параметры УРС компонентов подбирались по доступным экспериментальным данным, параметры УРС смеси определялись на основе известных из эксперимента данных от-

носительно фазовых диаграмм для смесей $H_2 + N_2$, $Ne + N_2$, $Ne + O_2$. Расчетные диаграммы I и II при относительно низких температурах и высоких давлениях значительно отличаются. Диаграмма I является относительно узкой: на ней при $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ диапазон $x_2 \div x_1$, в котором смесь распадается на две фазы с различным содержанием H_2 (x_1 — в первой фазе, x_2 — во второй), меньше, чем на диаграмме II (см. далее рис. 2, а). Авторы [1] не отдают предпочтения какой-либо из этих диаграмм, рассматривая различие между ними в качестве меры неопределенности знания P - T - x -диаграммы смеси $H_2 + O_2$.

В настоящей работе выполнены расчеты фазовой диаграммы смеси $H_2 + O_2$ с применением для компонентов и смеси УРС в форме модифицированной модели Ван-дер-Ваальса (модель мВдВ). Рассмотрены два варианта (А, В) расчета диаграммы. Диаграммы А и В сопоставлены с диаграммами I и II [1]. Диаграмма А в целом (за исключением $T = 140$ К) занимает промежуточное положение между диаграммами I и II, диаграмма В близка к I. Для контроля реалистичности способов расчета А и В

на основе модели мВдВ были определены эти же двумя методами диаграммы бинарных смесей H_2 с N_2 , Ag и CH_4 , для которых имеются экспериментальные данные. Вариант В лучше согласуется с экспериментом по сравнению с вариантом А. Это говорит в пользу его (и варианта I, к которому близок вариант В) большей реалистичности при описании свойств смеси $H_2 + O_2$.

МОДЕЛЬ мВдВ ДЛЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ

Описание общего вида модели мВдВ для однокомпонентного и смесевое вещества дано в [2–7]. Модель мВдВ направлена на расширение применимости исходной модели ВдВ в область повышенной плотности. При построении на основе модели мВдВ УРС конкретных веществ имеются некоторые отличия в способах представления коволюма и притяжения рассматриваемых веществ. Далее для бинарной смеси используется вариант модели, применявшийся в [6, 7] для термодинамического описания многокомпонентной газообразной фазы продуктов взрыва конденсированных взрывчатых веществ. На основе того же подхода в [8] определялось термическое УРС бинарной смеси, используемое при модельных расчетах коэффициента взаимной диффузии компонентов.

Применяемое далее термическое УРС мВдВ бинарной смеси для 1 моль вещества имеет следующую параметрическую (используется дополнительная переменная P^{rep}) форму:

$$P = P^{rep} + P^{att}(V, T, N_1, N_2), \quad (1)$$

$$V = V_C(P^{rep}, N_1, N_2) + (N_1 + N_2)kT/P^{rep}. \quad (2)$$

Первое слагаемое в (1) представляет собой давление отталкивания ($P^{rep} \geq 0$), второе — давление притяжения ($P^{att} \leq 0$); N_1 и N_2 — заданные числа частиц компонентов 1 и 2 в одном моле вещества; $N_1 + N_2 = N_A$ — число Авогадро; V — молярный объем; V_C — молярный коволюм («собственный» объем частиц); k — постоянная Больцмана ($N_A k = R = 8.3145 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль — универсальная газовая постоянная). В модели мВдВ величина V_C является убывающей функцией P^{rep} . В общем случае в формулах (1), (2) возможен [3–7] также учет V_C как функции T , но в рассматриваемом здесь случае, как и при конкретном построении на основе модели мВдВ УРС в [3–8], эта зависимость не рассматривается.

Притяжение описывается эмпирическим способом, обычно применяемым при построении УРС бинарных смесей на основе УРС типа ВдВ [9] (например, Соава [10], Пенга — Робинсона [11] и др.):

$$P^{att} = -a_{12}(T, N_1, N_2)(N_A/V)^2, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} a_{12}(T, N_1, N_2) &= \frac{1}{N_A^2} [N_1^2 a_1^{1/2} a_1^{1/2} + \\ &+ 2(1 - k_{12})N_1 N_2 a_1^{1/2} a_2^{1/2} + N_2^2 a_2^{1/2} a_2^{1/2}] = \\ &= x^2 a_1^{1/2} a_1^{1/2} + 2(1 - k_{12})x(1 - x)a_1^{1/2} a_2^{1/2} + \\ &+ (1 - x)^2 a_2^{1/2} a_2^{1/2}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $x = N_1/N_A$ — молярная доля 1-го компонента, $1 - x$ — доля 2-го компонента; $a_1 = a_1(T) = a_{12}(T, x = 1)$, $a_2 = a_2(T) = a_{12}(T, x = 0)$ — функции, определяющие притяжение

$$P^{att} = -a(T)(N_A/V)^2 \quad (5)$$

каждого индивидуального компонента 1 или 2 (второй компонент в смеси при этом отсутствует). Для них используется выражение

$$a(T) = A(M/(N_A \rho_0))^2 \eta(T), \quad (6)$$

$$\eta(T) = (\gamma \exp(-\lambda T) + 1)/(\gamma + 1), \quad (7)$$

где A , ρ_0 , γ , λ — эмпирические константы, M — молекулярная масса вещества. В (4) $k_{12} = k_{12}(T)$ — параметр (или функция T) бинарного взаимодействия (имеет эмпирический характер). Ранее в [6–8] полагалось $k_{12} = 0$.

Входящий в формулу (2) коволюм смеси считается аддитивным по отношению к коволюмам компонентов 1, 2 и определяется выражением

$$\begin{aligned} V_C(P^{rep}, x) &= \\ &= xV_{C,1}(P^{rep}) + (1 - x)V_{C,2}(P^{rep}). \end{aligned} \quad (8)$$

Если коволюмы $V_{C,1}$ и $V_{C,2}$ в (8) независимы от P^{rep} , уравнения (1), (2) после исключения из них P^{rep} принимают вид УРС ВдВ бинарной смеси

$$\begin{aligned} P &= \\ &= \frac{RT}{V - xV_{C,1} - (1 - x)V_{C,2}} - a_{12}(T, x)(N_A/V)^2, \end{aligned}$$

где $V_{C,1} = \text{const}$, $V_{C,2} = \text{const}$, $a_{12}(T, x)$ — см. (4). Когда в смеси присутствует только один компонент, например, $i = 1$, т. е. $x = 1$, то УРС принимает вид индивидуального УРС ВдВ 1-го компонента:

$$P = RT/(V - V_{C,1}) - a_1(T)(N_A/V)^2.$$

Это УРС неприменимо для описания состояний с повышенной плотностью жидкости (когда $V < V_{C,1}$).

В рассматриваемом здесь варианте УРС мВдВ коволюмы компонентов 1 и 2 в (8) определяются эмпирическим выражением

$$V_C = M \left[1 - \frac{\ln(P^{rep}/A)}{\beta} \right] / \rho_0, \quad (9)$$

где A , ρ_0 — те же параметры, что и в (6), (7), $\beta = \text{const}$. Использование (9) позволяет расширить применимость модели ВдВ в область повышенной плотности.

Наиболее удобными переменными УРС (1), (2) при заданных значениях N_1 , N_2 (или x) являются P^{rep} , T . При проведении расчетов сначала по ним из (2) находится V , после чего из (1) — P . Таким образом определяются зависимости $V(P^{rep}, T, x)$ и $P(P^{rep}, T, x)$, которые после исключения из них P^{rep} можно преобразовать к обычному виду, например, зависимости $P(V, T, x)$.

Поясним отражение моделью мВдВ сжимаемости жидкости при низких значениях T . Пусть, например, $x = 1$, $T = 0$. Тогда из (8) следует $V = V_C = V_{C,1}(P^{rep})$. С учетом этого из (9)

$$\begin{aligned} P^{rep} &= A_1 \{ \exp[\beta_1(1 - V_{C,1}\rho_{0,1}/M_1)] \} = \\ &= A_1 \{ \exp[\beta_1(1 - V\rho_{0,1}/M_1)] \}. \end{aligned} \quad (10)$$

При этом на основе (5)–(7)

$$P^{att} = -A_1(M_1/\rho_{0,1}/V)^2. \quad (11)$$

Подстановка (10), (11) в (1) дает связь «холодного» ($T = 0$) давления с объемом:

$$\begin{aligned} P_{cold}(V) &= \\ &= A_1 \{ \exp[\beta_1(1 - V\rho_{0,1}/M_1)] - (M_1/\rho_{0,1}/V)^2 \} = \\ &= A_1 \{ \exp[\beta_1(1 - \bar{V}\rho_{0,1})] - (1/(\bar{V}\rho_{0,1}))^2 \}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь $\bar{V} = V/M_1$ — объем 1 г вещества 1-го компонента. При $\bar{V} = 1/\rho_{0,1}$ из (12) следует

$P_{cold} = 0$. То есть $\rho_{0,1}$ является плотностью массы 1-го компонента при $P = 0$, $T = 0$. При используемых далее параметрах, входящих в (12) (приведены в [8]), в рассматриваемом диапазоне давлений до ≈ 100 МПа величина $P_{cold}(V)$ возрастает при уменьшении V в интервале $V \leq M_1/\rho_{0,1}$ (отвечает повышению плотности $\rho = M_1/V = 1/\bar{V}$ в интервале $\rho \geq \rho_{0,1}$). Аналогично поведение $P_{cold}(V)$ для 2-го компонента (увеличивается при уменьшении V в интервале $V \leq M_2/\rho_{0,2}$). Функция $P_{cold}(V)$ смеси компонентов 1 + 2 занимает промежуточное (зависящее от x) положение между зависимостями $P_{cold}(V)$ для 1-го и 2-го компонентов.

Общее выражение для потенциала Гиббса G бинарной системы в расчете на 1 моль имеет вид [9, 12]

$$\begin{aligned} G(P, T, N_1, N_2) &= \\ &= N_1\mu_1(P, T, N_1, N_2) + N_2\mu_2(P, T, N_1, N_2) = \\ &= N_A(x\mu_1(P, T, x) + (1-x)\mu_2(P, T, x)), \end{aligned} \quad (13)$$

где $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, i \neq j}$ ($i = 1, 2$; символ $i \neq j$ означает, что $N_j = \text{const}$ при значении j , отличном от i) — химический потенциал одной частицы i -го компонента. При $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ [9, 12]

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = \\ &= (\mu_1 - \mu_2) dN_1 = N_A(\mu_1 - \mu_2) dx. \end{aligned} \quad (14)$$

В рассматриваемом варианте модели мВдВ величина μ_i бинарной смеси определяется [3, 5–7] следующим общим выражением:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \varphi_i(P^{rep}, T, N_1, N_2) - \xi_i(V, T, N_1, N_2) - \\ &- kT \ln(N_A/N_i) + kT \ln(P^{rep}) + \psi_i(T), \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\varphi_i = \int_0^{P^{rep}} \left(\frac{\partial V_C}{\partial N_i} \right)_{P^{rep}, T, i \neq j} dP^{rep}, \quad (16)$$

$$\xi_i = \int_\infty^V \left(\frac{\partial P^{att}}{\partial N_i} \right)_{V, T, i \neq j} dV, \quad (17)$$

$$\psi_i = -kT \ln(T^{5/2} \sigma_i(T) r_i). \quad (18)$$

Здесь $r_i = k^{5/2}(m_i/2\pi\hbar^2)^{3/2}$, $m_i = M_i/N_A$, \hbar — постоянная Планка, $\sigma_i(T)$ — внутренняя статистическая сумма индивидуальной частицы, определяемая ее электронным состоянием, а также колебательными и вращательными характеристиками (в случае многоатомных молекул). Интегралы (16), (17) берутся при $T = \text{const}$ и всех $N_i = \text{const}$. Величина V в (15), (17) определяется соотношением (2), в котором $V_C(P^{rep})$ — см. (8). Таким образом, выражения (15)–(18) определяют μ_i ($i = 1, 2$) как функции P^{rep}, T, x .

С учетом (8), (9) функции φ_i (16) имеют вид

$$\varphi_i(P^{rep}) = \{P^{rep}/\beta_i + P^{rep}[1 - \ln(P^{rep}/A_i)/\beta_i]\}M_i/\rho_{0,i}/N_A. \quad (19)$$

С учетом (4), (6) функции ξ_i (17) равны

$$\begin{aligned} \xi_1(V, T, x) &= [2N_1a_1 + 2(1 - k_{12})N_2a_1^{1/2}a_2^{1/2}]/V = \\ &= \left[2xA_1\left(\frac{M_1}{\rho_{0,1}}\right)^2\eta_1 + 2(1 - k_{12})(1 - x)A_1^{1/2} \times \right. \\ &\left. \times \left(\frac{M_1}{\rho_{0,1}}\right)\eta_1^{1/2}A_2^{1/2}\left(\frac{M_2}{\rho_{0,2}}\right)\eta_2^{1/2}\right] / (VN_A), \quad (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \xi_2(V, T, x) &= [2N_2a_2 + 2(1 - k_{12})N_1a_1^{1/2}a_2^{1/2}]/V = \\ &= \left[2(1 - x)A_2\left(\frac{M_2}{\rho_{0,2}}\right)^2\eta_2 + 2(1 - k_{12})xA_1^{1/2} \times \right. \\ &\left. \times \left(\frac{M_1}{\rho_{0,1}}\right)\eta_1^{1/2}A_2^{1/2}\left(\frac{M_2}{\rho_{0,2}}\right)\eta_2^{1/2}\right] / (VN_A). \quad (21) \end{aligned}$$

Из (15) с учетом (19)–(21) следует

$$\begin{aligned} \mu_1(P, T, x) &= \varphi_1(P^{rep}) - \xi_1(V, T, x) + \\ &+ \frac{RT \ln(x)}{N_A} + \frac{RT \ln(P^{rep})}{N_A} + \psi_1(T), \quad (22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_2(P, T, x) &= \varphi_2(P^{rep}) - \xi_2(V, T, x) + \\ &+ \frac{RT \ln(1 - x)}{N_A} + \frac{RT \ln(P^{rep})}{N_A} + \psi_2(T). \quad (23) \end{aligned}$$

Фигурирующие в правых частях уравнений (22), (23) величины P^{rep} и V при заданных значениях P, T, x (переменные слева в уравнениях (22), (23); переменные P, T, x используются далее при построении P – T – x -диаграммы смеси на основе решения уравнений (26)) определяются следующим образом. Уравнение (2) (с учетом (8)) при фиксированных значениях T и x задает $V(P^{rep}, T, x)$ как функцию P^{rep} :

$$\begin{aligned} V(P^{rep}, T, x) &= \\ &= xV_{C,1}(P^{rep}) + (1 - x)V_{C,2}(P^{rep}) + \frac{RT}{P^{rep}}, \quad (24) \end{aligned}$$

где $V_{C,i}(P^{rep})$ — см. (9). Уравнение (1) с учетом в нем (3)–(7) имеет вид

$$\begin{aligned} P &= P^{rep} - \left[x^2 A_1 \left(\frac{M_1}{\rho_{0,1}} \right)^2 \eta_1 + 2(1 - k_{12}) \times \right. \\ &\times x(1 - x) A_1^{1/2} \left(\frac{M_1}{\rho_{0,1}} \right) \eta_1^{1/2} A_2^{1/2} \left(\frac{M_2}{\rho_{0,2}} \right) \eta_2^{1/2} + \\ &\left. + (1 - x)^2 A_2 \left(\frac{M_2}{\rho_{0,2}} \right)^2 \eta_2 \right] / [V(P^{rep}, T, x)]^2, \quad (25) \end{aligned}$$

где $V(P^{rep}, T, x)$ — см. (24). В результате численного решения уравнения (25) при заданных в нем значениях P, T, x находится искомое значение P^{rep} . Ему и заданным T, x отвечает определяемое уравнением (24) искомое значение V . Реализация описанной процедуры позволяет найти μ_1 (22), μ_2 (23) и G (13) как функции P, T, x .

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости $P^{rep}(P)$ (уравнение (25)), $G(P)$ (уравнения (13), (22), (23), (25)) и $P(V)$ (уравнения (25), (24)) для смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $T = 120$ К и $x = 0 \div 1$ (значение G определено с точностью до произвольной константы, что, как поясняется далее, связано с произволом в выборе функций $\psi_1(T)$ и $\psi_2(T)$ в (13), (22), (23)). При расчетах использованы параметры УРС H_2 и O_2 из [8], параметр $k_{12} = 0$. Как видно из рис. 1, а, б при заданных P, T, x возможны два случая соответствия P и величин P^{rep}, G . В первом случае (малые давления $0 < P < 5$ МПа при $x \approx 0 \div 0.3$) заданному P отвечают три пары значений P^{rep}, G . При расчетном определении P – T – x -диаграмм используется наименьшее значение G (соответствует термодинамическому равновесию) и отвечающее

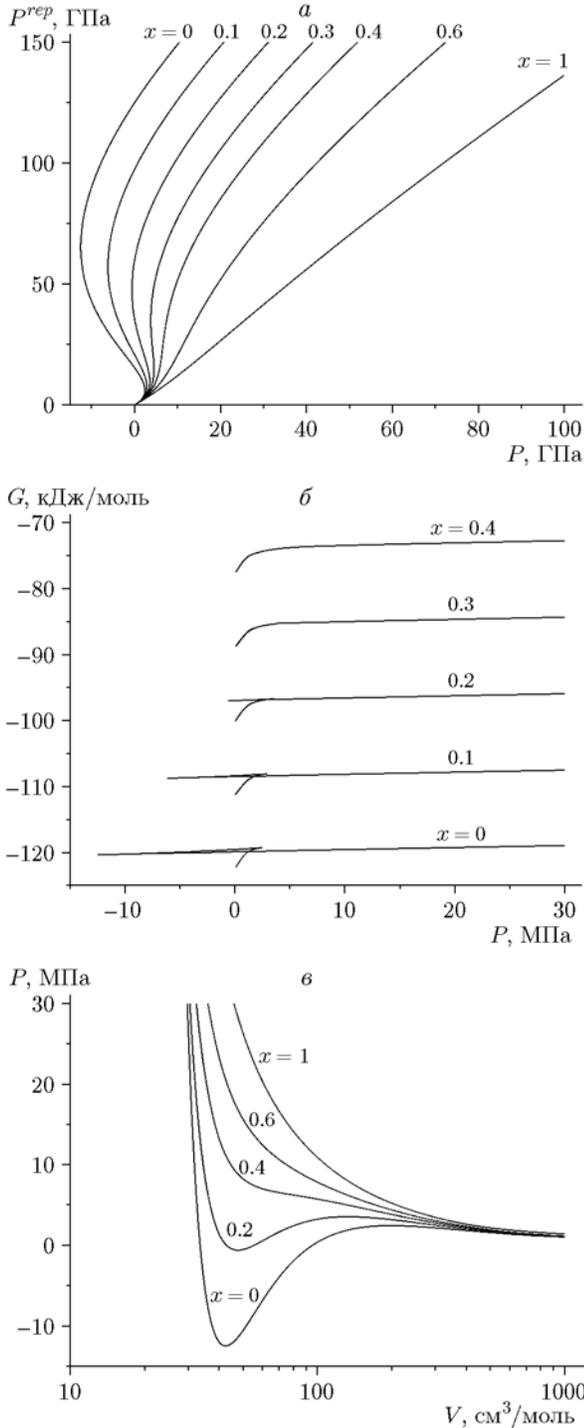


Рис. 1. Зависимости $P^{rep}(P)$ (а), $G(P)$ (б), $P(V)$ (в) при $T = 120$ К и $x = 0 \div 1$ для смеси $H_2 + O_2$, рассчитанные с использованием параметров УРС H_2 и O_2 из [8] и параметра $k_{12} = 0$

ему P^{rep} . Во втором случае (большие давления $P > 5$ МПа при $x \approx 0 \div 0.3$ и произвольные $P > 0$ при $x > 0.3$) заданному P отвечает одна пара значений P^{rep} , G . В других рассматриваемых далее вариантах поведение модельных величин качественно подобно показанному на рис. 1.

Условием реализации в бинарной смеси при заданных значениях переменных P, T двух фаз, характеризуемых значениями концентрации в них первого компонента x_1 и x_2 соответственно, является выполнение для функции $G(P, T, x)$ (13) условий [9, 12]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T,x=x_1} &= \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T,x=x_2} = \\ &= \frac{G(P, T, x_2) - G(P, T, x_1)}{x_2 - x_1}. \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь согласно (14)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T} = N_A(\mu_1(P, T, x) - \mu_2(P, T, x)). \quad (27)$$

В интервалах $0 \div x_1$ и $x_2 \div 1$ смесь гомогенна. В этих интервалах функция $G(P = \text{const}, T = \text{const}, x)$ обращена выпуклостью вверх ($\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T} > 0$). В интервале $x_2 \div x_1$ имеет-

ся участок, на котором $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T} < 0$. Распад смеси на фазы отсутствует, если во всем интервале $x = 0 \div 1$ величина $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T} > 0$.

Следует отметить, что в разность величин $G(P, T, x_2) - G(P, T, x_1)$ (числитель правой части (26)) входит слагаемое $\Delta_\psi G$, обусловленное наличием в выражении для $G(P, T, x)$ (13) функций $\psi_1(T)$ и $\psi_2(T)$. Это слагаемое равно $N_A(x_2 - x_1)(\psi_1(T) - \psi_2(T))$, т. е. $\Delta_\psi G / (x_2 - x_1) = N_A(\psi_1(T) - \psi_2(T))$. Слагаемое $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T}$, обусловленное тем же фактором, согласно (27) также равно $N_A(\psi_1(T) - \psi_2(T))$. То есть выполнение условий (26) не зависит от вида функций $\psi_1(T)$, $\psi_2(T)$, входящих в (22), (23) (они могут быть произвольными).

В рассматриваемом варианте модели мВдВ энтропия $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N_1,N_2}$ бинарной смеси определяется следующим общим выражением [3, 5–7]:

$$S = \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P^{att}}{\partial T} \right)_{V, N_1, N_2} dV + R \ln \left(\frac{T^{5/2}}{P^{rep}} \right) + \frac{R}{N_A} \sum_i N_i \ln \left(\frac{N_A}{N_i} \right) - \frac{R}{N_A} \sum_i N_i \frac{d\psi_i(T)}{dT}. \quad (28)$$

Интеграл в (28) (после вычисления частной производной $\left(\frac{\partial P^{att}}{\partial T} \right)_{V, N_1, N_2}$) берется при $T = \text{const}$ и $N_i = \text{const}$. Величина V в (28) дается соотношением (24).

В случае, когда P^{att} определяется (3), соотношение (28) имеет вид

$$S = \left(\frac{\partial a_{12}}{\partial T} \right)_x \frac{N_A^2}{V} + 2.5R \ln(T) - R \ln(P^{rep}) - R x \ln(x) - R(1-x) \ln(1-x) - R x \frac{d\psi_1(T)}{dT} - R(1-x) \frac{d\psi_2(T)}{dT}, \quad (29)$$

где $a_{12}(T, x)$ — см. (4). Подстановка сюда V в виде (24) определяет функцию $S(P^{rep}, T, x)$. С ее помощью после определения из (25) отвечающей заданным параметрам P, T, x величины P^{rep} находится $S(P, T, x)$. С использованием S (29) и G (13) (где μ_i — (22), (23)) находятся энтальпия $H = G + TS$ и внутренняя энергия $E = H - PV$ смеси.

Отметим, что использованное выше выражение для V (24) (где $V_{C,i}(P^{rep})$ — см. (9)) можно получить из общего соотношения $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_1, N_2}$ с учетом (13), (22), (23) и (1), (3).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ P–T–x-ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ Н₂ + О₂, Н₂ + N₂, Н₂ + Ar, Н₂ + СН₄

На рис. 2,а представлены расчетные P–T–x-диаграммы I и II смеси Н₂ + О₂ согласно [1]. Различие между ними относительно невелико при сравнительно высоких температурах $T \approx 120 \div 140$ К, но является значительным при низких температурах $T \approx 80 \div 100$ К и повышенных давлениях $P \geq 10$ МПа (см., например, на рис. 2,а значения x_1 и x_2 , отвечающие диаграммам I и II при $T = 80$ К, $P = 80$ МПа).

В настоящей работе расчеты диаграммы смесей Н₂ с другими веществами выполнены

в двух (А, В) вариантах. В обоих случаях параметры УРС компонентов рассматриваемых смесей приняты такими же, как в таблице из работы [8]. В ней размерность λ — [К⁻¹] (размерность λ в [8] по ошибке не указана), также для N₂ в [8] ошибочно указано $\gamma = 3.9$, должно быть $\gamma = 3$. Параметры УРС подбирались на основе приближенного описания экспериментальных значений плотности жидкости на линии равновесия жидкость — газ при $P \approx 0.1$ МПа, температуры в критической точке T_{cr} и данных по изотермической сжимаемости при различных температурах. Модельные значения критической температуры T_{cr} , критического давления P_{cr} и критической плотности ρ_{cr} приведены в табл. 1. Эти параметры определены из условий $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$.

В табл. 2 даны их экспериментальные величины [13]. Расчетные значения T_{cr} и P_{cr} больше экспериментальных на $\approx 1 \div 3$ % и $\approx 15 \div 30$ % соответственно. В [8] представлено сравнение экспериментальных данных по изотермическому сжатию Н₂ и СН₄ с помощью применяемого УРС мВдВ. Там же даны экспериментальные и расчетные (находились по правилу площадей Максвелла) кривые равновесия жидкость — газ. На рис. 3 представлено аналогичное сравнение для О₂, N₂, Ar. Для всех пяти рассматриваемых веществ в области температур $\approx 50 \div 200$ К и давлений от линии равновесия жидкость — газ до ≈ 100 МПа (соответствует P, T-условиям, отраженным на рис. 2,а) описание эксперимента однотипно: в случае $T \approx T_{cr}$ при сравнительно небольших $P \sim P_{cr}$ расчетные изотермы «жестче» экспериментальных, что является следствием завышения расчетного значения P_{cr} ; при $T < T_{cr}$ в случае небольших давлений модельные изотермы хорошо согласуются с экспериментом; при сравнительно высоких давлениях $P \approx 100$ МПа изотермы $T \approx 50 \div 200$ К в среднем «жестче» эксперимента на величину $\rho \approx 1$ %.

При расчетном определении диаграмм А параметр k_{12} в (4) полагался равным нулю, в случае В — отличным от него. Диаграмма А смеси Н₂ + О₂ представлена на рис. 2,а. При $T \approx 140$ К она близка к диаграмме II [1] (которая несильно отличается от диаграммы I при этих температурах), при $T \approx 80 \div 120$ К — занимает промежуточное положение между диаграммами I и II. Для смеси Н₂ + О₂ экспериментальная P–T–x-диаграмма неизвестна.

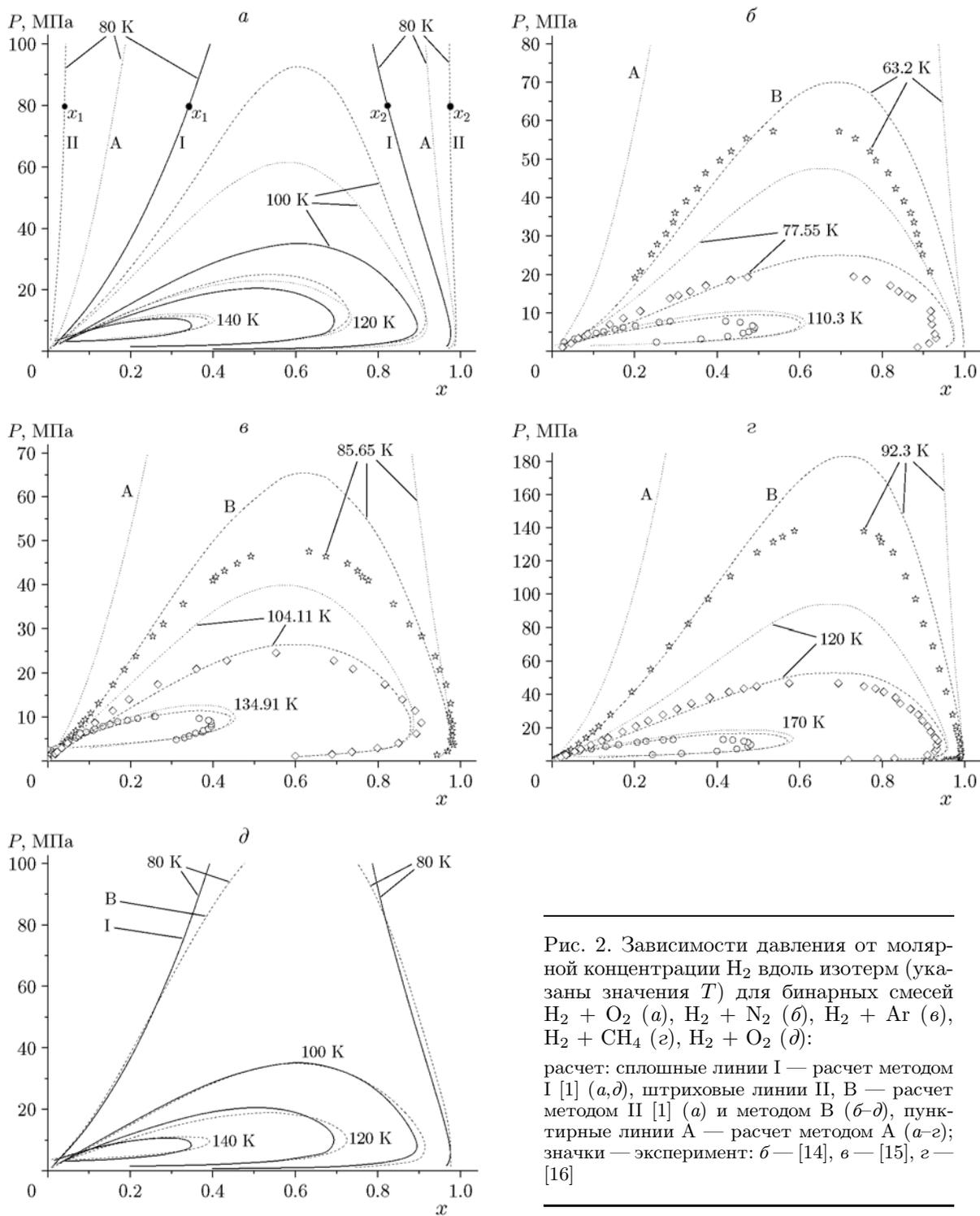


Рис. 2. Зависимости давления от молярной концентрации H_2 вдоль изотерм (указаны значения T) для бинарных смесей $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (*a*), $\text{H}_2 + \text{N}_2$ (*б*), $\text{H}_2 + \text{Ar}$ (*в*), $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ (*г*), $\text{H}_2 + \text{O}_2$ (*д*): расчет: сплошные линии I — расчет методом I [1] (*a, д*), штриховые линии II, B — расчет методом II [1] (*a*) и методом B (*б-д*), пунктирные линии A — расчет методом A (*a-г*); значки — эксперимент: *б* — [14], *в* — [15], *г* — [16]

Таблица 1
Модельные критические параметры

Вещество	T_{cr} , К	P_{cr} , МПа	ρ_{cr} , г/см ³
H ₂	33.2	1.50	0.0294
O ₂	156.2	6.31	0.416
N ₂	130.3	4.15	0.287
Ar	152.7	5.97	0.503
CH ₄	197.7	5.83	0.152

Таблица 2
Экспериментальные критические параметры [13]

Вещество	T_{cr} , К	P_{cr} , МПа	ρ_{cr} , г/см ³
H ₂	33.2	1.315	0.0301
O ₂	154.6	5.04	0.436
N ₂	126.2	3.40	0.313
Ar	150.7	4.86	0.536
CH ₄	190.6	4.60	0.163

Экспериментальные данные, однако, в сопоставимой с отраженной на рис. 2, *a* областью P, T -условий имеются для смесей H₂ + N₂, H₂ + Ar, H₂ + CH₄, вторые компоненты которых обладают сравнимыми с O₂ значениями критических температуры T_{cr} и давления P_{cr} . Соответствие для этих смесей модельных диаграмм А эксперименту будет служить веским аргументом в пользу адекватности расчетного определения фазовой диаграммы способом А также и для смеси H₂ + O₂ (рис. 2, *a*). Результаты расчетов диаграмм А для трех вышеназванных смесей представлены на рис. 2, *б-г*. Как видно из этих рисунков, при сравнительно высоких ($\sim T_{cr}$ для второго компонента) температурах (например, для смеси H₂ + N₂ при $T = 110.3$ К, для H₂ + Ar при 134.1 К, для H₂ + CH₄ при 170 К) расчеты принципиально не отличаются от эксперимента. Расхождения, однако, увеличиваются по мере уменьшения температуры, достигая при минимальных рассматриваемых температурах более 100 % в значениях x_1 и $1 - x_2$. Несоответствие диаграмм А на рис. 2, *б-г* экспериментальным данным свидетельствует о неприменимости данного способа расчета и для смеси H₂ + O₂ (см. рис. 2, *a*).

При построении диаграмм В параметр k_{12} в (4) принят отличным от нуля (его зависимость от T не учитывалась). Его значение под-

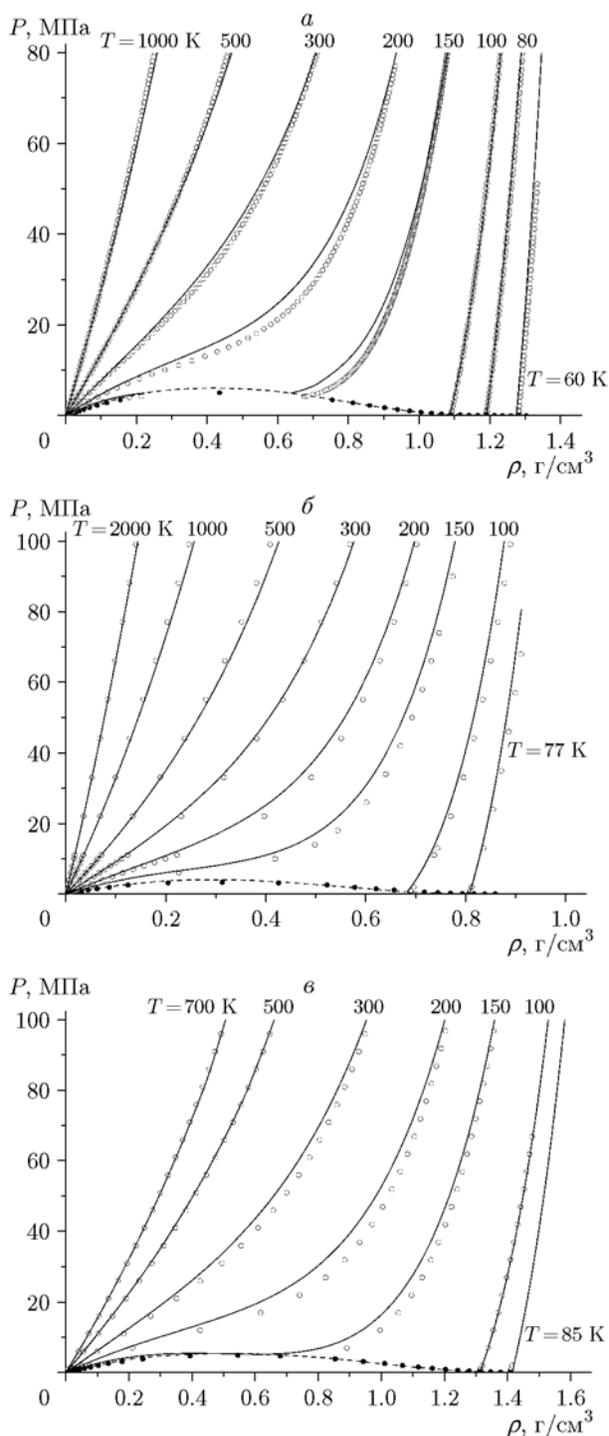


Рис. 3. Зависимости давления от плотности вдоль изотерм и вдоль линии равновесия жидкость — газ для O₂ (*a*), N₂ (*б*) и Ar (*г*):

эксперимент: светлые и темные кружки — изотермы и линия равновесия [13]; расчет по УРС мВдВ: штриховая линия — линия равновесия, сплошные линии — изотермы (указаны значения температуры)

биралось на основе описания экспериментальных данных для смесей $H_2 + N_2$, $H_2 + Ar$, $H_2 + CH_4$. Удовлетворительное описание (существенно лучшее, чем в варианте А) для всех трех смесей достигается при $k_{12} = -0.07$ (см. рис. 2,б-г). С использованием этого значения k_{12} была рассчитана диаграмма В смеси $H_2 + O_2$, показанная на рис. 2,д. Она близка к диаграмме I [1], представленной на том же рисунке.

Способом В выполнены расчеты ряда термодинамических характеристик смеси $H_2 + O_2$ и сопоставлены с аналогичными данными, полученными в [1] методом I. В частности, вычислялись избыточные смесевые объемы

$$V^E(P, T, x) = V(P, T, x) - xV_1(P, T) - (1 - x)V_2(P, T),$$

где $V(P, T, x)$ — молярный объем смеси, определяемый на основе (24) (с привлечением (25)); $V_1(P, T)$, $V_2(P, T)$ — молярные объемы H_2 и O_2 соответственно. Также рассчитывались избыточные энтальпии

$$H^E(P, T, x) = H(P, T, x) - xH_1(P, T) - (1 - x)H_2(P, T),$$

где $H(P, T, x)$ — молярная энтальпия смеси, определяемая с помощью (13), (22), (23), (29) (с привлечением (24), (25)); $H_1(P, T)$, $H_2(P, T)$ — молярные энтальпии H_2 и O_2 соответственно. Присутствующие в выражениях для $H(P, T, x)$, $H_1(P, T)$, $H_2(P, T)$ функции $\psi_1(T)$, $\psi_2(T)$ не влияют на величину $H^E(P, T, x)$.

На рис. 4 представлены зависимости $V^E(x)$ на изобаре $P = 15$ МПа при $T = 100, 150, 200$ К, на рис. 5 — зависимости $H^E(x)$ на изобаре $P = 20$ МПа при $T = 120, 200, 273.15, 373.15$ К. Качественно они сходны в моделях I [1] и мВдВ при способе расчета В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнены расчеты модельных P - T - x -фазовых диаграмм бинарных смесей водорода с кислородом, азотом, аргоном и метаном в области $T \lesssim 100$ К и $P \lesssim 100$ МПа. При расчетах использовано уравнение состояния

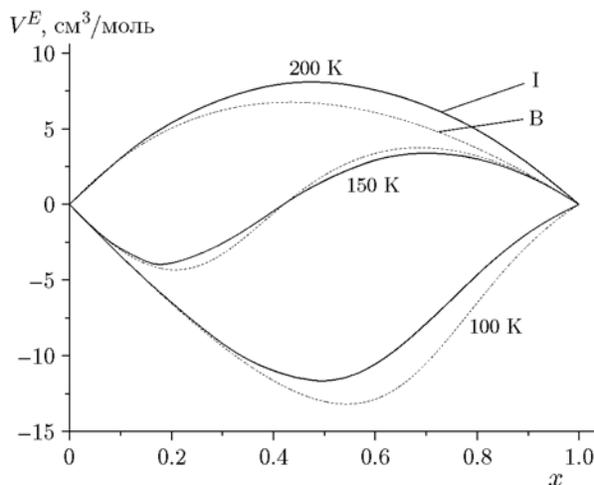


Рис. 4. Зависимость избыточного смесового объема от молярной концентрации H_2 вдоль изотерм при $P = 15$ МПа для смеси $H_2 + O_2$: сплошные линии — модель I [1], штриховые линии — вариант В модели мВдВ настоящей работы

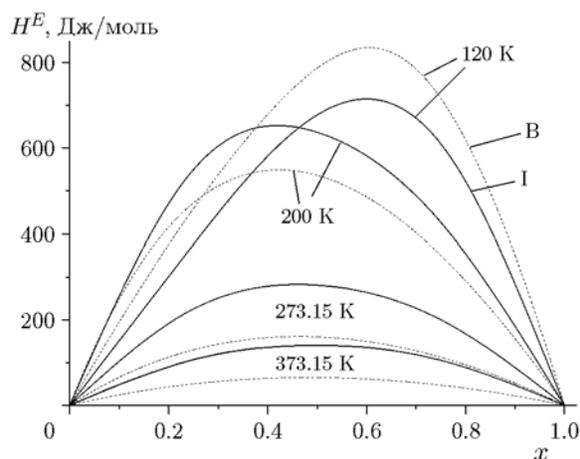


Рис. 5. Зависимость избыточной энтальпии от молярной концентрации H_2 вдоль изотерм при $P = 20$ МПа для смеси $H_2 + O_2$:

сплошные линии — модель I [1], штриховые линии — вариант В модели мВдВ настоящей работы

бинарной смеси и ее компонентов в форме модифицированной модели Ван-дер-Ваальса. Расчеты диаграмм выполнены двумя (А, В) способами при значениях параметра бинарного взаимодействия $k_{12} = 0$ и -0.07 соответственно. Расчетные диаграммы В значительно лучше согласуются с экспериментальными данными для смесей водорода с азотом, аргоном и метаном по сравнению с диаграммами А. Это явля-

ется указанием на то, что рассчитанная способом В диаграмма смеси водорода с кислородом (близкая к I из [1]) также будет лучше соответствовать эксперименту.

Окончательное решение вопроса о виде фазовой диаграммы водорода с кислородом может дать либо неэмпирический метод расчета, с высокой точностью воспроизводящий экспериментальные данные для отдельных компонентов и данные для различных экспериментально исследованных смесей, содержащих водород, либо получение опытных данных для водородокислородной смеси.

Изложенный подход, основанный на модели мВдВ, может быть использован для эмпирического описания фазовых P - T - x -диаграмм бинарных смесей, отличных от рассмотренных в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Deiters U. K., Neichel M., Franck E. U.** Prediction of the thermodynamic properties of hydrogen-oxygen mixtures from 80 to 373 K and to 100 MPa // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* — 1993. — Bd 97, N 5. — S. 649–657. — DOI: 10.1002/bbpc.19930970502.
2. **Медведев А. Б.** Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // *ВАНТ. Сер. Теоретическая и прикладная физика.* — 1992. — Вып. 1. — С. 12–19.
3. **Медведев А. Б.** Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // *Физика горения и взрыва.* — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 116–126.
4. **Медведев А. Б., Трунин Р. Ф.** Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // *Успехи физ. наук.* — 2012. — Т. 182, вып. 8. — С. 829–846.
5. **Медведев А. Б.** Уравнение состояния диоксида кремния с учетом испарения, диссоциации и ионизации // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 4. — С. 101–114. — DOI: 10.15372/FGV20160410.
6. **Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталев В. В.** Уравнение состояния продуктов взрыва на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 87–99.
7. **Копышев В. П., Медведев А. Б., Скобеев А. В.** Расчет детонационных характеристик конденсированных взрывчатых веществ с применением модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // 65 лет ВНИИЭФ. Физика и техника высоких плотностей энергии / под ред. Р. И. Ильяева и др. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011. — Вып. 2. — С. 45–68.
8. **Медведев А. Б.** Оценка коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии бинарной смеси на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 58–71. — DOI: 10.15372/FGV20170406.
9. **Уэйлес С.** Фазовые равновесия в химической технологии. — М.: Мир, 1989.
10. **Soave G.** Equilibrium constants from a modified Redlich — Kwong equation of state // *Chem. Eng. Sci.* — 1972. — V. 27, N 6. — P. 1197–1203. — DOI: 10.1016/0009-2509(72)80096-4.
11. **Peng D. Y., Robinson D. B.** A new two-constant equation of state // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* — 1976. — V. 15, N 1. — P. 59–64. — DOI: 10.1021/i160057a011.
12. **Пригожин И., Дефей Р.** Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966.
13. **Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Webbook.** — URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
14. **Streett W. B., Calado J. C. G.** Liquid-vapour equilibrium for hydrogen + nitrogen at temperatures from 63 to 110 K and pressures to 57 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* — 1978. — V. 10, N 11. — P. 1089–1100. — DOI: 10.1016/0021-9614(78)90083-6.
15. **Calado J. C. G., Streett W. B.** Liquid-vapor equilibrium in the system H₂—Ar at temperatures from 83 to 141 K and pressures to 52 MPa // *Fluid Phase Equilib.* — 1979. — V. 2, N 4. — P. 275–282. — DOI: 10.1016/0378-3812(79)80012-6.
16. **Tsang C. Y., Clancy P., Calado J. C. G., Streett W. B.** Phase equilibria in the H₂/CH₄ system at temperatures from 92.3 to 180.0 K and pressures to 140 MPa // *Chem. Eng. Commun.* — 1980. — V. 6, N 6. — P. 365–383. — DOI: 10.1080/00986448008912543.

Поступила в редакцию 19.02.2021.

После доработки 07.04.2021.

Принята к публикации 15.04.2021.