

DESCRIPTION OF STATE BEHAVIOR ALONG THE CRITICAL ISOTHERM AND ALONG THE SATURATION CURVE USING SIMPLE EQUATIONS OF STATE. PART III.

Zdeněk Bayer*

Summary: *The study examines the possibility of the liquid spinodal course estimation. The procedure concerns a group of 13 simple equations of state, while the ordinary water substance, according to IAPWS-1995 formulation, is applied as the model fluid. It is shown that only the spinodal volumes according to the particular equations of state are in acceptable limits, not their pressures. The assumptions of satisfying spinodal estimation are: the correct values of the $(\partial p / \partial v')_T$, and a suitable type of the equation of state. From this viewpoint, the Amagat and B(02b) cubic equations and probably a little better the Hirschfelder's virial series of the fifth order proved to be satisfying. From it follows, among others, that the spinodal course could be useful as one from various criteria of considering the suitability of the given equation of state.*

1. Užití rovnice stavu a modelová látka

Príspevek na základe poznatkov o stavovom chovaní reálnych tekutín [1-4] úzce navazuje na předchozí práce [5,6], které se zabývaly jednoduchými rovnicemi stavu (RS), převážně van der Waalova typu a jejich vhodností z hlediska aplikace na reálné pracovní látky. V tomto smyslu šlo především o následující otázky: 1) jaký charakter mají jednotlivé teplotní funkce a jaké změny prodělávají v intervalu od trojného do kritického bodu a 2) jak při správných hodnotách teplotních funkcí souhlasí teplotní závislost derivace $(\partial p / \partial v')_T$ odvozená z jednotlivých RS se skutečností.

S těmito otázkami úzce souvisí v práci sledovaná otázka třetí: jak pro jednotlivé RS vychází, za předpokladu správných hodnot teplotních funkcí a a) nesprávných a b) správných hodnot uvedené derivace, průběh vodní spinodály. Vzhledem k tomu, že ta představuje jednu ze dvou krajních mezí nerovnovážného, ale stabilního stavového chování, jde o otázku zásadního praktického významu. Setkáváme se s ní při nutnosti objasnit řadu technicky závažných nerovnovážných dějů, jako jsou rázové děje v kapalinách obecně a např. dynamika kavitačních bublin [7] speciálně.

Jako testovací látka byla zvolena tzv. obyčejná voda (Ordinary water substance) podle mezinárodního standardu IAPWS 1995. [8]. Přehled rovnic, jejich prvních derivací a univerzálních kritických konstant dává tabulka 1, kde je $\pi = p/p_c$, $\varphi = v/v_c$, $\tau = T/T_c$, $\rho = 1/\zeta_c = R/(p \cdot v/T)_c$ a kde p je tlak, v - měrný objem, T - absolutní teplota, R - plynová konstanta,

* Doc. Ing. Zdeněk Bayer, CSc., ÚT AVČR, Dolejškova 5, 182 00 Praha 8, e-mail bayer@it.cas.cz, 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

A1. Základní viriální tvar (ZVT) :	$\pi = \rho\tau/\varphi - \alpha/\varphi^2 + \beta/\varphi^3 ; \quad \alpha=3, \beta=1, \rho=3^{+}) ;$ $(\partial\pi/\partial\varphi')_{\tau} = \pi' = -\rho\tau/\varphi^2 + 2\alpha/\varphi^3 + 3\beta/\varphi^4$
A2. Van der Waals (vdW) :	$\pi = \rho\tau/(\varphi-\beta) - \alpha/\varphi^2 ; \quad \alpha=3, \beta=1/3, \rho=5/3 ;$ $\pi' = -\rho\tau/(\varphi-\beta)^2 + 2\alpha/\varphi^3$
U rovnic vdW typu dále obecně:	$\pi = \rho\tau/(\varphi-\beta) + \alpha/J ;$ $\pi' = -\rho\tau/(\varphi-\beta)^2 + \alpha.DJ ; \quad DJ = -J'/J^2$
A3. Abbott "b" (Abt.b) :	$J = (\varphi+\beta)^2 ; \quad J' = \varphi+\beta ; \quad \alpha=4.32, \beta=1/5, \rho=3.2$
A4. Redlich-Kwong (RK) :	$J = \varphi.(\varphi+\beta) ; \quad J' = 2\varphi+\beta ; \quad \alpha=3.8473, \beta=0.25992, \rho=3.0$
A5. Peng-Robinson (PR) :	$J = \varphi^2 + 2\beta\varphi - \beta^2 ; \quad J' = 2(\varphi+\beta) ;$ $\alpha=4.83387, \beta=0.25308, \rho=3+\beta$
A6. B(5) ^{*)} :	$J = \varphi^2 + (\rho+5/4)\beta\varphi - (\rho-8/3)\beta ; \quad J = 2\varphi + (\rho+5/4)\beta ;$ $\alpha=11.386, \beta=0.29854, \rho=4.3832$
B1. Clausius (Cls) :	$J = (\varphi+\gamma)^2 ; \quad J' = \varphi+\gamma ; \quad (\alpha=8.0127, \beta=-0.08953, \gamma=0.63429)^{1)}$
B2. Schmidt-Wenzel (SW) :	$J = \varphi^2 + (1+\gamma)\beta\varphi - \gamma\beta^2 ; \quad J = 2\varphi^2 + (1+\gamma)\beta ;$ $(\alpha=10.593, \beta=0.22921, \gamma=5.9251)$
B3. Dieterici = modifikovaný vdW (mvdW) :	$J = \varphi^{\gamma} ; \quad J' = \gamma.\varphi^{\gamma-1} ;$ $(\alpha=1/\beta, (\beta=0.21851, \gamma=1.5592)$
B4. B12 :	$J = \varphi^2 + \gamma.\varphi - \beta.\gamma ; \quad J = 2\varphi^2 + \gamma ; \quad (\alpha=11.121, \beta=0.28787, \gamma=1.6460)$
C1. Amgat (Amg) :	$J = \varphi^2 + \gamma\varphi - \delta ; \quad J' = 2\varphi^2 + \gamma ;$ $(\alpha=11.196, \beta=0.2960, \gamma=1.6541, \delta=0.49717)^{2)}$
C2. Hirschfelder (Hfd) :	$\pi = \rho\tau/\varphi - \alpha/\varphi^2 + \beta/\varphi^3 - \gamma/\varphi^4 + \delta/\varphi^5 ;$ $\pi' = -\rho\tau/\varphi^2 + 2\alpha/\varphi^3 - 3\beta/\varphi^4 + 4\gamma/\varphi^5 - 5\delta/\varphi^6 ; \quad (\alpha=7.7443, \beta=7.0843, \gamma=3.3681, \delta=0.67)^{2)}$
C3. B(02b) :	$J = \varphi^2 + \gamma\varphi - \delta ; \quad \delta=A.\beta^2\gamma+B.\beta, \quad A=1.4815, B=0.620 ; \quad J' = 2\varphi^2 + \gamma ;$ $(\alpha=10.185, \beta=0.182561, \gamma=1.5407, \delta=0.18926)^{3)}$

^{+) Univerzální kritické konstanty;}

^{*) Rovnice stavu vyvíjené v ÚT AVČR jsou označeny pouze zkratkami;}

^{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 π' pro H₂O}

ζ – je kompresibilitní faktor, index 'c' značí kritický; označení $()'$ a $()''$ je použito pro veličiny na dolní a horní mezní křivce.

2. Popis rovnovážného stavového chování a metastabilní stavy

Způsob vyjádření, známý jako "Teorém korespondujících stavů", umožňuje přiznat jednotlivým RS univerzálnější platnost - jde vlastně o využití podobnosti stavového chování látek v okolí kritického bodu. Tato podobnost má ovšem určitá omezení např. v tom, že hodnota kritického kompresibilního faktoru patří k individuálním vlastnostem látek, a proto nemůže být předepsána rovnicí stavu.

Veličiny $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ jsou jen funkce teploty. Jak známo, určitý počet z nich, zpravidla tři, je určen podmínkami v kritickém bodě nebo na mezní křivce. Jejich stanovením se zabývá následující kapitola. Zbývající, tzv. "volné" funkce lze pak využít ke zpřesnění příslušné funkce objemové. Počet teplotních funkcí (pro danou teplotu konstant) je proto důležitý a podle něj jsou také roztrženy RS v Tab. 1 na tzv. dvoukonstantové (dále "2k") RS, označené jako 'A', u nichž úlohu třetí konstanty přebírá veličina ρ , dále na tříkonstantové (3k, B) a čtyřkonstantové (4k, C).

Vhodnost jednotlivých RS lze přirozeně nazírat z více hledisek. Jako prvé z nich byly uvažovány změny teplotních funkcí $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ sledovaných RS v závislosti na teplotě sytosti. Ukázalo se, že ty mohou být v některých případech značné (největší jsou zpravidla u funkce $\alpha(\tau)$) a že se u jednotlivých RS silně liší. Samy o sobě nepředstavují závažnou překážku - lze je zpravidla analyticky aproximovat.

Druhým a přinejmenším stejně závažným hlediskem je průběh izoterm - samozřejmě včetně jejího nerovnovážného úseku v oblasti vlhké páry a z tohoto důvodu zejména na hranici této oblasti. Citlivá je v tomto případě především dolní mezní křivka. Při správných hodnotách teplotních funkcí o něm vypovídá derivace $(\partial p / \partial v')_T$. Její porovnání se správnými hodnotami bylo proto vzato jako další kritérium. Také tady se ukázalo, že jednotlivé RS se od sebe značně liší. Bohužel zpravidla tak, že ty RS, které se jeví jako vhodné z hlediska změn teplotních funkcí, vykazovaly velké odchylky derivací a naopak. Je pak účelné použít kombinovaného hlediska, což ovšem s sebou nese nutnost stanovení váhy obou jeho složek.

Také tuto úlohu lze uspokojivě řešit: jednak exaktně, zavedením další (tj. už čtvrté - δ) teplotní funkce umožňující předepsat, aby tato složitější RS přesně souhlasila se skutečností jak pokud jde o stavy na mezní křivce, tak pokud jde o hodnoty zmíněné derivace, jednak obecněji - jen se třemi teplotními funkcemi a vhodným návrhem RS, ovšem za cenu mírného snížení přesnosti. Příkladem na první způsob jsou čtyřkonstantové rovnice Amg a Hfd, příkladem na druhý způsob je tříkonstantová rovnice B(02b). V každém případě je ovšem zřejmé, že respektování reálných hodnot uvažované derivace vede ke komplikovanějším RS.

Tím se dostáváme k otázce, jak se - při správných hodnotách tří teplotních funkcí - projeví (a) nesprávné a (b) správné hodnoty uvažované derivace. Pokud jde o průběh izoterm v jednofázové oblasti, kapalině, je situace jasná: nesprávná hodnota derivace předepisuje nesprávnou závislost tlaku na hustotě v oblasti, kde malá změna hustoty znamená velkou změnu tlaku a tudíž velké chyby při jeho stanovení či odhadu.

Průběh izoterm v nerovnovážné oblasti (tj. oblasti vlhké páry) podle klasických kubických RS je charakterizován jedinou "vlnou", která se při středních a nízkých teplotách vyznačuje velmi strmým ponořením do oblasti záporných tlaků. Je pak zřejmé, že blízko dolní mezní křivky jde pořád ještě o značně hustou tekutinu a že pro obě strany dolní mezní křivky musí tedy platit stejný závěr. Ve vzdálenější oblasti by pak nejlepší představu o správnosti měla dát poloha "vodní" spinodály jako množiny všech minim izoterm dané RS - za předpokladu, že známe její správnou polohu. Tak tomu ovšem není.

Jde totiž o oblast, o které se toho zatím mnoho neví [9]. Je samozřejmě experimentálně potvrzeno, že metastabilní stavy v blízkosti obou větví mezní křivky, tj. stav přehřáté kapaliny a stav podchladené páry, existují, a na tomto základě jsou vyvinuty velmi komplikované metastabilní rovnice stavu. Jejich platnost je pochopitelně omezena na zmíněnou úzkou experimentálně ověřenou oblast, takže "hlouběji" v oblasti vlhké páry jde, stejně jako v případech rovnovážných RS, o extrapolaci.

Z elementární termodynamické úvahy přitom plyne, že stavy mezi oběma extrémy na libovolné izotermě existovat nemohou - není splněna podmínka stability $(\partial p / \partial v)_T \leq 0$. Spinodály mají proto přes svoji obtížně zjištěnou polohu zásadní význam jako hranice alespoň teoreticky možné stabilní oblasti. Z tohoto pohledu je také známé Maxwellovo pravidlo do jisté míry spekulací, ale protože jej lze ztotožnit s rovností Gibbsova potenciálu na dolní a horní větví mezní křivky a protože lepší pravidlo nebylo dosud vytvořeno, všeobecně se přijímá. Výsledky některých výpočtů spinodál jsou shrnuty v kapitole 4.

3. Výpočet hodnot teplotních funkcí v kritickém bodě a na mezní křivce

V kritickém bodě platí podmínky

$$\pi = \varphi = \tau = 1, (\partial \pi / \partial \varphi)_\tau = (\partial^2 \pi / \partial \varphi^2)_\tau = 0, (\partial^3 \pi / \partial \varphi^3)_\tau < 0. \quad (1a-d)$$

Pro kubickou rovnici v proměnné φ lze z podmínky totožnosti inflexního a kritického bodu také užít porovnání anulovaného tvaru RS a rovnice

$$\varphi^3 - 3\varphi^2 + 3\varphi - 1 = 0. \quad (2)$$

V Tab. 1 jsou uvedeny hodnoty takto zjištěných konstant v kritickém bodě; jejich funkce jsou v práci [6].

Vzhledem k málo přehlednému množství RS a jejich modifikací je účelná jejich typizace: např. u rovnic vdW, Abt.b, Cls lze jmenovatel členu pro přitažlivé síly vyjádřit obecně $J = (\varphi + k\beta)^2$ a vyšetřovat je tak jako jediný typ RS, jehož vlastnosti jsou funkcí hodnot obecného parametru.

Na mezní křivce je třeba uvažovat tyto podmínky

$$\pi_s = f(\varphi', \tau), \quad \pi_s = f(\varphi'', \tau), \quad \pi_s(\varphi'' - \varphi') = \int_{\varphi'}^{\varphi''} \pi \cdot d\varphi. \quad (3a-c)$$

U rov. A1 (ZVT) vedou podmínky (3) na soustavu tří lineárních algebraických rovnic, jejichž řešení je

$$A = \ln(\varphi'' / \varphi'), \quad B = 1/\varphi'^2 - 1/\varphi''^2, \quad \beta = \pi[2(\varphi'' - \varphi') + (\varphi'' + \varphi')A / (\varphi'' \cdot \varphi')] / (A - B/2), \\ \alpha = [\pi(\ln(\varphi'' / \varphi') + 1) + \beta(1/\varphi'^2 - 1/\varphi''^2)] / (1/\varphi' - 1/\varphi''), \quad \rho = (\pi \cdot \varphi' + \alpha / \varphi' - \beta / \varphi'^2) / \tau. \quad (4)$$

Pro rov. vdW typu mají podmínky (3) podobu

$$\pi = \rho \cdot \tau / (\varphi' - \beta) - \alpha / J1, \quad \pi = \rho \cdot \tau / (\varphi'' - \beta) - \alpha / J2, \quad \pi(\varphi'' - \varphi') = -\rho \cdot \tau \cdot \ln(A) - \alpha \cdot C, \quad (5,6,7)$$

$$A = (\varphi' - \beta) / (\varphi'' - \beta); \quad \text{vdW: } J1 = \varphi'^2, \quad J2 = \varphi''^2; \quad C = \int_{\varphi'}^{\varphi''} d\varphi / J. \quad (7')$$

Rov. (9) je transcendentní, takže soustavu rovnic (5-7) je třeba řešit iterací. K tomu účelu je vhodné z rov. (7) vyjádřit veličinu $\rho \cdot \tau$, takže po jejím dosazení do rov. (6) a zpět do rov. (7) je

$$\alpha = \pi.(1-A)/(A/J1 - 1/J2), \quad \rho.\tau = (\pi + \alpha/J1)(\varphi' - \beta). \quad (8,9)$$

Rov. (7) je tak funkcí jediné neznámé β a lze ji relativně snadno iterovat.

Uvedeného postupu lze užít také pro další dvě RS s tím rozdílem, že v rov. (7') platí pro

$$\text{Abt.b: } J1 = (\varphi' + \beta)^2, \quad J2 = (\varphi'' + \beta)^2 \quad \text{a pro RK: } J1 = \varphi'(\varphi' + \beta), \quad J2 = \varphi''(\varphi'' + \beta)^2. \quad (10)$$

U rov. PR a většiny dalších je ve jmenovateli druhého členu pravé strany pro přitažlivé síly úplný kvadratický člen; ten je před integrací třeba známým způsobem upravit, tj. obecně

$$J = \varphi^2 + P.\varphi - Q = (\varphi + P/2)^2 - Q - P^2/4 = B_1.B_2, \quad (\text{speciálně pro PR: } P=2\beta, \quad Q=\beta^2), \\ B_1 = (\varphi + P/2) + (Q + P^2/4)^{1/2}, \quad B_2 = (\varphi + P/2) - (Q + P^2/4)^{1/2}. \quad (11)$$

V rov. (7) pak platí

$$C = (\sqrt{2/4}).\ln(B), \quad B = B_1'.B_2''/(B_2'.B_1''). \quad (12)$$

V rov. B(5) a některých dalších je kromě předešlé ještě další komplikace: uvažovaný jmenovatel je lineární funkcí veličiny ρ . Předpokládáme-li opět obecnější případ

$$J = \varphi^2 + (\rho + P).\varphi - (\rho + Q) = Ja + Jb.\rho, \quad Ja = \varphi^2 + P.\varphi - Q, \quad Jb = \varphi - 1, \quad (13)$$

je řešení vycházející z postupného uvažování rov. (10,11) v tomto případě málo vhodné. Lépe je vyjádřit z rov. (5) nejprve veličinu α ; po jejím dosazení do rov. (6) a úpravě dostaneme kvadratickou rovnici pro veličinu ρ , takže postupné řešení rovnic

$$R.\rho^2 + S.\rho + U = 0, \quad R = J1b.\tau/(\varphi' - 1) - J2b.\tau/(\varphi'' - \beta), \quad U = \pi.(J1a - J2a)$$

$$S = J1a.\tau/(\varphi' - 1) - J1b.\pi - J2a.\tau/(\varphi'' - \beta) + J2b.\pi/(\varphi' - 1); \quad \alpha = [(\rho.\tau/(\varphi - \beta) - \pi).J1] \quad (14,15)$$

umožňuje opět pomocí iterace rov. (7) vyhledat správnou hodnotu veličiny β .

Tab. 2 Hodnoty teplotních funkcí, derivace $(\partial p / \partial v)_T$ a stavu na 1. spinodále rov. B(02b)

$t, ^\circ\text{C}$	α	β	γ	π'	φ	π	$p, \text{ Mpa}$
t, krit.	10.185	.18256	1.5407	0	1	1	P_c
373	10.083	.20256	1.4712	-.10706	.88534	.98522	21.738
370	10.025	.22566	1.4039	-.46544	.82209	.93404	20.609
360	10.069	.26002	1.3284	-2.2713	.74145	.73964	16.319
340	10.279	.28494	1.2930	-9.0410	.66089	.26726	5.8969
300	10.851	.29505	1.3219	-36.426	.57360	-.92833	-20.483
240	12.257	.28829	1.4864	-108.57	.50374	-3.0883	-68.139
180	14.661	.27858	1.8024	-203.32	.46412	-5.3685	-118.45
100	21.597	.26636	2.8185	-307.82	.43701	-7.7398	-170.77
60	29.915	.26024	4.1864	-315.72	.43326	-8.0968	-178.65
40	36.860	.25790	5.3948	-310.71	.43307	-8.0759	-178.19
30	41.472	.25704	6.2215	-306.63	.43334	-8.0232	-177.02
25	44.700	.25620	6.8264	-299.22	.43424	-7.9047	-174.41
20	47.534	.25610	7.3442	-298.38	.43431	-7.8902	-174.09
15	50.764	.25602	7.9431	-296.67	.43452	-7.8587	-173.39
10	54.429	.25598	8.6322	-294.31	.43491	-7.8138	-172.40
5	55.562	.25785	8.7669	-310.52	.43295	-8.0747	-178.16
0.01	72.162	.25173	12.320	-248.95	.44180	-7.0035	-154.53

4. Průběhy spinodál podle uvažovaných rovnic stavu

Pomocí postupů naznačených v předchozí kapitole byly pro každou RS vypočteny hodnoty teplotních funkcí, derivací na dolní mezní křivce a stavy na příslušné spinodále. Výjimku tvořily rov. Amg a Hfd, kde byly hodnoty derivace zadány podle skutečnosti a rov. B(02b), kde byl nejprve hledán tvar RS a pak pro něj nalezeny hodnoty konstant A a B platné v celém teplotním intervalu. Ukázky některých výsledků těchto výpočtů přinesly práce [5,6], z dosud nepublikovaných ukazuje jako příklad Tab. 2 data pro rov. B(02b).

Na obr. 1 jsou příklady závislostí poměrného objemu (tj. vztaženého na jeho kritickou hodnotu) vodní spinodály na příslušné izotermě sytosti. Vidíme, že až na výjimku mají uvedené průběhy monotónní charakter. Zmíněnou výjimkou je rovnice Cls, která ostatně už z dalších hledisek vycházela poněkud problematicky. Všimneme si, že rozptyl hodnot podle zbývajících rovnic stavu je poměrně přijatelný, zejména uvažíme-li rozdíl v průběhu spinodál pro rovnici Amg a Hfd, které pracovaly se správnými hodnotami derivace na dolní mezní křivce. Rov. Hfd a při nižších teplotách rov. SW přitom představují dolní mez vyšetřované skupiny rovnic stavu.

Obr. 2 ukazuje závislost zbývajících stavových veličiny - poměrného tlaku na teplotě sytosti. Vidíme, že v tomto případě lze konstatovat úplný opak toho, co bylo pro předchozí případ charakteristické: až neuvěřitelný rozptyl výsledků pokud jde o ponoření spinodály do záporné oblasti tlaků. Nejmenší a zřejmě málo pravděpodobné dává opět rovnice Cls a naopak vysoké, rovněž sotva přijatelné, rovnice vdW. Charakterem průběhu se rovněž zdá vybočovat rovnice SW a polohou směrem k nižším výkyvům, nikoliv však charakterem rovnice ZVT. Za nejvíce směřodonné lze patrně pokládat průběhy odpovídající rovnicím Amg (která se prakticky kryje s rov. B(02b)) a Hfd.

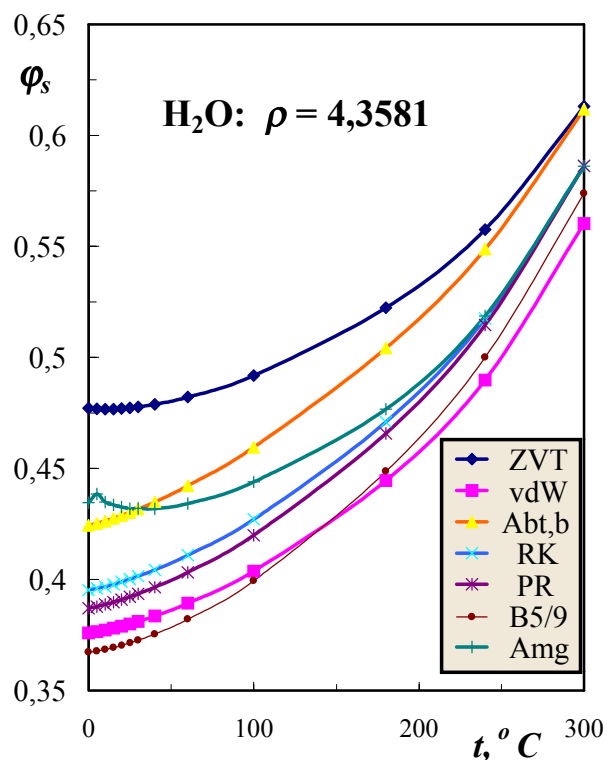
Obr. 3 ukazuje vzájemnou relaci poloh spinodály v poměrných souřadnicích p - v pro jedinou teplotu sytosti 20 °C. Potvrzujeme si tak, že - opět až na výjimky - 1) polohy podle jednotlivých RS se velmi liší, při čemž 2) zatímco interval vypočtených měrných objemů lze pokládat za přijatelný, o odpovídajícím intervalu tlaků to naprosto neplatí, 3) pokládáme-li opět rov. Amg popř. B(02b) a Hfd za směřodatnější, pak z hlediska poměrných objemů ob stojí s výjimkou rov. Cls v podstatě všechny a z hlediska tlaků kupodivu právě rov. Cls, zčásti snad už jen rov. Abt,b a (opět kupodivu) rov. ZVT a už žádná další.

Uvedená zjištění dokresluje pro vybrané RS obr. 4 ukazující ve stejných souřadnicích průběhy jednotlivých spinodál.

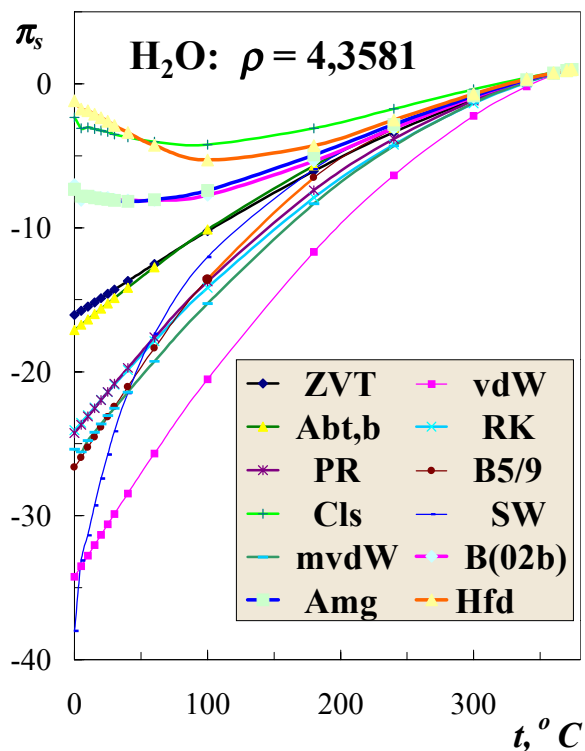
5. Závěry

Příspěvek přináší další výsledky analýzy možností aplikace jednoduchých rovnic stavu (RS) na reálné tekutiny reprezentované zde tzv. obyčnou vodou (Ordinary water substance) podle mezinárodního standardu IAPWS 1995. Studie je zaměřena na vliv jednotlivých RS na polohu a průběh vodní spinodály jako odhadu jedné krajní meze nerovnovážného stavového chování.

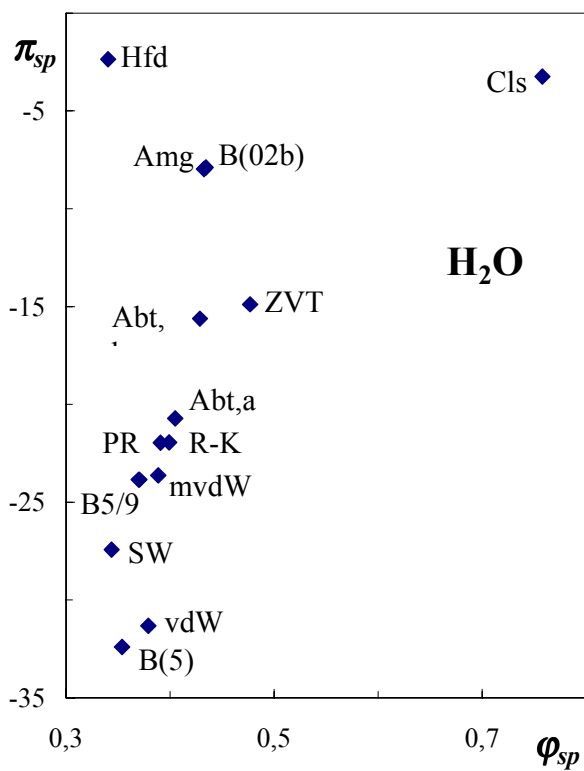
V souvislosti se známou skutečností, že průběh izoterm u rovnic třetího stupně převážně van der Waalsova typu je v celé nerovnovážné oblasti charakterizován jedním minimem, definujícím právě sledovanou vodní spinodálu, a jedním maximem, je zajímavé, že přesně týž charakter vykazala také transcendentní rovnice Dietericiho (mvdW). Pokud jde o průběhy těchto izoterm u jediné vyšetřované rovnice pátého stupně (Hfd), pak směrem od kritického



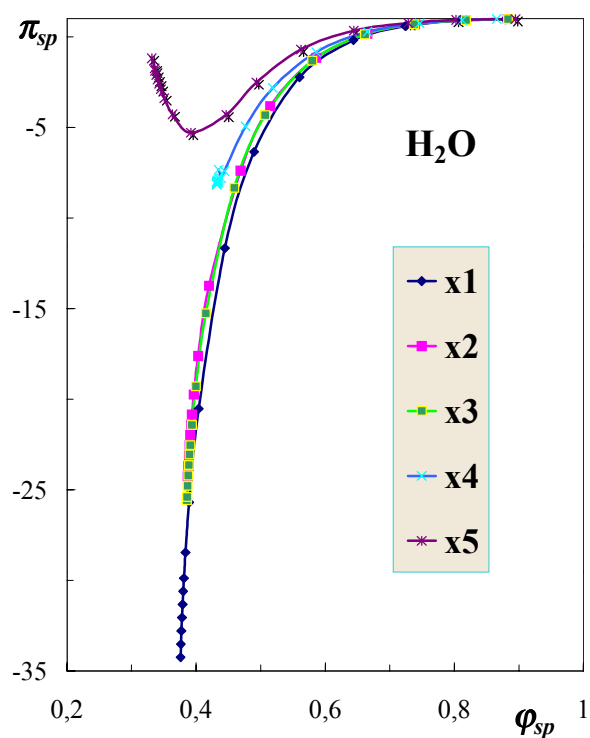
Obr. 1 Poměrný objem (v/v_c) vodní spinodály podle jednotlivých rovnic stavu



Obr. 2 Průběh poměrných tlaků na vodní spinodále podle jednotlivých rovnic stavu



Obr. 3 Stav na vodní spinodále pro teplotu 20 °C podle jednotlivých rovnic stavu



Obr. 4 Průběh vodní spinodály podle jednotlivých rovnic stavu: x1-vdW, x2-PR, x3-mvdW, x4-Amg, x5-Hfd

bodů k nižším teplotám začíná zvlnění jedinou vlnou, která pak postupně stále výraznějším rozvlněním přechází ve vlny dvě.

Ukázalo se ovšem, že zejména hodnoty minim, definujících vodní spinodálu, se u jednotlivých RS značně liší, daleko méně pokud jde o hustoty a o řády více pokud jde o tlaky. Obecně platí, že u stejného typu rovnic hraje derivace $(\partial p / \partial v')_T$ natolik důležitou úlohu, že její správnost lze považovat za nezbytnou podmínku uspokojivého odhadu spinodály. Požadovaného souhlasu lze docílit buď zavedením další, již čtvrté teplotní funkce RS, jak bylo ukázáno u rov. Amg a Hfd, anebo speciální úpravou RS bez zavedení další teplotní funkce, jak se podařilo u rovnice B(02b). Takový způsob otevírá značný prostor pro další vývoj jednoduchých RS.

Polohu spinodály významně ovlivňuje také typ RS. Na příkladu RS pátého stupně (Hirschfelderův viriální rozvoj) se ukazuje, že spinodála, samozřejmě při správných hodnotách derivace $(\partial p / \partial v')_T$, je charakterizována vyššími hustotami a menšími výkyvy tlaků v jejich záporné oblasti, což sice na jedné straně zvětšuje pro nerovnovážné děje nedefinovanou oblast vlhké páry, na druhé straně se však zdá být blíže dosavadním experimentům. V každém případě ovšem platí, že respektování správných hodnot zmíněné derivace vede k větší složitosti RS.

Předpokládáme-li, že spinodály RS se správnými hodnotami derivací, tj. Amg a Hfd alespoň přibližně vymezují oblast, v níž, nebo blízko níž lze reálnou spinodálu očekávat, a to zejména s ohledem na tlaky, pak ze sledovaných RS se s hranicí Amg prakticky ztotožňuje rov. B(02b), blízko oblasti leží spinodála rov. ZVT, tlaky uvnitř oblasti, ale nepřipustnými hustotami se vyznačuje spinodála rovnice Clausiovy, k níž lze ostatně mít i další dříve uvedené výhrady a poněkud dále snad již jen rov. Abt,b. Ostatní RS lze pokládat za sotva přijatelné, většinou pro příliš velké záporné tlaky. Nahlížíme tak mj., že vyšetření průběhu spinodál nabízí kromě jiného i další možnost posouzení vhodnosti rovnic stavu.

Problém byl řešen v rámci grantu GAČR 101/02/0364.

Literatura

- [1] 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.: Description of state behavior along the critical isotherm and along the saturation curve using simple equations of state. Part I. National conf. with International Participation "Engineering Mechanics 2003", Svratka, May 12-15, 2003, AEM, ÚM FS VUT Brno, IMS, ITAM, IT, all ASČR Prague, ŽDAS a.s. Žďár nad Sázavou, ISBN 80-86246-18-3
- [6] Bayer, Z.: Popis stavového chování na kritické izotermě a na mezní křivce pomocí jednoduchých rovnic stavu. Část II. XXII. Mezinárodní konference kateder a pracovišť mechaniky tekutin a termomechaniky, Liberec, ČR, Doubice-České Švýcarsko, 4.-6.6.2003, ISBN 80-7083-710-1
- [7] 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
- [8] Šifner, O., Klomfar, J.: Mezinárodní standardy termofyzikálních vlastností vody a vodní páry. ACADEMIA Praha 1996
- [9] Šifner, O., Němec, F.: Termofyzikální vlastnosti obyčejné a těžké vody. Mezinárodní standardy a zkrácené parní tabulky. Akademie Praha 1990, Studie 24.90, ČSAV