

УДК 532.612.4

Т.Д. Шестова, Т.Л. Лозовский, В.П. Железный

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская, 1/3, Одесса, 65082

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ХЛАДАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ГРАДИЕНТНОЙ ТЕОРИИ С КУБИЧЕСКИМ УРАВНЕНИЕМ СОСТОЯНИЯ

В статье предложена новая методика прогнозирования поверхностного натяжения, профиля плотности и толщины поверхностного слоя жидкости вблизи границы раздела фаз с использованием градиентной теории. В качестве объектов исследования рассмотрены хладагенты. Авторы в алгоритме расчета поверхностных свойств используют новую модификацию кубического уравнения состояния Пенга-Робинсона, которая не требует информации о критических параметрах. Предложена новая методика расчета параметра влияния. Проведенная верификация методики прогнозирования поверхностных свойств жидкостей показывает, что рассчитанные значения поверхностного натяжения хладагентов согласуются с достаточной для практики точностью с имеющейся в литературе информацией.

Ключевые слова: Градиентная теория – Уравнение состояния – Параметр влияния – Поверхностное натяжение – Профиль плотности – Толщина поверхностного слоя.

ПРОГНОЗУВАННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХОЛОДОАГЕНТІВ НА ОСНОВІ ГРАДІЄНТНОЇ ТЕОРІЇ З КУБІЧНИМ РІВНЯННЯМ СТАНУ

У статті запропоновано нову методику прогнозування поверхневого натягу, профілю щільності і товщини поверхневого шару рідини поблизу кордону розділу фаз з використанням градієнтної теорії. В якості об'єктів дослідження розглянуті холодоагенти. Автори в алгоритмі розрахунку поверхневих властивостей використовують нову модифікацію кубічного рівняння стану Пенга-Робінсона, яка не вимагає інформації про критичні параметри. Запропоновано нову методику розрахунку параметра впливу. Проведена верифікація методики прогнозування поверхневих властивостей рідин показує, що розраховані значення поверхневого натягу холодоагентів узгоджуються з достатньою для практики точністю з наявною в літературі інформацією.

Ключові слова: Градієнтна теорія – Рівняння стану – Параметр впливу – Поверхневий натяг – Профіль щільності – Товщина поверхневого шару.

PREDICTION OF REFRIGERANT SURFACE PROPERTIES BASED ON THE GRADIENT THEORY WITH STATE CUBIC EQUATION

New prediction methods of the surface tension, density profile and liquid surface layer thickness closed to the vapour-liquid interface based on the gradient theory is proposed in this paper. Refrigerants are considered as research objects. New modification of Peng-Robinson's cubic equation of state is used by authors in calculation algorithm for surface properties, which doesn't require information about critical parameters. A new method for calculation of influence parameter is offered. Being carried out verification of methodology for prediction of liquid surface properties shows that the calculated values of surface tension of refrigerants are in agreement with presented in the literature information with enough accuracy for practical applications.

Keywords: Gradient theory – Equation of state – Influence parameter – Surface tension – gradient profile – Surface layer thickness.

I. ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз является одним из важнейших термодинамических свойств, которое влияет на показатели эффективности различных технологических процессов. Информация о поверхностном натяжении необходима при проектировании технологических процессов пищевой, фармацевтической промышленности, технологий обработки материалов, при разработке месторождений и переработке сырья в нефтяной промышленности, при проектировании

теплообменных аппаратов в криогенной технике и холодильном оборудовании и т.п.

Несмотря на большое количество опубликованных экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению поверхностного натяжения жидкостей, это свойство является одним из наименее изученных. Остаются не в полной мере исследованными вопросы о температурной зависимости поверхностного натяжения во всем интервале параметров существования жидкой фазы, о концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов, об изменении состава

поверхностного слоя растворов в зависимости от параметров состояния.

В настоящее время существует много расчетных методик определения поверхностного натяжения чистых жидкостей и их смесей. Эти методики можно разделить две категории: широко применяемые эмпирические корреляции и методы, основанные на статистической термодинамике, в которых учитывают наличие градиента плотности на границе раздела сосуществующих равновесных фаз. Большинство эмпирических корреляций основаны на использовании структурно-аддитивных методов расчета поверхностного натяжения (например, метод паракора [1-2]), либо методов, теоретической основой которых является закон соответственных состояний [3-4]. Предложенные корреляции, как правило, недостаточно точно учитывают индивидуальные свойства веществ и не отличаются достаточной точностью расчета поверхностного натяжения соединений, обладающих сильными водородными связями.

К методам основанным на статистической термодинамике могут быть отнесены: теория возмущений [5-6], теория функционала плотности [7-8] и градиентная теория [9-17]. Накопленный опыт выполнения расчетов термодинамических свойств веществ на линии насыщения методами статистической термодинамики показывает, что до сих пор не удается получить достаточно точных данных. Причин, объясняющих сложившееся положение, несколько.

Во-первых, для изучаемых объектов, как правило, неизвестна форма радиальной функции распределения и потенциала межмолекулярного взаимодействия. По-прежнему остаются недостаточно изученными вопросы изменения структуры жидкой фазы от температуры для сложных полярных соединений.

Во-вторых, остается нерешенным вопрос о возможности ограничения числа независимых параметров потенциала сил межмолекулярного взаимодействия. Кроме того, отсутствуют корректные методы учета неаддитивности многочастичного межмолекулярного взаимодействия.

Несмотря на перечисленные недостатки теоретических методов расчета термодинамических свойств, в последнее время интенсивно развивается градиентная теория неоднородных жидкостей, которая была впервые разработана Ралеем [9] и Ван-дер-Ваальсом [10] в 1908. Позднее эта теория была пересмотрена в 1958 году Каном и Хилиардом [11]. В рамках этой теории статистическая механика неоднородных жидкостей преобразуется в нелинейную краевую задачу, которую необходимо решить для распределения плотности в поверхностном слое. Кэри и др. [12] в 1978 году преобразовали градиентную теорию применительно к задачам полуэмпирического прогнозирования межфазного поверхностного натяжения. Наиболее полно ознакомиться с основными положениями градиентной теории можно в работах Кана и Хилиарда [11], Бонджорно и др. [13-14], Дэвиса и др. [15], диссертации Кэри [16] или монографии Дэвиса [17].

Единственными исходными параметрами градиентной теории являются плотность свободной энергии Гельмгольца однородной жидкости и так называемый параметр влияния неоднородности среды. Плотность свободной энергии Гельмгольца может быть вычислена в рамках любой термодинамической модели. Зачастую в качестве такой модели используют кубические уравнения состояния. Существенным преимуществом такого подхода является одновременное моделирование поверхностного натяжения и параметров фазового равновесия. Параметр влияния рассчитывается из молекулярно-теоретических представлений. В большинстве случаев полученное выражение для параметра влияния, является слишком сложным для использования на практике. Одним из способов преодоления этой трудности в градиентной теории является использование полуэмпирических выражений, разработанных на основе существующей информации о поверхностном натяжении веществ.

Целью настоящей работы является разработка корреляции для параметра влияния неоднородной среды для прогнозирования поверхностного натяжения чистых веществ в широком диапазоне параметров.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГРАДИЕНТНОЙ ТЕОРИИ

Градиентная теория основана на предположении об определяющем влиянии на поверхностное натяжение жидкой фазы изменений расстояний между молекулами в межфазном слое. Эта гипотеза позволяет рассматривать плотность ρ и её производные как независимые переменные. Исходя из этого, свободная энергия Гельмгольца может быть разложена в ряд Тейлора (усеченного после второго члена ряда), что приводит к выражению

$$F = \int_V \left[f_0(\rho) + \sum_{i,j} \frac{1}{2} k_{i,j} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \right] dV, \quad (1)$$

где $\nabla \rho_i$ – соответствует локальному градиенту плотности компонента i .

Таким образом, при условии отсутствия внешнего потенциала, плотность свободной энергии Гельмгольца гетерогенной жидкости может быть записана как сумма двух вкладов: свободной энергии Гельмгольца $f_0(\rho)$ гомогенной среды, при локальной молярной плотности ρ , и корректирующей функции градиента локальной плотности. Коэффициенты $k_{i,j}$ называются параметрами влияния. Они несут информацию о молекулярной структуре границы раздела фаз и по существу определяют градиенты плотности соответствующие локальным отклонениям химических потенциалов от их значений в объемной фазе [14].

Как известно, состоянию термодинамического равновесия соответствует минимум свободной энергии Гельмгольца. Тогда профиль плотности

$\rho(z)$ в поверхностном слое удовлетворяет следующему уравнению Эйлера-Лагранжа:

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\rho_i} = \sum_j \frac{d}{dz} \left(k_{i,j} \frac{d\rho_j}{dz} \right) - \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \frac{\partial k_{kj}}{\partial\rho_i} \frac{d\rho_k}{dz} \frac{d\rho_j}{dz}, \quad (2)$$

где $\Omega = f_0(\rho) - \sum_i \rho_i \mu_{is}$ - большой термодинамический потенциал, а μ_{is} - химический потенциал компонента i в объемной фазе, z - пространственная координата, перпендикулярная плоскости раздела сосуществующих фаз.

Пренебрегая зависимостью параметра влияния от плотности, после некоторых преобразований уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{2} k_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} = \Omega(\rho) - \Omega_S, \quad (3)$$

где $\Omega_S = -P_S$, P_S - давление насыщенных паров объемной фазы.

Следовательно, поверхностное натяжение может быть рассчитано по формуле:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} 2 \cdot \sqrt{f_0(\rho) - \sum_i \rho_i \mu_{is} + P_S} d\rho. \quad (4)$$

Из определения плотности свободной энергии Гельмгольца для гомогенных жидкостей, выражение для расчета $f_0(\rho)$ может быть записано как

$$f_0(\rho) = \rho \cdot \mu(\rho) - P(\rho). \quad (5)$$

Таким образом, получаем выражение для расчета поверхностного натяжения чистых веществ:

$$\sigma = \int_{\rho_v}^{\rho_l} \sqrt{2k \{ \rho \cdot [\mu(\rho) - \mu_S] - [P(\rho) - P_S] \}} d\rho, \quad (6)$$

где ρ_v , ρ_l - равновесные значения плотности паровой и жидкой фаз соответственно.

Таким образом, перед вычислением поверхностных свойств вещества необходимо заранее рассчитать плотность равновесных фаз, между которыми образуется граница раздела, а так же плотность свободной энергии Гельмгольца. Вышеуказанные параметры могут быть определены с помощью одной из уже существующих термодинамических моделей (микроскопический подход: межмолекулярные взаимодействия; макроскопический подход: уравнения состояния и др.). При выборе модели должны учитываться такие факторы как: термодинамические условия, точность получаемых данных, природа исследуемой жидкости и доступность исходной информации о ней.

III. КУБИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Для вычисления параметров равновесия объемных фаз и плотности свободной энергии Гельмгольца можно применять кубические уравнения состояния (Пенга-Робинсона, Редлиха-Квонга и

Соаве-Редлиха-Квонга). К достоинствам указанного типа УС следует отнести их очевидный термодинамический смысл, простоту и возможность предсказывать параметры фазового равновесия чистых веществ и растворов. Совместное использование градиентной теории и кубического УС Пенга-Робинсона впервые было применено в работе Кэри [14] и с тех пор неоднократно использовалось для расчета поверхностного натяжения чистых веществ и многокомпонентных смесей и другими исследователями [18-20].

Классическое выражение УС Пенга-Робинсона [21] имеет следующий вид:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}, \quad (7)$$

где T - температура, К; P - давление, Па; v - мольный объем, м³/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); a - температурная зависимость, учитывающая силы притяжения между молекулами, b - коэффициент УС, который различными авторами интерпретируется по-разному (поправка на объем молекул, эффективный молекулярный объем, исключенный объем), м³/моль.

Для чистых веществ эти параметры УС могут быть определены из данных о критических параметрах:

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (8)$$

$$a(T) = \left\{ 1 + m \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right\}^2, \quad (9)$$

где T_c - критическая температура, P_c - критическое давление, коэффициент m - фактор Соава, значение которого определяется величиной фактора ацентричности w следующим образом:

если $w \leq 0,49$, то

$$m = 0,37464 + 1,5422w - 0,26992w^2, \quad (10)$$

при $w > 0,49$ фактор Соава следует рассчитывать по формуле:

$$m = 0,379642 + 1,48503w - 0,164423w^2 + 0,01666w^3. \quad (11)$$

Очевидно, что для качественного описания фазовых равновесий вещества необходимо располагать информацией о критических параметрах T_c , P_c и факторе ацентричности w . Если для чистых веществ эта информация в большинстве случаев является доступной, то в случае изучения сложных или мультикомпонентных термодинамических систем такая информация, как правило, отсутствует. Более того, для многих термически нестабильных веществ возникает дополнительная достаточно сложная проблема определения псевдокритических параметров. Для её решения требуется либо большой объем экспериментальных данных по фазовым равновесиям растворов (метод минимизации отклонений рассчитанных термодинамических функций от экспериментальных данных), либо данные о теплофизических свойствах компонентов раствора на линии кипения в достаточно широком интервале температур [22]. Так же эти

ограничения актуальны и в случае исследования новых веществ, которые из-за своей малоизученности не имеют информации о критических параметрах.

Именно поэтому в данной работе для определения параметров парожидкостного равновесия и плотности свободной энергии Гельмгольца будет использована ранее разработанная авторами методика [23], для определения параметров которой требуется минимальный объем доступной информации. В качестве такой информации для компонентов раствора могут рассматриваться данные приведенные CAS registry number, или ограниченная информация о плотности жидкой фазы в ограниченном интервале температур.

В основе этой методики лежит использование функционального вида кубического УС Пенга-Робинсона (7), коэффициенты которого рассчитываются по следующим формулам:

$$b = 0.6423 \cdot v_{nb}, \quad (12)$$

где v_{nb} – мольный объем при нормальной температуре кипения;

температурная зависимость $a(t)$:

$$a(t) = (A + B \cdot \exp(t))^2, \quad (13)$$

где $t = 1 - T/T_c$ – приведенная температура.

Для коэффициента A уравнения (13) в работе [25] предложена следующая корреляция

$$A = -0.048 + 0.019 \cdot \frac{T_{nb}}{\ln(T_{nb})} - 78.414 \cdot \psi^2 + 635.176 \cdot \psi^3, \quad (14)$$

где T_{nb} – нормальная температура кипения, ψ – фактор сложности межмолекулярного взаимодействия [24]. Значение ψ -фактора для различных веществ может быть рассчитано без использования критических параметров по уравнению:

$$\psi = 0.1 \cdot \ln(T_{nb}) - 0.122 \cdot \ln(v_{nb}) + 0.006. \quad (15)$$

Использование ψ -фактора позволяет применять данную методику для описания фазовых равновесий веществ с различной степенью полярности без существенного повышения погрешности расчета.

Коэффициент B из уравнения (13) находят на основе давления насыщенных паров при нормальной температуре кипения T_{nb} .

Таким образом, для прогнозирования парожидкостного равновесия в рамках предложенной в работе [23] методики необходимы данные только о таких характеристических параметрах как: молекулярная масса вещества – M ; мольный объем жидкой фазы при нормальной температуре кипения – v_{nb} ; нормальная температура кипения – T_{nb} . Как правило, эта информация для чистых веществ содержится в CAS registry number. В опубликованной недавно авторами статье [23] приведены параметры уравнения состояния (7) для ряда галоидопроизводных углеводородов. Проведенная верификация показала высокое качество прогнози-

рования давления насыщенных паров чистых веществ в интервале приведенных температур $0.1 \leq t = 1 - T/T_c \leq 0.5$ с относительными отклонениями не превышающими 2-4 %.

IV. ПАРАМЕТР ВЛИЯНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ СРЕДЫ

Прогнозирование в рамках градиентной методики поверхностного натяжения, расчет профиля плотности в поверхностном слое жидкой фазы и толщины поверхностного слоя предполагает применение одной из методик расчета параметра влияния неоднородной среды.

В 1976 году Бонджорно и др. [14] разработали теоретически обоснованное выражение для параметра влияния на основе использования прямой корреляционной функции:

$$k = \frac{k_B T}{6} \int r^2 C_0(r, \rho) dr, \quad (16)$$

где $C_0(r, \rho)$ – прямая корреляционная функция гомогенной жидкости при плотности ρ , k_B – постоянная Больцмана, r – пространственная координата.

Однако, как показали результаты ряда выполненных исследований [25], прогнозирование в рамках градиентной теории поверхностного натяжения с помощью параметра влияния, рассчитанного по формуле (16), приводит к получению завышенных значений.

Кроме того, для большинства систем, представляющих практический интерес, информация о прямых корреляционных функциях является недоступной, что стало причиной разработок различных методик оценки параметра влияния через другие измеренные или рассчитанные величины. Так, в обзорной части работы Микё и др. [26] были представлены некоторые выражения для параметра влияния, начиная с оригинальной модели Вандер-Ваальса [10].

Что касается применения градиентной теории в комбинации с УС Пенга-Робинсона, ранее разработанные корреляции для параметра влияния k различными авторами можно найти в этой же работе [26]. Разработке корреляций для параметра k посвящен и ряд недавних работ [25, 27-29].

Каждый из авторов в своих работах приводит доводы о высокой точности разработанных методик расчета поверхностного натяжения. Однако общим недостатком предложенных моделей расчета параметров влияния k является необходимость использования при расчете поверхностного натяжения информации о критических параметрах, которая при решении задач прогнозирования свойств малоизученных веществ и мультикомпонентных растворов, как правило, отсутствует.

С учетом изложенных выше замечаний авторы в настоящей работе предлагают новую модель прогнозирования поверхностного натяжения чистых веществ. В рамках этой модели, для прогнозирования поверхностных свойств чистых ве-

ществ, в комбинации с градиентной теорией используется новая модификация кубического уравнения состояния Пенга-Робинсона [23], для определения коэффициентов которого не требуется информация о критических параметрах. При таком подходе к прогнозированию поверхностных свойств веществ очевидно, что при определении параметра влияния также должна быть исключена исходная информация о критических параметрах.

При разработке новой корреляция для определения параметров влияния с использованием уравнений (7), (12)-(15) были рассчитаны параметры парожидкостного равновесия для различных углеводородов и их галоидопроизводных, а также плотность свободной энергии Гельмгольца. Параметр влияния для каждого из рассмотренных веществ (R11, R12, R13, R14, R113, R114, R115, R116, R125, R134a, R142b, R152a, R21, R22, R23, R32, R218, RC318, R600a, бутан) рассчитывался из соотношения

$$k = \frac{1}{2} \left[\frac{\sigma}{\int_{\rho_L}^{\rho_V} \sqrt{\rho \cdot [\mu(\rho) - \mu_S] - [P(\rho) - P_S]} d\rho} \right]^2 \quad (17)$$

где μ_S, P_S – химический потенциал и давление насыщенных паров объемной фазы, $\mu(\rho), P(\rho)$ – химический потенциал и давление в поверхностном слое, σ – табличные справочные данные по поверхностному натяжению [30].

Проведенные исследования показывают, что параметры влияния для различных веществ зависят от температуры и индивидуальных свойств веществ. Поэтому становится актуальной задача разработки методики прогнозирования параметра влияния с привлечением минимального объема эмпирической информации.

Для решения этой задачи авторы исследовали температурную зависимость для следующего комплекса:

$$K = \frac{\left(\frac{k(T)}{k_{T_{nb}}} \right)^{\frac{1}{3}}}{a(T) \cdot b^{\frac{2}{3}} \cdot T_{nb}} \quad (18)$$

где $k(T)$ – параметр влияния при температуре T , $k_{T_{nb}}$ – параметр влияния при нормальной температуре кипения T_{nb} , a, b – коэффициенты кубического УС.

Результаты проведенного расчета комплекса K для некоторых веществ представлены на рисунке 1.

Анализируя приведенную на рисунке 1 информацию, можно прийти к заключению, что температурная зависимость комплекса K практически прямолинейна в диапазоне приведенных температур $0.35 \leq t = 1 - T/T_c \leq 0.95$. Для аппроксимации температурной зависимости комплекса K рекомендуется использовать следующее уравнение:

$$K = \exp\left(A + B \cdot t + \frac{C}{t^2}\right), \quad (19)$$

где A, B, C – коэффициенты уравнения, значения которых индивидуальны для каждого из рассмотренных веществ.

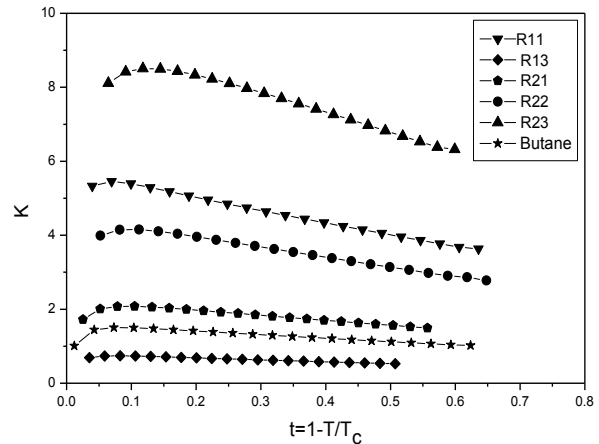


Рисунок 1 – Температурная зависимость комплекса K

Очевидно, что если для этих коэффициентов будет установлена зависимость от критериев подобия (не содержащих критических параметров) или других характеристических параметров, то предложенная модель расчета параметра влияния может рассматриваться в качестве прогностической для широкого класса малоизученных веществ.

Выполненный анализ показывает, что коэффициент A в уравнении (19) может быть рассчитан с использованием информации о нормальной температуре кипения T_{nb} и ψ -факторе

$$A = 19.443 - 3.393 \cdot \ln(T_{nb}) + 11.002 \cdot \psi \quad (20)$$

Исследование зависимости (19) показывает, что коэффициент C вносит заметный вклад в значение комплекса K только в окрестности критической точки ($t > 0.95$), а при более низких абсолютных температурах им вообще можно пренебречь. Этот вывод позволяет определить значение коэффициента B из уравнений (18), (19) если в качестве исходной информации рассматривается нормальная температура кипения

$$B = A - \ln\left(\frac{1}{a(T_{nb}) \cdot b^{\frac{2}{3}} \cdot T_{nb}}\right) \cdot t^{-1} \quad (21)$$

Значение последнего коэффициента C в уравнении (19) может быть определено из условий равенства нулю поверхностного натяжения в критической точке.

Таким образом, добавив к исходным параметрам методики прогнозирования парожидкостного равновесия экспериментальное значение поверхностного натяжения при нормальной температуре кипения, авторы этой работы получили на основе градиентной теории прогностическую методику определения поверхностных свойств различных веществ в широком диапазоне температур.

V. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ПО МОДЕЛИ

Для проведения верификации разработанной модели расчета поверхностных свойств был выполнен расчет поверхностного натяжения различных галоидопроизводных углеводородов. На рисунках 2 и 3 представлены абсолютные $\Delta\sigma$ и относительные $\delta\sigma$ отклонения рассчитанных значений поверхностного натяжения для нескольких веществ от данных приведенных в базе данных [30] при различных значениях приведенной температуры $t=1-T/T_c$.

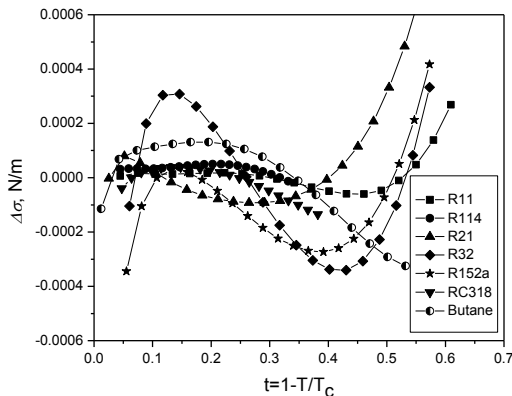


Рисунок 2 – Абсолютные отклонения рассчитанных значений поверхностного натяжения нескольких веществ от данных приведенных в [30]

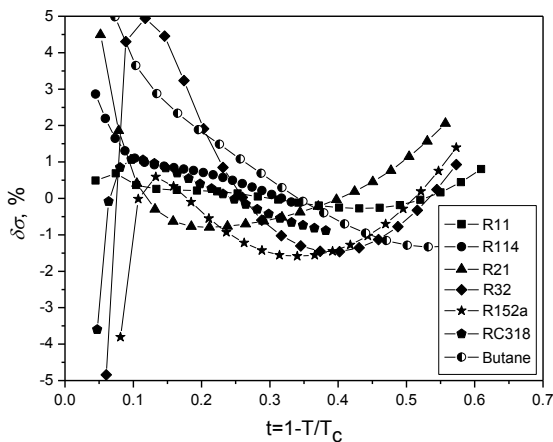


Рисунок 3 – Относительные отклонения рассчитанных значений поверхностного натяжения нескольких веществ от данных приведенных в [30]

Из приведенной на рисунках 2 и 3 информации следует, что предложенная в статье модель прогнозирования поверхностного натяжения веществ позволяет с использованием минимального объема исходной информации (давление насыщенных паров, молекулярная масса вещества – M ; мольный объем жидкой фазы при нормальной температуре кипения – v_{nb} ; нормальная температура кипения – T_{nb} , значение поверхностного натяжения при температуре нормального кипения – σ) рассчитывать данное свойство в широком интервале температур $t=(0.1-0.55)$ с погрешностью соизмеримой с точностью экспериментального ис-

следования. Полученный результат подчеркивает универсальность и корректность предложенной методики прогнозирования параметра влияния с привлечением минимального объема эмпирической информации.

В таблице 1 приведены значения коэффициентов уравнения (19) и значения относительного показателя качества ADD рассчитанных данных в диапазоне приведенных температур $t=(0.1-0.5)$.

С использованием градиентной теории помимо поверхностного натяжения может быть рассчитан профиль плотности по высоте поверхностного слоя жидкой фазы

$$z = z_* + \int_{\rho(z_*)}^{\rho(z)} \sqrt{\frac{k(T)}{2 \cdot \{\rho \cdot (\mu(\rho, T) - \mu_s) - (P(\rho, T) - P_s)\}}} d\rho, \quad (22)$$

где z_* - произвольно выбранная координата по высоте слоя, которая выбирается в качестве точки отсчета. Этот выбор не влияет на профиль плотности, а приводит лишь к изменению координат.

Следует заметить, что информация о профиле плотности в поверхностном слое жидкостей имеет важное значение для дальнейшего развития методов расчета поверхностного натяжения мультикомпонентных растворов в рамках предложенной недавно для этих целей трехфазной модели [22, 31].

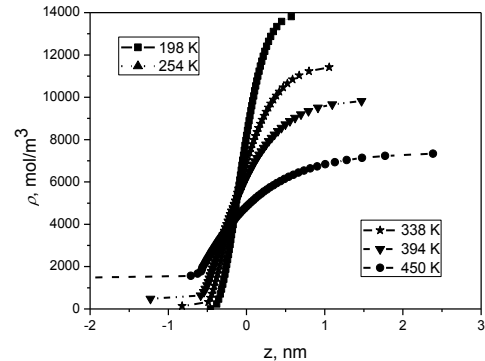


Рисунок 4 – Профиль плотности в поверхностном слое жидкой фазы при разных температурах для R11

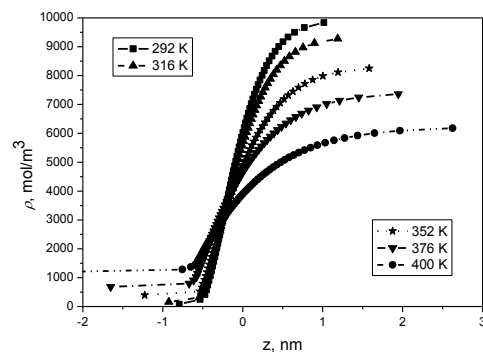


Рисунок 5 – Профили плотности в поверхностном слое жидкой фазы при разных температурах для R114

На рисунках 4 и 5 приведены рассчитанные по уравнению (22) (с использованием информации полученной из формул (7), (12-15) и (18-21)) профили плотности при различных температурах для двух хладагентов: R11 и R114.

Из приведенного рисунка следует, что плотность в поверхностном слое на изотермах моно-

тонно изменяется от значений на линии конденсации – ρ'' до значений на линии кипения – ρ' . Эффективная толщина поверхностного слоя жидкой фазы отличается для различных веществ и по мере возрастания температуры увеличивается (см. рисунок 6) от нескольких нанометров до бесконечности в критической точке [32].

Таблица 1. Значения коэффициента b УС (7), коэффициентов уравнений (13) и (19), значения $ADD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\sigma_{расч} - \sigma_{[30]}}{\sigma_{[30]}} \right|$ и значения критических амплитуд для поверхностного натяжения σ_0 и для толщины поверхностного слоя z_0

Вещество	A из (13)	B из (13)	b , см ³ /моль	A из (19)	B из (19)	$C \cdot 10^3$ из (19)	ADD для σ	z_0 , нм	σ_0 , мН/м
R11	0.881	0.344	63.857	0.3737	0.7562	-0.190	0.19	0.7090	68.760
R12	0.745	0.292	55.796	1.0074	0.7648	0.096	0.98	0.7466	61.600
R13	0.608	0.236	47.252	1.7821	0.7938	-0.251	1.16	0.7349	55.115
R14	0.474	0.179	37.371	2.7207	0.7565	-0.175	0.79	0.4925	61.240
R113	0.975	0.466	84.554	-0.194	0.8854	-0.157	0.80	0.5470	67.320
R114	0.854	0.414	76.454	0.2760	0.8919	-0.177	0.58	0.3944	75.021
R115	0.737	0.362	68.395	0.8296	0.9741	-0.011	0.67	0.5231	54.881
R116	0.625	0.299	58.044	1.4398	0.8845	-0.327	0.83	0.4582	66.226
R125	0.629	0.288	53.439	1.2145	0.8286	-2.300	4.45	0.7078	60.611
R134a	0.703	0.296	49.517	1.0972	0.6565	1.669	4.07	0.6795	53.580
R142b	0.792	0.316	57.570	0.7728	0.7562	-0.576	1.28	0.6335	48.940
R152a	0.674	0.278	44.208	1.2478	0.6171	-1.334	0.94	0.7617	50.130
R21	0.769	0.330	50.850	0.8102	0.6941	-0.174	0.54	0.6723	45.500
R22	0.626	0.264	42.204	1.4917	0.6550	-0.176	1.45	0.6177	71.301
R23	0.502	0.233	33.469	2.2570	0.6546	-0.776	0.51	0.5496	62.587
R32	0.534	0.216	29.793	2.0820	0.5437	-1.307	1.86	0.6077	62.140
R218	0.674	0.436	77.762	0.5899	0.9559	0.001	5.55	0.7085	48.260
RC318	0.784	0.487	82.222	0.2288	0.9260	-0.329	0.55	0.7144	54.718
Бутан	0.842	0.343	66.090	0.5155	0.8077	-0.153	1.35	0.6973	59.876
R600a	0.817	0.344	62.862	0.5941	0.5657	-0.290	2.82	0.6418	56.645

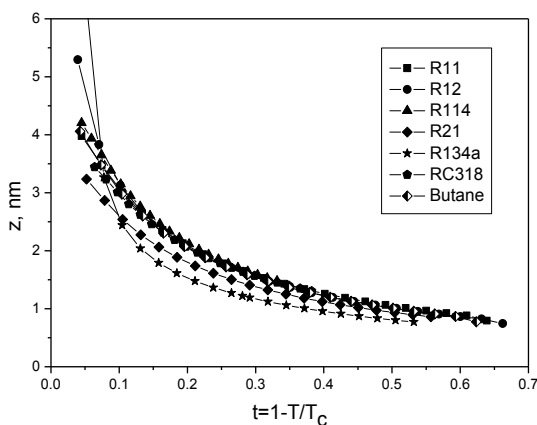


Рисунок 6 – Эффективная толщина поверхностного слоя жидкой фазы для различных веществ

Известно, что в окрестности критической точки эффективная толщина поверхностного слоя может быть аппроксимирована простым уравнением скейлинга [32]

$$z = z_0 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-\nu}, \quad (23)$$

где z_0 и ν – амплитуда и критический индекс для толщины поверхностного слоя жидкости.

Однако эта формула не может быть использована для описания эффективной толщины поверхностного слоя вдали от критической точки. Вместе с тем, известно, что критический индекс μ связан с критическим индексом ν соотношением $\mu = 2\nu$ [32]. Поэтому для аппроксимации температурной зависимости эффективной толщины поверхностного слоя жидкости можно воспользоваться предложенным в работе [31] двухконстантным кроссоверным уравнением расширенного скейлинга

$$\sigma = \sigma_0 \cdot t^{\mu \cdot f(t)}, \quad (24)$$

где $f(t)$ – универсальная для нормальных веществ кроссоверная функция

$$f(t) = 1 - 0.03534 \cdot \frac{t^{1.5}}{\ln t} - 0.31656 \cdot \frac{t^2}{\ln t} + 0.34246 \cdot \frac{t^3}{\ln t}. \quad (25)$$

Эту универсальную для нормальных веществ функцию автор [33] рекомендует использовать для описания температурной зависимости поверхностного натяжения в интервале приведенных температур $0 \leq t \leq 0.6$.

Гипотеза об универсальности кроссоверной функции при критическом показателе μ для неассоциированных веществ подробно рассматривалась в статьях [33, 34] и успешно применялась для прогнозирования плотности и поверхностного натяжения.

Поскольку вблизи критической точки выполняется соотношение между критическими индексами $\mu=2\nu$, в настоящей работе авторы предприняли попытку использования универсальной функции (23) при аппроксимации полученных значений эффективной толщины поверхностного слоя для различных веществ

$$z = z_0 \cdot t^{-\nu \cdot f(t)}. \quad (26)$$

Результаты проведенной верификации предложенной модели аппроксимации эффективной толщины поверхностного слоя для различных галлоидпроизводных углеводородов демонстрирует рисунок 7. На этом рисунке значками указаны рассчитанные по формуле (22) значения эффективной толщины поверхностного слоя, а линиями аппроксимированные по уравнению (26).

Анализируя приведенную на рис. 7 информацию, можно констатировать достоверность предложенной гипотезы об универсальности кроссоверной функции (25) для описания и прогнозирования поверхностного натяжения и эффективной толщины поверхностного слоя жидкой фазы чистых веществ.

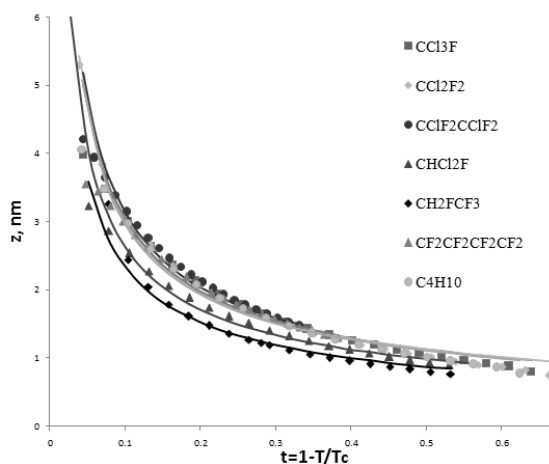


Рисунок 7 – Результаты описания эффективной толщины поверхностного слоя уравнением (26)

Коэффициенты уравнений (24) и (26) также приведены в таблице 1.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализируя представленную выше информацию можно констатировать, что предложенная

модификация градиентной теории позволяет с использованием ограниченного объема исходной информации (молекулярная масса вещества – M ; мольный объем жидкой фазы при нормальной температуре кипения – v_{nb} ; нормальная температура кипения – T_{nb} , экспериментальное значение поверхностного натяжения при температуре нормального кипения – σ) позволяет прогнозировать параметры поверхностного слоя (поверхностного натяжения, толщины поверхностного слоя и профиля плотности на границе раздела фаз) чистых веществ в широком диапазоне температур. Дальнейшие исследования авторов будут направлены на адаптацию предложенной методики расчета поверхностных свойств чистых веществ применительно к прогнозированию фазовых равновесий и поверхностного натяжения сложных термодинамических систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhelezny V.P., Semenyuk Yu.V., Ancherbak S.N., Emel'yanenko N.V.** The Temperature Dependence of Parachor // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 83 – №2. – P. 182–186.
2. **MacLeod D.B.** On a relation between surface tension and density. // Trans Farad Soc. – 1923. – № 19. – P. 38–43.
3. **Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А.** Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник /– М.: Атомиздат, 1980. – 280с.
4. **Brock R., Bird R.B.** // AIChE J. – 1955. – №1-2. – P.174.
5. **Toxvaerd S.** Perturbation theory for non uniform fluids surface tension // J. Chem. Phys. – 1972. – № 57. – P. 4092–4096.
6. **Haile J. M., Gray C. G. and Gubbins K. E.** Vapor-liquid interfacial density-orientation profiles for fluids with anisotropic potentials // J. Chem. Phys. – 1976. – № 64. – P.2569-2578.
7. **Teixeira P. I. and Telo da Gama M.M.** Density-functional theory for the interfacial properties of a dipolar-fluid // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – № 3. – P.111-125.
8. **Winkelman J., Brodrecht U. and Kreft I.** Density functional theory: Modelling of surface tensions for molecular fluids // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1994. – №98. – P.912-919.
9. **Lord Rayleigh.** On the Theory of Surface Forces. - II. Compressible Fluids // Phil. Mag. – 1892. – Vol. 33, № 201. – P.209-220.
10. **J. D. Van der Waals, Ph. Kohnstamm.** Lehrbuch der Thermodynamik // Maas and van Suchtelen. - Leipzig, 1908. - Vol. 1. – P. 207.
11. **Cahn J.W., Hilliard J.E.** Free energy of a non-uniform system. I. Interfacial free energy // J Chem-Phys 1958;28(2):258–67.
12. **Carey B.S., Scriven L.E. and Davis H.T.** On Gradient Theories of Fluid Interracial Stress and Structure // J. Chem. Phys. – 1978. - № 69. P.5040-5049.

13. **Bongiorno V., Davis H.T.** Modified van der Waals theory of fluid interfaces // *Phys Rev A* 1975;12(5):2213–24.
14. **Bongiorno V., Scriven L.E., Davis H.T.** Molecular theory of fluid interfaces // *J. Colloid Interface Sci*, 1976;57(3):462–75.
15. **H.T. Davis, L.E. Scriven, B.S. Carey.** Application of gradient theory to fluid interface // *Proceedings of 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry.* - DECHEMA, Frankfurt, Germany. - 17–21 March 1980.
16. **B.S. Carey.** The gradient theory of fluid interfaces. Ph.D. thesis. - University of Minnesota, Minnesota, 1979.
17. **H.T. Davis.** *Statistical Mechanics of Phases. Interfaces and Thin Films* / Wiley, New York, 1998.
18. **Cornelisse P.M.W., Peters C.J., Arons J. De Swaan** Simultaneous prediction of phase equilibria, interfacial tension and composition profiles // *Mol Phys* 1993;80(4):941–55.
19. **Miqueu C., Mendiboure B., Graciaa A., Lachaise J.** Petroleum mixtures: An efficient predictive method for surface tension estimations at reservoir conditions // *Fuel.* – 2008. - №87. – P.612-621.
20. **G. Nino-Amezquita, S. Enders, Ph. T. Jaeger, R. Eggers.** Measurement and Prediction of Interfacial Tension of Binary Mixtures // *Ind. Eng. Chem.*- 2010. - №49. – P.592-601.
21. **Peng, D.Y., Robinson, D.B.** A new two-constant equation of state *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1976) 15 59-64.
22. **Zhelezny V., Semenyuk Yu., Lozovsky T., Ivchenko D.** Application of scaling principles for prediction of pseudo-critical parameters of refrigerant/oil solutions // *Book of abstract THT 23rd IIR International Congress of Refrigerational.* August 21-26, 2011 Prague, Czech Republic.-P80. (ID: 195)
23. **Shestova T.D., Markvart A.S., Lozovskii T.L., Zhelezny V.P.** Cubical equations of state for predicting the phase equilibria // *Russian J. of Phys. Chem. A.* – 2013. - Vol. 87, № 6. - P. 883–889.
24. **Морачевский А.Г., Сладков И.Б.** Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Справ. изд. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб. : Химия, 1996. — 312 с.
25. **Lin H., Duan Y.Y., Min Q.** Gradient theory modeling of surface tension for pure fluids and binary mixtures // *Fluid Phase Equilib.* 254, 75 (2007).
26. **Miqueu C, Mendiboure B, Graciaa A, Lachaise J.** Modelling of the surface tension of pure components with the gradient theory of fluid interfaces: a simple and accurate expression for the influence parameters // *Fluid Phase Equil.* – 2003. - №207. – P.225-246.
27. **M.B. Oliveira, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, Queimada A.J.** Surface tension of chain molecules through a combination of the gradient theory with CPA EoS // *Fluid Phase Equilib.* 267, 83-91 (2008).
28. **Чапский Е. А., Шестова Т. Д.** Новая функциональная зависимость параметра влияния неоднородности среды для прогнозирования поверхностного натяжения хладагентов // *Сборник научных работ VIII Международной научно-технической конференции «Устойчивое развитие и искусственный холод».* – 8-10 октября 2012. – Украина, Одесса. – с.480-483.
29. **Breure B., Peters C.J.** Modeling of the surface tension of pure components and mixtures using the density gradient theory combined with a theoretically derived influence parameter correlation // *Fluid Phase Equilibria.* - 334 (2012). – P.189– 196.
30. **E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and M. L. Huber.** NIST standard reference database 23, REFPROP Ver. 7.0 (2002).
31. **Лозовский Т.Л., Семенюк Ю.В., Ивченко Д.А., Приходченко Н.А., Железный В.П.** Поверхностное натяжение смесевых хладагентов и растворов хладагент/масло. Эксперимент, методы прогнозирования. Часть 3: Поверхностное натяжение растворов хладагент/масло // *Холодильная техника і технологія* – 2009. – №6 (122), 38- 46 с.
32. **Пшеницин В.И., Русанов А.И.** Отражение света и толщина поверхностного слоя вблизи критической точки. // *Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах.* JL: Изд-во ЛГУ, 1972. С. 150-157.
33. **Zhelezny V.P.** The Methods of Prediction of the Properties for Substances on the Coexistence Curve Including Vicinity of the Critical Point // *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Non-linear Dielectric Phenomena in Complex Liquids.* Jaszowiec-Ustron, Poland,-10-14 May 2003, edited by S.J. Rzoska, V.P. Zhelezny,- P.163-175.
34. **Zhelezny V., Semenyuk YU., Lozovsky T., Ivchenko D.** Application of Scaling Principles for Prediction of Pseudo-Critical Parameters of Refrigerant / Oil Solutions // *Book of Abstracts the 23rd IIR International Congress of Refrigerational.* August 21-26, 2011 Prague, Czech Republic.-P.80. (ID: 195)