

УДК 536.4

Достижимые перегревы растворов кислород–азот–гелий*

А.М. Каверин, В.Н. Андбаева, В.Г. Байдаков

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: kav@itp.uran.ru

Методом измерения времени жизни перегретой жидкости определены температуры предельного перегрева раствора кислород-азот-гелий. Предложена методика расчета свойств данного раствора (температура предельного перегрева, давление насыщенных паров, плотность) по данным о свойствах растворов кислород-гелий и азот-гелий. Поверхностное натяжение раствора кислород-азот-гелий определено в специальном опыте.

Ключевые слова: растворы, спонтанное вскипание, гомогенная нуклеация, аддитивное приближение, поверхностное натяжение.

Введение

К настоящему времени достижимые перегревы жидкостей исследованы достаточно широко. Проведены опыты со многими однокомпонентными жидкостями [1, 2] и рядом бинарных растворов [1–6]. Разработана теория, удовлетворительно описывающая кинетику спонтанного вскипания таких систем. Следующим шагом в исследовании перегревов является переход к трех- и многокомпонентным растворам. Экспериментальные работы по перегреву трехкомпонентных растворов единичны [3, 4]. Расчеты по теории гомогенной нуклеации затруднены отсутствием данных по теплофизическим свойствам раствора, входящих в расчетные формулы.

Простейшим способом оценить свойство раствора, исходя из свойств его компонентов, является аддитивное или линейное приближение. Предполагается, что значение свойства изменяется линейно в зависимости от концентрации компонентов:

$$A_{\text{sol}}(T, p, \dots) = x_1 \cdot A_1(T, p, \dots) + x_2 \cdot A_2(T, p, \dots), \quad (1)$$

где A — свойство вещества, в общем случае зависящее от термодинамических параметров состояния, нижние индексы обозначают вещество (компонент раствора или сам раствор), x_i — концентрация i -го компонента в растворе. Параметр A , входящий в уравнение (1), называется также параметром аддитивности. В реальных системах отклонения от линейности либо определяются экспериментально, либо рассчитываются в рамках заданных модельных представлений. Ключевым моментом при использовании метода аддитивных приближений является выбор параметра аддитивности.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-08-96039-р_Урал_а, 14-08-31391-мол_а), Правительства Свердловской области и Программы совместных научных исследований УрО и ДВО РАН (проект № 12-С-2-1013).

Настоящая работа посвящена измерению и расчету предельных перегревов трехкомпонентного раствора кислород-азот-гелий. Первые два компонента раствора проявляют полную взаимную растворимость, в то время как растворение гелия в кислороде и азоте ограничено. Системы с ограниченной растворимостью могут оказаться в «дважды метастабильном» состоянии — по пересыщению концентрации слабо растворимого компонента и по перегреву раствора за линию фазового равновесия. В первом случае снятие метастабильности происходит путем образования в жидкости многочисленных газовых пузырьков («эффект шампанского»), во втором — путем гомогенного или инициированного образования парового зародыша с последующим вскипанием всей перегретой жидкости.

Цели работы: 1) исследование влияния доли малорастворимого компонента (гелия) на кинетику вскипания раствора кислород-азот-гелий и 2) разработка методов определения термодинамических свойств этого раствора для расчета достижимых перегревов жидкости по теории гомогенной нуклеации. Решение задачи предполагается искать в рамках метода аддитивных приближений.

1. Экспериментальное определение температуры предельного перегрева растворов кислород-азот-гелий

Кинетика спонтанного вскипания раствора кислород-азот-гелий исследована методом измерения времени жизни перегретой жидкости на экспериментальной установке, подробно описанной в работе [3]. Раствор перегревался в стеклянной трубке внутренним диаметром около 1 мм, термостатированной в массивном медном блоке. Давление создавалось сжатым гелием, измерялось пружинным манометром и передавалось на исследуемую жидкость через разделительный сиффон. Температура сиффона поддерживалась вблизи температуры нормального кипения раствора. Заход в метастабильную область осуществлялся резким понижением давления. Измеряемым параметром являлось время от момента перевода жидкости в метастабильное состояние до ее вскипания (время жизни τ), которое фиксировалось по резкому изменению объема системы капилляр-сиффон. После вскипания жидкости давление на сиффон увеличивалось, происходила конденсация раствора, температурная и гидравлическая релаксация и измерения повторялись. При заданных температуре T и давлении p проводилось $N = 20-60$ измерений τ и определялось среднее время жизни $\bar{\tau} = \sum_i \tau_i / N$.

Для приготовления растворов использовались газы высокой чистоты. Паспортная чистота кислорода и азота составляла 99,999 %, гелия — 99,995 %. Концентрация компонентов раствора определялась составом газовой смеси и контролировалась по давлению насыщенных паров. Погрешность определения концентрации взаиморастворимых компонентов оценивается в 0,5 %, концентрации гелия — 0,02 %; погрешность измерения температуры — 0,02 К, давления — 0,008 МПа, времени ожидания вскипания — 0,01 с. Объем перегреваемой жидкости составлял 80–90 мм³.

Опыты проводились при давлениях $p = 1$ и 1,667 МПа. Были выполнены три серии измерений: 1) с базовым раствором — кислород-азот, содержащим 46 моль % азота; 2) с раствором кислород-азот-гелий, полученным добавкой 0,11 моль % гелия в базовый раствор; 3) с раствором кислород-азот-гелий, полученным добавкой 0,05 моль % гелия в раствор кислород-азот с концентрацией азота 44 моль %. Результаты измерений $\bar{\tau}$ в зависимости от температуры представлены на рис. 1. Данные по перегреву раствора с концентрацией гелия $x = 0,05$ моль % приведены в монографии [3]. Изобары имеют такой же вид, как для однокомпонентных жидкостей и бинарных растворов [1–3]. На всех изобарах имеются участки резкой зависимости $\bar{\tau}$ от температуры, наличие которых мы связываем с реализацией гомогенного зародышеобразования. На этих участках зависимость $\lg \bar{\tau}$ от T близка к линейной. При $\bar{\tau} > 3-5$ с наблюдается более слабая температурная зависимость времени жизни. Вскипание жидкости в этом случае инициировано

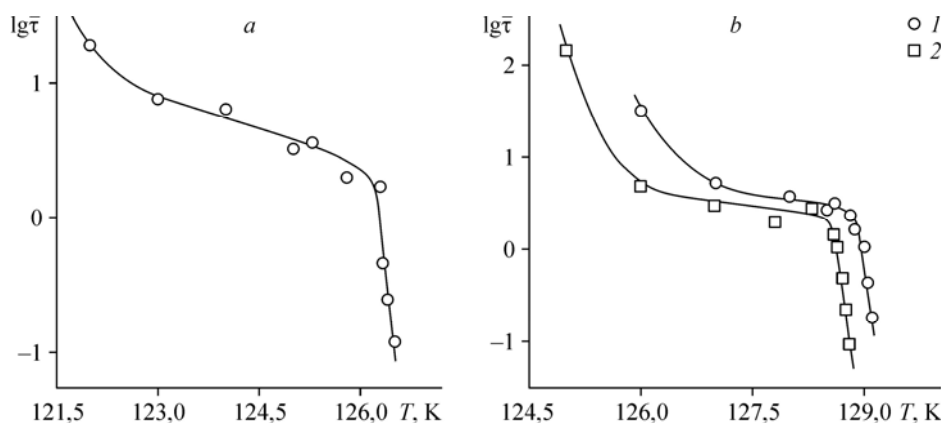


Рис. 1. Температурная зависимость среднего времени жизни перегретых растворов кислород-азот-гелий.

a — $p = 1$ МПа, $x_{N_2} = 44$ моль %, $x_{He} = 0,05$ моль %; b — $p = 1,667$ МПа, $x_{N_2} = 46$ моль %, $x_{He} = 0$ (1), 0,11 (2) моль %.

контактом с твердой стенкой сосуда, действием фонового, космического излучения и, возможно, другими факторами.

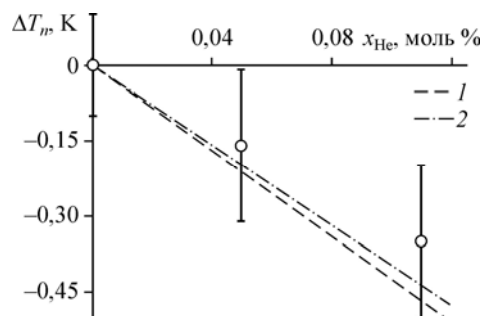
Используя отношение $JV\bar{\tau} = 1$, можно определить температуру достижимого перегрева жидкости T_n , соответствующую заданной частоте нуклеации J . Так, для $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ температура достижимого перегрева исследованных растворов составляет 128,99 К (серия 1), 128,64 К (серия 2), 126,30 К (серия 3). Погрешность определения T_n с учетом ошибок отнесения по давлению и концентрации достигает $\pm 0,15$ К. Растворение гелия приводит к понижению температуры достижимого перегрева. На рис. 2 отклонения температур предельных перегревов трехкомпонентных растворов (все данные приведены к растворам с $x_{N_2} = 46$ моль %) от значений T_n базового раствора $\Delta T_n = T_{n,O_2-N_2-He}(x_{He}) - T_{n,O_2-N_2}$ представлены в зависимости от концентрации гелия. Вертикальные отрезки соответствуют погрешности определения ΔT_n . Значение $T_n = 126,46$ К базового раствора при $p = 1$ МПа получено интерполяцией экспериментальных данных по перегреву раствора кислород-азот [3]. «Приведение» результатов третьей серии измерений к растворам с концентрацией азота $x_{N_2} = 46$ моль % проводилось по соотношению $\Delta T_n(46 \text{ моль \%}) = \Delta T_n(44 \text{ моль \%}) \times \frac{(T_n - T_s(46 \text{ моль \%}))}{(T_n - T_s(44 \text{ моль \%}))}$, где T_s — температура насыщения при давлении в проводимом опыте. Изменение ΔT_n , вызванное «приведением», не превышает 0,01 К.

2. Расчет температуры предельного перегрева растворов кислород-азот-гелий методом аддитивного приближения

Температура предельного перегрева раствора кислород-азот-гелий может быть рассчитана в аддитивном приближении на основе экспериментальных данных о достижимых перегревах бинарных растворов кислород-гелий [7] и азот-гелий [8]. В качестве параметра аддитивности используется

Рис. 2. Влияние концентрации гелия на достижимый перегрев растворов кислород-азот-гелий.

Вертикальные отрезки соответствуют погрешности экспериментальных данных; 1 — расчет по аддитивному приближению, 2 — расчет по теории гомогенной нуклеации.



величина $A_{T_n} = \Delta T_n / x_{\text{He}}$ — понижение предельного перегрева раствора, вызванное добавкой единичной доли гелия. В исследованном интервале параметров концентрационная зависимость температуры T_n растворов кислород-гелий и азот-гелий линейна и слабо зависит от давления. При $p = 1,667$ МПа по данным работы [7] для раствора кислород-гелий имеем $A_{T_n, \text{O}_2-\text{He}} = -3,88$ К/моль %, для раствора азот-гелий — $A_{T_n, \text{N}_2-\text{He}} = -4,66$ К/моль % при $p = 1$ МПа [8]. Будем считать величину A не зависящей от давления. В рамках аддитивного приближения

$$A_{T_n, \text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}} = x_{\text{O}_2} \cdot A_{T_n, \text{O}_2-\text{He}} + x_{\text{N}_2} \cdot A_{T_n, \text{N}_2-\text{He}}. \quad (2)$$

Для $x_{\text{N}_2} = 0,46$, $x_{\text{O}_2} = 0,54$ получаем $A_{T_n, \text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}} = -4,24$ К/моль %.

Снижение предельных перегревов $\Delta T_n = A_{T_n, \text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}} \cdot x_{\text{He}}$ раствора $\text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}$ по сравнению с базовым раствором кислород-азот в зависимости от концентрации гелия представлено на рис. 2 штриховой линией. Хорошее согласование ее с экспериментальными данными свидетельствует о правомерности использования аддитивного приближения (1), (2) для расчета температур предельных перегревов раствора $\text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}$ с величиной A_{T_n} в качестве параметра аддитивности.

3. Расчет температуры предельного перегрева растворов кислород-азот-гелий по теории гомогенной нуклеации

Классическая теория гомогенной нуклеации [1–3] удовлетворительно описывает перегревы как однокомпонентных жидкостей, так и бинарных растворов. Расчеты перегревов раствора кислород-азот-гелий будем проводить в приближении двухкомпонентного раствора, один из компонентов которого — модельная жидкость со свойствами базового раствора O_2-N_2 , а другой — гелий.

Частота зародышеобразования рассчитывается по уравнениям [5], справедливым для газонасыщенных растворов:

$$J = \rho_N B \exp(-W_*/(kT)), \quad (3)$$

$$B = (2\sigma/(\pi m))^{1/2}, \quad (4)$$

$$W_* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_s - p')^2 (1 - \rho''/\rho')^2}, \quad (5)$$

где ρ_N — числовая плотность раствора, B — кинетический коэффициент, W_* — работа зародышеобразования, k — постоянная Больцмана, σ — поверхностное натяжение, $m = [m_1^{-1/2}(1-x_*'') + m_2^{-1/2} \cdot x_*'']^{-2}$, m_1 и m_2 — массы молекул базового раствора и молекулы гелия, x_*'' — концентрация второго компонента в критическом зародыше, которая близка к равновесной концентрации насыщенного пара x_s'' при плоской границе раздела фаз, p_s — давление насыщенных паров, p' — давление перегретой жидкости, ρ' , ρ'' — плотности жидкой и паровой фаз раствора соответственно. Для расчетов частоты зародышеобразования необходимы данные по поверхностному натяжению, давлению насыщенных паров и ортобарическим плотностям раствора кислород-азот-гелий.

Поверхностное натяжение

Для трехкомпонентного раствора формулу поверхностного натяжения можно записать как:

$$\sigma = \sigma_{\text{O}_2\text{-N}_2} + \Delta\sigma_{\text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}}(T). \quad (6)$$

Величина $\sigma_{\text{O}_2\text{-N}_2}$ определяется по данным [9] либо может быть рассчитана по модельным теориям (см., например, [10]). Слагаемое $\Delta\sigma_{\text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}}(T)$ будем определять методом аддитивного приближения по данным о поверхностном натяжении растворов кислород-гелий [11] и азот-гелий [12]. Правомерность использования аддитивного приближения проверялась авторами в специальном опыте (см. Приложение). В области исследованных параметров состояния зависимость поверхностного натяжения как двухкомпонентного [11, 12], так и трехкомпонентного растворов от концентрации гелия линейна:

$$\Delta\sigma_{\text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}}(T) = A_{\sigma, \text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}}(T) x_{\text{He}}. \quad (7)$$

Для раствора $\text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}$ параметр $A_{\sigma, \text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}}(T)$ определим как параметр аддитивности:

$$A_{\sigma, \text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}} = (1 - x_{\text{N}_2}) A_{\sigma, \text{O}_2\text{-He}} + x_{\text{N}_2} \cdot A_{\sigma, \text{N}_2\text{-He}}. \quad (8)$$

Значения $A_{\sigma, \text{O}_2\text{-He}}$, $A_{\sigma, \text{N}_2\text{-He}}$ рассчитываются при температурах, термодинамически подобных температуре базового раствора:

$$T_{\text{O}_2}/T_{c, \text{O}_2} = T_{\text{N}_2}/T_{c, \text{N}_2} = T/T_{c, \text{O}_2\text{-N}_2} = t. \quad (9)$$

Аппроксимируя данные [11, 12], получим

$$A_{\sigma, \text{O}_2\text{-He}}(T_{\text{O}_2}) = a_{o1} + a_{o2} \cdot T_{\text{O}_2} + a_{o3} \cdot T_{\text{O}_2}^2 + a_{o4} \cdot T_{\text{O}_2}^3 + a_{o5} \cdot T_{\text{O}_2}^4, \\ A_{\sigma, \text{N}_2\text{-He}}(T_{\text{N}_2}) = a_{n1} + a_{n2} \cdot T_{\text{N}_2} + a_{n3} \cdot T_{\text{N}_2}^2 + a_{n4} \cdot T_{\text{N}_2}^3.$$

Здесь индекс “с” относится к температуре в критической точке соответствующего вещества, $a_{o1} = -161,056691$ мН/м, $a_{o2} = 5,057572$ мН/(м·К), $a_{o3} = -0,059939$ мН/(м·К²), $a_{o4} = 3,170088 \cdot 10^{-4}$ мН/(м·К³), $a_{o5} = -6,308063 \cdot 10^{-7}$ мН/(м·К⁴), $a_{n1} = 5,965438$ мН/м, $a_{n2} = -0,203755$ мН/(м·К), $a_{n3} = 0,002157$ мН/(м·К²), $a_{n4} = -7,321886 \cdot 10^{-6}$ мН/(м·К³). Значения $T_{c, \text{O}_2\text{-N}_2}$ для заданного состава раствора рассчитываются либо по уравнению состояния [13], либо аддитивно:

$$T_{c, \text{O}_2\text{-N}_2} = T_{c, \text{O}_2} \cdot x_{\text{O}_2} + T_{c, \text{N}_2} \cdot x_{\text{N}_2}. \quad (10)$$

Для $x_{\text{N}_2} = 0,46$ расхождение между полученными значениями $T_{c, \text{O}_2\text{-N}_2}$ составляет 0,2 К.

В координатах температура/концентрация критическая линия раствора кислород-азот слабо выпукла к оси абсцисс [13], ввиду этого возможно использование уравнения (10).

Давление насыщенных паров

При малых концентрациях гелия зависимость p_s растворов кислород-гелий и азот-гелий от концентрации гелия x_{He} линейна [14–16]. На рис. 3 представлены значения производных $\partial\pi_{s, \text{O}_2\text{-He}}/\partial x_{\text{He}}|_T$, $\partial\pi_{s, \text{N}_2\text{-He}}/\partial x_{\text{He}}|_T$, где

$$\pi_{s, \text{O}_2\text{-He}} = \frac{p_{s, \text{O}_2\text{-He}}}{p_{c, \text{O}_2}}, \quad \pi_{s, \text{N}_2\text{-He}} = \frac{p_{s, \text{N}_2\text{-He}}}{p_{c, \text{N}_2}}$$

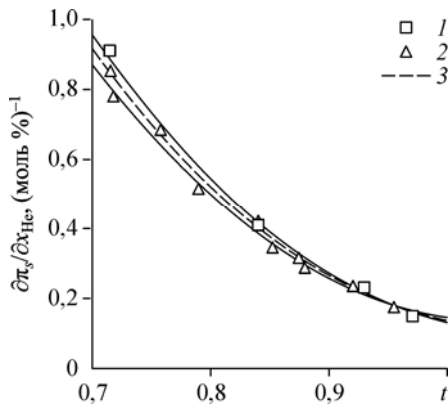


Рис. 3. Зависимость параметра $\partial\pi_s/\partial x_{\text{He}}$ от приведенной температуры растворов кислород-гелий (1) и азот-гелий (2).

1 — данные [14], 2 — [15], 3 — расчет по (11).

в зависимости от приведенной температуры t . Видно, что влияние гелия на давление насыщения в растворах кислород-гелий и азот-гелий термодинамически подобно и значения $\partial\pi_s/\partial x_{\text{He}}$ обоих растворов при заданных t совпадают в пределах погрешности эксперимента [14–16]. Зависимость $\partial\pi_s/\partial x_{\text{He}}$ от приведенной температуры аппроксимирована уравнением

$$\partial\pi_s/\partial x_{\text{He}} = 6,9767 \cdot t^2 - 14,4534 \cdot t + 7,6154, \quad (11)$$

в котором размерность $\partial\pi_s/\partial x_{\text{He}}$ выражается в (моль %)⁻¹.

В терминах аддитивного приближения производную $\partial\pi_s/\partial x_{\text{He}}$ можно назвать параметром аддитивности ($A_{\text{O}_2-\text{N}_2}(t)$), для которого в уравнении (1) значения A_1 и A_2 совпадают: $A_{\text{O}_2}(t) = A_{\text{N}_2}(t)$, где $A_{\text{O}_2}(t) = \partial\pi_{s,\text{O}_2-\text{He}}/\partial x_{\text{He}}|_t$, $A_{\text{N}_2}(t) = \partial\pi_{s,\text{N}_2-\text{He}}/\partial x_{\text{He}}|_t$. Допуская справедливость аддитивного приближения, будем полагать уравнение (11) применимым и для раствора $\text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}$. Тогда для давления насыщенных паров можно записать:

$$P_s = P_{s,\text{O}_2-\text{N}_2}(T) + P_{c,\text{O}_2-\text{N}_2}(\partial\pi_s/\partial x_{\text{He}})(t) \cdot x_{\text{He}}.$$

Значение критического давления $P_{c,\text{O}_2-\text{N}_2}$ можно найти либо из уравнения состояния [13], либо по аддитивному приближению: $P_{c,\text{O}_2-\text{N}_2} = P_{c,\text{O}_2} \cdot x_{\text{O}_2} + P_{c,\text{N}_2} \cdot x_{\text{N}_2}$. Для исследуемого раствора аддитивное значение $P_{c,\text{O}_2-\text{N}_2}$ меньше значения, рассчитанного по уравнению состояния на 0,05 МПа.

Плотности жидкой и паровой фаз

Отличие значений плотности жидкости и пара трехкомпонентного раствора от соответствующих значений базового раствора будем учитывать введением дополнительного коэффициента α . Для сомножителя, входящего в знаменатель уравнения (5), запишем:

$$1 - \rho''_{\text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}}/\rho'_{\text{O}_2-\text{N}_2-\text{He}} = \alpha(1 - \rho''_{\text{O}_2-\text{N}_2}/\rho'_{\text{O}_2-\text{N}_2}).$$

Расчеты по уравнению состояния раствора кислород-гелий [7] показывают, что для $x_{\text{He}} \leq 0,1$ моль % можно записать:

$$(1 - (\rho''/\rho'))_{\text{O}_2-\text{He}} = \alpha(1 - (\rho''/\rho'))_{\text{O}_2}.$$

Коэффициент α близок к единице и аппроксимируется выражением $\alpha = 1 - \beta \cdot x_{\text{He}}$, где $\beta = 0,0562$, а концентрация гелия выражена в мольных процентах. Уравнение состояния раствора гелий-азот [17] дает $\beta = 0,0807$. Полагая β параметром аддитивности, в рамках аддитивного приближения для раствора кислород-азот-гелий получаем $\beta = 0,0674$.

Несмотря на приближенный характер выражений для работы и частоты зародышеобразования (3), (4), расчеты по ним дают удовлетворительное согласование с экспериментальными данными. Так, для базового раствора кислород-азот с содержанием 46 моль % азота и при $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ по теории гомогенной нуклеации получено $T_n = 125,69 \text{ К}$ для $p = 1 \text{ МПа}$ и $T_n = 128,35 \text{ К}$ для $p = 1,667 \text{ МПа}$.

Определенные в рамках аддитивного приближения значения теплофизических свойств раствора кислород-азот-гелий позволяют рассчитать значения T_n этого раствора по выражениям теории гомогенной нуклеации (3)–(5) и найти разность $\Delta T_n(x_{\text{He}}) = T_{n, \text{O}_2\text{-N}_2\text{-He}}(x_{\text{He}}) - T_{n, \text{O}_2\text{-N}_2}$ — изменение температуры достижимого перегрева раствора, вызванное добавкой к нему x_{He} моль % гелия. Результаты такого расчета для $J = 10^7 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $p = 1,667 \text{ МПа}$ представлены на рис. 2 штрихпунктирной линией. Видно, что они удовлетворительно согласуются как с результатами расчета ΔT_n по данным о перегревах растворов кислород-гелий и азот-гелий в аддитивном приближении (штриховая линия на рис. 2), так и с экспериментальными данными.

Заключение

Прямой расчет предельных перегревов трехкомпонентных растворов по теории гомогенной нуклеации [3], с одной стороны, сложен и громоздок, а с другой, в частности, для раствора кислород-азот-гелий, не может быть проведен в настоящее время вследствие отсутствия уравнения состояния этого раствора и необходимых данных по его свойствам. Удачным приближением для расчета свойств раствора кислород-азот-гелий оказалось линейное аддитивное приближение, когда свойства трехкомпонентного раствора определяются на основе свойств бинарных растворов кислород-гелий и азот-гелий путем линейной интерполяции их абсолютных или приведенных значений. Правомочность использования аддитивного приближения подтверждается как прямыми измерениями (T_n, σ) , так и использованием полученных значений (p_s, α) в расчетах по теории гомогенной нуклеации, результаты которых согласуются с экспериментальными данными.

В предложенном варианте использовались максимально упрощенные выражения как для расчетов по теории гомогенной нуклеации, так и для параметров аддитивности. Разумеется, такой выбор не является единственно возможным. Использование других выражений, например, расчет параметра аддитивности A_{T_n} по приведенным температурам в виде $A_{T_n} = \Delta t_n / x_{\text{He}}$ приводит к близким результатам. Значительно более сильное влияние на результаты расчета оказывает учет зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности раздела фаз и погрешности измерения и аппроксимации данных по σ и p_s . Влияние гелия на температуру достижимого перегрева во всех таких расчетах, проведенных одинаковым способом, оказывается подобным.

Разработанная методика расчета предельных перегревов трехкомпонентных растворов ограничена возможностью использования аддитивного приближения для определения его теплофизических свойств. Как правило, оно реализуется при линейной концентрационной зависимости соответствующего свойства и термодинамическом подобии свойств различных веществ. По-видимому, применение метода аддитивного приближения окажется возможным для определения давления насыщенных паров, ортобарических плотностей, поверхностного натяжения и температуры достижимого перег-

рева других трехкомпонентных растворов, в которых один из компонентов является слаборастворимым.

Приложение

Поверхностное натяжение раствора кислород-азот-гелий

Поверхностное натяжение раствора кислород-азот-гелий измерено методом капиллярного поднятия. Схема экспериментальной установки и работа основных узлов подробно описаны в монографии [18]. Исследуемая жидкость находилась в стеклянной ампуле, соединенной сверху с системой заполнения и создания давления. Ампула была вмонтирована в металлический термостатирующий блок со смотровым окном для визуального наблюдения, в нее же помещалась сборка из трех капилляров. Охлаждение производилось жидким азотом. Температура в блоке поддерживалась автоматически и измерялась платиновым термометром сопротивления с погрешностью 0,03 К. Давление в системе измерялось пружинным манометром. Для измерения высот поднятия жидкости в капиллярах использовался катетометр. Погрешность измерения давления составляет 0,01 МПа, погрешность измерения высот поднятия жидкости — 0,03 мм.

Раствор готовился непосредственно в измерительной ячейке. Опыты начинались с установления заданной температуры в ампуле. После термостабилизации в ампулу конденсировалась базовая смесь кислорода и азота в таком количестве, чтобы были видны мениски во всех трех капиллярах. Далее в ампулу через систему заполнения подавался гелий до давления p_1 — большего давления насыщения базового раствора. После установления равновесия производилось измерение высот поднятия менисков в капиллярах. Установление равновесия контролировалось по прекращению перемещения менисков в ячейке и капиллярах. Для проверки воспроизводимости, исключения случайных ошибок и подтверждения установления равновесия в системе измерения проводились не менее 8–12 раз. После этого в систему добавлялась новая порция гелия, устанавливалось новое давление $p_2 > p_1$ и измерения повторялись. По измеренным высотам поднятия менисков в капиллярах с использованием уравнения Лейна [19] рассчитывалась капиллярная постоянная раствора a^2 и определялось поверхностное натяжение

$$\sigma = \frac{1}{2} g (\rho' - \rho'') a^2,$$

где $g = 9,8162 \text{ м/с}^2$ — ускорение свободного падения в месте проведения опыта. Погрешность определения капиллярной постоянной оценивается в 1–1,5 %, поверхностного натяжения — 2–2,5 %.

Измерения проводились при температурах 124 и 128 К при семи различных концентрациях базового раствора. Для подготовки растворов использовались газы из тех же партий, что и для измерений времен жизни. На рис. 4 представлены характерные результаты измерений a^2 для изотермы 124 К и концентрации азота в базовом растворе 55,9 моль %. Барические зависимости капиллярной постоянной раствора кислород-азот-гелий для остальных изотерм аналогичны. Зависимость состоит из двух участков. По-видимому, подача гелия в газовую фазу двухкомпонентной системы приводила к перераспределению концентраций компонентов базового раствора в поверхностном слое. Гелий играл роль прозрачного поршня: раствор стремился к равновесному состоянию, соответствующему новому давлению. Перераспределение заканчивалось переходом азота из газовой фазы в жидкую. Дальнейшее повышение давления гелия приводило только к повышению его концентрации в растворе. Момент окончания перераспределения концентраций фиксировался по характерному излому на барической зависимости капиллярной

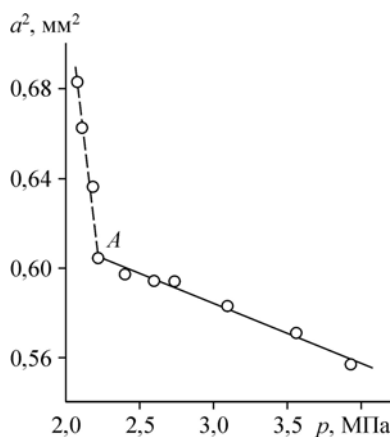


Рис. 4. Барическая зависимость капиллярной постоянной раствора кислород-азот-гелий при $T = 124$ К и концентрации азота 55,9 моль %.

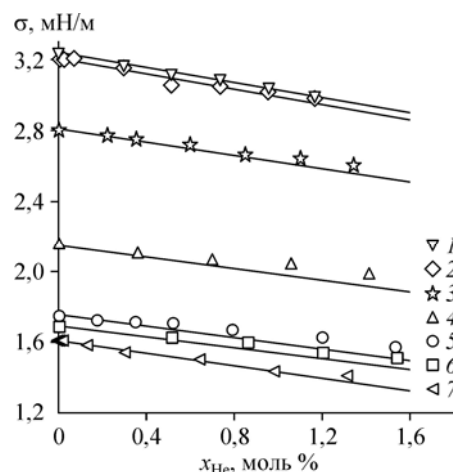


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения раствора кислород-азот-гелий от концентрации гелия в растворе.

$T = 124$ (3–6) и 128 (1, 2, 7) К, $x_{N_2} = 16,7$ (1), $17,2$ (2), $35,9$ (3), $47,8$ (4), $55,9$ (5), $57,2$ (6), $45,1$ (7) моль %, сплошные линии — расчет по аддитивному приближению (6)–(8).

постоянной (точка *A* на рис. 4). Значения капиллярной постоянной, соответствующие процессу перераспределения концентраций, отбрасывались и не входили в итоговые расчеты поверхностного натяжения.

Состав базового раствора определялся по давлению насыщения ($p_s = p_A$) и по значению капиллярной постоянной в точке окончания перераспределения концентраций. Незначительным растворением гелия при $p < p_A$ пренебрегаем. Необходимые значения плотностей рассчитывались аддитивным способом: находилась критическая температура базового раствора, соответствующая концентрации азота в нем; затем находилась приведенная температура, на основании которой рассчитывались соответственные температуры кислорода T_{O_2} и азота T_{N_2} (см. (9)). Далее по полученным T_{O_2} и T_{N_2} находились разности плотностей в растворах кислород-гелий [7] и азот-гелий [8]. Итоговая разность плотностей, необходимая для расчета поверхностного натяжения трехкомпонентного раствора, находилась в линейном приближении пропорционально концентрациям азота и кислорода в растворе.

На рис. 5 полученные экспериментальные значения поверхностного натяжения сопоставлены с рассчитанными в рамках аддитивного приближения (6), (7), (8). Увеличение концентрации гелия приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Рассогласование между рассчитанными и экспериментальными данными не превышает суммарной погрешности их определения (2–3 %), что подтверждает правомерность использования аддитивного приближения (уравнений (6) и (7)) для определения поверхностного натяжения раствора кислород-азот-гелий.

Список литературы

1. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
2. Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В., Муратов Г.Н., Буланов Н.В., Байдаков В.Г. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии: справочник. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
3. Baidakov V.G. Explosive boiling of superheated cryogenic liquids. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 340 p.

4. **Avedisian C.T.** The homogeneous nucleation limits of liquids // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Vol. 14, No. 3. P. 695–730.
5. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N.** Attainable superheat of argon-helium, argon-neon solutions // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112, Iss. 41. P. 12973–12975.
6. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Pankov A.S.** Nucleation in liquid ethane with small additions of methane // J. Phys. Chem. C. 2012. Vol. 116, No. 38. P. 20458–20464.
7. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Boltachev G.Sh.** Experimental investigations of nucleation in helium–oxygen mixtures // J. Phys. Chem. 2002. Vol. 106, No. 1. P. 167–175.
8. **Байдаков В.Г.** Достижимый перегрев растворов азот–гелий // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83, № 10. С. 1936–1941.
9. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Andbaeva V.N.** The liquid–gas interface of oxygen–nitrogen solutions P. 1. Surface tension // Fluid Phase Equilibria. 2008. Vol. 270, № 1. P. 116–120.
10. **Baidakov V.G., Andbaeva V.N.** The liquid–gas interface of oxygen–nitrogen solutions P. 2. Description in the framework of the van der Waals gradient theory // Fluid Phase Equilibria. 2009. Vol. 286, No. 2. P. 175–181.
11. **Baidakov V.G., Sulla I.I.** Surface tension of helium-oxygen and helium-ethane solutions // Int. J. Thermophys. 1995. Vol. 16. P. 909–927.
12. **Байдаков В.Г., Каверин А.М.** Капиллярная постоянная и поверхностное натяжение раствора азот–гелий // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 6. С. 1150–1152.
13. **Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Friend D.G.** Thermodynamic properties of air and mixtures of nitrogen, argon, and oxygen from 60 to 2000 K at pressure to 2000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. Vol. 29, No. 3. P. 331–336.
14. **Herring R.N., Barrick P.L.** Gas–liquid equilibrium solubilities for the helium-oxygen system // int. Adv. in Cryogenic Engng. / Ed. K.D. Timmerhaus. N.Y.: Plenum Press, 1965. P. 151–158.
15. **DeVaney W.E., Dalton B.J., Meeks J.C.** Vapor-liquid equilibria of the helium–nitrogen system // J. Chem. and Engin. Data. 1963. Vol. 8, No. 4. P. 473–478.
16. **Харахорин Ф.Ф.** Фазовые соотношения в системах сжиженных газов. Бинарная система азот–гелий // Журн. физ. химии. 1940. Т. 10, № 18. С. 1533–1540.
17. **Schmelzer J.W.P., Baidakov V.G., Boltachev G.Sh.** Kinetics of boiling in binary liquid–gas solution: Comparison of different approaches // J. Chem. Phys. 2003. Vol. 119, No. 12. P. 6166–6183.
18. **Байдаков В.Г.** Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 374 с.
19. **Lane J.E.** Correction terms for calculating surface tension from capillary rise // J. Coll. and Interface Sci. 1973. Vol. 42, No. 1. P. 145–149.

*Статья поступила в редакцию 14 марта 2014 г.,
после доработки — 23 апреля 2014 г.*