

УДК 621.452

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ЖИДКОСТЬ-ПАР

© 2009 Е. Л. Михеенков, М. В. Червяков

Самарский государственный аэрокосмический университет

Изучение термодинамических свойств веществ в области жидкость-пар в курсе термодинамики проще всего производить на примере рассмотрения цикла Карно.

Вещество, фазы, термодинамические свойства, поверхность состояния, цикл Карно

Изучение цикла Карно, состоящего из двух изотерм и двух адиабат, просто осуществить при изображении свойств веществ в области состояний жидкость-пар. Обычно используются плоские картины состояния веществ в координатах $p-v$ или $T-S$. В первых координатах протекание изотерм принимают по модели Эндрюса, когда изобара и изотерма представляются одной горизонтальной линией. Представление цикла Карно в области жидкость-пар с использованием $T-S$ - координат кажется естественным и очень простым. Сложнее получить изображение цикла Карно в координатах $p-v$.

Успешную попытку описания и изображения свойств веществ предпринял Ван-дер-Ваальс в своей диссертации «Непрерывность газообразных и жидких состояний» (1871 г.). Взамен уравнения состояния для идеальных газов $pv = RT$ он предложил и обосновал следующее уравнение состояния веществ: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$. Поправку к давлению он объяснил взаимными силами притяжения молекул. Эта поправка становится существенной при малых удельных

объёмах веществ. Поправка к объёму связана с наличием факта физического объёма самих молекул. Влияние этого фактора также называется при высоких плотностях (или малых удельных объёмах) веществ. Ван-дер-Ваальс получил решение своего уравнения состояния.

Протекание изотерм у Ван-дер-Ваальса не совпадало в области двухфазного состояния с изотермами Эндрюса, его изотермы не претерпевали скачкообразного изменения на границах насыщенного состояния жидкой и паровой фаз. Изотермы Ван-дер-Ваальса имели два выраженных экстремума с точками минимума и максимума соответственно вблизи линий насыщения по жидкости и в районе насыщения по пару.

На участке ad (рис.1) изотермы Ван-дер-Ваальса располагаются так, что площадки под изотермой ($abea$) и над нею ($ecde$) равны.

Критическая изотерма и пограничные кривые делят координатную плоскость на три области: I – область жидких состояний, II – область перегретого пара, III – область двухфазных состояний.

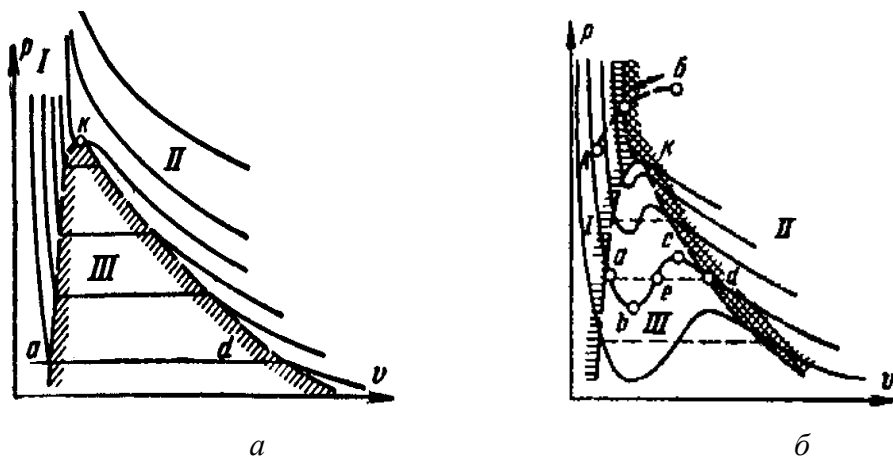


Рис.1. Протекание изотерм по Эндрюсу (а) и по уравнению Ван-дер-Ваальса (б)

Получить в экспериментах непрерывную линию изотерм Ван-дер-Ваальса не удаётся. Было даже высказано мнение, что наличие этих экстремумов связано с математической моделью автора – уравнением третьего порядка. Якобы при повышении порядка уравнения состояния веществ в двухфазной области изотермы имели бы большее число корней и точек экстремумов. Но последующий анализ результатов уже проведенных исследований состояния веществ, предпринятый Камерлинг-Оннесом по описанию поверхностей состояния веществ [3] с использованием уравнений до 8-го порядка, неожиданно подтвердил правоту Ван-дер-Ваальса при описании поверхности состояния веществ и характера протекания изотерм. У всех веществ имелось предсказанное им поведение изотерм. Линии, соединяющие минимумы на кривых изотерм, назвали бинадами, а линии, соединяющие точки максимумов на изотермах - спинодалями. Изучение процессов кипения-конденсации жидкостей [1] выявило характерные свойства веществ перед началом массового парообразования или массовой конденсации в объёме, связанные с вышеназванными кривыми.

Ван-дер-Ваальс высказал положение о подобии поверхностей состояния различных веществ и, опираясь на имеющиеся в то время данные, подтвердил правоту своего предположения. Он создал единую диаграмму состояния веществ с использованием в качестве масштабов приведения относительных давлений, температур и удельных объёмов. Приведение параметров проводилось путём отнесения текущих давлений, удельных объёмов и температур к соответствующим параметрам веществ в критической точке. Для чистых веществ получена приемлемая точность совпадения поверхностей состояния. Для смесей, например воздуха, совпадение было менее точным. Но надо сказать, что понятие критической точки для смеси газов не совсем корректно. При соответствующем подборе значений параметров в критической точке для смеси газов обеспечивалось приемлемое совпадение с обобщенной поверхностью состояния.

В учебном процессе, на наш взгляд, целесообразно ознакомить подробно студентов с описанием свойств веществ по модели Ван-

дер-Ваальса. В [2] приводится обобщенная диаграмма веществ по Ван-дер-Ваальсу.

Рассмотрим рассуждения Ван-дер-Ваальса.

Так как критическая точка k представляет в конечном счете вырожденную изотерму ad , то касательная к критической изотерме в этой точке должна быть параллельной оси абсцисс, т.е. в этой точке производная

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0. \quad (1)$$

Одновременно точка k является точкой перегиба изотермы и поэтому производная

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (2)$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (3)$$

находим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}. \quad (5)$$

Приравнивая первую и вторую производные нулю, получим два уравнения. В результате решения системы уравнений (4, 5) после простых преобразований найдем следующие значения параметров в критической точке:

$$\left. \begin{aligned} p &= p_k = \frac{a}{27b^2} \\ v &= v_k = 3b \\ T &= T_k = \frac{8a}{27Rb} \end{aligned} \right\}. \quad (6)$$

Из этих соотношений могут быть найдены константы уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$a = \frac{27}{8} RT_k b; \quad a = 27 p_k b^2; \quad (7)$$

$$b = \frac{v_k}{3}; \quad b = \frac{8a}{27RT_k}. \quad (8)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса - третьей степени и имеет три корня: v_1, v_2 и v_3 . В общем случае два из этих корней мнимые. Все три корня действительны только при $p < p_k$ и $T < T_k$. В этом случае, как пример, значения корней на рис. 1 представлены точками a, e и d .

Для критической точки $v_1 = v_2 = v_3 = v_k$ и тогда

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = (v - v_k)^3 = 0, \quad (9)$$

или

$$v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0. \quad (10)$$

Сравнивая последнее уравнение с уравнением Ван-дер-Ваальса в виде

$$v^3 - \frac{pb + RT}{p}v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0, \quad (11)$$

закключаем:

$$3v_k = \frac{pb + RT_k}{p_k} = b + \frac{RT_k}{p_k},$$

$$3v_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k},$$

откуда могут быть найдены и соотношения (6 – 8).

Однозначная связь коэффициентов a , b и R с p_k , v_k и T_k позволяет исключить их из уравнения состояния. Подставим в уравнение Ван-дер-Ваальса полученные значения констант из зависимостей (7) и (8). Тогда

$$\left[\frac{p}{p_k} + \frac{3}{\left(\frac{v}{v_k}\right)^2} \right] \left[\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3} \right] = \frac{8T}{3T_k}. \quad (12)$$

Принимая:

$p/p_k = \pi$ – приведенное давление;

$v/v_k = \varphi$ – приведенный объем;

$T/T_k = \tau$ – приведенная температура,

запишем уравнение (12) в следующей форме:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \quad (13)$$

Уравнение (13) называют приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса. График этого уравнения называется приведенной диаграммой Ван-дер-Ваальса (рис.2).

Любой студент с использованием таблиц EXCEL может получить решение этого уравнения и протекание приведенных изотерм τ в зависимости от координат π и φ . При этом он столкнется с наличием отрицательных значений приведенных температур и относительных давлений, что физически невозможно и говорит о неточности решения задачи в постановке Ван-дер-Ваальса. Имеет место неточная оценка этим уравнением поведения веществ при малых давлениях и низких температурах. Это может вызвать

скептическое отношение у студента к работе Ван-дер-Ваальса.

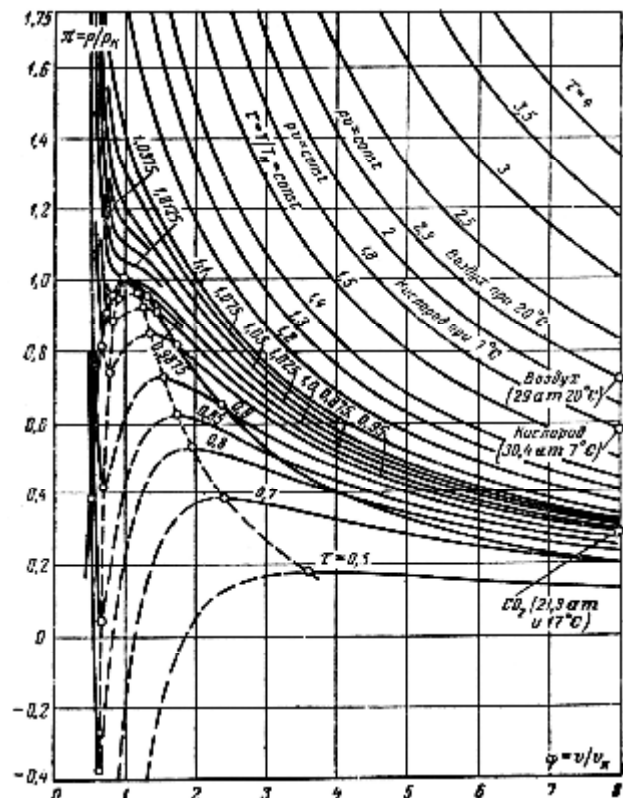


Рис.2. Обобщенная диаграмма состояния веществ

Только студент, глубоко изучающий термодинамику, узнает, что приведенная модель состояния веществ, созданная Ван-дер-Ваальсом, имеет базовое значение в изучении веществ. Справедливым оказалось понятие подобия веществ. Оно заключается в следующем – если каких-то два приведенных параметра состояния одного вещества, называемого базовым, совпадают с одноименными приведенными параметрами состояния исследуемого вещества, то такие вещества называются подобными. Приведенная диаграмма состояния веществ в какой-то мере подобна Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. В [2] были предсказаны некоторые параметры гелия до его ожижения. При этом Камерлинг-Оннес исходил из данных, полученных для водорода.

Более точные данные о поведении веществ и их термодинамические параметры приводятся в источниках типа [3] в табличном виде. Для примера приведем данные из [3] по неону (табл. 1).

Таблица 1 - Термодинамические свойства неона на линии насыщения

T, K	$P, \text{бар}$	$V', \text{ м}^3/\text{кг}$	$V'', \text{ м}^3/\text{кг}$	$S', \text{ кДж/кг град}$	$S'', \text{ кДж/кг град}$
25	0,51033	0,000806	0,196005	0,0346	3,5816
26	0,71841	0,000817	0,143456	0,1099	3,4758
27	0,98545	0,000829	0,107401	0,1844	3,3780
28	1,3210	0,000841	0,082001	0,2582	3,2868
29	1,7351	0,000855	0,063689	0,3311	3,2011
30	2,2381	0,000869	0,050193	0,4031	3,1199
31	2,8402	0,000884	0,040067	0,4741	3,0424
32	3,5526	0,000904	0,032335	0,5441	2,9677
33	4,3860	0,000918	0,026340	0,6131	2,8952
34	5,3518	0,000938	0,021675	0,6809	2,8240
35	6,4618	0,000959	0,017871	0,7477	2,7536
36	7,7282	0,000982	0,014844	0,8135	2,6832
37	9,1637	0,001009	0,012380	0,8784	2,6122
38	10,7820	0,001038	0,010356	0,9426	2,5399
39	12,597	0,001073	0,008675	1,0065	2,4655
40	14,625	0,001113	0,007281	1,0710	2,3882
41	16,882	0,001164	0,006079	1,1382	2,3066
42	19,387	0,001229	0,005046	1,2124	2,2179
43	22,157	0,001327	0,004109	1,3044	2,1140
44	25,217	0,001536	0,003102	1,4569	1,9597
44,4	26,54	0,002071	0,002071		

Критические параметры для неона, как это следует из приведенной выше таблицы: давление $p_{кр} = 26,54$ бар, удельный объем $v_{кр} = 0,002071 \text{ м}^3/\text{кг}$ и температура $T_{кр} = 44,4 \text{ К}$

В [3] приводится дополнительная кривая с названием квазиспинодали (рис. 3). Эта кривая показывает область, где сказывается на протекании изотерм реальных веществ близость к критической точке. Факти-

чески знание протекания квазиспинодали может стать отправной точкой в определении области применимости модели идеального газа к конкретному веществу.

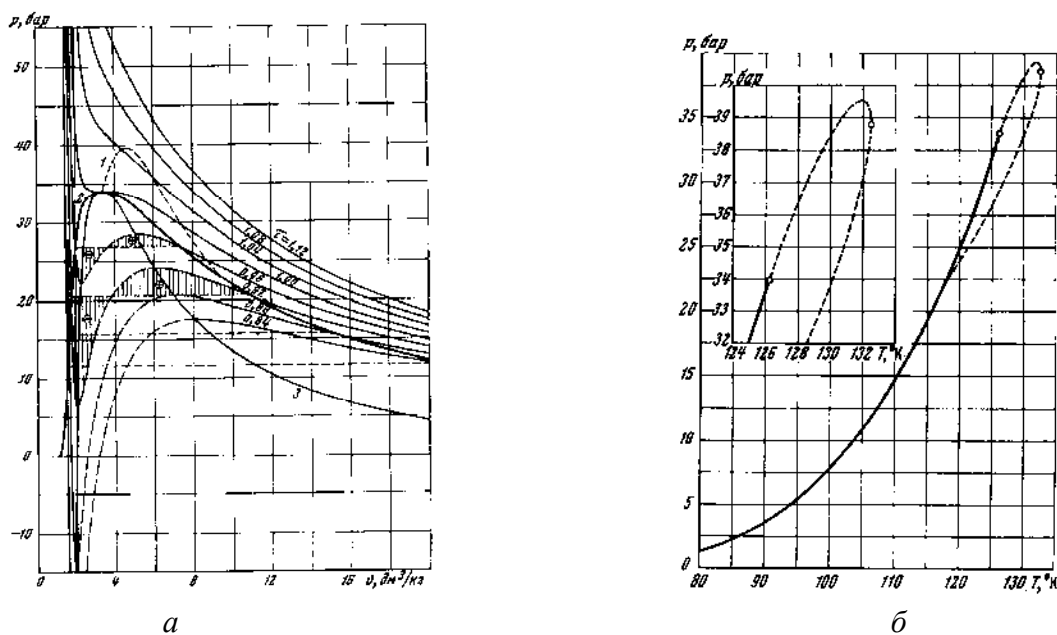


Рис.3. Изображение (а) квазиспинодали -1, бинадали -2, спинодали -3 в координатах p - v и (б) квазиспинодали в координатах p - T для азота

Применение модели идеального газа в расчетах процессов с воздухом допустимо, если верить справедливости протекания квазиспинодали, при температурах существенно выше $1,08T_{кр}$, т.е. при температурах существенно выше 143К. Из рассмотрения обобщенной диаграммы Ван-дер-Ваальса следует, что область соответствия веществ модели

идеального газа наблюдается при относительных температурах $\tau > 1,5$.

В методических указаниях [4] для построения цикла Карно приводятся данные свойств веществ в плоском изображении. Покажем пример поверхности состояния неона в $T-S$ координатах (рис.4).

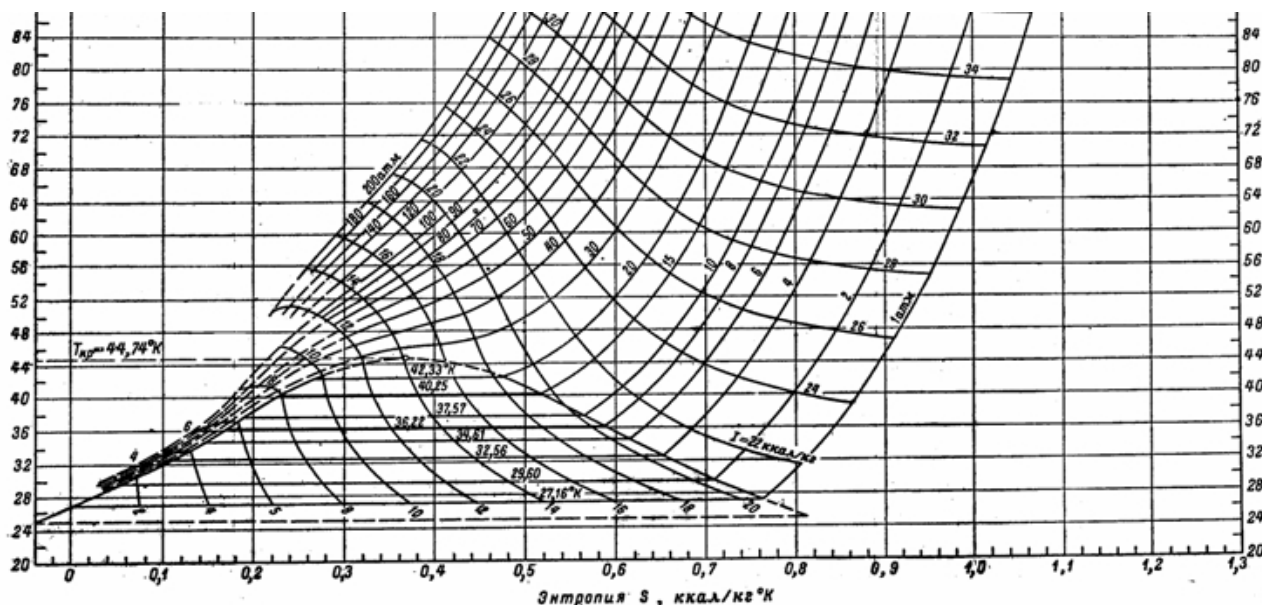
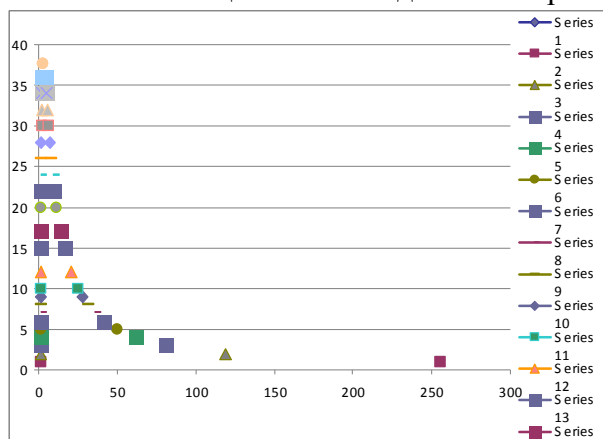


Рис.4. Диаграмма состояния неона в $T-S$ координатах

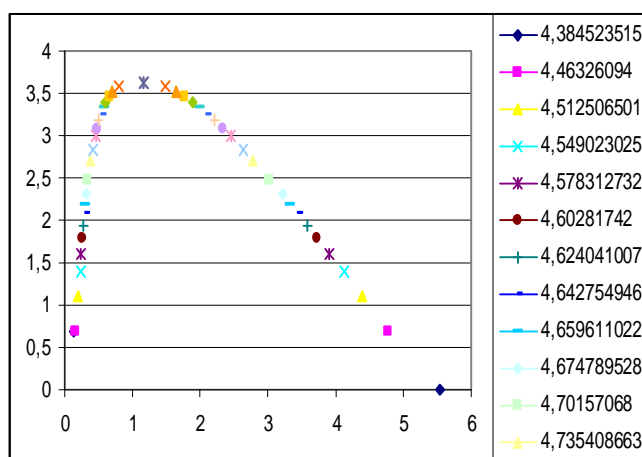
В $T-S$ координатах построение цикла Карно по заданным значениям базовых температур T_1 и T_2 , расчет баланса работы цикла и КПД не представляют никакого труда. Но МУ предусматривают построение цикла Карно в $p-v$ –координатах. Построение диаграммы в этих координатах производится с использованием табличных данных.

Как видно из табл. 1 соотношение плотностей вещества в жидкой и паровой

фазах при низких температурах и малых давлениях составляет три порядка. Так, по данным таблиц [4] с помощью EXCEL построены для воздуха в двухфазной области кривые состояния в физических величинах давлений и удельных объемов по координатам и в логарифмических координатах по этим осям.



а



б

Рис.5. Изображение поверхности состояния воздуха в обычных (а) и логарифмических (б) $p-v$ координатах

Принято решение представлять диаграмму состояния в логарифмических координатах по осям давление - удельный объем.

Построить линии насыщения по жидкости и пару по данным табл. 1 не представляет труда, как не представляет труда нахождение положения изотерм T_1 и T_2 . Некоторые трудности возникают при построении линий изоэнтроп. На линии T_1 значения энтропий на линиях насыщения S'_{T_1} и S''_{T_1} можно найти из координат по T - S диаграмме или из табл. 1. В МУ нахождение положения точек энтропий S'_{T_1} и S''_{T_1} на изотерме T_2 предлагается определить пропорциональным делением отрезка изотермы T_2 по известным значениям S'_{T_2} , S'_{T_1} , S''_{T_1} и S''_{T_2} . Их студенты находят или по диаграмме вещества в T - S координатах или из таблиц двухфазного состояния веществ, подобных табл. 1.

Большую пользу приносит рассмотрение поверхности состояния веществ в трехмерном изображении.

Визуальная типичная трёхмерная картина состояния веществ [2] представляет следующее.

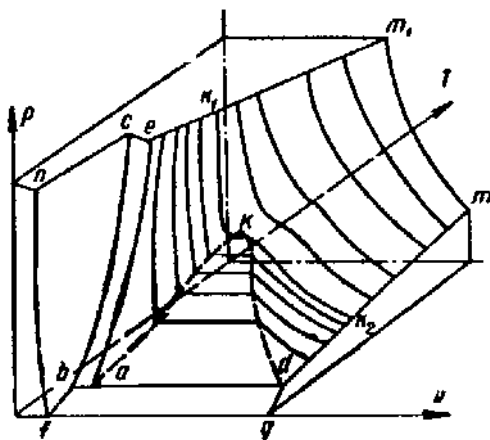


Рис.6. Типовая поверхность состояния вещества

На рисунке приведены характерные точки: a - тройная точка, k - критическая точка. Линия ak представляет собой линию насыщения жидкой фазы, а kd - насыщения паровой фазы. Линии изотерм показаны по модели Эндрюса. Они получаются как результат пересечения поверхности состояния вещества с плоскостью, параллельной плоскости координат pv , проведенной на расстоянии, равном координате T . Поверхность akd с геометрической точки зрения является цилиндрической. Для наглядности на рис. 6

условно искажен масштаб по координате удельного объема. Из табл. 1 и текста выше известно, что удельный объем паровой фазы при снижении давления возрастает на 2-3 порядка.

Именно этим объясняются трудности трехмерного изображения поверхности состояния с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса и наиболее доступного графического инструмента – таблиц EXCEL. К сожалению, изображение с его помощью отличается от приведенного на рис. 7. В математическом аппарате графического изображения EXCEL заложено искаженное изображение расчетных точек – точки по координатам (абсцисса, ордината и аппликата) откладываются на равных расстояниях, а не в соответствии с их фактическими значениями. На плоских графиках, как это видно из рис. 5, еще удастся обеспечить фактическое соответствие поверхностей состояния веществ в двухфазной области трехмерному изображению. Но трехмерное изображение с помощью EXCEL становится неузнаваемым.

И тем не менее, построение поверхности состояния веществ в трехмерном изображении полезно для развития представления о поведении различных по уровню критических параметров веществ (диапазону температур и давлений). Приобретаются знания как общности веществ, так и понимание области применения каждого конкретного вещества вне зависимости от того в каком виде мы встречаемся с ним в нашей повседневной жизни. Для каждого из веществ протяженность поверхности состояния в двухфазной области и координатах p - v - T определяется значениями критических параметров, что и позволяет определять область применения различных веществ в нужных нам фазовых состояниях.

Библиографический список

1. Авдуевский, В.С. Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике / В.С. Авдуевский [и др.]. - М.: Машиностроение, 1975 г. – 624 с.
2. Архаров, А.М. Техника низких температур / А.М. Архаров [и др.]. - М.-Л.: Энергия, 1964. - 448 с.

3. Вассерман, А.А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов / А.А. Вассерман. – М.: Наука, 1966. - 375 с.

4. Михеенков, Е.Л. Расчет параметров цикла КАРНО для некоторых газов: метод. Указания / Е.Л. Михеенков. -Самара, 2007. - 25 с.

References

1. Avduevsky V.S., Galiceisky V.M., Glebov G.A., Danilov J.I., Calinin A.K., Koshkin V.K., Koshmarov J.A., Mikhailova M.M., Mikhailova T.V., Mikheev J.S., Rugov J.A., Solncev V.P. Fundamental bases of heat transmission

in aviation and rocket-space technic. "Mashino-stroenie", 1975 p.624

2. Arkharov A.M., Butkevich C.S., Golovintsov A.G., Kulacov V.M., Marfenina I.V., Miculin U.J., Stolper M.B. Technics of low temperatures. "Energy", M-L, 1964, 448 p.

3. Vasserman A.A., Casavchinsky J.Z., Rabinovich V.A. Thermo-fisical properties air and him components. "Nauka", M., 1966, 375 p.

4. Mikheyenkov E.L. Found parameters of the cycle Carnot for some gases. Methodical directions. Samara, 2007, 25 p.

STUDY OF STATE SURFACE OF SUBSTANCES IN DUAL-PHASE VAPOR-LIQUID REGION

© 2009 E. L. Mikheyenkov, M. V. Chervyakov

Samara State Aerospace University

Using construction of Carnot cycle for several gases as an example, the model of state surface for substances based on van der Waals model is proposed for detailed consideration by students. This allows the students to study both Carnot cycle and the concept of phase transition of substance in vapor-liquid region.

Substances, fases, termodinamic propertis, state surfase of substance, cycl carnot

Информация об авторах

Михеенков Евгений Леонтьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры теплотехники и тепловых двигателей Самарского государственного аэрокосмического университета. Тел. 8-927-702-31-47. Область научных интересов: термодинамика и теплообмен в двигателях для авиации и энергетики.

Червяков Максим Владимирович, студент Самарского государственного аэрокосмического университета. Тел. 8-960-841-04-05. Область научных интересов: термодинамика и теплообмен.

Mikheyenkov Eugene Leontievich, candidate of technical scientific, assotiate professor of Department of heat technical and heat engine of Samara State Aerospace Universiry. Phone: 8-927-702-31-47. Area of research: thermodynamic and hearth transfer in aviation and energetic engines.

Chervyakov Maksim Vladimirovich, student of Samara State Aerospace Universiry. Phone: 8-960-841-04-05. Area of research: thermodynamic and hearth transfer.