УДК 544.03

Применение правила Максвелла для поиска термодинамических величин на линии насыщения

Канд. физ.-мат. наук **Кудашов В.Н.** kdslv@mail.ru
Университет ИТМО
191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

При расчёте термодинамических свойств веществ на линии кипения необходимо учитывать условия фазового перехода. Как известно, условием равновесия фаз является равенство их удельных термодинамических потенциалов. Для уравнений состояния, выраженных в аналитической форме, удобно использовать правило Максвелла. Правило Максвелла позволяет по данному уравнению состояния найти линию кипения p=p(T) или T=T(p) и удельные объёмы жидкости и пара. В данной статье сформулировано и выведено правило Максвелла в удобной для дальнейшего форме. На основе правила Максвелла составлены две системы уравнений для поиска термодинамических величин на линии кипения p=p(T) или T=T(p). Затем полученные результаты применяются к конкретным моделям термодинамических систем.

Ключевые слова: правило Максвелла, линия кипения, газовая среда, жидкая среда.

The Maxwell construction to search thermodynamic values at vapour pressure curve

Ph. D. **Kudashov V.N.** kdslv@mail.ru
ITMO University
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

In the calculation of thermodynamic properties of substances on the vapour pressure curve you must consider the phase transition. As is known, the condition of equilibrium phases is the equality of their specific thermodynamic potentials. It is convenient to use the Maxwell construction. For equations of state, expressed in an analytical form, it is convenient to use the Maxwell construction. The Maxwell construction allows for this equation of state to find a vapour pressure curve p=p(T) or T=T(p) and specific volumes of liquid and vapour. This article is formulated and derived the Maxwell construction in a convenient form for further. The Maxwell construction is composed of two systems of equations for finding thermodynamic quantities on the vapour pressure curve p=p(T) or T=T(p). Then the obtained results are applied to specific models of thermodynamic systems.

Keywords: the Maxwell construction, vapour pressure curve, liquid phase, gaseous phase.

---

1. Будем считать, задано уравнение состояния

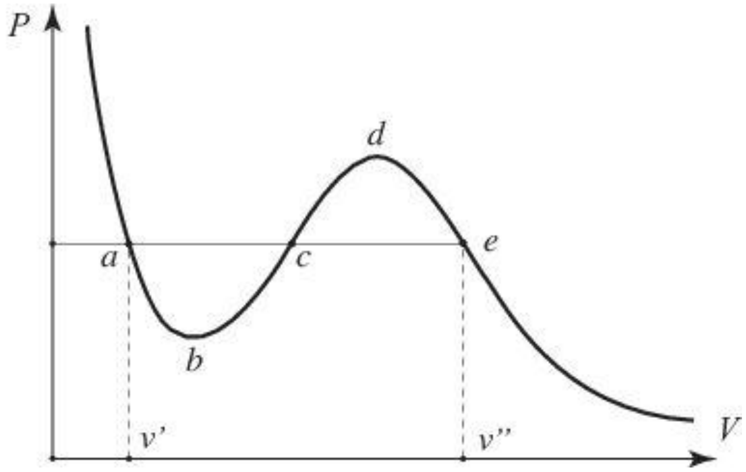
$$p = p\left(v, T\right), \qquad (1)$$

где p – давление, v – удельный объём, T – температура.

Из условий равновесия газовой и жидкой сред следует (см. [1], [2])

$$\begin{cases} p' = p'', \\ T' = T'', \\ \varphi' = \varphi'', \end{cases} \qquad (2)$$

где φ – удельный термодинамический потенциал. Здесь и далее одним штрихом отмечены параметры, относящиеся к жидкой среде, двумя штрихами — к газовой среде. Параметры с индексом *s* относятся к линии кипения.



Из равенства для дифференциала термодинамического потенциала

$$d\varphi = -sdT + vdp$$

следует, что на изотерме $d\varphi = vdp.$ Поэтому из (2) получаем

$$\int_{abcde} v\,dp = \int_{abcde} d\varphi = \varphi'' - \varphi' = 0.$$

Равенство

$$\int_{abcde} v\,dp = 0 \qquad (3)$$

означает, что площади криволинейных фигур *abc* и *cde* равны. В этом состоит правило Максвелла.

Запишем равенство (3) в эквивалентном виде:

$$\int_{v'}^{v''} p(v, T_s)\,dv = p_s(v'' - v'). \qquad (4)$$

Смысл равенства (4) состоит в том, что площадь под графиком $p = p(v, T_s)$ равна площади под прямой линией $p = p_s$ при $v' \le v \le v''$.

Пусть известно давление p_s. Тогда для поиска неизвестных T_s, v', v'' получаем систему из трёх уравнений:

$$\begin{cases} p(v',T_s)=p_s, \\ p(v'',T_s)=p_s, \\ \int\limits_{v'}^{v''} p(v,T_s)\,dv = p_s(v''-v'). \end{cases} \tag{5}$$

Пусть известна температура T_s. В этом случае получается система из двух уравнений с двумя неизвестными v', v'':

$$\begin{cases} p(v',T_s)=p(v'',T_s), \\ \int\limits_{v'}^{v''} p(v,T_s)\,dv = p(v'',T_s)v''-p(v',T_s)v'. \end{cases} \tag{6}$$

После того, как v', v'' найдены, нетрудно выразить $p_s = p(v',T_s)$ (или $p_s = p(v'',T_s)$).

2. В качестве первого примера рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT. \tag{7}$$

Выразим давление p:

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}.$$

Справедливо равенство

$$\int\limits_{v'}^{v''} p(v)\,dv = RT\ln\frac{v''-b}{v'-b}+\frac{a}{v''}-\frac{a}{v'} \tag{8}$$

при постоянной температуре *T*.

Пусть известно давление p_s. С учётом (8) система (5) запишется

$$\begin{cases} \dfrac{RT}{v'-b}-\dfrac{a}{v'^2}=p_s, \dfrac{RT}{v''-b}-\dfrac{a}{v''^2}=p_s, \\ RT\ln\dfrac{v''-b}{v'-b}+\dfrac{a}{v''}-\dfrac{a}{v'}=p_s(v''-v'). \end{cases} \tag{9}$$

При известной температуре T_s система (6) будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} \dfrac{RT_s}{v'-b}-\dfrac{a}{v'^2}=\dfrac{RT_s}{v''-b}-\dfrac{a}{v''^2}, \\ RT_s\left(\ln\dfrac{v''-b}{v'-b}+\dfrac{b}{v''-b}-\dfrac{b}{v'-b}\right)=\dfrac{2a}{v'}-\dfrac{2a}{v''}. \end{cases} \tag{10}$$

3. Рассмотрим уравнение Боголюбова-Майера (см. [1], с.188):

$$pv = RT\left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \frac{B_k}{v^k}\right), \tag{11}$$

где *вириальные* коэффициенты B_k зависят только от температуры. Справедливо равенство

$$\int_{v'}^{v''} p(v)\,dv = RT\left\{\ln\frac{v''}{v'} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k+1}\left(\frac{1}{v''^k} - \frac{1}{v'^k}\right)\right\}. \tag{12}$$

Пусть известно давление p_s. С учётом (12) система (5) запишется

$$\begin{cases} p_s(v') = RT_s\left(1 - \sum\limits_{k=1}^{\infty} \dfrac{k}{k+1} \dfrac{B_k}{v'^k}\right), \\ p_s(v'') = RT_s\left(1 - \sum\limits_{k=1}^{\infty} \dfrac{k}{k+1} \dfrac{B_k}{v''^k}\right), \\ RT_s\left\{\ln\dfrac{v''}{v'} + \sum\limits_{k=1}^{\infty} \dfrac{B_k}{k+1}\left(\dfrac{1}{v''^k} - \dfrac{1}{v'^k}\right)\right\} = p_s(v'' - v'). \end{cases} \tag{13}$$

При известной температуре T_s система (6) будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{v'} - \dfrac{1}{v''} - \sum\limits_{k=1}^{\infty} \dfrac{kB_k}{k+1}\left(\dfrac{1}{v'^{k+1}} - \dfrac{1}{v''^{k+1}}\right) = 0, \\ \ln\dfrac{v''}{v'} - \sum\limits_{k=1}^{\infty} \dfrac{B_k}{k+1}\left(\dfrac{1}{v'^k} - \dfrac{1}{v''^k}\right) = 0. \end{cases} \tag{14}$$

4. Часто приходиться иметь дело с уравнением состояния, записанным в приведённых координатах

$$\pi = \pi(\varphi, \tau), \tag{15}$$

где

$$\pi = p / p_{кр}, \quad \varphi = \rho / \rho_{кр}, \quad \tau = T / T_{кр} \tag{16}$$

приведённые давление, удельный объём и температура.

Системы уравнений, аналогичные системам (5) и (6), будут выглядеть следующим образом. Пусть известно приведённое давление π_s. В этом случае имеем систему из трёх уравнений с тремя неизвестными τ_s, φ', φ'':

$$\begin{cases} \pi(\varphi', \tau_s) = \pi_s, \quad \pi(\varphi'', \tau_s) = \pi_s, \\ \int\limits_{\varphi''}^{\varphi'} \frac{\pi(\varphi, \tau_s)}{\varphi^2} d\varphi = \pi_s \left(\frac{1}{\varphi''} - \frac{1}{\varphi'} \right). \end{cases} \tag{17}$$

Если известна приведённая температура τ_s, то для поиска неизвестных φ', φ'' будем иметь систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} \pi(\varphi', \tau_s) = \pi(\varphi'', \tau_s), \\ \int\limits_{\varphi''}^{\varphi'} \frac{\pi(\varphi, \tau_s)}{\varphi^2} d\varphi = \frac{\pi(\varphi'', \tau_s)}{\varphi''} - \frac{\pi(\varphi', \tau_s)}{\varphi'}. \end{cases} \tag{18}$$

5. Запишем уравнение Ван-дер-Ваальса в приведённых координатах. После замены (16) получаем

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2} \right)(3\varphi - 1) = 8\tau. \tag{19}$$

Выразим приведённое давление π:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}.$$

Справедливо равенство

$$\int\limits_{\varphi'}^{\varphi''} \pi(\varphi, \tau)\, d\varphi = \frac{8\tau}{3} \ln \frac{3\varphi'' - 1}{3\varphi' - 1} + \frac{3}{\varphi''} - \frac{3}{\varphi'} \tag{20}$$

при постоянной температуре τ.

Пусть известно давление π_s. С учётом (20) получаем систему трёх уравнений с неизвестными τ_s, φ', φ'':

$$\begin{cases} \frac{8\tau_s}{3\varphi' - 1} - \frac{3}{\varphi'^2} = \pi_s, \\ \frac{8\tau_s}{3\varphi'' - 1} - \frac{3}{\varphi''^2} = \pi_s, \\ \frac{8\tau_s}{3} \ln \frac{3\varphi'' - 1}{3\varphi' - 1} + \frac{3}{\varphi''} - \frac{3}{\varphi'} = \pi_s(\varphi'' - \varphi'). \end{cases} \tag{21}$$

При известной температуре τ_s система (6) будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{8\tau_s}{3\varphi' - 1} - \frac{3}{\varphi'^2} = \frac{8\tau_s}{3\varphi'' - 1} - \frac{3}{\varphi''^2}, \\ \frac{8\tau_s}{3} \left(\ln \frac{3\varphi'' - 1}{3\varphi' - 1} + \frac{3}{3\varphi' - 1} - \frac{3}{3\varphi'' - 1} \right) = \frac{6}{\varphi'} - \frac{6}{\varphi''}. \end{cases} \tag{22}$$

4. Рассмотрим уравнение состояния в приведённых координатах следующего вида

$$\pi = \pi(\omega, \tau), \tag{23}$$

где вместо приведённого удельного объёма φ используется приведённая плотность ω.
Системы уравнений (5) и (6), с учётом равенства $v = 1/\omega$, будут выглядеть следующим образом. Пусть известно приведённое давление π_s. В этом случае имеем систему из трёх уравнений с тремя неизвестными τ_s, ω', ω'':

$$\begin{cases} \pi(\omega', \tau_s) = \pi_s, \quad \pi(\omega'', \tau_s) = \pi_s, \\ \int\limits_{\omega''}^{\omega'} \dfrac{\pi(\omega, \tau_s)}{\omega^2} d\omega = \pi_s \left(\dfrac{1}{\omega''} - \dfrac{1}{\omega'} \right). \end{cases} \tag{24}$$

Если известна приведённая темература τ_s, то для поиска неизвестных ω', ω'' будем иметь систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} \pi(\omega', \tau_s) = \pi(\omega'', \tau_s), \\ \int\limits_{\omega''}^{\omega'} \dfrac{\pi(\omega, \tau_s)}{\omega^2} d\omega = \dfrac{\pi(\omega'', \tau_s)}{\omega''} - \dfrac{\pi(\omega', \tau_s)}{\omega'}. \end{cases} \tag{25}$$

6. Рассмотрим эмпирическое уравнение состояния реального газа следующего вида

$$pv = zRT, \tag{26}$$

где z – коэффициент сжимаемости, R – газовая постоянная. Коэффициент сжимаемости представляют в виде [3], [4]

$$z = 1 + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j}. \tag{27}$$

Запишем уравнение (26) в приведённых координатах

$$\pi = \omega\tau z / z_{кр}, \quad z_{кр} = \frac{p_{кр}}{RT_{кр}\rho_{кр}}. \tag{28}$$

Вычисляем интеграл

$$\int\limits_{\omega''}^{\omega'} \frac{\pi(\omega, \tau_s)}{\omega^2} d\omega = \frac{\tau_s}{z_{кр}} \left(\ln \frac{\omega'}{\omega''} + \sum_{i=1}^{r} \sum_{j=0}^{s_i} \frac{b_{ij}}{i} \frac{\omega'^i - \omega''^i}{\tau^j} \right). \tag{29}$$

Пусть известно давление π_s. С учётом (29) система (24) запишется

$$\begin{cases} \pi_s - \dfrac{\omega'\tau_s}{z_{кр}}\left(1 + \sum\limits_{i=1}^{r}\sum\limits_{j=0}^{s_i} b_{ij}\omega'^{\,i+1} / \tau_s^j\right) = 0, \\ \pi_s - \dfrac{\omega''\tau_s}{z_{кр}}\left(1 + \sum\limits_{i=1}^{r}\sum\limits_{j=0}^{s_i} b_{ij}\omega''^{\,i+1} / \tau_s^j\right) = 0, \\ \ln\dfrac{\omega'}{\omega''} + \sum\limits_{i=1}^{r}\sum\limits_{j=0}^{s_i}\dfrac{i+1}{i} b_{ij}\,\dfrac{\omega'^{\,i} - \omega''^{\,i}}{\tau_s^j} = 0. \end{cases} \tag{30}$$

При известной температуре τ_s система (25) будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} \omega' - \omega'' + \sum\limits_{i=1}^{r}\sum\limits_{j=0}^{s_i} b_{ij}\,\dfrac{\omega'^{\,i+1} - \omega''^{\,i+1}}{\tau_s^j} = 0; \\ \ln\dfrac{\omega'}{\omega''} + \sum\limits_{i=1}^{r}\sum\limits_{j=0}^{s_i}\dfrac{i+1}{i} b_{ij}\,\dfrac{\omega'^{\,i} - \omega''^{\,i}}{\tau_s^j} = 0. \end{cases} \tag{31}$$

Системы (30) и (31) использовались в [5], [6] для расчёта термодинамических свойств криопродуктов на линии кипения.

Список литературы

1. *Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е.* Техническая термодинамика. – М.: Наука, 1979. – 512 с.
2. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Термодинамика. – М.: Машиностроение, 1972. – 672 с.
3. *Базаров И.П.* Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
4. *Сычев В.В.* Сложные термодинамические системы. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 208 с.
5. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Высшая школа, 1991. – 224 с.
6. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. II. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 544 с.
7. Термодинамические свойства азота/Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 352 с.
8. Термодинамические свойства гелия/Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 320 с.
9. *Зайцев А.В., Кудашов В.Н., Кудашова Н.В.* Расчет теплофизических свойств криопродуктов с повышенной точностью // Холодильная техника и кондиционирование. 2012. № 2.
10. *Зайцев А.В., Кудашов В.Н., Кудашова Н.В.* Расчет теплофизических свойств гелия на линии насыщения с повышенной точностью // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование». 2014. № 1.
11. *Бараненко А.В., Попов А.В., Тимофеевский Л., Волкова О.В.* Абсорбционные бромисто-литиевые преобразователи теплоты нового поколения // Холодильная техника. 2001. № 4.

References

1. Kirillin V.A., Sychev V.V., Sheindlin A.E. Tekhnicheskaya termodinamika. – M.: Nauka, 1979. – 512 s.
2. Vukalovich M.P., Novikov I.I. Termodinamika. – M.: Mashinostroenie, 1972. – 672 s.

3. Bazarov I.P. Termodinamika. – M.: Vysshaya shkola, 1991. – 376 s.

4. Sychev V.V. Slozhnye termodinamicheskie sistemy. – M.: Energoatomizdat, 1986. – 208 s.

5. Sychev V.V. Differentsial'nye uravneniya termodinamiki. – M.: Vysshaya shkola, 1991. – 224 s.

6. Sivukhin D.V. Obshchii kurs fiziki. T. II. Termodinamika i molekulyarnaya fizika. – M.: FIZMATLIT, 2005. – 544 s.

7. Termodinamicheskie svoistva azota/Sychev V.V., Vasserman A.A., Kozlov A.D. i dr. – M.: Izd-vo standartov, 1977. – 352 s.

8. Termodinamicheskie svoistva geliya/Sychev V.V., Vasserman A.A., Kozlov A.D. i dr. – M.: Izd-vo standartov, 1984. – 320 s.

9. Zaitsev A.V., Kudashov V.N., Kudashova N.V. Raschet teplofizicheskikh svoistv krioproduktov s povyshennoi tochnost'yu // *Kholodil'naya tekhnika i konditsionirovanie.* 2012. № 2.

10. Zaitsev A.V., Kudashov V.N., Kudashova N.V. Raschet teplofizicheskikh svoistv geliya na linii nasyshcheniya s povyshennoi tochnost'yu // *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya «Kholodil'naya tekhnika i konditsionirovanie».* 2014. № 1.

11. Baranenko A.V., Popov A.V., Timofeevskii L., Volkova O.V. Absorbtsionnye bromisto-litievye preobrazovateli teploty novogo pokoleniya // *Kholodil'naya tekhnika*. 2001. № 4.