

УДК 62-97/-98

<https://doi.org/10.47533/2020.1606-146X.65>

Н. Г. БОРИСОВА¹, Т. А. СЕГЕДА², М. Т.* ТУМЕНБАЕВА¹

¹ НАО «Алматинский университет энергетики и связи
имени Гумарбека Даукеева», Казахстан

² НАО «Восточно-Казахстанский технический университет
имени Д. Серикбаева», Казахстан

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ – ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ ГАЗА

Исследование посвящено расчетно-теоретическому и прикладному анализу теплофизических и термодинамических свойств веществ в газовой фазе, используемых в теплоэнергетике на основе кластерной модели. Невозможно проводить измерения при всех условиях, которые могут быть в практике теплоэнергетики, поэтому необходима теория, основанная на надежной модели. Такая модель рассматривается как молекулярно-кластерная модель, и в ее рамках разработаны расчетные схемы. Это схемы для расчета термодинамических свойств веществ в газовой фазе. Исследование свойств кластерной модели газов обусловлено необходимостью ее разработки и применения с использованием экспериментальных данных в определенных теплоэнергетических процессах. Разработано применение кластерной модели для термодинамических потенциалов и расчета теплоемкости газа. Направления новых исследований, основанных на кластерной модели вещества, связаны с анализом структурных соединений – равновесных и “квазиреактивных”.

Представленные результаты получены аналитическим методом расчета системы уравнений для кластеров любой структуры. Кроме того, требуется опробовать методы расчета, в которых учитываются параметры кластерной модели вещества в газообразном состоянии. В связи с этим используется современная вычислительная программа, основанная на расчете малых, средних и больших кластеров при определенных параметрах состояния.

Ключевые слова: молекула, кластер, газ, теплоемкость, теплоэнергетика.

Введение. В настоящее время успешное развитие и совершенствование технологического процесса в теплоэнергетике, как и в любой другой сфере, зависит от адекватных расчетов и прогнозирования на основе соответствующей модели процесса и окружающей среды. В теплофизике, являющейся основой теплоэнергетических процессов, связанных с термодинамическими свойствами процессов, систем и рабочих веществ, кластерная модель может быть принята как соответствующая модель [1-6]. В модели важно, что в качестве структурных единиц вещества рассматриваются не

только молекулы, но и многомолекулярные образования, не изменяющие химических свойств кластеров. Кластеры характеризуются количеством входящих молекул: одна молекула – мономер, две молекулы – димер, три молекулы – тример и др. [7-12]. В то же время необходимо учитывать, что силы межмолекулярного взаимодействия не настолько сильны, чтобы удерживать молекулы бесконечно долго в кластере, поэтому кластеры являются структурными частицами переменного состава. Кластеры могут генерировать и распадаться в зависимости от макропараметров, таких как давление, температура, объем.

Это оказывает влияние на общее число структурных частиц в системе, и поэтому в кластерной модели мы имеем дело с термодинамическими системами переменного состава и постоянной конфигурации. Это позволяет применять статистический подход для описания такой системы, состоящей из молекул, даже если молекулы имеют один и тот же вид, например, молекулярно-кластерную смесь. Таким образом, вариативность молярной массы и зависимость всех теплофизических и термодинамических свойств от концентраций различных кластеров в молекулярно-кластерной смеси выступают существенной частью поведения таких систем. Это позволяет учесть проявление сил притяжения и отталкивания в неидеальных газах и адекватно описать реальные теплофизические и термодинамические свойства газообразных веществ.

Материал и метод. 2.1 Система уравнений для расчета кластерного состава

Система уравнений для расчета кластерного состава может быть представлена в виде [1; 7-10]:

$$C_1^{(c)} \left(1 + \sum_{g=2}^r \exp[-\beta(g-1)] \right) - 1 = 0 \quad (1)$$

$$C_1^{(c)} \sum_{g=1}^r \{ g \exp[-\beta(g-1)] \} - \frac{\rho RT}{p M_1 (1-b)} = 0 \quad (2)$$

$$C_1^{(c)} \exp[-\beta(g-1)] - C_g^{(c)} = 0 \quad (3)$$

$$g = 1 \div r ,$$

где: $C_g^{(c)}$ – числовая доля G-мерных кластеров (кластеров, состоящих из G молекул), безразмерных, $C_1^{(c)}$ – числовая доля мономеров (кластеров с размером 1), безразмерная, β – это нормировочный множитель, безразмерный, g – размер кластера (количество молекул в кластере), число, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·к), ρ – плотность газа, кг/м³, T – абсолютная температура, К, p – давление газа, Па, M_1 – молярная масса мономеров, кг / моль.

В наборе уравнений учитывается собственная объемная доля частиц, которая выражается через эффективный диаметр соударения по следующему общему правилу [8; 10]:

$$b = \frac{2}{3} n^{(n)} \pi \sigma^3 \quad (4)$$

где: σ – эффективный диаметр столкновения молекул, м, $n^{(n)}$ – концентрация, $1/\text{м}^3$.

Коэффициент сжимаемости (z , безразмерный) кластерной смеси выражается через концентрацию кластерных подкомпонентов:

$$z = \frac{1}{(1-b) \sum_{g=1}^r g C_g^{(c)}} \quad (5)$$

Молярная масса такой смеси определяется с учетом концентраций соответствующих кластеров [7; 10]:

$$\langle M \rangle = \sum_{g=1}^r C_g^{(c)} M_g \quad (6)$$

где $\langle M \rangle$ – средняя молярная масса кластерной смеси, кг/моль, $M_g = gM_l$ – молярная масса g -мерных кластеров, кг/моль.

Уравнение состояния в кластерной модели представляет собой уравнение, в котором используется коэффициент сжимаемости z [7; 10] путем отклонения от коэффициента идеальности:

$$p = znkT = zp_{id} \quad (7)$$

где: N – концентрация, $1/\text{м}^3$, k – постоянная Больцмана, $1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К, p_{id} – идеальное давление газа, Па.

Удельная внутренняя энергия (u , Дж/кг) и энтальпия (h , J / кг) могут быть рассчитаны следующим образом:

$$u = A_v T \quad (8)$$

и энтальпия:

$$h = A_p T \quad (9)$$

где c_v , c_p – удельные теплоемкости при постоянном объеме и давлении соответственно (Дж/(кг•К)).

Из этих формул можно сделать вывод, что для определения значений u и h , прежде всего, необходимо найти теплоемкость газа с помощью кластерной модели.

Удельная теплоемкость c_v при постоянном объеме с учетом кластерного состава рассчитывается по формуле:

$$A_v = \frac{R \sum_{g=1}^r C_g^{(c)} i_g}{2 \sum_{g=1}^r C_g^{(c)} M_g} \quad (10)$$

где i_g – число степеней свободы g -мерного кластера.

Удельная теплоемкость c_p при постоянном давлении с учетом газовых кластеров:

$$A_p = A_v + \frac{R}{\left(\sum_{g=1}^r C_g^{(c)} M_g \right)} \quad (11)$$

Расчетные работы и прогнозирование. Еще одной характеристикой данной кластерной модели применительно к расчетам и прогнозированию является необходимость использования эффективных численных методов, высокопроизводительных вычислительных ресурсов и разработки специальных алгоритмов на основе формул кластерной модели. В таких случаях используются следующие методы: метод деления пополам, секущий метод, итерационный метод, метод Ньютона, метод Риддера [10-13]. После сравнения результатов для реализации был выбран метод Ньютона. На основе метода Ньютона был разработан алгоритм нахождения концентраций крупногабаритных (до 100) кластеров. Результаты для водяного пара показаны в таблицах ниже.

Таблица 1 – Концентрация кластерных подкомпонентов водяного пара при $T=800\text{K}$

Давление, МПа	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
$P=4,0$	0,96233	0,03625	0,00137	0,00005	-
$P=10,0$	0,87417	0,11000	0,01384	0,00174	0,00022
$P=16,0$	0,79993	0,16004	0,03202	0,00641	0,00128

Таблица 2 – Молярная масса водяного пара с учетом кластерного состава

Давление, МПа	Температура, К	Молярная масса кластеров водяного пара $\langle M \rangle$, кг/моль	Молярная масса водяного пара M_1 , кг/моль	$\langle M \rangle / M_1$
4,0	800	0,0189	0,018	1,0536
10,0	800	0,0205	0,018	1,1439
16,0	800	0,0225	0,018	1,2501

Таблица 3 – Значения коэффициента сжимаемости для водяного пара

Давление, МПа	Температура, К	$Z_{\text{расч}}$	$Z_{\text{справ}}$ [14]
4,0	800	0,9722	0,9728
10,0	800	0,9294	0,9300
16,0	800	0,8841	0,8844

Таблица 4 – Значение удельной теплоты водяного пара с учетом молекулярно-кластерного состава

Давление, МПа	Температура, К	$c_{v,calc}$, кДж/(кг·К)	$c_{v,}$, кДж/(кг·К) [14]	$c_{p,расч}$, кДж/(кг·К)	$c_{p,}$, кДж/(кг·К)[14]
4,0	800	1,314	1,742	1,752	2,283
10,0	800	1,210	1,835	1,614	2,528
16,0	800	1,107	1,940	1,477	2,843

Таблица 5 – Значение внутренней энергии водяного пара с учетом молекулярно-кластерного состава

Давление, МПа	Температура, К	$u_{расч}$, кДж/кг
4,0	800	1051,5
10,0	800	968,5
16,0	800	886,3

Таблица 6 – Значение энтальпии водяного пара с учетом молекулярно-кластерного состава

Давление, МПа	Температура, К	$h_{расч}$, кДж/кг	h , кДж/кг [14]
4,0	800	1402,1	3506,7
10,0	800	1291,4	3443,2
16,0	800	1181,7	3374,2

Результаты и обсуждение. Как видно из таблицы 1, при повышении давления концентрация кластеров более высокого порядка возрастает – появляется больше тримеров, квадromетров и др. Данные из таблицы 2 иллюстрируют снижение молярной массы кластерной смеси по сравнению с массой мономеров при определенных давлении и температуре. Кроме того, по мере роста давления увеличивается наклон – молярная масса кластерной смеси становится тяжелее молярной массы чистого материала. Это свидетельствует об интенсификации процессов образования кластеров в интервале высоких давлений для газов.

Данные таблиц 1 и 2 указывают на отличие реальных характеристик газа от идеальных, а представленная выше кластерная модель объясняет это наличием в газе, состоящем из молекул одного вещества, кластеров разного размера.

Данные из таблицы 3 демонстрируют удовлетворительное соответствие вычислений на основе кластерной модели для коэффициента сжимаемости по сравнению с признанными эталонными данными. Это дает основание применять кластерные модельные подходы для описания и расчета теплофизических и термодинамических свойств вещества в газовой фазе.

Данные таблиц 4,5 и 6 указывают на необходимость исследования и описания механизмов формирования и распада кластеров, т.е. на необходимость исследования эволюции состава кластеров при изменении макропараметров.

Сравнивая расчетные значения удельных теплоемкостей (табл.4), внутренней энергии (табл. 5) и энтальпии (табл. 6) с эталонными данными из [14] видно, что они различаются, что обусловлено следующими причинами: теплоемкость в формулах (8), (9), определяемая по формулам (10), (11) с учетом кластерного состава является так называемой „равновесной” теплоемкостью, которой рассчитанные внутренняя энергия и энтальпия (их можно также назвать „равновесными” компонентами) соответствуют (8), (9). Разность значений теплоты, внутренней энергии и энтальпии, рассчитанных по формулам модели газового кластера, а также значений по эталонным данным, может позволить выявить вклад квазиреактивной составляющей этих термо-

динамических характеристик. Это связано с генерацией и распадом энергии кластеров, то есть эволюцией состава кластера. Это перспектива развития для дальнейших исследований, и можно сделать вывод, что большая разница в сопоставлении значений между таблицами 4-6 свидетельствует о более интенсивном процессе формирования кластеров и распада крупных кластеров [15]. При наличии малогабаритных кластеров разница остается примерно такой же, становится незначительной. Важное значение имеют также методы определения и измерения величин, представленные в справочниках [14] и в работах современных исследователей [16-20].

Выводы. Вышеизложенное позволяет сделать следующие выводы.

Процессы образования и распада кластеров протекают без изменения химических свойств вещества. Это требует поиска оптимального и адекватного метода расчета реальных свойств газа, которые используются в технологиях и теплоэнергетике. Кластерная модель вещества позволяет разработать обоснованные методы, схемы и алгоритмы расчета теплофизических и термодинамических свойств реальных газов (Формулы (1) – (9)), удельной теплоемкости c_v при постоянном объеме и удельной теплоемкости c_p при постоянном давлении с учетом газовых кластеров (формулы (10) – (11)).

Кластерная модель продуктивна в отношении описания неидеальных свойств газа: она позволяет определить такие параметры и свойства газа, как молярная масса, давление, коэффициент сжимаемости, внутренняя энергия, энтальпия, теплоемкость и др. (что возможно при современных вычислительных мощностях и программном обеспечении) и позволяет исследовать и прогнозировать различные эффекты в газовых системах на основе градиентов макропараметров, в том числе на наноуровне, а также исследовать вопросы фазового превращения.

Кластерная модель вещества является адекватной в аспекте изучения механизмов межмолекулярного взаимодействия и поведения газов в любых интервалах макропараметров.

REFERENCES

- 1 Kurlapov L.I. Physical Kinetics of Mesoscopic Systems. - LAP LAMBERT Academic Publishing (2011-09-07) – 116 p. – ISBN-13: 978-3-8454-3722-4 (in Russian).
- 2 N.Y. Bykov. Formation of Small Clusters in the Free Expanding Water Vapor Plume // Fluid Dynamics, 2018, Vol. 53, No. 3, pp. 428–437
- 3 Liu, MJ; Zhang, KJ; Zhang, Q; Zhang, M; Yang, GJ; Li, CX; Li, CJ. Thermodynamic conditions for cluster formation in supersaturated boundary layer during plasma spray-physical vapor deposition // Applied Surface Science, 2019, Vol. 471, pp. 950-959
- 4 Daria Ogloblina, Steffen J. Schmidt, and Nikolaus A. Adams. Simulation and analysis of collapsing vapor-bubble clusters with special emphasis on potentially erosive impact loads at walls // EPJ Web of Conferences 180, 02079 (2018) - <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818002079>
- 5 Li Q., Yang W.J. Study on gas-droplet heat and mass transfers in oscillating flows // International Journal Of Heat And Mass Transfer, 2018, Vol. 126, pp. 52-60
- 6 Ivo Nezbeda, Filip Moucka. Thermodynamics of supersaturated steam: Towards an equation of state // Fluid Phase Equilibria 484 (2019) 114-121
- 7 L.I. Kurlapov. Cluster gas model. // Technical Physics (2003) Vol. 73, No. 3, pp. 51-55

- 8 L.I. Kurlapov, Technical Physics 50 n.8 1098 (2005). DOI: 10.1134/1.2014546.
- 9 T.A. Segeda. Computer Technologies in Determining Thermophysical and Thermodynamic Properties of Materials Using Current Models // 8th International Conference «NEET – 2013» - Zakopane, Poland, June 18 – 21, 2013. – P. 52.
- 10 A. Bublikov, N. Denisova, T. Segeda. Using of numerical solutions for calculation the equation for clusters concentrations in gaseous materials -IAPGOŚ (InformatykaAutomatykaPomiary) - ISSN 2083-0157. – Poland, Lublin, 2013. - №4. – P. 59 – 62
- 11 N.Yu. Bykov, G.A. Lukyanov, and O. I. Simakova. Direct Simulation Monte Carlo Study Of The Formation And Growth Of Clusters In The Case Of Vapor Expansion From A Suddenly Switched Spherical Source // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, Vol. 50, No. 1, pp. 86–92, 2009
- 12 N.Yu. Bykov, Yu.E. Gorbachev. Direct Statistical Simulation of the Processes of Clusters Formation in the Gas Phase: Classical Approach with Cluster Size Correction // High Temperature, 2015, Vol. 53, No. 2, pp. 279–288
- 13 V.I.Rashchikov, A.S. Roshal', Numerical Methods for Solving Physics Problems. - SPb.: Lan', 2005. - 208 p. (in Russian).
- 14 V.N. Zubarev, A.D. Kozlov, V. M. Kuznecov, L.V. Sergeeva, G.A. Spiridonov, Thermal physics properties of technologically important gases. Reference book. M.: Energoatomizdat, 1989, 232 p.: il. (in Russian)
- 15 U.S.Kalizhanova, L.I. Kurlapov, Calculations of the heat capacity of tempered density gases on the basis of the cluster model, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty 2008 (in Russian)
- 16 D.I. Zhukhovitskii. The cluster model of a hot dense vapor // The Journal Of Chemical Physics, 142, 164704 (2015).
- 17 Bykov N.Yu., Gorbachev Yu.Ye., Direct statistic modeling of clusters in gaseous phase: classical approach adjusted for the size of a cluster, THT, 2015, Vol. 53, issue 2, 291–300 (in Russian).
- 18 N.Y. Bykov, Yu.E. Gorbachev. Cluster formation in copper vapor jet expanding into vacuum: the direct simulation Monte Carlo // Vacuum 163 (2019) 119–127
- 19 Viktor N. Makhlaichuk, Nikolay P. Malomuzh. Manifestation of cluster excitations in dielectric properties of water vapor and liquid water as well as their heat capacity // Journal of Molecular Liquids 253 (2018) 83–90.
- 20 Schulz C., Dreier T., Fikri M., Wiggers H. Gas-phase synthesis of functional nanomaterials: Challenges to kinetics, diagnostics, and process development // Proceedings Of The Combustion Institute, 2019, Vol. 37, No. 1, pp. 83-108

Н. Г. БОРИСОВА¹, Т. А. СЕГЕДА², М. Т. ТҮМЕНБАЕВА¹

¹Ғұмарбек Дәукеев атындағы Алматы энергетика және байланыс университеті, Қазақстан

²Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Қазақстан

ГАЗ ФАЗАСЫНДАҒЫ ЗАТТАРДЫҢ ТЕРМОФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ – ГАЗДЫҢ КЛАСТЕРЛІК МОДЕЛІНІҢ НЕГІЗІ

Зерттеу кластерлік модель негізінде жылу энергетикасында қолданылатын газ фазасындағы заттардың термофизикалық және термодинамикалық қасиеттерін есептеу-теориялық және қолданбалы талдауға арналған. Жылу энергетикасы тәжірибесінде болуы мүмкін барлық жағдайларда өлшеу жүргізу мүмкін емес, сондықтан сенімді модельге негізделген теория қажет.

Мұндай модель молекулалық кластерлік модель ретінде қарастырылады және оның аясында жобалық схемалар жасалды. Бұл газ фазасындағы заттардың термодинамикалық қасиеттерін есептеу схемалары. Газдардың кластерлік моделінің қасиеттерін зерттеу оны белгілі бір жылы-энергетикалық процестерде эксперименттік мәліметтерді қолдана отырып жасау және қолдану қажеттілігіне байланысты. Термодинамикалық потенциалдар мен газдың жылу сыйымдылығын есептеу үшін кластерлік модельді қолдану жасалды. Заттың кластерлік моделіне негізделген жаңа зерттеулердің бағыттары құрылымдық қосылыстарды – тепе-теңдік және "квазиреактивті" талдаумен байланысты.

Ұсынылған нәтижелер кез-келген құрылымның кластерлеріне арналған теңдеулер жүйесін есептеудің аналитикалық әдісімен алынды. Сонымен қатар, газ тәрізді күйдегі заттың кластерлік моделінің параметрлерін ескеретін есептеу әдістерін сынап көру қажет. Осыған байланысты мемлекеттің белгілі бір параметрлері бар шағын, орта және үлкен кластерлерді есептеуге негізделген заманауи есептеу бағдарламасы қолданылады.

Түйін сөздер: молекула, кластер, газ, жылу сыйымдылығы, жылу энергиясы.

N. G. BORISOVA¹, T. A. SEGEDA², M. T. TUMENBAEVA¹

¹NAO "Almaty University of Energy and Communications
named after Gumarbek Daukeev», Kazakhstan

²NAO "D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University", Kazakhstan

THERMOPHYSICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SUBSTANCES IN THE GAS PHASE - THE BASIS OF THE CLUSTER MODEL

The research is devoted to calculated-theoretical and applied analysis of thermo physical and thermodynamic properties of substances in gaseous phase used in heat-power engineering basing on cluster model. It is impossible to make measurements under all conditions that can be in heat-power engineering practice, so the theory is required that is based on reliable model. Such a model is considered to be a molecular-cluster model and computation schemes have been developed within its frameworks. These are schemes for computation of thermodynamic properties of substances in gaseous phase. The research of gases cluster model properties is due to necessity to develop and apply it with the use of experimental data in certain heat and power processes. Cluster model application is developed for thermodynamic potentials and for calculation of gas heat capacity. The areas of new research aims based on cluster model of a substance are connected with analysing structural compounds – equilibrium and "quasi-reactive".

The provided results have been achieved by analytic method of equation system calculation for clusters of any structure. Besides, it is required to test calculation methods where parameters of cluster model of a substance in gaseous state are considered. In this connection, modern computational program is used that is based on calculation of small, medium, and large clusters under certain state parameters.

Keywords: molecule, cluster, gas, heat capacity, heat-power engineering.