

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВА С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

*М. И. Головацкий, Е. А. Джалмухамбетова, А. У. Джалмухамбетов*  
*Астраханский государственный университет,*  
*г. Астрахань (Россия)*

Проведение научных исследований методом математического моделирования позволяет получать детальные сведения о свойствах и закономерностях исследуемого объекта. Варьируя переменные соответствующей математической задачи, можно выявить основные закономерности, оценить вклад каждого из параметров моделируемого объекта, оценить влияние внешних воздействий на него, уточнить исходные гипотезы и всесторонне изучить механизм протекания сложного природного явления. Вещество может находиться в различных состояниях в зависимости от условий, в которых оно пребывает. С изменением условий изменяется состояние вещества, оно может переходить из одного агрегатного состояния в другое, например, при нагревании жидкие вещества могут переходить в газообразное состояние. Чтобы успешно пользоваться материалами, необходимо знать их термодинамические свойства вещества. Эти свойства отражаются с помощью термодинамических уравнений состояния. Целью данного сообщения является моделирование термодинамических состояний ван-дер-ваальсовой модели вещества.

Рассмотрим термодинамическую модель вещества, подчиняющегося трехпараметрическому уравнению состояния, полученному модификацией уравнения Ван-дер-Ваальса [1]:

$$\left(P + \frac{a}{v^n}\right)(v-b) = kT, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $P$  – давление,  $T$  – абсолютная температура,  $v = V/N$  – удельный объем газа, равный объему, приходящемуся на одну частицу;  $a$ ,  $b$  и  $n$  – положительные постоянные. При значении параметра  $n = 2$  уравнение (1) совпадает с уравнением Ван-дер-Ваальса, а при

$n = 5/3$  – со вторым уравнением Дитеричи. Постоянная  $a$  учитывает притяжение, а  $b$  – отталкивание молекул.

Из условий термодинамической устойчивости в критической точке:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial v^3}\right)_T < 0, \quad (2)$$

можно получить значения критических параметров системы:  $v_c$ ;  $P_c$ ;  $T_c$ . Если перейти к приведенным термодинамическим переменным:  $\bar{v} = v/v_c$ ,  $\bar{T} = T/T_c$ ,  $\bar{p} = P/P_c$ , то уравнение (1) можно представить в виде приведенного уравнения

$$\left(\bar{p} + \frac{(n+1)}{(n-1)\bar{v}^n}\right)\left(\bar{v} - \frac{(n-1)}{(n+1)}\right) = \frac{4n}{(n^2-1)}\bar{T}. \quad (3)$$

В уравнение (3) не входят постоянные  $a$  и  $b$ , определяющие свойства конкретного вещества, то есть оно одинаково для всех веществ, описываемых одним и тем же значением параметра  $n$ , определяющего термодинамическую модель. Само по себе уравнение состояния (3) не может описывать фазовые превращения вещества. Для этого оно должно быть дополнено правилом Максвелла, определяющим условия равновесного сосуществования жидкой и газообразной фаз. На рис. 1 пунктирной линией изображена изотерма, соответствующая значению приведенной температуры  $\bar{T} = 0,85$ . В соответствии с правилом Максвелла необходимо ввести в изотерму такой горизонтальный участок, чтобы площади, ограниченные кривой над этим участком и под ним были равны. Численная реализация такого правила с использованием математических компьютерных пакетов не представляет особой трудности, что в частности было продемонстрировано в работе [2]. Сплошная линия на рис. 1 изображает изотерму уравнения (3) с учетом правила Максвелла. При заданной температуре численно рассчитываются давление равновесия жидкой и газообразной фаз, то есть давление насыщенного пара:  $\bar{p}_0 = 0,50448$ . По пересечению горизонтальной прямой линии, соответствующей давлению насыщения, с пунктирной кривой изотермы определяются значения удельного объема жидкой и газообразной фаз:  $\bar{v}_1 = 0,55336$  и  $\bar{v}_2 = 3,12772$ .

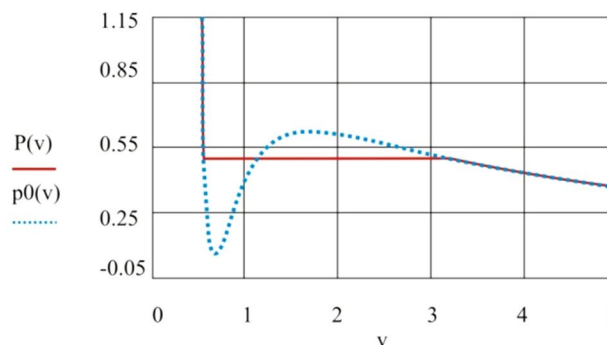


Рис. 1. Изотермы уравнения (3) без учета (пунктирная линия) и с учетом правила Максвелла (сплошная линия)

Для расчета указанных термодинамических характеристик вещества, моделируемого с помощью модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса, была разработана в среде Delfi программа, представляющая собой независимое приложение. Программа имеет удобный интерфейс, позволяющий задавать значения параметра  $n$ , приведенной температуры и интервала значений удельного объема. Она предоставляет хорошие возможности визуализации термодинамических состояний, включая состояния равновесия фаз.

Численное моделирование фазовых превращений основывалось на расчетах, которые осуществлялись в следующей последовательности. Варьировалась с малым шагом  $\Delta \bar{T}$  приведенная температура, для каждого значения которой рассчитывались значения равновесного давления  $\bar{p}_0$ , удельного объема  $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$  жидкого и газообразного состояния вещества при этом давлении. Сформированные таким образом матрицы расчетных данных позволяют численно исследовать ряд термодинамических свойств вещества, которое моделируется уравнением (3) с заданным значением параметра  $n$ .

Зависимость  $\bar{p}_0(\bar{T})$  давления насыщенного пара от температуры, представленная графически, изображает кривую кипения термодинамической модели. Построенные по расчетным данным термодинамические характеристики фазовых переходов приведены для двух моделей ( $n = 2$  и  $n = 1.5$ ) на рис.2а и 2б. Случай  $n = 2$ , как отмечалось выше, соответствует уравнению Ван-дер-Ваальса.

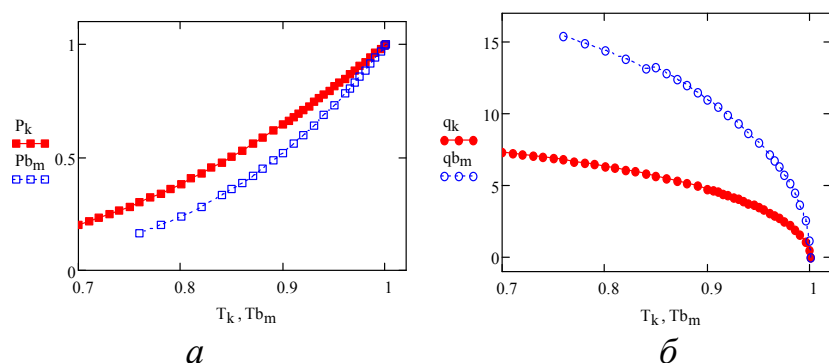


Рис. 2. Температурные зависимости: а) давления насыщенного пара ( $n = 2$  и 1,5); б) удельной теплоты парообразования ( $n = 2$  и 1,5)

На рис. 2а изображены кривые зависимости приведенного давления насыщенного пара от приведенной температуры. Линия со сплошными квадратами расчетных точек соответствует модели  $n = 2$ , а линия с контурами квадратов – модели  $n = 1.5$ . Сравнение с экспериментальными данными показало, например, что линия  $n = 1,5$  оказывается достаточно близкой к кривой кипения аргона. Линия со сплошными кружками на рис. 2б отражает температурную зависимость удельной теплоты перехода модели Ван-дер-Ваальса с параметром  $n = 2$ , а линия с контурами кружков – моде-

ли  $n = 1,5$ . Около критической точки  $\bar{T} = 1$  кривые ведут себя как степенные функции вида  $(1-\bar{T})^{1/2}$  с разными коэффициентами.

Предложенная методика расчетов, в сочетании с разработанным программным обеспечением может быть использована в предсказательных расчетах термодинамических характеристик веществ с помощью модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса.

### *Литература*

1. Вукалович, М. П. Уравнение состояния реальных газов / М. П. Вукалович, И. И. Новиков. – М. : Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.

2. Головацкий, М. И. Моделирование термодинамических состояний вещества в среде Mathcad / М. И. Головацкий, Е. А. Джалмухамбетова, А. У. Джалмухамбетов // Вопросы управления в социально-экономических процессах и информационной среде : материалы Всероссийской научной конференции (Астрахань, 22 апреля 2010 г.). – Астрахань : Издат. дом «Астраханский университет», 2010. – С. 179–182.