М. Е. Дейч, В. В. Стекольщиков, Г. А. Филиппов, Еще раз к вопросу о скачкообразном изменении некоторых термодинамических параметров при переходе из однофазной области в двухфазную,
*ТВТ*, 1968, том 6, выпуск 5, 950–954

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
*Том 6* *1968* *№ 5*

# *ДИСКУССИЯ*

## ЕЩЕ РАЗ К ВОПРОСУ О СКАЧКООБРАЗНОМ ИЗМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИЗ ОДНОФАЗНОЙ ОБЛАСТИ В ДВУХФАЗНУЮ

*М. Е. Дейч, Е. В. Стекольщиков, Г. А. Филиппов*

1. В гидрогазодинамике и в термодинамике значительное место занимают так называемые «ударные» или «скачковые» процессы, характерной чертой которых является изменение одних параметров процесса на очень большие величины в пределах малого изменения других параметров (являющихся аргументами). Вне области скачка зависимость рассматриваемых параметров от аргументов несравненно более слабая, чем в области скачка.

Хотя, в соответствии с физической моделью явления, скачок принципиально всегда имеет протяженность в том или ином пространстве, в ряде случаев при аналитическом описании скачка с достаточной для практики точностью ею можно пренебречь. В газодинамике, например, при расчете параметров потока за скачками уплотнения и скачками конденсации конечные объемы, занимаемые скачками в пространстве, заменяются поверхностями разрывов (имеющими, как и любые поверхности, «нулевую» толщину и «нулевой» объем). Такой способ аналитического описания скачков в газодинамике является плодотворным и находит достаточно широкое распространение.

Наряду с задачами, в которых «толщина» скачка не оказывает влияния на конечный результат, существует тип задач, решение которых невозможно без определения протяженности скачков.

В связи с этим интересно выяснить структуру скачков некоторых термодинамических параметров (теплоемкости $C_v$, показателя адиабаты $K$ и др.) при переходе из однофазной зоны в двухфазную. В настоящее время в печати опубликовано значительное количество работ, в которых теоретически и экспериментально не только доказан факт существования таких скачков, но и приводится их качественные и количественные характеристики ([1] и др.). Тем не менее, вопросу анализа структуры (в частности, протяженности) скачков термодинамических параметров уделяется все еще недостаточное внимание, несмотря на важность и актуальность рассматриваемого вопроса.

Утверждение о протяженности скачков ряда термодинамических параметров (имеющее общефизическую основу) в настоящее время распространено настолько широко, что находит отражение даже в учебниках по термодинамике. В [2], например, на стр. 175 сказано: «Термодинамика рассматривает переходы как точечные явления» (при температуре $T_0$ и давлении $P_0$). В действительности же, вследствие гетерофазных флуктуаций, фазовый переход из точечного «размазывается» на некоторый малый интервал. В других работах [1, 3—7] показывается, что интервал, в пределах которого происходит «размазывание» фазового перехода, не всегда мал. В ряде случаев он может достигать очень больших значений.

Недооценка этого обстоятельства, имеющая место в некоторых работах [8, 9], может привести к погрешности термодинамических расчетов. Анализ скачковых явлений, проведенный в [8, 9], в рамках классической, равновесной термодинамически, конечно, является бесспорным. Однако модель явлений, положенная в основу анализа, очевидно, соответствует действительному положению вещей (как и любая модель) лишь в известных границах, которые должны быть четко очерчены. При выявлении связи между некоторыми термодинамическими параметрами в районе пограничной кривой автор [8, 9] использует такие способы анализа, которые не учитывают влияния ряда дополнительных «степеней свободы» (кривизны поверхности раздела фаз, флуктуаций гравитационного эффекта, примесей и др.) на величины термодинамических параметров.

Упрощение модели сложного явления само по себе не может явиться упреком автору той или иной теории. Положение коренным образом меняется, когда автор [8, 9], используя упрощенную модель, распространяет полученные результаты на чрезвычайно широкую область изменения параметров, не произведя качественного и количественного анализа дополнительных погрешностей расчета термодинамических величин, обусловленных указанными выше причинами.

Нечеткость в указании границ применимости «термодинамических» соотношений, в частности границ частотного диапазона звуковых волн, в пределах которых справедливы соотношения для расчета скорости звука, уже нанесла ущерб теории и практике создания энергетических аппаратов, работающих на двухфазных средах, в частности паровых турбин. Дело в том, что соотношения для расчета скорости звука в двухфазной области, полученные на базе дифференциальных уравнений классической термодинамики, как показали последние исследования, справедливы лишь в области глубокого инфразвука. В энергетических же аппаратах (типа паровых турбин) процесс расширения рабочего тела происходит чрезвычайно быстро; фазовые переходы во фронте звуковой волны не всегда реализуются. В этой связи расчет величины скорости распространения звука в проточных частях турбин по «термодинамическим» формулам может привести к значительной погрешности.

В последней из опубликованных В. В. Сычевым работ [10] границы частотного диапазона звуковых волн, в пределах которых справедливы «термодинамические» соотношения для расчета скорости звука, наконец-то очерчены достаточно четко («термодинамические» зависимости справедливы только при нулевой частоте звуковых волн). Поскольку в природе не реализуются звуковые волны нулевой частоты, возникает вопрос — имеют ли практическую ценность указанные соотношения? В качестве уточнения заметим, что здесь речь идет о соотношении $a = \sqrt{-V^2(\partial P / \partial V)_s}$, применяемом для расчета скорости звука вблизи границы области сосуществования фаз. Из [10] следует, что на линии насыщения (где среда — все еще континуум) термодинамической функции $a$ приписывается вполне определенный физический смысл, идентичный понятию «скорость звука». Однако, конкретизировав область существования функции $a$ по частотам волн, автор [10] «лишил» тем самым параметр $a$ того физического смысла (который приписывался параметру), превратив его в абстракцию. Вполне естественно, что такое положение вещей вряд ли может удовлетворить специалистов, занимающихся акустическими расчетами при решении тех или иных практических задач. Уместно заметить, что в работе [10] содержится немало подобных неточностей, отдаляющих автора [10] от достаточно глубокого представления о физической картине рассматриваемых им явлений.

2. Одной из причин появления переходной зоны являются флуктуации параметров двухфазной среды. Рассмотрим подробнее этот вид «размазанности» фазового перехода.

Как известно (см., например, [5]) в области, прилегающей к границе раздела пара и жидкости, имеет место градиент концентрации. По Баккеру толщина поверхностного слоя

$$\delta = C_1(\rho_ж - \rho_п)^2 / \sigma, \tag{1}$$

где $C_1$ — константа, $\rho_ж$ и $\rho_п$ — плотности жидкости и пара, $\sigma$ — коэффициент поверхностного натяжения.

На основании обобщения большого экспериментального материала А. И. Бачинским установлено, что

$$\sigma = C_2(\rho_ж - \rho_п)^4. \tag{2}$$

Подставив (2) в (1), получаем

$$\delta = C_3 / (\rho_ж - \rho_п)^2, \tag{3}$$

где $C_3 = C_1 / C_2$ — константа.

Формула (3) автором [5] была использована для оценки критического размера зародыша паровой или жидкой фазы $\delta_к$:

$$\delta_к = 2\delta. \tag{4}$$

Если характерные размеры пузырька пара $\delta_п$ или капли жидкости $\delta_ж$ превышают $\delta_к$, зародыши способны к росту. И в этом случае фазовый переход первого рода будет реализован.

В. К. Семенченко отмечает, что «рост $\delta$ должен приводить к образованию системы со свойствами резко отличающимися от свойств систем с $\delta$ обычных размеров. В условиях, далеких от критических, когда $\delta$ имеет порядок диаметров нескольких (в предельном случае — даже одной) молекул, всякий зародыш, размеры которых больше $2\delta$, является уже критическим равновесным зародышем, способным к дальнейшему росту. В критическом состоянии или вблизи него $\delta$ оказывается настолько большим, что образование равновесных зародышей одной из фаз является вообще невозможным».

Следовательно, в реальных условиях термодинамического эксперимента с двухфазными средами по мере приближения к критической точке ($T_{кр}$, $P_{кр}$), очевидно, должен наступать такой момент, когда критический размер зародыша $\delta_к$ превысит характерный размер фракции одной из фаз ($\delta_ж$ или $\delta_п$), и среда станет либо метастабильной, либо в ней возникнут релаксационные процессы. Аналогичная картина наблюдается и при подходе к линии насыщения не только по критической, но и по любой другой изохоре, идя из двухфазной зоны. Различие в явлениях у линии насыщения вблизи критической точки и вдали от нее будет, по-видимому, лишь в размере происходящих процессов. На этом основании, в частности, в [6] отмечалось, что принципиально невозможно, следуя из двухфазной зоны, приблизиться по параметру $X$ к линии насыщения ($X = 0$ и $X = 1$) сколь угодно близко, не оказавшись предварительно в области метастабильных состояний.

По определению,

$$X = \frac{V_п\rho_п}{V_п\rho_п + V_ж\rho_ж} = \frac{\rho_п/\rho_ж}{V/V_п + (\rho_п/\rho_ж - 1)}, \qquad (5)$$

$$Y = 1 - X = \frac{\rho_ж/\rho_п}{V/V_ж + (\rho_ж/\rho_п - 1)}, \qquad (6)$$

где $V = V_п + V_ж$; $V_п$, $V_ж$ — объемы пара, жидкости в замкнутом пространстве $V$.

Предположим для конкретности, что все частицы разрывной фазы, находящиеся в объеме $V$, имеют одинаковый характерный размер и отстоят друг от друга на одинаковом расстоянии $b$. Тогда в случае пузырьков пара в жидкости $V/V_п \approx \approx (b/\delta_п)^3$, в случае капель жидкости в паре $V/V_ж \approx (b/\delta_ж)^3$ (в частном случае в объеме $V$ может находиться либо одна фракция жидкой фазы, либо одна фракция паровой фазы, тогда $b$ и $\delta_п$ или $\delta_ж$ будут характерными размерами сосуда и фракций).

С учетом сделанных предположений выражение (5) можно записать так:

$$X' = \frac{\rho_п/\rho_ж}{(b/\delta_к'')^3(\delta_к''/\delta_п)^3 + (\rho_п/\rho_ж - 1)}, \qquad (7)$$

$$X'' = \frac{(b/\delta_к')^3(\delta_к'/\delta_ж)^3 - 1}{(b/\delta_к')^3(\delta_к'/\delta_ж)^3 + (\rho_ж/\rho_п - 1)}, \qquad (8)$$

где $X'$, $X''$ — значения степени сухости соответственно в областях левой и правой ветвей линии насыщения; $\delta_к'$ $\delta_к''$ — критические размеры капельки жидкости и пузырька пара.

Вдали от критической точки в двухфазной области легко реализуется неравенство $b > \delta_п$ (или $\delta_ж$) $> \delta_к$. С приближением к пограничной кривой (например, по изохоре) вследствие уменьшения $\delta_п$ (или $\delta_ж$) и роста $\delta_к$ правая часть неравенства может быть нарушена. Совокупность значений $X$, при которых происходит нарушение неравенств $\delta_п > \delta_к''$ или $\delta_ж > \delta_к'$, условно назовем границей области по параметру $X$, внутри которой справедлив аппарат дифференциальных уравнений классической термодинамики при условии плоской границы раздела фаз. Область, заключенная между пограничной кривой ($X = 0$ и $X = 1$) и границей указанной выше области, назовем переходной зоной. Используя [8, 9], можно определить граничное значение степени сухости $X_г$ и «размеры» переходной зоны в пространстве $X$, положив $\delta_к' = \delta_ж$ и $\delta_к'' = \delta_п$. В области левой и правой ветвей пограничной кривой $X_г$ и «размеры» переходной зоны соответственно равны

$$X_г' = \frac{\rho_п/\rho_ж}{(b/\delta_к'')^3 + (\rho_п/\rho_ж - 1)}, \qquad (9)$$

$$X_г'' = \frac{(b/\delta_к')^3 - 1}{(b/\delta_к')^3 + (\rho_ж/\rho_п - 1)}, \qquad (10)$$

$$\Delta X' = X_г' - 0 = \frac{\rho_п/\rho_ж}{(b/\delta_к'')^3 + (\rho_п/\rho_ж - 1)}, \qquad (11)$$

$$\Delta X'' = 1 - X_г'' = \frac{\rho_ж/\rho_п}{(b/\delta_к')^3 + (\rho_ж/\rho_п - 1)}. \qquad (12)$$

Из (11) и (12) видно, что вдали от критической точки (когда $\delta_к$ чрезвычайно мал) протяженность переходной зоны ($\Delta X'$ и $\Delta X''$) ничтожна по сравнению с величиной интервала возможного изменения $X$. С ростом температуры $\Delta X'$ и $\Delta X''$ могут существенно увеличиться. Вблизи критической точки соотношения (9) — (12) дают неопределенность (поскольку, с одной стороны, $\delta_к \to \infty$ при $T \to T_{кр}$, однако, с другой стороны, всегда должны выполняться неравенства $b > \delta_к$ или $b > b_ж$. В итоге отношение $b/\delta_к$ остается неопределенным). Исходя из физических соображений, нетрудно установить, что $X_г$ — монотонно возрастающая функция от $X_г \approx 0$ до $X_г \approx 1$. В критической точке при $T \to T_{кр}$ имеем

$$\rho_п = \rho_ж, \qquad \delta_к' = \delta_к'';$$
$$\lim X_г' = \lim X_г'' = X_г, \qquad \lim \Delta X' = \lim \Delta X'' = \Delta X.$$

Из (11) и (12) следует, что $\Delta X' + \Delta X'' = 1 + X_г' - X_г''$. Таким образом, в критической точке $2\Delta X = 1$ или $\Delta X = 0{,}5$. Вблизи критической точки «размытость» переходной зоны в пространстве $X$ столь существенна (до 50% от величины интервала возможного изменения $X$), что не считаться с этим обстоятельством (как делает автор [8, 9]), по-видимому, уже нельзя.

Необходимо еще раз обратить внимание на следующий прием в проведенном выше анализе. Концентрация одной из фаз мысленно уменьшается до такой степени, чтобы характерные размеры частиц этой фазы становились равными критическому размеру $\delta_к$. Поскольку величина флуктуаций соизмерима с $\delta_к$, размытость фазового перехода в рассмотренном случае имела флуктуационную природу.

3. Существует точка зрения, что возможное непрерывное изменение характера изобар, изотерм и др. в переходной зоне противоречит факту существования метастабильных состояний, эффективно используемых на практике (например, в камере Вильсона, пузырьковой камере и др.). При этом в качестве опровергающего довода используется тот факт, что средний квадрат флуктуации плотности, обратно пропорциональный производной $(\partial P / \partial V)_T$ на границе двухфазной зоны, стремится к бесконечности [1].

Авторы рассматриваемой точки зрения не учитывают того, что осреднение квадратов флуктуаций в фиксированной точке пространства производится в течение достаточно длительного времени. При достаточно быстром переходе из однофазной зоны в двухфазную длительность пребывания среды в метастабильном состоянии будет всецело определяться интервалами времени между появлением флуктуаций весьма большой (теоретически бесконечно большой) интенсивности. При появлении флуктуации плотности бесконечно большой интенсивности средний квадрат флуктуаций становится равным бесконечности и состояние среды в малом объеме переходит в равновесное путем образования второй фазы. При рассмотрении условий существования метастабильных состояний необходимо непременно учитывать фактор времени. В противном случае можно прийти к абсурдным результатам.

4. Если поверхность сосуда, в котором находится двухфазная среда, не полностью смачивается жидкостью,— появляется дополнительная «размазанность» фазового перехода, связанная с образованием поверхностей раздела фаз значительной кривизны. В области правой ветви линии насыщения, как отмечалось в [11], при термодинамическом равновесии пара и жидкости имеет место следующее соотношение между давлением пара, окружающим сферическую каплю $P_п$, и давлением насыщенного пара над плоской поверхностью $P_\infty$ при одинаковых температурах

$$P_п = P_\infty \cdot \exp 4[\sigma / D \rho_ж T - 1 / n], \tag{13}$$

где $D$ — диаметр капли, $n$ — число молекул в капле, $T$ — температура.

Из (13) следует: 1) для заданной температуры установившееся давление пара, окружающего каплю, выше, чем давление над плоской поверхностью $P_\infty$; 2) при заданном давлении равновесная температура пара, окружающего капельку $T_п$, должна быть ниже температуры пара над плоской поверхностью жидкости $T_\infty$.

При переходе от однофазной области в двухфазную (например, по изохоре) произойдет «затягивание» конденсации по сравнению с тем случаем, когда $D \to \infty$.

В том случае, когда конденсация происходит на посторонних ядрах (пылинках, каплях другого вещества и др.) или на шероховатой поверхности, вначале она начинается при $T > T_\infty$ — во впадинах с обратной кривизной, при $T = T_\infty$ — на плоских поверхностях и при $T < T_\infty$ — на выступах и посторонних ядрах (при условии одинаковой смачиваемости).

Изложенная точка зрения в полной мере может быть распространена и на область, прилегающую к левой пограничной кривой.

Подводя итог изложенному, можно констатировать, что при переходе из однофазной области к линии насыщения (определяемой соотношениями классической равновесной термодинамики) за счет флуктуаций и конденсации на поверхностях обратной вогнутости уже появляется вторая фаза. Такой характер возникновения второй фазы, в частности, и обусловливает протяженность скачков ряда термодинамических параметров для выделенного объема среды. Однако в ряде теоретических работ авторы отождествляют категории математического анализа — разрывы функций — с категориями экспериментальной физики — «разрывами» некоторых термодинамических величин, наблюдаемыми в условиях реального эксперимента. В предыдущих разделах статьи мы хотели обратить внимание на то, что не всегда имеются основания для такого отождествления.

Сказанное выше относится к квазистатическим бесконечно медленным процессам. Для быстротечных процессов, когда переход через линию насыщения (в термодинамическом понимании) осуществляется в конечные промежутки времени, протяженность скачков или их полное отсутствие является не вызывающим сомнения фактом. Это относится к скорости звука [12], показателю адиабаты, теплоемкостям и другим термодинамическим параметрам.

В заключение авторы отмечают, что работа [10], частичным ответом на которую является настоящая статья, несмотря на ее дискуссионный характер, содержит избыток полемического задора. По мнению авторов, работу [10] можно было бы значительно улучшить, освободив от подобных излишеств.

Московский энергетический институт

Поступила в редакцию 24 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. «Наука», 1964.
2. И. П. Базаров. Термодинамика. Физматгиз, 1961.
3. В. К. Семенченко. Ж. физ. химии, 7, № 21, 1461, 1947.
4. В. К. Семенченко, В. П. Скрипов. Ж. физ. химии, 25, 1951.
5. В. К. Семенченко. Ж. физ. химии, 26, 1337, 1952.
6. М. Е. Дейч, Е. В. Стекольщиков, Г. А. Филиппов. Теплоэнергетика, № 12, 1965.
7. А. В. Воронель, С. Р. Гарбер. Ж. эксперим. и теор. физ., 52, № 6, 1967.
8. В. В. Сычев. Инж.-физ. ж., 3, № 7, 1960.
9. В. В. Сычев. Теплоэнергетика, № 3, 1961.
10. В. В. Сычев. Теплофизика высоких температур, № 6, 1967.
11. П. П. Вегенер, Л. М. Мак. Конденсация в сверхзвуковых и гиперзвуковых аэродинамических трубах. Проблемы механики, вып. III, Изд. иностр. лит., 1961.
12. М. Е. Дейч, Г. А. Филиппов, Е. В. Стекольщиков, М. П. Анисимова. Теплоэнергетика, № 4, 1967.