

METODA DE ANALIZĂ SINERGETICĂ A PROCESELOR IZOBAR-IZOTERME

Victor V.I. HOFFMANN, Gabriela HUMINIC

UNIVERSITATEA TRANSILVANIA, Brașov

1. INTRODUCERE

Metoda de analiza sinergetică permite stabilirea unor corelari între transformările macroscopice și cele microscopice ale sistemelor fizice.

În cazul proceselor isobar-izoterme variabila macroscopică este volumul specific. Prin intermediul parametrului de ordine, denumit *raport de cuplare*, se stabilește legătura între variațiile volumului specific și modificările la nivel molecular care însoțesc procesele isobar-izoterme.

Folosind raportul de cuplare ca parametru de ordine, se face o analiză sinergetică a proceselor isobar+izoterme. Particularizarea relațiilor obținute, pentru procesele de vaporizare (proces izobar-izoterm), a permis identificarea a trei componente ale căldurii de vaporizare, stabilirea unei expresii noi a căldurii de vaporizare precum și descrierea corectă a fenomenelor care însoțesc vaporizarea la parametrii critici și anume transformarea lichidului polarizat în vapori cu molecule asociate.

2. BILANȚUL ENERGETIC AL PROCESELOR IZOBAR-IZOTERME

Bilanțul energetic al proceselor izobar-izoterme este un caz particular al bilanțului energetic general, astfel:

$$dq = dh = du + d(pv) \quad (1)$$

în care: dq – schimbul de căldură; dh – variația entalpiei; du – variația energiei interne; p – presiunea; v – volumul specific; T – temperatura.

Deoarece energia internă este suma energiei libere și a energiei legate:

$$u = f + Ts \quad (2)$$

rezultă:

$$dq = df + d(Ts) + d(pv) \quad (3)$$

În cazul proceselor izobar-izoterme variația temperaturii T , presiunii p și a energiei libere f , fiind nule, rezultă următoarea expresie:

$$dq = Tds + pdv \quad (4)$$

Entropia s poate fi exprimată pornind fie de la formula stabilită de Planck (denumită formula lui Boltzmann), fie de la expresia entropiei informației, dată de Shannon.

În primul caz, formula lui Planck, are forma:

$$s = k \ln W = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots N_n!} \quad (5)$$

Dacă se aplică transformarea Stirling și se folosește notația pentru probabilitate, expresia entropiei devine:

$$s = kN \sum P_i \ln P_i \text{ [J/molK]} \quad (6)$$

În cazul formulei lui Shannon, entropia informației este dată de următoarea relație:

$$H = -\sum P_i \log_2 P_i \text{ [bit]} \quad (7)$$

Aplicând echivalența între unitățile de entropie fizică și cea a informației, adică:

$$1 \text{ [bit]} = k \ln 2 \text{ [J/moleculeK]} = kN \ln 2 \text{ [J/molK]} \quad (8)$$

se regăsește aceeași expresie (6).

Pentru sistemele având componentele echiprobabile relația (6), devine:

$$s = -kN \ln P \quad (9)$$

Probabilitatea ca N componente aflate inițial în volumul V , să se regăsească în elementul de volum ΔV este:

$$P = \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^N \quad (10)$$

Folosind expresiile (9) și (10) se poate exprima variația entropiei atât datorată variației volumului:

$$\Delta s_1 = kN \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (11)$$

cât și datorată variației numărului componentelor distincte de la N_1 la N_2 (condiționată de variația volumului):

$$\Delta s_2 = k(N_2 - N_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (12)$$

variația totală a entropiei fiind:

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 = kN \ln \frac{V_2}{V_1} + k(N_2 - N_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

respectiv

$$\Delta s = kN \left(1 + \frac{N_2 - N_1}{N} \right) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (13)$$

Folosind relația (4) sub forma ei integrată, adică:

$$\Delta q = T \Delta s + p \Delta V \quad [J/mol] \quad (14)$$

și expresia variației entropiei, relația (13), rezultă *efectul termic specific al procesului izobar-izotermic*:

$$I_v = \frac{\Delta q}{M} = \frac{kNT}{M} \left(1 + \frac{N_2 - N_1}{N} \right) \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p}{M} (V_2 - V_1) \quad [J/kg] \quad (15)$$

în care: $\frac{N_2 - N_1}{N} = \beta$ – raportul de cuplare; M – masa molară.

În cazul gazelor perfecte raportul de cuplare β este nul.

Relațiile (13) și (15) pot fi particularizate pentru studiul diferitelor procese izobar-izoterme, cum sunt transformările de fază, analiza putând fi extinsă asupra studiului formării soluțiilor și aliajelor.

3. CALCULUL CĂLDURII DE VAPORIZARE

Ecuția (15), prin particularizarea ei, permite calculul căldurii de vaporizare (proces izobar-izoterm).

Astfel, notând cu $v = \frac{V}{M}$ volumul specific și folosind notațiile v' și v'' pentru lichidul, respectiv vaporii sărați, rezultă expresia căldurii de vaporizare:

$$I_v = \frac{\Delta q}{M} = \frac{kNT}{M} \left(1 + \frac{N'' - N'}{N} \right) \ln \frac{v''}{v'} + p(v'' - v')$$

respectiv

$$I_v = \frac{RT}{M} (1 + \beta) \ln \frac{v''}{v'} + p(v'' - v') \quad (16)$$

în care: R = kN – constanta universală a gazelor; N – numărul lui Avogadro; N', N'' – numărul componentelor distincte în fază lichidă, respectiv a vaporilor;

$$\beta = \frac{N'' - N'}{N} \text{ – raportul de cuplare.}$$

În funcție de valoarea raportului de cuplare β , procesele pot fi: $\beta > 0$: proces de disociere (vaporizarea); $\beta < 0$: proces de asociere (condensarea); $\beta = 0$: indică absența procesului de asociere-disociere $N'' = N' = N$.

Procesele de polarizare dubleză numărul componentelor distincte.

Expresia (16) permite identificarea a trei componente ale căldurii de vaporizare, fiecare având o semnificație bine determinată, astfel:

$$\gg I_{v1} = \frac{RT}{M} \ln \frac{v''}{v'} \text{ – consumul de energie necesar dilatării izoterme de la } v' \text{ la } v''; \quad (17)$$

$$\gg I_{v2} = p(v'' - v') \text{ – energia lucrului de dislocare; \quad (18)}$$

$$\gg I_{v3} = \beta \frac{RT}{M} \ln \frac{v''}{v'} \text{ – schimbul de energie aferent procesului de asociere-disociere \quad (19)}$$

În baza ecuației (16) se poate exprima *raportul de cuplare*, astfel:

$$\beta = \frac{I_v - \frac{RT}{M} \ln \frac{v''}{v'} - p(v'' - v')}{\frac{RT}{M} \ln \frac{v''}{v'}} \quad (20)$$

Pe baza datelor experimentale [4], în figura 1 este reprezentată variația raportului de cuplare β , în cazul apei, în funcție de temperatura de saturare.

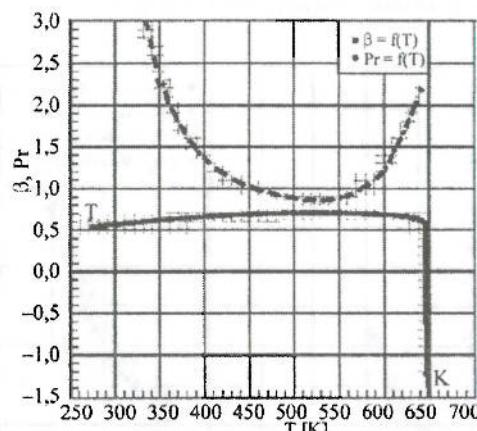


Fig. 1. Variația raportului de cuplare și al criteriului Prandtl în funcție de temperatură.

Din grafic rezultă valoarea pozitivă a raportului de cuplare (disociere) cu excepția unei zone înguste în apropierea temperaturii critice, zonă în care disocierea este transformată în proces de asociere. Valoarea maximă a raportului de cuplare β corespunde temperaturii la care criteriul Prandtl apei saturate are valoarea minimă.

Expresia (16) stabilește, de asemenea, și diferența între gradele de asociere sau disociere ale celor două faze, astfel:

$$\beta = \frac{N'' - N'}{N} \quad (21)$$

Pentru exprimarea valorilor numerice ale fiecărei din cele două rapoarte sunt necesare informații și ipoteze suplimentare.

Curgerile laminare, respectiv turbulente, ale fluidelor sunt considerate în mecanica fluidelor consecințe ale alunecării, respectiv rotirii, unor triunghiuri elementare formate din unirea a trei molecule. Dacă se admite această ipoteză, adică $N' = \frac{N}{3}$ și, de asemenea, se consideră că vaporii în stare de saturatie nu mai conțin molecule asociate ($N'' = N$), rezultă o valoare a raportului de cuplare:

$$\beta = \frac{N'' - N'}{N} = \frac{N''}{N} - \frac{N'}{N} = 1 - \frac{1}{3} = \frac{2}{3} = 0,667 \quad (22)$$

Graficul din figura 1 arată că această valoare a raportului de cuplare corespunde unei valori medii a raportului β , abaterile pronunțate apărând în apropierea temperaturilor punctului triplu și a stării critice T_K . În zona punctului triplu unde $\beta = 1/2$, raportul de asociere în fază lichidă este:

$$\frac{N'}{N} = \frac{N''}{N} - \beta = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \quad (23)$$

Cu valoarea medie a raportului de cuplare $\beta_{med} = 0,667$ s-au efectuat calculele căldurii de vaporizare a diferitelor substanțe. În cazul apei, în intervalul de presiune de interes tehnic major, $1 \text{ bar} \leq p \leq 200 \text{ bar}$, abaterile între valorile calculate și cele experimentale sunt sub 2%.

În figurile 2 și 3 sunt reprezentate curbele de vaporizare pentru H_2O , CO_2 , NH_3 , și Hg , trasate pe baza ecuației (16) și a valorii medii $\beta_{med} = 0,667$, cu excepția mercurului pentru care $\beta_{med} = 0,334$ (fig. 4).

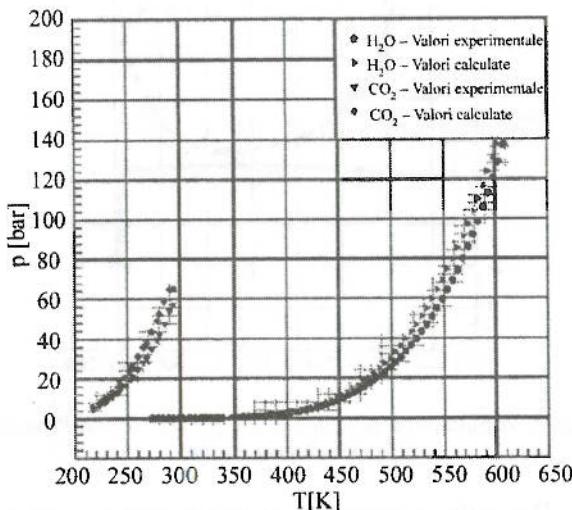


Fig. 2. Variația presiunii vaporilor saturați de H_2O și CO_2 în funcție de temperatură.

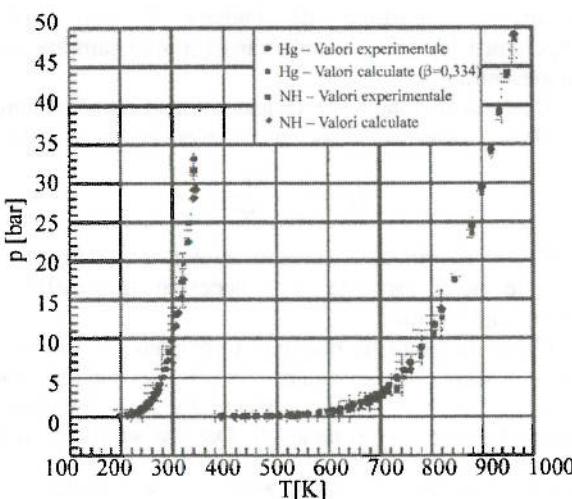


Fig. 3. Variația presiunii vaporilor saturați de Hg și NH_3 în funcție de temperatură.

Apropierea punctelor experimentale de curbele teoretice indică caracterul general al ecuației (16).

Comparată cu ecuația lui Clapeyron, $I_v = T(v'' - v') \frac{dp}{dT}$, ecuația (16) prezintă avantajul formei ei integrate.

4. VAPORIZAREA LA PARAMETRII CRITICI

Raportul de cuplare β , un parametru de ordine sinergetic, permite descrierea corectă a fenomenelor

care însotesc vaporizarea la parametrii critici și stabilirea legăturilor între presiunea p_K , volumul v_K și temperatura T_K în stare critică.

Întrucât căldura de vaporizare este nulă în cazul vaporizării critice, pe baza formulei (20) rezultă raportul de cuplare critic:

$$\beta_K = -\frac{\frac{RT_K}{M} \ln \frac{v''}{v'} + p_K (v'' - v')}{\frac{RT_K}{M} \ln \frac{v''}{v'}} = -\left(1 + \frac{p_K (v'' - v')}{\frac{RT_K}{M} \ln \frac{v''}{v'}} \right) \quad (24)$$

Evoluția volumului specific al celor două faze în imediata apropiere a punctului critic K permite eliminarea nedeterminării din expresia (24) datorată egalității volumelor specifice în stare critică ($v' = v''$) și exprimarea volumului specific critic v_K ca fiind media logaritmică a volumelor specifice ale celor două faze v' și v'' , astfel:

$$v_K = \frac{(v'' - v')}{\ln \frac{v''}{v'}} \quad (25)$$

Prin înlocuirea relației (25) în (24), rezultă următoarea expresie a raportului critic de cuplare, și anume:

$$\beta_K = -\left(1 + \frac{Mp_K v_K}{RT_K} \right) = -\left(1 + \frac{E_p}{E_c} \right) \quad (26)$$

Cuplarea moleculelor în cazul gazelor reale ($E_p > 0$), devine posibilă dacă $E_c > E_p$, astfel încât domeniul posibil de variație a valorii raportului de cuplare critic este:

$$-2 < \beta_K < -1 \quad (27)$$

Raportul critic de cuplare calculat pentru 26 de substanțe se încadrează într-un interval chiar mai îngust, astfel:

$$-1,32 < \beta_K < -1,18 \quad (28)$$

ceea ce îndreptățește exprimarea dependenței:

$$\frac{T_K}{M} = -\frac{p_K v_K}{R(1+\beta_K)} \quad (29)$$

stabilită pe baza formulei (26), ca fiind cvasilineară:

$$\frac{T_K}{M} \equiv C \frac{p_K v_K}{R} \quad (30)$$

Folosind relațiile (20) și (26) se poate urmări (fig. 1) variația raportului de cuplare a apei în apropierea stării critice. La temperatura $T_{a=0}$ se încheie disocierea fazei lichide, numărul componentelor distincte ale celor două faze devenind egal $N' = N'' = N$.

De asemenea, se poate observa că o variație elementară de temperatură $\Delta T = T_K - T_{a=0} = 0,1002 \text{ K}$ produce o polarizare magnetică a fazelor lichide.

Analogia sistemelor lichid-vapori cu sistemele magnetice, folosită în cercetările efectuate de E. Ising și K.G. Wilson stabilește corespondența între temperatura critică a vaporilor și temperaturile Curie a materialelor feromagnetice. Polarizarea magnetică în

zona temperaturii Curie, ordonarea spinilor și cuplajul de schimb explică prin analogie fenomenele din zona stării critice, acestea fiind consecințe ale distanței reduse între molecule (distanță care se situează în jurul a două diametre ale nucleului moleculelor) care îngreunează mișcarea moleculelor [1].

Valoarea numerică a raportului de cuplare reflectă, de asemenea, proprietățile magnetice ale lichidelor aflate la starea de saturatie. Polarizarea magnetică a lichidului saturat explică și anomalia mercurului (fig. 4) unde, spre deosebire de restul substanțelor cercetate, pentru care raportul mediu de cuplare este $\beta_{med} = 2/3$, raportul de cuplare mediu al mercurului are valoarea $\beta_{med} = 1/3$.

Polarizarea fazei lichide a mercurului și la temperaturii sub $T_{a=0}$ modifică raportul mediu de cuplare a fazei lichide de la $N'/N = 1/3$ la $N'/N = 2/3$, ceea ce rezultă în condițiile $N'' = N$ o valoare medie a raportului de cuplare.

$$\beta_{med} = \frac{N'' - N'}{N} = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3} \quad (31)$$

Această ipoteză se verifică experimental prin compararea variației raportului de cuplare a substanțelor cu proprietăți magnetice diferite. Astfel, în fig. 4 sunt reprezentate comparativ, în funcție de temperatura redusă T/T_K , variațiile rapoartelor de cuplare pentru H_2O , NH_3 , CO_2 (substanțe paramagnetică) comparativ cu variația raportul de cuplare al Hg (metal diamagnetic).

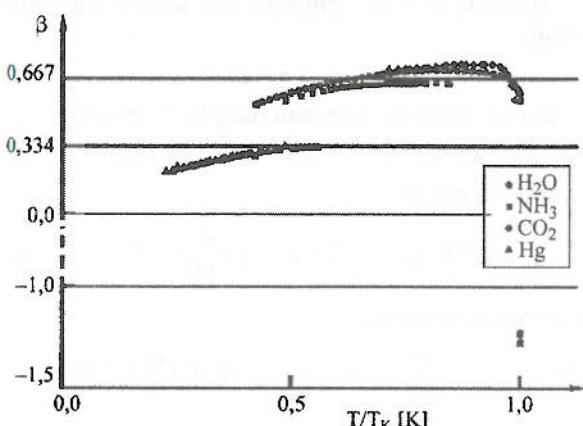


Fig. 4. Variația rapoartelor de cuplare în funcție de temperatura redusă.

De asemenea, din fig. 4 se poate observa polarizarea mercurului pe întregul interval de temperatură cuprins între temperatura punctului triplu și temperatura critică, acesta având un raport de cuplare $\beta = 0,334$, spre deosebire de substanțele paramagnetică care la temperaturi joase nu prezintă efecte magnetice și pentru care, raportul de cuplare are valoarea $\beta = 0,667$. Această diminuare a valorii raportului de cuplare de la $\beta = 0,667$ la $\beta = 0,334$ se datorează efectului polarizării fazei lichide.

Polarizarea lichidelor paramagneticice apare într-un interval foarte redus de temperaturi în apropierea temperaturii critice unde $N' = 2N$ și $N'' = N$, aceasta putând fi ușor de observat pe figura 4, diminuarea drastică, liniară a raportului de cuplare rezultând chiar din valorile negative ale acestuia. Apropierea valorilor la starea critică a celor patru substanțe cercetate se datorează efectului suprapunerii la starea critică a efectului paramagnetic (predominant) peste cel diamagnetic.

Întrucât în timpul vaporizării critice, mărimile de stare fundamentale, presiunea, volumul și temperatura rămân constante, singurele fenomene care pot caracteriza vaporizarea critică sunt ordonarea spinilor și asocierea moleculelor, exprimate numeric prin raportul critic de cuplare, vaporizarea critică transformând lichidul polarizat în vapori cu molecule asociate, procesul fiind analog cu fenomenele magnetice din zona temperaturilor Curie, unde polarizarea magnetică prin ordonarea spinilor și cuplajul de schimb, transformă substanța feromagnetică în substanță paramagnetică [3].

CONCLUZII

Metoda de analiză sinergetică a proceselor de vaporizare, bazată pe raportul de cuplare, prezintă numeroase avantaje în comparație cu metodele bazate pe teoria rețelelor, acestea fiind concretizate prin stabilirea relațiilor matematice între *exponenții critici* care diferă de la un autor la altul.

Astfel, avantajele metodei sinergetice sunt următoarele:

- elimină necesitatea proceselor de scanare;
- pune în evidență variația numărului de molecule aflate în noduri în funcție de temperatură;
- stabilește legătura între parametrii critici de stare (presiune critică, volum critic și temperatură critică);
- descrie etapele procesului de vaporizare la starea critică, acestea fiind polarizarea magnetică, ordonarea spinilor și cuplajul de schimb.

De asemenea, metoda de analiză sinergetică permite identificarea rețelelor moleculare pentru lichidul și vaporii aflați la starea de saturatie. Spre deosebire de rețeaua Ising care prevede alternarea nodurilor ocupate cu molecule cu noduri vide, rețeaua critică prevede pentru lichid ocuparea tuturor nodurilor cu molecule polarizate (spini) iar pentru vapori, alternarea nodurilor cu două molecule urmate de noduri vide [2].

BIBLIOGRAFIE

- [1] Hoffmann V.V.I., Huminic G., *Synergy analysis of the vaporisation processes*, I.J.A.M.E., Vol. 9, Nr. 4, 2004, Polonia, p. 701-713.
- [2] Hoffmann V.V.I., Huminic G., *The coupling ratio the parameter of order of the phase transformation*, Fourth International Conference on Computational Heat and Mass Transfer, Paris, 2005.
- [3] Hoffmann V.V.I., Huminic G., *The vaporization process of the water at critical state*, First International Conference Advanced Concepts in Mechanical Engineering, Iași, 2004, p. 239-244.
- [4] Ražnjević K., *Tabele și diagrame termodinamice*, Editura Tehnică, 1978.