

Математична модель рівноваги в системі “вода - водяна пара”

При використанні основних фізико-хімічних законів та відомих методів обробки експериментальних даних одержана математична модель рівноваги в системі “вода - водяна пара”. Модель може бути корисною при розрахунках процесів сушіння в металургії, ливарному виробництві, сільському господарстві тощо.

випаровування вологи, рівновага, математична модель

При розрахунках процесів сушіння в різних галузях виробництва (металургія, ливарне виробництво, зернове господарство, виробництво будівельних матеріалів тощо) треба мати достатньо точну інформацію щодо температурної залежності рівноважного тиску водяної пари. Відповідні дані представлені в літературі здебільшого у вигляді таблиць [1] або номограм [2], тоді як для використання сучасної комп'ютерної техніки потрібні математичні моделі у вигляді рівнянь, що пов'язують між собою вищевказані величини.

Можливі форми зазначеної залежності може підказати теорія фазової рівноваги.

Якщо той чи інший компонент (наприклад, H_2O) переходить із однієї фази (вода) в іншу (водяна пара), то зміни енергії Гібса обох фаз dG' і dG'' можна представити, як відомо [2], рівняннями:

$$dG' = -S'dT + V'dp; \quad (1)$$

$$dG'' = -S''dT + V''dp, \quad (2)$$

де S' і S'' , а також V' і V'' – ентропії і об'єми фаз, що взаємодіють;

dT і dp – диференціали температури і тиску.

При рівновазі величини dG' і dG'' дорівнюють нулю, отже праві частини рівнянь (1) і (2) однакові, тому, прирівнявши їх, після перетворень одержуємо вираз

$$dp/dT = (S'' - S')/(V'' - V'). \quad (3)$$

При позначенні різниці об'ємів через ΔV і врахуванні того, що для оборотного процесу різницю ентропій можна представити як відношення ентальпії випаровування L до температури T , вираз (3) перетворюється у відоме рівняння Клаузіуса - Клапейрона:

$$dT/dp = L/T\Delta V. \quad (4)$$

Рівняння (4) є однією з можливих форм відшукованої залежності, однак для практичного використання цього рівняння необхідні чисельні значення величин L і ΔV , які залежать від параметрів стану системи, причому ці залежності часто невідомі.

В рівнянні (4) ціною несуттєвих припущень можна позбутися змінної величини ΔV . З цією метою, враховуючи, що об'єм пари в тисячі разів більший за об'єм рідини і що в області невеликих тисків пара за своїми властивостями близька до ідеального газу, замість ΔV підставляємо об'єм пари V . Далі, скориставшись рівнянням Менделєєва - Клапейрона

$$V = RT/p, \quad (5)$$

після перетворень знаходимо відшукувану залежність у наступній диференціальній формі:

$$d \ln p = (L/RT^2) dT. \quad (6)$$

Слід зауважити, що рівняння (6) можна одержати іншим шляхом [3], застосувавши до процесу “рідина \rightleftharpoons пара” рівняння ізобари.

Проінтегрувавши рівняння (6) за умови, згідно з якою при температурі $T = 373 \text{ K}$ рівноважний тиск водяної пари $p = 1 \text{ атм}$, одержуємо відшукувану математичну модель у вигляді рівняння

$$\ln(p/p_0) = (L/R)(1/T_0 - 1/T), \quad (7)$$

де p_0 і T_0 – координати деякої реперної точки.

Якщо температура T_0 відповідає рівноважному тиску $P_0 = 1 \text{ атм}$, то рівняння (7) набуває вигляду

$$\ln p = (L/R)(1/T_0 - 1/T). \quad (8)$$

Для системи “вода-водяна пара” при використанні довідникових даних [4] $L = 40905 \text{ Дж/моль}$, $T_0 = 373 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ атм}$, $R = 8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$ одержуємо:

$$\ln p = -4920/T + 13,19. \quad (9)$$

Зауважимо, що вираз (9) є теоретичною математичною моделлю [5] процесу випаровування води, оскільки він отриманий суто теоретичним шляхом, а присутні в ньому константи мають чіткий фізичний зміст і визначаються із відповідних довідників.

В той же час слід мати на увазі, що чисельні значення констант рівняння (9) є досить приблизними, бо містять у собі як похибки внаслідок усіх вищезазначених припущень, так і неточності значень прийнятих фізичних величин.

Для підвищення точності математичної моделі слід, зберігши її форму у вигляді рівняння $\ln p = A/T + B$, провести ідентифікацію моделі, уточнивши значення параметрів A і B на підставі надійних експериментальних даних, наведених, наприклад, у книзі [1] і представлених у табл. 1.

Таблиця 1 – Залежність між p і T для системи “вода - водяна пара”

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T) \times 10^3$	$P_{\text{експ.}}, \text{атм}$	$\ln p$					
				експ.	за формулою				
					(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	273	3,6630	0,0061	-5,0982	-4,8320	-5,0476	-5,0611	-5,0636	-5,0959
10	283	3,5336	0,0123	-4,3998	-4,1952	-4,3746	-4,3932	-4,3942	-4,4222
20	293	3,4130	0,0234	-3,7563	-3,6018	-3,7474	-3,7709	-3,7705	-3,7945
50	323	3,0960	0,1233	-2,0931	-2,0422	-2,0991	-2,1352	-2,1311	-2,1445
80	353	2,8329	0,4763	-0,7417	-0,7477	-0,7309	-0,7776	-0,7704	-0,7750
100	373	2,6810	1,0132	0,0131	-0,00035	-0,0590	0,00622	0,01512	0,01558
125	398	2,5126	2,3802	0,8419	0,8282	0,9347	0,8752	0,8860	0,8921
$(\Delta y)^2$				0	0,01994	0,00202	0,000836	0,000807	0,00118

Ідентифікацію моделі проводимо чотирма методами: графічним, методом середніх, методом найменших квадратів, а також знаходженням параметрів прямої лінії по координатах двох реперних точок.

Графічний метод полягає у побудові прямої лінії в координатах $x = 1/T$, $y = \ln p$ (рис. 1). При цьому параметр A є кутовим коефіцієнтом похилої прямої, а

параметр B дорівнює відрітку, що відтинається прямою на осі ординат. Згідно з рис. 1 $A = -5200$, $B = 14$. Таким чином, графічним методом знаходимо рівняння

$$\ln p = -5200/T + 14. \quad (10)$$

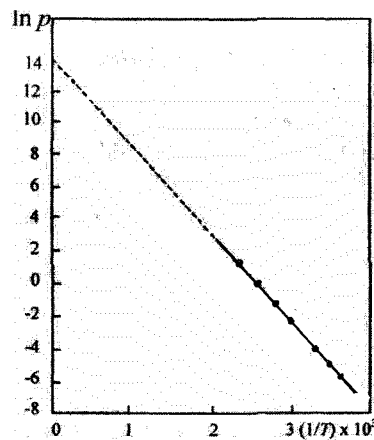


Рисунок 1 – Залежність $\ln p$ від $1/T$ для системи “вода - водяна пара”

Метод найменших квадратів (МНК), як відомо, полягає в мінімізації суми квадратів відхилень модельних значень вихідного параметра від експериментальних його значень. На підставі даних табл. 1 за стандартною комп’ютерною програмою цим методом знайдено:

$$\ln p = -5170,5/T + 13,88. \quad (12)$$

Нарешті, ще один вираз для відшукованої моделі було знайдено по двох точках табл. 1: $(1/T)_1 = 3,663 \cdot 10^{-3}$, $(\ln p)_1 = -5,0982$; $(1/T)_2 = 2,681 \cdot 10^{-3}$, $(\ln p)_2 = 0,0131$. Цим даним відповідає рівняння

$$\ln p = -5205/T + 13,97. \quad (13)$$

Співвідношення (9)...(13) близькі одне до одного, але характеризуються різною точністю. Для того, щоб віддати перевагу одному з них, були розраховані середні

квадрати відхилення $(\overline{\Delta y})^2$ модельних значень величини $\ln p$ від експериментальних. Згідно з одержаними даними (див. табл. 1) найбільш точним є знайдене за МНК рівняння (12) $(\overline{\Delta y})^2 = 0,000807$. Майже таку ж точність забезпечують метод середніх

(формула (11), $(\overline{\Delta y})^2 = 0,000836$) і метод знаходження параметрів прямої за двома

реперними точками (формула (13), $(\overline{\Delta y})^2 = 0,00118$). Достатньо високу точність

забезпечує графічний метод (формула (10), $(\overline{\Delta y})^2 = 0,00202$). Як і слід було очікувати, найменш точною виявилася формула (9), знайдена суто теоретичним шляхом. Проте цінність цієї формули полягає в тому, що по ній визначена форма зв’язку між змінними величинами в розглянутій системі.

Висновки

Одержано теоретичну і теоретико-статистичні версії математичної моделі, що характеризує рівновагу в системі “вода - водяна пара”. Модель необхідна для розв’язання наукових і практичних задач щодо процесу сушіння матеріалів у різних галузях народного господарства (металургія, ливарне виробництво, зернове

господарство, виробництво будівельних матеріалів тощо). Показано, що найбільш точним є рівняння (12) $\ln p = -5170,5/T + 13,88$, одержане при використанні МНК.

Список літератури

1. Алабовский А.Н., Константинов С.М., Недужий И.А. Теплотехника.– К.: Вища школа, 1986.– 255 с.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.
3. Сабірзянов Т.Г., Кропівний В.М. Теплотехніка ливарних процесів: Навчальний посібник для студентів спеціальності 8.090205 “Обладнання ливарного виробництва”. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 402 с.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / У.Д. Верягин, В.П. Машарев, Н.Г. Рябцев и др. – Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
5. Сабірзянов Т.Г. Математичне моделювання технологічних процесів лиття: Навчальний посібник для студентів спеціальності 8.090205 “Обладнання ливарного виробництва”. – Кіровоград: КНТУ, 2007. – 74 с.
6. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. – М.: Гостехтеоретиздат, 1953. – 608 с.

Т. Сабирзянов

Математическая модель равновесия в системе «вода - водяной пар»

При использовании основных физико-химических законов, а также известных методов обработки экспериментальных данных получена математическая модель равновесия в системе «вода - водяной пар». Модель может быть использована при расчетах процессов сушки в металлургии, литейном производстве, сельском хозяйстве, других отраслях народного хозяйства.

T. Sabirjanov

Mathematical model of equilibrium in “water - steam” system

In the article, at using of general physical-chemistry laws and experimental data the mathematical model of equilibrium in “water - steam” system is obtained. The model is useful to calculation of drying process in metallurgy, foundry, agriculture etc.

Одержано 03.11.10