

1-124

汽-液相变中成核的热力学理论

Thermodynamic Theory of Nucleation in Liquid-Vapor Phase Transition

95, 18(2)
1-8

曾丹苓

Zeng Danling

0419.13

(重庆大学热力工程系, 重庆, 630044)

摘 要 对现有汽-液相变过程有关文献中关于汽泡形成过程的分析提出了不同看法, 并利用热力学理论从亚稳平衡态的特性出发对汽泡形成的热力学机制作出了分析, 对系统从液态转变到汽-液共存状态的各阶段作出了说明。

关键词 汽-液相变; 成核理论; 亚稳平衡态可用能判据; 稳定性分析

热力学

中国图书资料分类法分类号 TK122

ABSTRACT In the present paper a distincted viewpoint and understanding about the liquid-vapor phase transition process is proposed which is different from that in some of the existing articles. The thermodynamic mechanism of the formation of bubbles is investigated from the viewpoint of the characteristics of the metastable equilibrium states in accordance with thermodynamic theory. The stages of state transformation of the system from the pure liquid to the liquid-vapor coexisting states are discussed in detail. By this way the explanation on the physical essence of the liquid-vapor phase transition process and its correct description are thus provided.

KEY WORDS liquid-vapor phase transition, nucleation theory, metastable equilibrium state, availability criterion, stability analysis.

0 引 言

在液体沸腾的均匀核化理论中, 汽核形成的机制一直是引起人们广泛关注的问题, 因为它不仅是均匀核化理论中的一个最基本的问题, 而且直接关系到沸腾相变过程的起始条件及液体的极限过热度等, 在理论和实践上均具有重要意义, 众所周知, 后者还与液体的蒸发汽化引起的工业事故有关。然而, 更为重要的是, 成核机制的研究关系到对核沸腾这一物理现象本质的认识, 对它的规律的把握及过程的控制。

关于成核机制已有不少学者进行过不同的论述, 提出过对过程的不同解释和设想。本文的目的是从热力学基本理论出发分析汽核形成的热力学机制, 使对此过程能建立起更为全面和深入的理解。

* 收文日期: 1994-11-10

1 成核过程的可用能分析质疑

1.1 成核过程的可用能分析方法的回顾

一般文献中对成核过程分析的大致步骤可描述如下:

考虑在环境压力 P_0 、温度 T_0 下的成核过程,如图1所示。研究系统从纯液态变化到包含一个半径为 r 的汽泡时系统可用能的变化。显然,所研究的系统为一个非连续系,它包含液相,汽相及将液汽分隔的表面相。各相的可用能可根据其定义式

$$\Phi = U + P_0V - T_0S$$

分别表示如下:

$$\Phi^l = U^l + P_0V^l - T_0S^l = m^l[\mu^l - (P^l - P_0)v^l + (T^l - T_0)s^l]$$

$$\Phi^r = U^r + P_0V^r - T_0S^r = m^r[\mu^r - (P^r - P_0)v^r + (T^r - T_0)s^r]$$

$$\Phi^s = A(u^s - T_0s^s) = A\left[\sigma - (T^r - T_0)\frac{d\sigma}{dT^r}\right]$$

假定

$$T^l = T^r = T_0, \quad P_0 = P^l, \quad \sigma = \text{const}$$

得到

$$d\Phi = d\Phi^l + d\Phi^r + d\Phi^s = (\mu^r - \mu^l)dm^r + (P_0 - P^r + \frac{2\sigma}{r})dV^r - (T_0 - T^r)dS^r \quad (2)$$

进一步可假定蒸汽为理想气体,且整个系统处于热平衡,即 $T^r = T^l = T_0$

将式(2)积分,经整理得到

$$\Delta\Phi = \frac{4}{3}\pi r^3 P_r^s \ln \frac{P_r^s}{P_r^l} - \frac{4}{3}\pi r^3 \sigma \ln \frac{P_r^s}{P_r^l} - \frac{20}{3}\pi r^2 \sigma \quad (3)$$

式中, P_r^s 及 P_r^l 分别为汽泡在任意半径 r 及中肯半径 r_c 时泡内蒸汽的压力。笔者所导出的式(3)与其它文献稍有不同的是,计入了蒸汽密度 ρ^s 随 P^r, T^r 的变化,而在其它文献中大多假定气体是不可压缩的,即 $d\rho^s = 0$ 。

在假定力平衡条件随时得到满足时,即 $P_r^s = P^r + 2\sigma/r$ 可将式(3)改写为

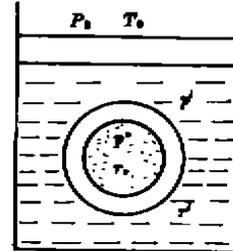
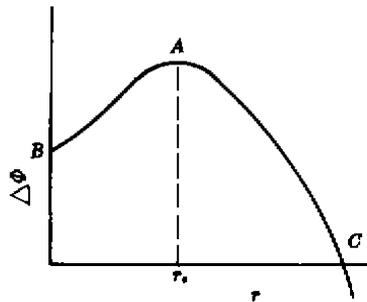


图1 汽核模型

$$\Delta\Phi = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(P' + \frac{2\sigma}{r}\right) \ln \frac{P' + \frac{2\sigma}{r}}{P' + \frac{2\sigma}{r_c}} - \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma \ln \frac{P' + \frac{2\sigma}{r}}{P' + \frac{2\sigma}{r_c}} - \frac{20}{3}\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

图2 $\Delta\Phi$ 随 r 的变化

这样在给定 P_0, T_0 下即可利用(4)式作出 $\Delta\Phi$ 随 r 变化的曲线,如图2所示。 $\Delta\Phi$ 即是在定温 T_0 及定压 P_0 环境中形成一个半径为 r 的汽泡外界需要对系统完成的功量 $W = \Delta\Phi$ 。图2所示的 $\Delta\Phi - r$ 曲线是一条经历极大值的曲线,在 $r < r_c$ 时系统的可用能随 r 增加,在 $r > r_c$ 时随 r 减小,而在 $r = r_c$ 时 $\Delta\Phi$ 达到极大值。

由于在定压 P_0 定温 T_0 环境中一切实际过程只能沿着可用能减少的方向进行,即 $\delta\Phi \leq 0$ 而在达到平衡时可用能具有极小值,此时有

$$\begin{aligned} \delta\Phi &= 0 \\ \delta^2\Phi &> 0 \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)为平衡条件, $\delta^2\Phi > 0$ 为平衡的稳定性条件。对比图2所示曲线可以看出,当汽泡半径等于临界半径 $r = r_c$, 而整个系统处于平衡时,可用能 Φ 并不是具有极小值而是极大值,因此得出结论:平衡是不稳定的。由于一切可实现的过程是沿着 $\delta\Phi < 0$ 的方向进行,因此只有当 $r > r_c$ 时汽泡的长大才是可能的;当 $r < r_c$ 时,汽泡不可能长大自发过程指向 r 减小的方向,即导致汽泡的萎缩。

1.2 讨论

1) 注意到上面所导出的 $\Delta\Phi - r$ 关系式(4)是以系统热平衡已经建立作为前提来讨论的,这时, T_0 已不是一般意义上的环境温度,例如大气参考温度,而是系统处于平衡 $r = r_c$ 时的系统温度,也就是在压力 P' 下过热液体的温度,即

$$T_0 = T^* = T' = T_s(P_0 = P') + \Delta T_s \quad (6)$$

式中 ΔT_s 为系统达平衡时液体的过热度。而 $T_s(P_0)$ 为环境压力 P_0 下液体的热力学饱和温度。这样,前面的可用能则是对这样的环境定义的,即式(1)中的 P_0, T_0 分别为系统处于平衡状态时过热液的压力和温度,因而它已经失去了一般可用能函数的含义。而我们知道,过热液本身是处于亚稳平衡状态,它在一定条件下将失去稳定性。因此,用这样的参数作为环境参数是不合适的。同时,还须指出,过热度 ΔT_s 与 r_c 有关,并非一个恒定的不变量,而且对于处于亚稳态的过热液我们目前尚不能准确的确定其热力学特性量(这需要进行独立的实验,遗憾的是我们目前尚未拥有充分的有关亚稳态特性的实验资料),所以,用这样一个非恒定的不完全稳定的状态作为参考状态所定义的 Φ 是没有确定的意义的。利用这种没有确定意义的可用能函数来进行分析将不可避免地带来不必要的困惑,使问题得不到清晰的解释。

由此可见,前面为了使问题简化所作的一些假定仅仅是使问题的数学表达式得到了形式上的简化,却使其物理内涵变得模糊不清,效果适得其反。遗憾的是,以上分析方法累见

于有关文献中,因此有必要进行进一步的分析。

2) 图2中 $\Delta\phi$ 随 r 上升的BA线段往往会引起一些困惑和误解。因为在定温 T_0 、定压 P_0 系统中,任何实际过程只能沿着 $\Delta\phi < 0$ 的方向进行,使 $\Delta\phi < 0$ 的过程是不可能发生的,这即是说在系统中汽泡不可能长大到 $r = r_c$ 。而只有 $r > r_c$ 时汽泡才能长大,然而,在沸腾过程中汽泡从无到有的现象却经常被人们观察到,这不是与热力学原理相违背吗?因此如何正确地解释这一过程也是一个引起人们关注的问题。

应该指出,在以上分析中利用恒定 P_0 、 T_0 下可用能最小判据来进行系统的平衡条件及平衡稳定性条件的分析是无可指责的。热力学理论为我们提供的各种判据是等效的,可根据分析问题的方便选择其中任意一种,所得到的结论是相同的。但是,这里所涉及的离开平衡的变动却是一种虚变动,是假拟的而不是真实的。譬如在前面的分析中认为在 P_0 、 T_0 下产生一个 $r = r_c$ 的汽泡所作的功为 $\Delta\phi$ 同时又假定 P_0 、 T_0 为处于平衡的过热液的一对亚稳态参数,在这样的环境中要使过热液在没有其它外源的情况下产生汽泡而使其可用能增加 $\Delta\phi$ 实际上是无法实现的,因为这时我们不可能向系统输入热量(已假定系统处于热平衡中),也不可能向系统输入功量(因为在形成汽泡时 $dV_{grs} > 0$),系统只可能对外作功而不可能输入功。因此把虚变动 $\Delta\phi$ 作为汽泡形成过程中实际所需要的功,并把 $\Delta\phi-r$ 曲线作为汽泡生成过程的描述,实际上是把虚变动作为真实变化来对过程进行分析,是不适当的,这就是引起某些困惑和误解的原因所在。

3 核化过程的热力学分析

3.1 定压下液体的吸热过程

让我们从实际的定压沸腾过程入手进行分析。假定液体在 P_0 下定压吸热,从环境温度 T_0 提高到任意温度 T' ,我们仍然来分析其可用能的变化,可用能的定义仍一如式(1)所示。所不同的是其中的 P_0 、 T_0 分别代表一般惯用的环境参数,例如大气环境的参数,它们是恒定不变的。

在定压 P_0 下将液体从 T_0 加热产生温升 dT' 时的吸热量 dQ' 及可用能的变化 $d\phi'$ 分别为

$$dQ' = dU' + P_0 dV' \quad (7)$$

$$d\phi' = dU' + P_0 dV' - T_0 dS' \quad (8)$$

液体吸热的同时必然有某热源放出热量,同时将传递相应的可用能。假定热交换过程是可逆的,热源温度 T_{so} 应随时等于液体温度 T' ,即

$$T_{so} = T'$$

根据能量平衡原理系统吸入的热量应等于热源放出的热量,即

$$dQ' = -dQ_{so}$$

因此,热源的可用能的变化为:

$$d\phi_{so} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{so}}\right)dQ_{so} = -\left(1 - \frac{T_0}{T'}\right)dQ' \quad (9)$$

将式(8)、(9)相加,并利用式(7),得到热源和系统总的可用能变化为:

$$d\phi_1 = d\phi' + d\phi_{so} = dU' + P_0 dV' - T_0 dS' - \left(1 - \frac{T_0}{T'}\right) (dU' + P' dV') \quad (10)$$

或
$$d\phi' = -d\phi_{so}$$

可见, 在可逆定压加热过程中, 液体可用能的增加等于热源可用能的减少。

如果考虑不可逆因素, 例如, 假定 $T_{so} > T'$, 则易导出

$$d\phi_1 = d\phi' + d\phi_{so} = T_0 \left(\frac{T'}{T_{so}} - 1 \right) dS' < 0$$

或

$$d\phi' < -d\phi_{so}$$

说明由于不可逆因素的存在, 液体得到的可用能将小于热源失去的可用能, $|d\phi_1|$ 正是过程中可用能的损失。

由此可以推断, 液体在定压 (P_0) 过程中, 由常温 T_0 升至其过热温度 T_{sur} 时其可用能的增加是以热源可用能的减少作为补偿的, 因而是一个可实现过程, 一个依靠外热源作用完成的一个非自发过程。

3.2 过热液的稳定性及汽化

当液体被加热而成为过热液时, 液体将处于亚稳态, 进入了状态方程的多值区。若汽体满足立方型状态方程, 其在 $P-V$ 坐标面上的状态变化用图 3 表示, 亚稳过热液的状态如图中的 A_2 点。过 A_2 的定温线可在 $\mu-P$ 坐标系中绘出。若将图 3 上的各等温线移植到 $\mu-P$ 图上可绘出图 4。由图可见, 过 A_2 的等压线交过同一点的等温线于三个点: A_1, A_2, A_3 , 其化学势有以下关系

$$\mu_{A_1} > \mu_{A_2} > \mu_{A_3}$$

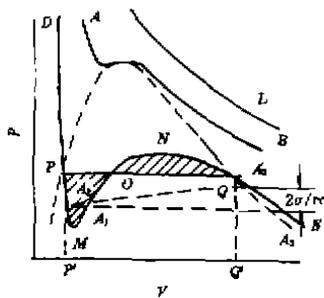


图 3 $P-V$ 状态图

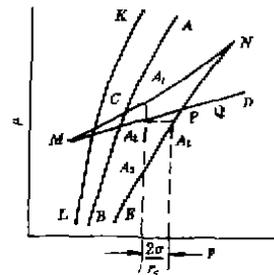


图 4 $\mu-P$ 状态图

处于 A_3 状态的过热蒸汽属稳定平衡状态, 其化学势最低, 处于 A_1 的状态, 其化学势最高, 系不稳平衡态, 而处于 A_2 状态的过热液其化学势处于二者之间, 因它的化学势未达到最低而处于亚稳平衡态。处于 A_2 状态的液体在有限扰动的作用下将向较之更为稳定的 A_3 状态运动, 即液体有汽化的趋势。在扰动作用下部分液体将汽化, 形成汽泡直至系统重新建立起平衡为止。例如当维持定压而使 A_2 向 A_3 转化时, 由于部分汽化, 液体温度降低, 液体与热源在温差作用下将吸入热量, 同时得到可用能。过程进行到两相的化学势相等时为止, 这时系统内液体处于 A_2 态而汽体处于 A_2' 态, 整个系统满足平衡条件。

$$T^r = T^l; \quad P^r = P^l + \frac{2\sigma}{r_c}; \quad \mu^r = \mu^l \quad (11)$$

同时,由于液体吸入了热量,有可用能输入,因此其总的可用能将增加,这即是临界汽泡形成过程中 $\Delta\Phi$ 增加的过程的可能的解释。如果不是维持定压而是在其它条件产生扰动,系统也将过渡到某种与所处条件相适应的平衡状态。

关于亚稳平衡态,正如 J. Kestin 教授在文献[1]中所指出的那样,它可想象为某种具有内部约束的状态,在内部约束存在时,它与稳定平衡态没有区别,一旦内部约束去除时(即在扰动作用下),则它将向较之更为稳定的具有较低功势函数的状态运动。这一过程与不可逆过程相类似,因为其逆过程(在扰动作用下从稳定态变为亚稳定态的过程)是不可能实现的。因此,可以认为 A_2 及 A_3 间化学势差 $\Delta\mu_{A_2-A_3}$ 即是使汽泡出现的初始动力。

由于从亚稳态向较之更稳定的稳定平衡态的过渡过程类似于某种不可逆过程,从热力学的角度看我们无法探究其细节,特别是我们无法想象汽泡是从 $r=0$ 变到 $r=r_c$ 的某种确定的渐变过程,因为 $r=0$ 或接近于 0 时的蒸汽我们将无法再视之为一个热力学系统。因此,作者认为对核化过程我们宁可把它想象为系统在扰动作用下产生的一个突变过程。这一点将在以下作进一步分析。

对从过热液变化到汽泡出现的过程也可进行可用能分析如下:

汽、液及表面相可用能变化可分别写作:

$$d\Phi^r = dU^r + P_0 dV^r - T_0 dS^r$$

$$d\Phi^l = dU^l + P_0 dV^l - T_0 dS^l$$

$$d\Phi^s = d(A\Phi^s) = d[A(u^s - T_0 s^s)] = d\left\{A\left[\sigma - (T^l - T_0) \frac{d\sigma}{dT^l}\right]\right\}$$

有

$$d\Phi^s = \sigma dA$$

由此得到系统总可用能变化为

$$d\Phi = d\Phi^r + d\Phi^l + d\Phi^s = dU^r + P_0 dV^r - T_0 dS^r + dU^l + P_0 dV^l - T_0 dS^l + \sigma dA$$

在过程中系统向热源吸入热量

$$dQ_{s1s} = dQ^r + dQ^l + dQ^s = dU^r + P^r dV^r + dU^l + P^l dV^l + \sigma dA$$

热源可用能的变化为

$$d\Phi_{so} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{so}}\right) dQ_{so} = -\left(1 - \frac{T_0}{T_{so}}\right) dQ_{s1s}$$

式中 T_{so} 为热源的温度, $T_{so} > T^r$; $T_{so} > T^l$

系统和热源总可用能的变化经整理可写作:

$$d\Phi_t = d\Phi + d\Phi_{so} = T_0 \left[\left(\frac{T^l}{T_{so}} - 1\right) dS^l + \left(\frac{T^r}{T_{so}} - 1\right) dS^r + \left(\frac{T^l}{T_{so}} - 1\right) dS^s \right] < 0 \quad (12)$$

在推导中用到了 $P^r = P^l + 2\sigma/r_c$, $P^l = P_0$ 及 $\sigma = \text{const}$ 的条件。上式说明

$$d\Phi < -d\Phi_{s0}$$

系统得到的可用能小于热源可用能的减少。过程中由于传热存在温差,因而产生了可用能损失。

当 $T^* = T' = T_{s0}$ 时得到 $d\Phi = -d\Phi_{s0}$

说明系统得到的可用能等于热源可用能的减少。这时,过程是可逆的,可用能损失为0。

由此可见,在成核过程中,系统是靠亚稳态向较之更稳定的状态过渡的过程中,通过由外吸入热量而使其可用能得到增加的。

3.3 有限扰动及临界半径

利用式(11)的三个平衡条件,在假定整个系统温度 T 恒定不变,表面张力 $\sigma = \text{const}$,蒸汽为理想气体,且 $v'' \gg v'$ 时,可导出临界汽泡半径的表达式如下^[2]

$$r_c = \frac{2\sigma v'}{RT \ln \frac{P_s}{P'}} \quad (13)$$

式中 P_s 为与系统温度 T 对应的热力学饱和压力。这时液相为压力 P' 下的过热液,因此温度 T 也可用其过热度 ΔT 表示为 $T = T_s(P') + \Delta T$, (14)

由此在给定 P' 时可利用式(13)作出 $\Delta T_s - r_c$ 曲线。在一定的 P' 下,液体过热度越高临界汽泡半径越小。

如前所述,处于亚稳态的过热液向更加稳定的状态的转变需要“有限”大的干扰方能实现,这个有限干扰即汽化核心的出现,因此汽化核心应是有限尺度的。作者认为,这个有限扰动的尺度对于纯净气体即是汽泡临界半径的尺度。过热度 ΔT 较大时,液体离稳定平衡态较远,由图4可见 $\mu_{A_2} - \mu_{A_1} = \Delta\mu$ 较大,这时,只需要一个较小的扰动即可使平衡破坏,反映扰动的尺度的 r_c 较小。相反,在过热度较小时,则要求有更大尺度的扰动方能使亚稳平衡遭到破坏而引起移动。

如果液体中有不溶气体或杂质微粒存在,则其尺度愈大对系统的扰动愈大,可使过热液在较小的过热度下即实现汽化。关于此问题,作者已在另一篇论文*中作了详细论述。

由此我们得到结论,亚稳态向其邻近的较之稳定的状态转化(即过热液汽化)的过程是一个突发过程。它是在有限扰动下实现的,而扰动的尺度由临界半径反映。

3.4 亚稳态进一步向稳定态的转化

由图4可见,由过热液向较之稳定的图3所示汽液共存状态的过渡只是从一个较不稳定的平衡态向其邻近的一个相对更为稳定的状态的过渡,这时系统内从 $\Delta\mu = \mu_{A_2} - \mu_{A_1} > 0$ 过渡到 $\Delta\mu = \mu_{A_2} - \mu_{A_1} = 0$ 。虽然汽侧是处于稳定平衡的过热蒸汽状态,但液侧仍然是过热液,而且通过稳定性分析发现,系统的这种状态仍然是不完全稳定的,在扰动作用下它还有继续向完全稳定的平衡态转化的趋势。至于最终达到什么平衡态取决于过渡过程实施的外部约束条件。譬如,如果将处于图1所示的平衡系统在容积不变的情况下施加有限扰动,让

* Danling Zeng and Chengjun Jing, Theoretical Limit of Superheat of Liquids in Nucleate Boiling, accepted by 1995 WAM of ASME.

我们来观察一下其状态变化的趋势。为此,我们将图4所示的各等温线移植到用自由能 F 及容积 V 组成的坐标图上,如图5所示。

根据热力学关系

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

由于P、Q两点压力相同可绘出过P、Q的公切线,如图5。实际上PQ线上的任意点的 F 值代表汽液混合物的自由能 F ,而混合物的混合比可简单地确定如下,若 R' 为PQ线上任一点,其混合比为

$$x = \frac{F_R - F_Q}{F_P - F_Q} = \frac{V_{R'} - V_Q}{V_P - V_Q}$$

由图可见,在PQ线上各点(例如 R' 点)的自由能小于同体积时曲线上各点(例如 R 点)的自由能,根据自由能最小判据,PQ线上代表的汽液混合状态是稳定平衡的。若处于 R 点的状态失稳后将向PQ线上的点 R' (混合态)转化,最终达到稳定平衡状态。

如果不是在定容的约束而是在其它的约束条件下进行转化,通过类似分析也可得知,系统将从不稳或亚稳态最终转变为与约束条件相适应的某种稳定平衡态。

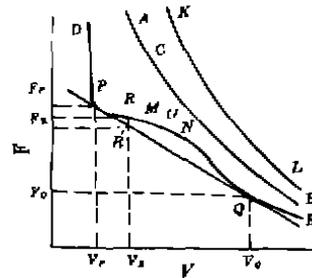


图5 F - V 状态图

4 结 论

1) 本文对现有文献中汽泡形成过程的分析提出了不同的看法,指出在文献所规定的条件下 $\Delta\phi$ 实际上是一种虚变动,用虚变动代替系统的实际变化来分析状态变化过程和汽化机制将不可能得到正确的有指导意义的结果。

2) 本文利用热力学基本理论对汽泡形成的热力学机制进行了较为详尽的分析,指出汽泡的形成与亚稳态在扰动作用下有向较之更稳定的稳定平衡态转化的趋势有关。文中仔细分析了这一转变过程,对状态转变的各阶段作出了有关机制的说明,从而对该过程的物理本质和正确描述提供了更为可靠的依据。

参 考 文 献

- 1 Joseph Keenan, A course in Thermodynamics 1, 309-314, Hemisphere Publishing Corporation
- 2 曾丹苓,复相系统平衡条件及平衡稳定性条件的分析,见:工程热物理学会,工程热力学与能源工程1994年学术年会论文集 102~108.