

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского
«Харьковский авиационный институт»

И. И. Петухов, Т.П. Михайленко

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Учебное пособие

Харьков «ХАИ» 2010

УДК 536.2

Петухов И.И. Теплофизические свойства веществ: учеб. пособие / И.И. Петухов, Т.П. Михайленко. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2009. – 214 с.

Изложены основы теории и расчёта теплофизических свойств различных сред, включая многокомпонентные многофазные системы. Даны рекомендации и рассмотрены примеры применения теоретических методов для описания теплофизических свойств теплоносителей, хладагентов и других рабочих сред аэрокосмической и холодильной техники.

Для студентов теплотехнических специальностей, инженеров и научных работников, занимающихся расчётами термогидравлических процессов в энерготехнологических установках.

Ил. . Табл. . Библиогр.: назв.

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. А.Л. Шубенко
д-р техн. наук, проф. Н.И. Погожих

© Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского
«Харьковский авиационный институт», 2010 г.

Петухов Илья Иванович
Михайленко Тарас Петрович

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ
Учебное пособие

Редактор

Св. план, 2010

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16. Бум. офс. №2. Офс. печ.

Усл. печ. л. .1. Уч.-изд. л. . Т. 100 экз. Заказ . Цена свободная

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского
«Харьковский авиационный институт»
61070, Харьков-70, ул. Чкалова, 17
<http://www.khai.edu>
Издательский центр "ХАИ"
61070, Харьков-70, ул. Чкалова, 17
izdat@khai.edu

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИНДЕКСЫ И СОКРАЩЕНИЯ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a – скорость звука, м/с;
a_j - активность компонента *j*;
C - теплоёмкость, Дж/К;
c - удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К);
D - коэффициент диффузии, м²/с;
d - диаметр, м;
F - свободная энергия, Дж;
f - летучесть (фугитивность), Па;
G - масса, кг;
g_j - массовая доля компонента *j* в смеси;
I - энтальпия, Дж;
i - удельная энтальпия, Дж/кг;
J - частота зародышеобразования, м⁻³·с⁻¹;
K_j – коэффициент Генри для компонента *j*, Па;
k - показатель адиабаты;
k_B - постоянная Больцмана, Дж/К;
L - работа, Дж;
l - удельная работа, Дж/кг;
M - число молей компонента, кмоль;
m - число фаз в системе;
N_j - мольная доля компонента *j* в смеси;
n - число компонентов в системе;
p - давление, Па;
Q - теплота, Дж;
q - удельная теплота Дж/кг;
R - газовая постоянная, Дж/(кг·К);
R_μ - универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);
r - радиус, м;
r_j - объёмная доля компонента *j* в смеси;

S - энтропия, Дж/К;
s - удельная энтропия, Дж/(кг·К);
T - температура (абсолютная), К;
U - внутренняя энергия, Дж;
u - удельная внутренняя энергия, Дж/кг;
V - объём, м³;
v - удельный объём, м³/кг;
W - энергия образования новой фазы, Дж;
x_j - массовая доля *j*-й фазы;
z - коэффициент сжимаемости;
α_T - изотермический коэффициент сжимаемости, Па⁻¹;
α_J – объёмное содержание *j*-й фазы (*j*=v,l,s);
β - коэффициент объёмного расширения, К⁻¹;
ε - безразмерная (приведенная) плотность;
γ - термический коэффициент давления, К⁻¹;
γ_j - коэффициент летучести (активности) компонента *j*;
η - коэффициент динамической вязкости, Па·с;
Φ - изобарно-изотермический потенциал, Дж;
φ - химический (удельный изобарно-изотермический потенциал), Дж/кг;
λ - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);
μ - молекулярная масса, кг/кмоль;
ν - коэффициент кинематической вязкости, м²/с;
π - безразмерное (приведенное) давление;

ρ - плотность, кг/м³;
 σ - коэффициент поверхностного натяжения, Н/м;
 τ - безразмерная (приведенная) температура;
 ω - фактор ацентричности;
 ψ_{jk} - теплота фазового перехода $j \rightarrow k$, Дж/кг.

ИНДЕКСЫ

кр- параметры в критической точке вещества;
ид- параметры идеального раствора;
ид.г – идеальный газ;
н- параметры в состоянии насыщения;
тр- параметры в тройной точке вещества;
b- пузырьёк;
d- капля;
g- газ;
l- жидкость;
m- смесь;

s- кристалл;
v- пар;
 μ - параметры для одного кмоль вещества;
 μ_0 (внизу) – идеально-газовая функция;
 μ^0 (вверху)- параметры чистого вещества;
 μ^p (вверху)- состояние насыщения растворяемого вещества;
 $\mu_j^{(i)}$ (вверху)- фаза j раствора;
 μ_j^i (вверху) - парциальные параметры раствора.

СОКРАЩЕНИЯ

ДУ – дифференциальное уравнение;
КУС - калорическое уравнение состояния;
ТДС – термодинамическая система;
ТУС – термическое уравнение состояния;
ТФС – теплофизические свойства.

ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ

Адсорбент – вещество, способное поглощать некоторые другие вещества (называемые адсорбатами) из жидкой или газообразной среды, с которой оно находится в контакте.

Азеотропный – термин, употребляемый для обозначения смеси жидкостей, жидкой и газовой фазы, которая в условиях термодинамического равновесия имеет одни и тот же состав.

Аллотропия – существование одного и того же химического элемента в виде двух и более простых веществ, различных по строению и свойствам: так называемых аллотропических модификаций или аллотропических форм.

Аморфное состояние – твёрдое состояние вещества, обладающее двумя особенностями: его свойства в естественных условиях не зависят от направления в веществе (изотропия); при повышении температуры вещество, размягчаясь, переходит в жидкое состояние постепенно, т. е. в отсутствует определённая точка плавления.

Антифриз – общее название для жидкостей, не замерзающих при низких температурах. Применяется в установках, работающих при низких температурах, для охлаждения двигателей внутреннего сгорания, в качестве противообледенительных жидкостей.

Внутренняя энергия – функция состояния системы, представляющая собой сумму кинетической энергии хаотического движения молекул, потенциальной энергии взаимодействия между ними и внутримолекулярной энергии.

Десублимация – физический процесс перехода вещества из газообразного состояния в твёрдое, минуя жидкое состояние.

Дисперсная система – это смесь из двух или более веществ, которые совершенно или практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. Первое из веществ (дисперсная фаза) мало распределено во втором (дисперсионная среда)

Криоскопия – методика определения относительной молекулярной массы растворённого вещества по понижению температуры затвердевания разбавленных растворов.

Кристаллогидрат – кристалл, включающий молекулы воды.

Рабочее тело – условное материальное тело, расширяющееся при подводе к нему теплоты и сжимающееся при охлаждении и выполняющее работу, т.е. тело, участвующее в энергообмене между термодинамической системой и окружающей средой.

Рассол – раствор соли в воде.

Растворенное вещество – вещество, растворенное в другом веществе.

Растворитель – вещество, способное растворять другое вещество.

Регулярный раствор – раствор, в котором размеры молекул компонентов и силы взаимодействия между ними различны, но различия не столь велики, чтобы привести к нарушению хаотичности распределения молекул в растворе.

Сублимация – физический процесс перехода из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние

Теплоемкость – физическая величина, определяющая отношение бесконечно малого количества теплоты, полученного телом, к соответствующему изменению его температуры

Теплоноситель – жидкое или газообразное вещество, применяемое для передачи тепловой энергии.

Точка азеотропии – температура, при которой смесь жидкостей кипит и образуется пар того же состава, что и жидкая смесь

Флуктуации – случайные отклонения от среднего значения физических величин, характеризующих систему из большого числа частиц; вызываются тепловым движением частиц или квантово-механическими эффектами

Химический потенциал – термодинамическая функция, применяемая при описании состояния систем с переменным числом частиц, характеризующая энергию добавления одной частицы в систему без совершения работы

Хладагент – жидкость, которая участвует в холодильном цикле, поглощая тепло от тел с низкой температурой, для того чтобы передать его телам с более высокой температурой.

Эвтектика – термин, применяющийся по отношению к смеси веществ, в которой в условиях термодинамического равновесия жидкая и выделяющаяся из нее твердая фазы имеют один и тот же состав. Такая смесь имеет самую низкую точку плавления из всех возможных при других концентрациях смешиваемых компонентов.

Энтальпия – это свойство вещества, указывающее количество энергии, которая доступна для преобразования в теплоту при определенной температуре и давлении

Энтропия – функция состояния, мера необратимого рассеивания энергии, мера отклонения реального процесса от идеального. При обратимых процессах она постоянна, а в необратимых – её изменение всегда положительно.

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование способов и устройств для преобразования видов энергии и её накопления неизбежно связано с использованием всё новых веществ, материалов и энергоносителей. Анализ и разработка любых процессов в этих устройствах невозможны без достоверных данных о свойствах таких веществ. При анализе химико-технологических процессов и многофазных систем информация о теплофизических свойствах составляет от 50 до 90 % исходных данных. Часто свойства нужны для многокомпонентных многофазных систем в интервале состояний от разреженного газа до кристаллического.

На практике предпочтительно использовать экспериментальные данные. Однако их определение в широком диапазоне параметров состояния и составов затруднительно. Кроме того, не все параметры являются независимыми, а собственно экспериментальные значения не всегда удобно использовать при численном моделировании процессов. Поэтому в значительном числе случаев теплофизические свойства необходимо рассчитывать.

Методики таких расчётов должны базироваться на фундаментальных законах природы и представлениях о структуре вещества. В этом смысле все макропараметры вещества, в конечном счёте, определяются природой и взаимодействием составляющих его молекул. Молекулярная теория, рассматривающая эти взаимодействия, развивается с античных времён и в настоящее время достаточно успешно описывает газообразное состояние. Созданы предпосылки для описания свойств и структуры жидкостей. Наиболее перспективной для этих целей представляется термодинамическая теория возмущений, реализующая концепцию непрерывности газообразного и жидкого состояний. На её основе могут быть описаны все теплофизические свойства: термодинамические, переносные (кинетические) и поверхностные.

Однако методы статистических расчётов достаточно сложны и громоздки, опираются на данные о межмолекулярном взаимодействии, которые получены далеко не для всех веществ. Поэтому в инженерной практике для описания свойств используют методы термодинамики. Лучшие расчётные соотношения используют теоретические по форме уравнения с эмпирическими коэффициентами. Конечно, расчёты свойств могут основываться и на чисто эмпирических корреляциях. Но использование таких корреляций вне диапазона свойств, на которых они базируются, может давать значительные погрешности.

Основная задача курса - дать научно обоснованные методы экспериментального определения, расчета и представления теплофизических свойств, аппроксимации и интерполяции экспериментальных данных, научить практическому использованию этих методов для различных сред - от чистого однофазного вещества до многокомпонентных многофазных систем. Наибольшее внимание будет уделено *термодинамическим свойствам*, которые характеризуют равновесное состояние вещества, в том числе метастабильное (перегретая жидкость, переохлажденный пар и др.). Задача описания этих свойств будет в основном решаться методами термодинамики. Точность этих методов абсолютна в той мере, в какой абсолютна справедливость её законов.

Другую группу теплофизических свойств составляют так называемые *переносные свойства* вещества, характеризующие его способность передавать (транспортировать) определенные потоки. К таким свойствам относятся коэффициенты концентрационной диффузии (перенос массы), динамической вязкости (перенос импульса) и теплопроводности (перенос энергии). Особое место занимает коэффициент поверхностного натяжения, характеризующий особенности свойств жидкости в поверхностном слое на границе раздела фаз. Все эти свойства роднит с термодинамическими то, что они также являются макропроявлением внутреннего движения микрочастиц вещества и определяются, как правило, таким же числом независимых параметров состояния. При описании этих свойств в курсе привлекаются представления молекулярно-кинетической теории вещества и экспериментальные данные.

С точки зрения номенклатуры рассматриваемых веществ основное внимание будет уделено тем, которые используются в теплоэнергетике, авиационной и ракетно-космической технике. Причем речь будет идти в основном о рабочих телах и теплоносителях, а не о конструкционных материалах, из которых изготовлены установки. Для последних в ряде случаев будут рассмотрены отдельные свойства, используемые при решении практических задач.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

1.1. Общие понятия и соотношения

Как и в любой дисциплине, изучение курса начнём с определения необходимого минимума понятий и терминов, которые наиболее часто используются в дальнейшем. Прежде всего, это фундаментальные понятия термодинамики.

Термодинамическая система - равновесная макросистема, отделенная от окружающей среды материальной или воображаемой границей, называемой контрольной поверхностью. Будем рассматривать в основном термомеханические системы, которые могут обмениваться с окружающей средой массой и энергией в форме теплоты или механической работы (чаще всего при изменении объема). Далее именно такие равновесные системы именуются термодинамическими.

Термодинамические системы (ТДС) можно классифицировать по ряду признаков. В зависимости от *свойств на контрольной поверхности* различают системы:

- **изолированную**, не взаимодействующую с окружающей средой ни в какой форме;
- **закрытую**, не обменивающуюся массой;
- **адиабатную**, не обменивающуюся теплотой.

По составу ТДС разделяются на:

- **гомогенные** (однородные), имеющие одинаковые свойства в любой точке;
- **гетерогенные** (неоднородные), состоящие из нескольких гомогенных частей (**фаз**), отделенных поверхностями раздела, на которых скачком_меняется одно или несколько свойств;
- **однокомпонентные** (чистое вещество) - состоящие из одинаковых молекул;
- **многокомпонентные** - состоящие из нескольких чистых веществ, называемых **компонентами**. При однородном распределении компонент такую многокомпонентную систему **называют раствором** (чаще для жидкостей) или **смесью** (чаще для газов).

Параметры системы - макроскопические величины, характеризующие систему и ее отношение к внешним телам. **Внутренние параметры** - величины, определяемые совокупным воздействием вхо-

дящих в систему частиц. **Внешние параметры** - величины, определяемые положением не входящих в систему внешних тел.

Равновесное состояние - такое, когда все макропараметры в любой части системы не меняются во времени и это постоянство не поддерживается внешним воздействием. **Термодинамические параметры** - те, которые характеризуют систему в ее равновесном состоянии. В дальнейшем их будем называть просто параметрами, если специально не оговорено иное.

Интенсивные параметры - те, которые не зависят от количества вещества в системе (p , T и др.). Их значение определяется свойствами частиц, составляющих систему, включая их концентрацию и параметры внутреннего движения. **Экстенсивные параметры** зависят от количества вещества в системе (U , S и др.). Отнесенные к единице количества вещества экстенсивные свойства приобретают смысл интенсивных и называются **удельными параметрами** (u , s и др.).

Термодинамическое состояние системы удобно определять совокупностью интенсивных параметров. Не все из них являются независимыми. Число последних равно числу **термодинамических степеней свободы** системы, т.е. числу возможных независимых воздействий на неё. Для однодавленных закрытых термодинамических систем или для единицы массы любой однодавленной термомеханической системы справедливо правило фаз Гиббса:

$$\chi = n - m + 2, \quad (1.1)$$

где χ - число независимых параметров состояния, n - число компонент, m - число фаз. Например, для однокомпонентной двухфазной системы можно задать независимо один параметр состояния, а для трёхфазной это состояние вполне определено видом чистого вещества.

В то же время для полной характеристики многофазной системы необходимо определить её состав. Для этого в двухфазной системе необходимо задать долю одной из фаз, а в трёхфазной – двух. Таким образом, для характеристики состояния равновесной, однодавленной сжимаемой термомеханической системы всегда необходимо задавать два параметра, что совпадает с числом возможных независимых воздействий на неё – в форме теплоты и работы по изменению объёма. Два независимых параметра необходимы и для характеристики однородной системы постоянной массы, которую в термодинамике называют **простой**.

В термодинамике различают также термические и калорические параметры состояния. К числу **термических** относятся давление p , удельный объем v , температура T и их производные величины, например, плотность

$$\rho = 1/v.$$

К термическим коэффициентам относятся изотермический коэффициент сжимаемости

$$\alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (1.2)$$

термический коэффициент объемного расширения

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (1.3)$$

термический коэффициент давления

$$\gamma = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (1.4)$$

Внешним признаком **калорических** свойств является наличие в их размерности единицы энергии. К таковым относятся, прежде всего, внутренняя энергия **U** и энтропия **S**. Калорическим свойством является также любая комбинация этих величин и термических параметров состояния. Из всех этих комбинаций особое место занимают те, посредством которых наиболее просто выражается работа, производимая при изменении состояния системы. Среди них энтальпия

$$I = U + pV; \quad (1.5)$$

свободная энергия (энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал)

$$F = U - TS; \quad (1.6)$$

изобарно-изотермический (химический) потенциал, называемый также энергией Гиббса или свободной энтальпией

$$\Phi = I - TS. \quad (1.7)$$

Функции **U(V, S)**, **I(p, S)**, **F(T, V)**, **Φ(T, p)** по аналогии с механикой получили название термодинамических потенциалов, так как их разность при обратимом переходе системы в соответствующих условиях из одного состояния в другое представляет полезную внешнюю работу. Каждый из термодинамических потенциалов является однозначной функцией состояния системы. Произведение **TS** называют иногда «связанной энергией».

Каждому термодинамическому потенциалу соответствует определенный набор независимых параметров состояния (аргументов), называемых естественными переменными. Для термомеханических (без немеханических сил) систем постоянной массы, в которых полезная внешняя работа производится только при изменении объема системы, эти переменные указаны в предыдущем абзаце. Термоди-

намические потенциалы, взятые как зависимости от своих естественных переменных, являются характеристическими функциями. Это означает, что любое термодинамическое свойство (сжимаемость, теплоемкость, температура и т. п.) может быть выражено соотношением, включающим только данный термодинамический потенциал, его естественные переменные и производные термодинамического потенциала разных порядков по естественным переменным. В частности, с помощью термодинамических потенциалов можно получить уравнения состояния системы.

К характеристическим функциям относится и энтропия $S(U, V)$, если в качестве естественных переменных используются внутренняя энергия и объём. Характеристическая функция аддитивна, т.е. характеристическая функция системы равна сумме характеристических функций составляющих её частей.

Так как характеристические функции являются параметрами состояния термодинамической системы, то их дифференциалы являются полными и записанные относительно дифференциалов соответствующих естественных переменных имеют вид:

$$dU = T dS - p dV; \quad dI = T dS + V dp;$$

$$dF = -p dV - S dT; \quad d\Phi = V dp - S dT; \quad dS = 1/T dU + p/T dV.$$

Все эти выражения следуют из основного тождества термодинамики

$$Tds = du + pdv \quad (1.8)$$

и выражений (1.5)...(1.7), определяющих соответствующие термодинамические потенциалы. Основное тождество с учётом (1.5) может быть также представлено в виде

$$Tds = di - vdp. \quad (1.8.a)$$

Из записанных полных дифференциалов и тождеств вытекают следующие равенства (1.9):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v &= T; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}; \\ \left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p &= T; \quad \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_s = v; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_i = -\frac{v}{T}; \\ \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T &= -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S; \\ \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T &= v; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = -S. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Заменяя в выражениях (1.6), (1.7) энтропию согласно (1.9), получим уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \quad \Phi = I + T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p . \quad (1.10)$$

С их помощью при известных выражениях для соответствующих потенциалов можно найти внутреннюю энергию и энтальпию тела.

Из уравнений (1.9) видно, что производные характеристических функций представляют собой физические свойства вещества. Зная одну из характеристических функций, т. е. аналитическое ее выражение через соответствующие независимые переменные, всегда можно определить в явной форме все термодинамические величины, характеризующие рассматриваемую систему, в том числе другие термодинамические потенциалы, уравнение состояния, а также выражения для теплоемкостей C_p и C_v .

Строго говоря, теплоемкость

$$c_n = \frac{\delta q_n}{dT} , \quad (1.a)$$

можно причислить к калорическим свойствам с некоторой долей условности, так как теплота зависит от вида процесса. Но если вид процесса задан (индекс "n"), то теплоёмкость полностью определяется состоянием, в котором находится данное вещество. Наиболее часто используются удельная изобарная c_p и изохорная c_v теплоёмкости, значения которых приводятся в соответствующих справочниках по термодинамическим свойствам веществ.

Изменение калорических параметров состояния тесно связано с энергетическими воздействиями на систему, реализуемыми в определённых процессах. Поэтому при вычислении калорических параметров состояния часто вводят начало отсчёта и постулируют равновесный процесс перехода в описываемое состояние от этого начала.

Из приведенного видно, что число параметров состояния термодинамической системы значительно больше числа ее степеней свободы. Следовательно, существуют вполне определенные связи между термическими и калорическими параметрами, а также между параметрами каждой из групп. Соотношение $f(p, v, T) = 0$, связывающее между собой *только термические* параметры, называется **термическим уравнением состояния** (ТУС). Уравнение, связывающее между собой параметры состояния, из которых *хотя бы один* является калорическим свойством, называется **калорическим уравнением состояния** (КУС).

Другую группу этих связей даёт основное тождество термодинамики (1.8), представляющее объединенное уравнение первого и второго начал для равновесного процесса, и общие соотношения для произвольной дифференцируемой функции двух аргументов. Если рассмотреть частные производные от внутренней энергии, то, выбирая в качестве пары независимых величин p и v , p и s , v и s и т.д., с учётом равенства соответствующих смешанных производных, получим уравнения Максвелла:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p; \quad (1.11)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \quad (1.12)$$

Их можно также получить путём перекрестного дифференцирования соотношений (1.9), позволяющего сформировать смешанные производные от соответствующей характеристической функции.

Например, используя первую строку (1.9), получим $\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$ и

$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s} = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$. Из сравнения смешанных производных для внут-

ренней энергии следует первое уравнение Максвелла (1.11).

Другие полезные в дальнейшем формулы можно получить, не прибегая к соотношениям термодинамики, а рассматривая лишь самые общие свойства любой дифференцируемой функции двух аргументов $f(x, y, z) = 0$. Запишем полный дифференциал функции:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (16)$$

и рассмотрим изолинию $z = \text{const}$. Тогда $dz = 0$ и

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1. \quad (1.13)$$

Если теперь взять вместо x , y и z соответственно аргументы v , T и p , то получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1,$$

а с учётом (1.2)-(1.4)

$$\frac{\beta \cdot \gamma}{\alpha_T} = p.$$

Если ξ - произвольный параметр, зависящий от тех же аргументов, то из (1б)

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi \quad (1.14)$$

Преимуществом соотношения является то, что оно связывает между собой четыре параметра, из которых только два являются независимыми.

Отметим, что приведенные выше соотношения получены из самых общих положений классической термодинамики и свойств функции двух аргументов. В них не заложены ограничения на свойства системы кроме тех, что использовались при выводе: равновесность и непрерывная дифференцируемость по любой паре параметров состояния.

1.2. Основные соотношения для калорических свойств

Полученные общие выражения позволяют определить конкретные соотношения, связывающие между собой термические и различные калорические параметры состояния. Общим является то, что каждый из них является функцией двух аргументов.

1.2.1. Соотношения для энтальпии и внутренней энергии

Рассмотрим зависимость для внутренней энергии в виде $u=u(T, v)$. Для этого случая воспользуемся уравнением (1.8), преобразовав его к виду

$$du = Tds - pdv.$$

После дифференцирования по v при постоянной температуре с учётом (1.12) получим

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1.15)$$

Аналогично при дифференцировании по давлению с учётом порядка малости слагаемых

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - dv - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (1.16)$$

Для энтальпии $i=i(T,P)$, из (1.8.а)

$$di = Tds + vdp$$

и вполне аналогично предыдущему:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \quad (1.17)$$

и

$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T. \quad (1.18)$$

Из полученных соотношений следует, что при фиксированной температуре зависимость любого калорического параметра от давления или удельного объема полностью определяется видом ТУС.

1.2.2. Основные соотношения для теплоёмкости

В равновесном процессе теплота:

$$\delta q = Tds$$

и с учётом (1а) для теплоёмкости в изопроецессе $n=\text{const}$ справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_n = \frac{c_n}{T}. \quad (1.19)$$

При постоянном объёме из (1.8), а при постоянном давлении из (1.8.а) следует:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v; \quad \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = c_p. \quad (1.в)$$

Как и величины u , i теплоёмкость зависит от двух параметров-аргументов. Используя в качестве таковых давление и температуру, получим

$$c_p = c_p(T, p),$$

и с учётом (1.17)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 i}{\partial p \partial T} =$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p,$$

т.е.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (1.20)$$

Аналогично для теплоёмкости при постоянном объёме

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (1.21)$$

Рассмотрим связь теплоемкостей c_p и c_v . Из (1.в) с учётом (1.5) получим

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Обозначив

$$\xi = p; \quad x = T; \quad y = v; \quad z = u,$$

из (1.14) с учётом (1.15) имеем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = c_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p =$$

$$= c_v + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right]$$

и

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (1.22)$$

Например, для несжимаемой среды

$$v = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$$

и

$$c_p = c_v.$$

Из полученных дифференциальных соотношений следует, что:

- они определяют связи между термическими и калорическими параметрами состояния, а не между параметрами только одной из групп;
- если термическое уравнение состояния известно, то калорические параметры можно вычислить с точностью до некоторой функции, зависящей от температуры;
- из соотношений для калорических свойств только одно является независимым;
- дифференциальные уравнения не позволяют вычислить зависимость калорических свойств от температуры.

Практически это означает:

- термическое уравнение состояния (ТУС) *нельзя получить методами термодинамики*. Для этого должны использоваться либо молекулярно-кинетическая теория, либо экспериментальные данные;
- для определения калорического уравнения состояния необходимо ТУС и полученная экспериментально или методами молекулярно-кинетической теории зависимость **одного из калорических свойств от температуры** при произвольном значении другого параметра.

1.3. Условия равновесия термодинамической системы и критерии его устойчивости

Термодинамическая система может быть:

- **устойчивой (стабильной)**- когда после случайных внешних воздействий она возвращается в равновесное состояние;
- относительно устойчивой (**метастабильной**) – характеризующейся тем, что при малых возмущениях система, после того как они перестали действовать, возвращается в исходное состояние. Если возмущения превысят некоторую величину, система переходит в стабильное состояние, т.е. не возвращается к метастабильному состоянию.
- **нестабильной** (лабильной) - когда даже при малом возмущении равновесие нарушается, т.е. система не возвращается в исходное состояние, а переходит, как правило, в состояние устойчивого равновесия.

Для математического выражения условий равновесия используем второе начало термодинамики в виде

$$TdS \geq dU + pdV. \quad (1.8.b)$$

Знак $>$ в соотношении (1.8b) соответствует системам, не находящимся в равновесии. В них всегда будут протекать процессы релаксации, которые являются необратимыми. Эти процессы приводят систему в равновесное состояние, соответствующее прекращению этих процессов. В этом состоянии для изолированной системы ($dU=0$, $pdV=0$) энтропия достигает максимума. Поэтому условием равновесия изолированной системы является условие максимума энтропии

$$dS=0; d^2S<0. \quad (1.23)$$

1.3.1. Давление и температура при равновесии

Рассмотрим изолированную систему, для которой

$$V, U=\text{const}; \quad dU=0; dV=0.$$

Разделим ее *деформируемой* перегородкой на две произвольные части и предположим, что их объемы и внутренняя энергия могут меняться (Рис. 1.1).

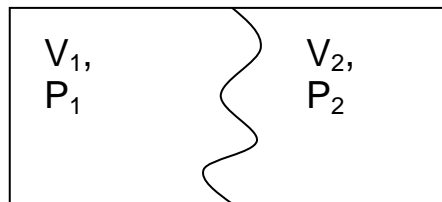


Рис. 1.1

При этом

$$V=V_1+V_2; \quad U=U_1+U_2;$$

и

$$dV_1= -dV_2; \quad dU_1= -dU_2.$$

Для системы в целом $dS=0$, что следует из условия равновесия изолированной системы (1.23).

Рассмотрим каждую из подсистем как независимую. В этом случае при $S_j=S_j(U_j, V_j)$

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} dV_1;$$

$$dS_2 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} dV_2;$$

$$dS_1+dS_2=dS=0.$$

С учетом (1.9)

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{\dot{O}_1} - \frac{p_2}{\dot{O}_2} \right) dV_1 = 0. \quad (1.г)$$

Так как dU_1, dV_1 независимые дифференциалы, т.е. могут выбираться произвольно, равенство (1.г) в общем случае может выполняться, когда

$$T_1=T_2; p_1=p_2;$$

т.е. при равенстве во всех частях изолированной системы давления и температуры. Это справедливо как для однородных так и однодавленных неоднородных (гетерогенных) систем. Условие получено из соотношения $dS=0$, и поэтому справедливо как для устойчивого, так и для неустойчивого равновесия.

1.3.2. Условия равновесия для неизолированных систем

Умножив (1.8b) на G и перенеся dU в левую часть, получим

$$dU \leq TdS - pdV. \quad (1.д)$$

В системе, где $S=const, V=const$ при установлении равновесия U убывает. Условие ее равновесия $U=U_{min}$, т.е.

$$dU=0; d^2U>0. \quad (1.24.a)$$

Если в (1д) заменить

$$pdV=d(pV)-Vdp,$$

то с учетом (1.5) получим

$$dI \leq Vdp + TdS. \quad (1.e)$$

Условие сопряжения такой системы с окружающей средой

$$p = const ; S = const,$$

а условие наступления равновесия:

$$I=I_{min}, \text{ или } dI=0; d^2I>0 \quad (1.24.b)$$

С учетом (1.6), (1.7) из (1.д), (1.e) получим:

$$dF \leq -pdV - SdT,$$

где F - свободная энергия. Эта система сопрягается с окружающей средой при $V=const; T=const$, а условие наступления равновесия:

$$F=F_{min}, \text{ или } dF=0; d^2F>0 \quad (1.24.c)$$

Аналогично из условия $d\Phi \leq Vdp - SdT$ получим:

$$d\Phi = 0, d^2\Phi>0, \quad (1.24.d)$$

которое удобно использовать при $p=const; T=const$.

1.3.3. Критерии устойчивости равновесия однородной системы

Рассмотрим систему, которая сопрягается с окружающей средой, так что $V, T=const$. Разделим ее деформируемой оболочкой на две части. Полагаем, что температуры этих частей равны. Рассмотрим, как должны быть связаны p и V при флуктуациях (малые отклонения

от равновесия), чтобы система возвращалась в равновесное состояние. Используя свободную энергию $F=F(V,T)$, получим

$$dF_1 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{T_1} dV_1 + 0; \quad dF_2 = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{T_2} dV_2 + 0.$$

Из (1.6)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = |(1.10), (1.13)| = -p.$$

С учётом (1.24с)

$$dF_1 + dF_2 = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 = dF < 0$$

Так как

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0,$$

получаем

$$dV_2 = -dV_1 \text{ и } (p_2 - p_1) dV_1 < 0.$$

Если $p_1 > p_2$, то $dV_1 > 0$, если $p_1 < p_2$, то $dV_1 < 0$. Следовательно, всегда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0. \quad (1.25.a)$$

Это соотношение называют **условием механической устойчивости равновесия** термодинамической системы. Понятно, что условие $(\partial v / \partial p)_T < 0$ вполне тождественно предыдущему. Поэтому в точке потери устойчивости эти производные равны либо нулю, либо $\pm \infty$.

Для получения условия термической устойчивости равновесия рассмотрим систему, для которой в целом $U, V = \text{const}$. Разделим ее *недеформируемой* перегородкой на две части и предположим, что их температуры различаются (Рис.1.2).



Рис.1.2

Условие равновесия такой системы $S = S_{max}$ (1.23). Полагая $S(U, V)$, получим

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_j} dU_1 + 0; \quad dS_2 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_j} dU_2 + 0;$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0; dU_1 = -dU_2$$

$$\left(\frac{\partial S_j}{\partial V_j}\right) dV_j = 0, \quad \text{àê.} \quad dV_1 = dV_2 = 0; dS = dS_1 + dS_2;$$

$$\left(\frac{\partial S_j}{\partial U_j}\right) = |(1.17)| = \frac{1}{T_j};$$

При установлении равновесия $dS > 0$ и $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 = dS > 0$.

Что будет в случае, если случайные флуктуации выводят систему из состояния равновесия?

Если $T_1 < T_2$, тогда $dU_1 > 0$ и $dT_1 > 0$; если $T_1 > T_2$, то $dU_1 < 0$ и $dT_1 < 0$.
Следовательно, для устойчивости равновесия

$$\left(\frac{\partial U_j}{\partial T_j}\right)_V > 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V > 0 \quad (1.25.b)$$

Это соотношение называют **условием термической устойчивости равновесия** термодинамической системы.

Условия (1.25a), (1.25b) отражают принцип *Ле Шателье-Брауна*, согласно которому внешнее воздействие, выводящее систему из состояния равновесия, вызывает в ней процессы, которые ослабляют это воздействие.

Задачи

- 1.1 Показать, что при известном термическом уравнении состояния для определения любого из калорических параметров достаточно получить температурную зависимость одного из них.
- 1.2 При известном термическом уравнении состояния получить соотношения для c_p , c_v , s и u , когда $i(p_0, T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2$.
- 1.3 Для идеального газа, несжимаемой жидкости и среды с удельным объёмом $v = v_0 + b \cdot T$ получить соотношения для расчёта калорических параметров i , s , u и теплоёмкости c_v , когда $c_p(p_0, T) = a + c \cdot T$.
- 1.4 Определить, зависит ли внутренняя энергия газа с ТУС Берглю $p v = R \cdot T + b(T) \cdot p$ от давления.
- 1.5 Определить, зависит ли от давления внутренняя энергия газа с ТУС Ван-дер-Ваальса $(p + a / v^2) \cdot (v - b) = R \cdot T$.

1.6 Получить выражения для расчёта квадрата термодинамической скорости звука $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$ в идеальном газе, считая известной температурную зависимость для теплоёмкости c_v .

1.7 Получить выражения для расчёта квадрата термодинамической скорости звука $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$ в реальном (общий случай ТУС) газе, считая известной температурную зависимость для теплоёмкости c_v .

ГЛАВА 2

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА

2.1. Химический потенциал

Чистое вещество может существовать в трёх агрегатных состояниях, а в твёрдом состоянии иметь различные кристаллические структуры, называемые аллотропическими модификациями. При определённых условиях эти состояния и модификации вещества сосуществуют в виде фаз единой равновесной гетерогенной системы.

Такое равновесие наряду с равенством давлений и температур фаз предполагает отсутствие массообмена между ними. Поэтому при рассмотрении условий равновесия необходимо учитывать возможность обмена массой между фазами, который прекратится при достижении равновесия. Для этого каждую фазу нужно рассматривать как открытую систему, добавив в качестве независимого параметра ее массу G . Тогда вместо (1.8) запишем

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial G} \right)_{V,S} dG \quad (2.a)$$

Подобные выражения можно получить и для любой другой характеристической функции (1.5)-(1.7). Причём частная производная от любой из них по массе вещества при постоянных значениях двух параметров состояния (1.24), соответствующих данной характеристической функции, имеет один и тот же вид и называется химическим потенциалом.

Определим его, используя соотношение (2.a). Для единицы массы вещества в открытой системе и для закрытой системы справедливо уравнение: (1.8), из которого следует

$$du = Tds - pdv. \quad (2.6)$$

Так как

$$V = v \cdot G; \quad S = s \cdot G; \quad U = u \cdot G;$$

то

$$dV = vdG + Gdv.$$

Аналогичный вид имеют и другие дифференциалы. Тогда

$$dv = \frac{dV}{G} - v \frac{dG}{G};$$

$$du = \frac{dU}{G} - u \frac{dG}{G};$$

$$ds = \frac{dS}{G} - s \frac{dG}{G}.$$

Подставляя последние дифференциалы в (2.б) и умножая на G , имеем

$$dU = TdS - pdV + (u + pv - Ts)dG. \quad (2.в)$$

Сравнивая (2.а) и (2.в), получим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial G}\right)_{V,S} = \varphi = u + pv - Ts = i - Ts = \frac{\hat{O}}{G}.$$

Величина

$$\varphi = i - Ts \quad (2.1)$$

называется химическим потенциалом и совпадает с удельным изобарно-изотермическим потенциалом.

Являясь функцией состояния, химический потенциал зависит от двух параметров-аргументов. Поэтому с учётом (1.8)

$$d\varphi = d(u + pv - Ts) = vdp - SdT = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p dT.$$

Откуда

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_T = v; \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_p = -s. \quad (2.2)$$

2.2. Условия равновесия фаз

Условия внутренне устойчивого существования каждой фазы (1.25), полученные ранее, сформулированы независимо от условия равновесия с другой фазой. С этой точки зрения, при изменении параметров вещества, оно как бы «не знает» что должно изменить фазовый состав. Поэтому при таких изменениях могут происходить переходы за границу смены фазового состава (например, перегрев жидкости до вскипания), т.е. в метастабильную область. Глубина проникновения в эту область зависит от множества факторов. При анализе фазового равновесия важно иметь в виду только саму возможность такого проникновения.

Рассмотрим условия равновесия для фаз 1 и 2, в качестве которых может выступать любая пара из агрегатных состояний и аллотропических модификаций. Для равновесной системы без капиллярных эффектов (однодавленной) справедливы соотношения

$$p_1 = p_2, T_1 = T_2.$$

Для закрытых систем эти условия являются достаточными. В открытых, где возможен массообмен, необходимы дополнительные условия, определяющие прекращение фазовых переходов при установлении равновесия. Для их нахождения в данном случае можно использовать изобарно-изотермический потенциал Φ или $\Phi = \Phi(p, T, G)$ и условие устойчивости изобарно - изотермической системы (1.24)

$$d\Phi = 0, d^2\Phi > 0.$$

Обозначим

$$p_1 = p_2 = p; T_1 = T_2 = T; \quad \mu = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial G}\right)_{p, T}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_1 + \Phi_2 \\ d\Phi &= d\Phi_1 + d\Phi_2 = \left| p, T = \text{const}, dp, dT \equiv 0 \right| = \varphi_1 dG_1 + \varphi_2 dG_2 = \\ &= \left| dG = dG_1 + dG_2 \equiv 0 \right| = \varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T); dG_1 \neq 0. \end{aligned}$$

Так как $dG_1 \neq 0$, то получаем третье условие равновесия:

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) \quad (2.4a)$$

Из (2.4a) следует, что при равновесии двух фаз чистого вещества давление и температура однозначно связаны между собой. Кривые равновесия жидкость - пар (ℓ - v), жидкость - твердая фаза (ℓ - s), пар - кристалл (v - s) называются кривыми фазового равновесия двухфазной системы. Для их обозначения используются также термины "пограничная кривая" или "линия насыщения".

Соотношение (2.4.a) и другие аналогичные справедливы при любом соотношении масс фаз. Это означает, в частности, что оно не дает ответа на вопрос, сколько пара и сколько жидкости содержится в системе. Для этого должны дополнительно использоваться другие соотношения.

2.3. Уравнение Клапейрона - Клаузиуса

Связь давления и температуры для находящихся в равновесии фаз не может быть определена чисто термодинамическими методами, так как потенциалы фаз известны с точностью до некоторой температурной функции, которая индивидуальна для каждой фазы. Поэтому такую зависимость определяют экспериментально. Однако в дифференциальной форме кривую фазового равновесия получить можно.

Пусть есть неизвестная нам кривая (Рис 2.1) фазового равновесия.

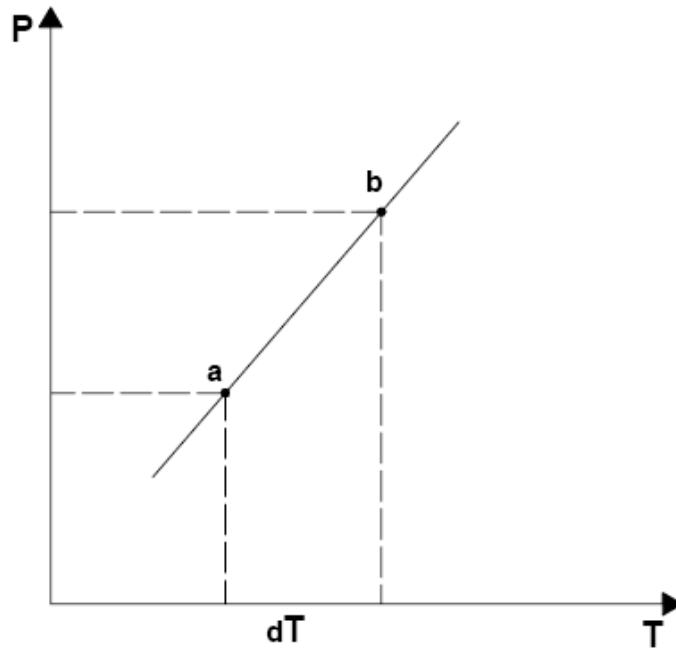


Рис. 2.1

Возьмем на этой кривой точки «а» и «b» так, что в точке «а»

$$p_1=p_2=p, T_1=T_2=T, \varphi_1=\varphi_2,$$

а в точке «b»

$$p=p+dp; T=T+dT, \varphi_1+d\varphi_1=\varphi_2+d\varphi_2.$$

Тогда $d\varphi_1 = d\varphi_2$ или

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial T}\right)_p dT.$$

С учетом (2.2) и того факта, что из (1.8a) следует соотношение

$$s_2 - s_1 = \psi_{12}/T,$$

получим уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp_i}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\psi_{12}}{T(v_2 - v_1)} \quad (2.3)$$

Здесь p_n - давление на линии равновесия фаз 1 и 2 (давление насыщения); ψ_{12} - теплота фазового перехода $1 \rightarrow 2$, а уравнение справедливо для любых кривых фазового равновесия.

Как следует из (2.2)-(2.4a), в рассмотренных фазовых переходах при достижении равновесия химические потенциалы фаз равны, а их соответствующие первые производные отличаются на конечную величину. Это условия фазовых переходов *первого рода*, к числу которых относятся все переходы из одного агрегатного состояния в другое, а также переходы между аллотропическими модификациями чистого вещества. Для них характерно наличие теплового эффекта,

деформационной работы, скачкообразное изменение многих экстенсивных свойств (объем, энтропия, энтальпия) и возможность реализации метастабильных состояний фаз. В качестве примера на рис. 2.2 представлены данные при парообразовании воды: деформационная работа $p(v_v - v_l)$ (кривая 1), разность внутренней энергии паровой и жидкой фаз 2 и теплота парообразования 3.

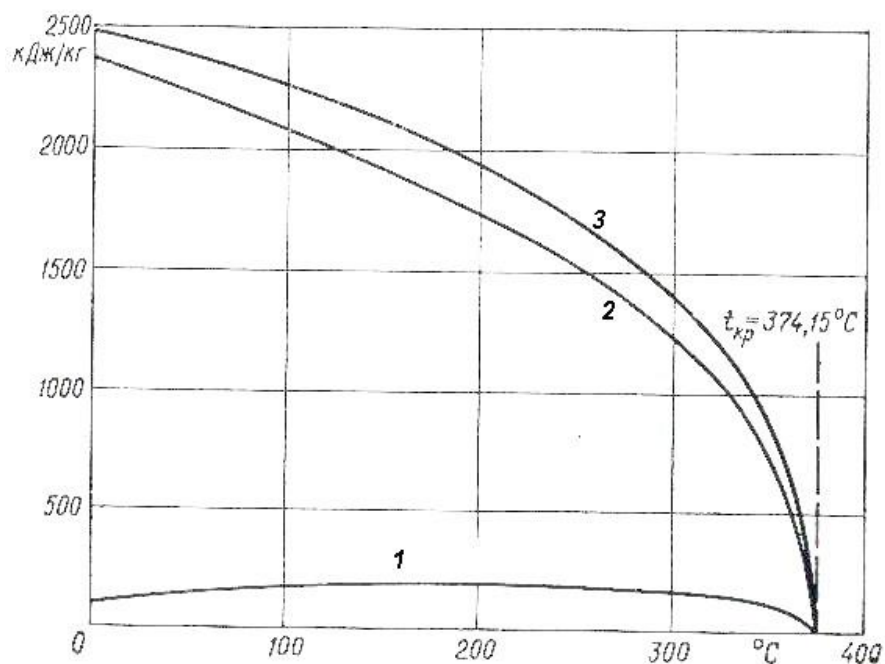


Рис. 2.2

При фазовых переходах *второго рода* в точке равновесия одинаковы не только химические потенциалы фаз, но и их первые производные, а соответствующие вторые производные различаются на конечную величину. В частности, при непрерывном изменении параметров скачком меняются теплоемкость и термические коэффициенты (1.2)-(1.4). Рисунок 2.3 иллюстрирует такое поведение теплоёмкости олова.

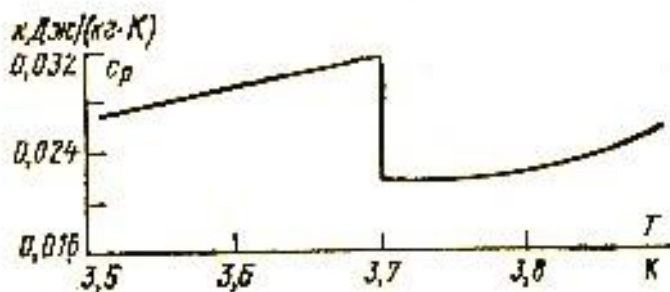


Рис. 2.3

Для этих фазовых переходов отсутствуют тепловые эффекты и работа фазового перехода, невозможны метастабильные состояния. Правая часть уравнения Клапейрона-Клаузиуса представляет неопределённость вида $0/0$, раскрывая которую можно получить уравнения Эренфеста (см., например, [1, 7]). К числу фазовых переходов второго рода относятся изменение симметрии кристаллической решетки, переходы «парамагнетик - ферромагнетик», «обычный диэлектрик - сегнетоэлектрик», «обычный проводник - сверхпроводник», переход жидкости в сверхтекучее состояние и ряд других.

2.4. Фазовые диаграммы

Кривые фазового равновесия можно получить интегрированием уравнения (2.3) для всех пар равновесно сосуществующих фаз (Рис.2.4). При этом должны быть определены соответствующие температурные функции параметров правой части (2.3). Для подавляющего большинства чистых веществ возможное число фаз равно числу агрегатных состояний. Поэтому на рисунке буквами s , ℓ , v отмечены области существования чистого вещества, соответственно, в твёрдом, жидком и парообразном состоянии, K – критическая точка.

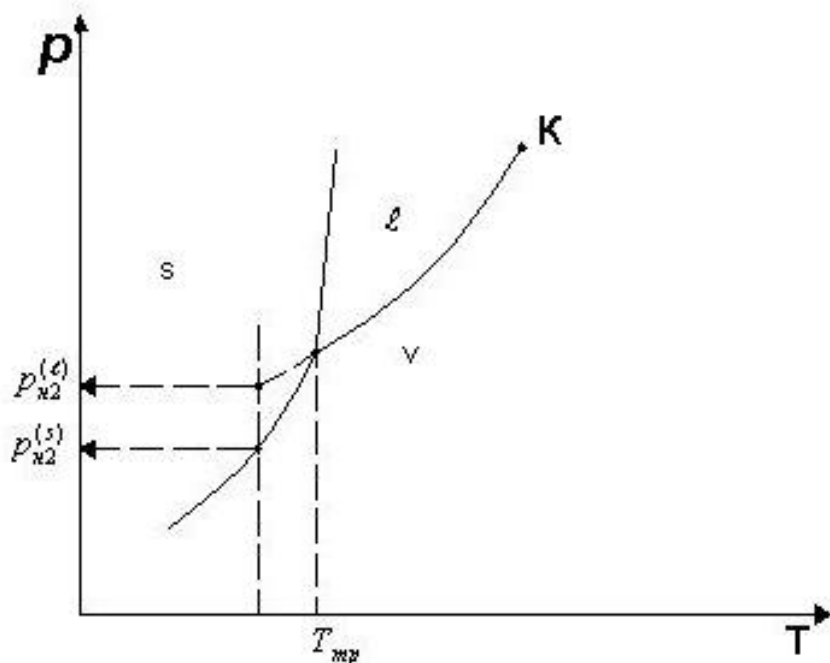


Рис. 2.4

Линию фазового равновесия жидкость - твердая фаза (ℓ - s) называют кривой плавления или затвердевания (кристаллизации), жидкость - пар (ℓ - v) кривой парообразования или конденсации, пар - кристалл (v - s) кривой сублимации (возгонки) или десублимации.

Чтобы доказать, что кривые равновесия фаз пересекаются в одной точке, рассмотрим условие равновесия трех фаз чистого вещества массой $G=const$

$$P_1=P_2=P_3=P; T_1=T_2=T_3=T; d\Phi=0.$$

Так как

$$\Phi=\varphi_1 G_1+\varphi_2 G_2+\varphi_3 G_3,$$

то с учётом

$$dG= dG_1+ dG_2+ dG_3=0$$

получим

$$d\Phi = -(dG_2+dG_3)\varphi_1+\varphi_2 dG_2+\varphi_3 dG_3=(\varphi_2-\varphi_1)dG_2+(\varphi_3-\varphi_1)dG_3=0.$$

Дифференциалы химического потенциала всех фаз в данном случае равны нулю, а dG_2 и dG_3 независимы, поэтому

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T); \varphi_1(P, \dot{O}) = \varphi_3(P, \dot{O}). \quad (2.4)$$

Эта система уравнений определяет в P, T -диаграмме точку пересечения трех кривых фазового равновесия (тройную точку чистого вещества). Тройная точка индивидуальна для каждого вещества и может быть получена только из эксперимента. Термодинамика лишь доказывает её существование.

В тройной точке кривые фазового равновесия имеют различный наклон касательных, определяемый для каждой из них уравнением (2.3). Поскольку удельный объём паровой фазы значительно больше, чем конденсированной (твёрдой или жидкой), то наклон кривых сублимации и парообразования меньше, чем линии плавления. Так как теплота сублимации в тройной точке есть сумма теплот плавления и парообразования, то наклон линии сублимации больше, чем кривой парообразования.

Крутизна линии плавления в p, T -диаграмме определяется находящейся в знаменателе (2.3) малой разностью удельных объёмов жидкой и твёрдой фаз чистого вещества. Для подавляющего большинства веществ эта разность положительна, что определяет знак производной (2.3) и соответствующий угол наклона кривой плавления на рис. 2.4.

У некоторых веществ в твердой фазе могут существовать различные аллотропические модификации, каждая из которых является индивидуальной фазой. Поэтому возникают вопросы:

- могут ли для чистого вещества находиться в равновесии четыре и более фаз?

- каковы условия сосуществования фаз в чистом веществе, если их более трех?

Отвечая на эти вопросы, следует рассмотреть возможность равновесия четырех соприкасающихся фаз. Аналогично тому, как рассматривался вопрос об условиях равновесия трех фаз, получим, что в этом случае кроме условий равенства p, T должны выполняться равенства химических потенциалов всех фаз

$$\varphi_1(p, T) = \varphi_2(p, T) = \varphi_3(p, T) = \varphi_4(p, T).$$

Но это невозможно, так как каждый φ_j зависит только от двух аргументов p, T и одно из уравнений является «избыточным».

Таким образом, для чистого вещества независимо от числа аллотропических модификаций в термодинамическом равновесии могут находиться не более трех фаз. Если число фаз чистого вещества больше трех, оно будет иметь несколько тройных точек, каждая из которых определяется из условия равенства химических потенциалов трех соприкасающихся фаз. Пример такого равновесия для углерода, существующего в твёрдой фазе в виде графита и алмаза, представлен на рис. 2.5.

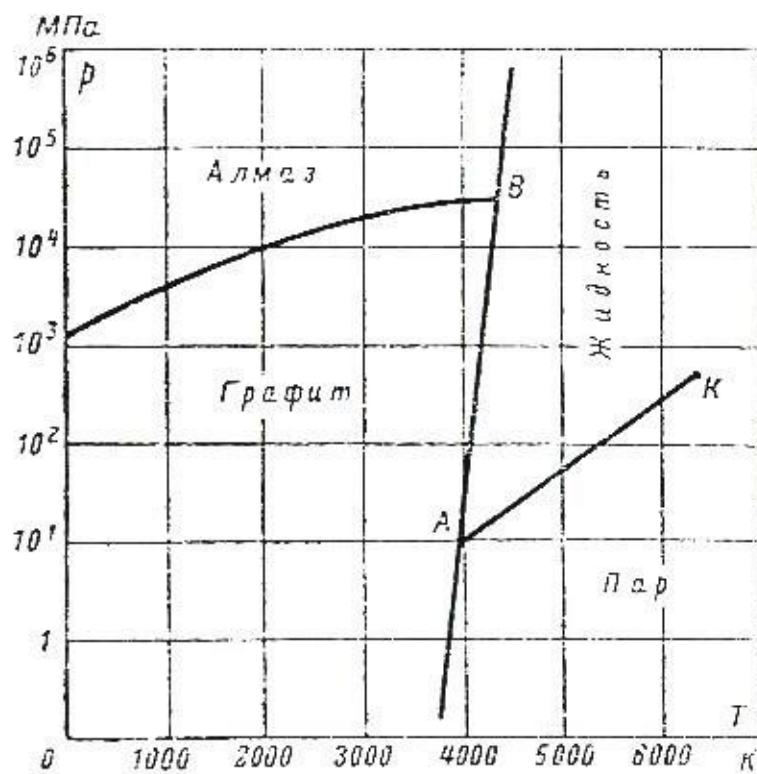


Рис. 2.5

Очень интересным веществом в этом смысле является вода, которая имеет шесть аллотропических модификаций (рис. 2.6). Кроме того, в её основной тройной точке при температуре 0°С плотность льда меньше плотности жидкости и наклон линии плавления в p, T -диаграмме будет отличаться от приведенного на рис. 2.4.

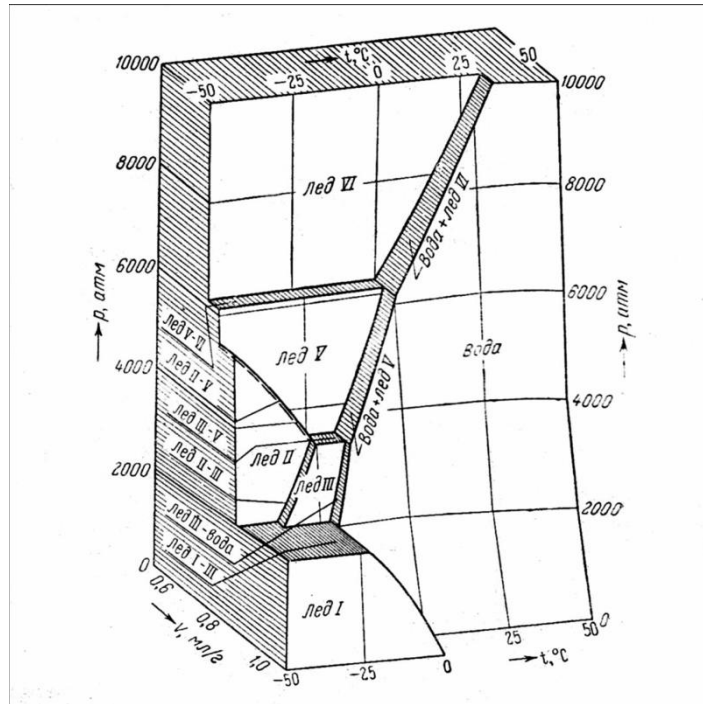


Рис. 2.6

Ещё более сложная диаграмма у висмута, который имеет восемь аллотропических модификаций в твёрдой фазе (рис. 2.7).

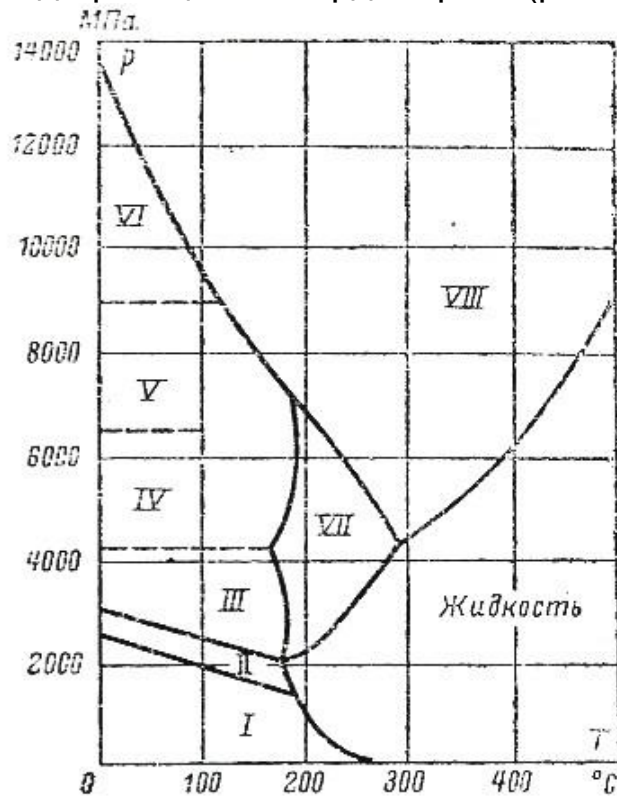


Рис. 2.7

Наличие фазовой диаграммы позволяет выяснить фазовое состояние чистого вещества при определённых значениях давления и температуры, границы стабильного существования определённых фаз, условия их равновесия.

2.5. Уравнения пограничных кривых и свойства в области равновесия двух фаз

Полученное в подразделе 2.3 дифференциальное уравнение кривых фазового равновесия позволяет не только получить картину их взаимного расположения при равновесии различных агрегатных состояний вещества, но и является базой для определения интегральных соотношений, аппроксимации и интерполяции соответствующих экспериментальных данных. Формально при наличии температурной зависимости для теплоты фазового перехода ψ_{12} и дельных объёмов насыщенных фаз уравнение (2.3) можно проинтегрировать и получить $p_n(T)$. Однако такой подход никогда не используется ввиду сложности подинтегральной функции. Значительно более конструктивными являются рассмотренные ниже способы расчёта при определённых допущениях о характере изменения параметров, входящих в уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

2.5.1. Равновесие жидкость – пар

Кривая парообразования является наиболее используемой при решении практических задач в теплоэнергетике. В этом случае уравнение (2.3) запишем в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\psi_{12}}{T(v_2 - v_1)} = \left| \begin{matrix} 2 \equiv v \\ 1 \equiv e \end{matrix} \right| = \frac{\psi_{ev}}{T(v_v - v_e)}$$

и рассмотрим возможные допущения, упрощающие интегрирование. Для области низких давлений вполне правомерны следующие:

1) удельный объём пара значительно больше, чем жидкости

$$v_v \gg v_l, \text{ и } v_e/v_v \approx 0;$$

2) пар подчиняется ТУС идеального газа и

$$v_v = \frac{R T}{p}$$

3) теплота фазового перехода ψ_{ev} постоянна.

В этом случае, преобразуя (2.3), получим

$$dp/dT = \frac{\psi_{ev} p}{R T^2},$$

далее

$$\frac{dp}{p} = \frac{\psi_{ev}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

и после интегрирования

$$\ln p = C - \frac{\psi_{ev}}{R T}. \quad (2.5)$$

Для определения константы интегрирования при известной теплоте фазового перехода формально достаточно иметь одну точку на линии парообразования. Однако точность соотношения (2.5) в этом случае, как правило, невысока. Связано это с тем, что теплота ψ_{lv} в действительности не постоянна (см. рис. 2.2).

Более точные результаты даёт использование вида соотношения (2.5) для обобщения опытных данных. Так, если в координатах p - T кривая парообразования существенно нелинейна (рис. 2.8), то в диаграмме $\ln p$ - $1/T$ в широком диапазоне температур вполне может быть аппроксимирована как прямая линия (рис. 2.9)

$$\ln p = C - \frac{B}{T}. \quad (2.5a)$$

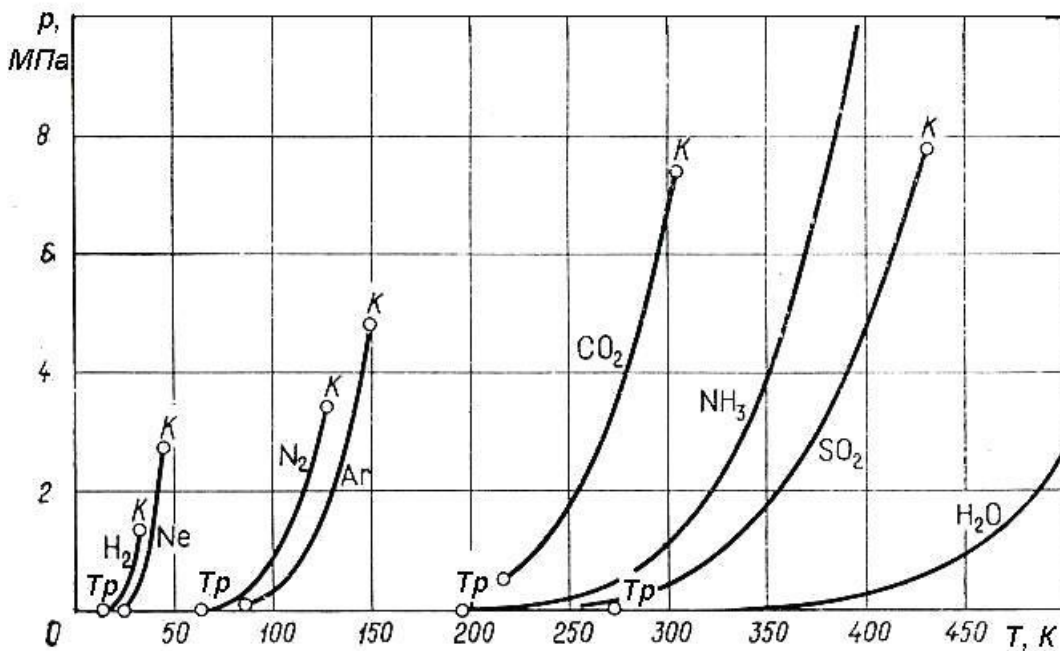


Рис. 2.8

Для однозначного определения зависимости (2.5а) как минимум необходимо иметь две точки на кривой парообразования. На практике чаще используют массив точек и метод наименьших квадратов для поиска коэффициентов С и В. Несмотря на допущения, справедливые только при малых p , уравнение (2.5а), как правило, хорошо описывает данные и при высоких давлениях, что связано с одновременным уменьшением числителя и знаменателя (2.3), которые стремятся к нулю в критической точке.

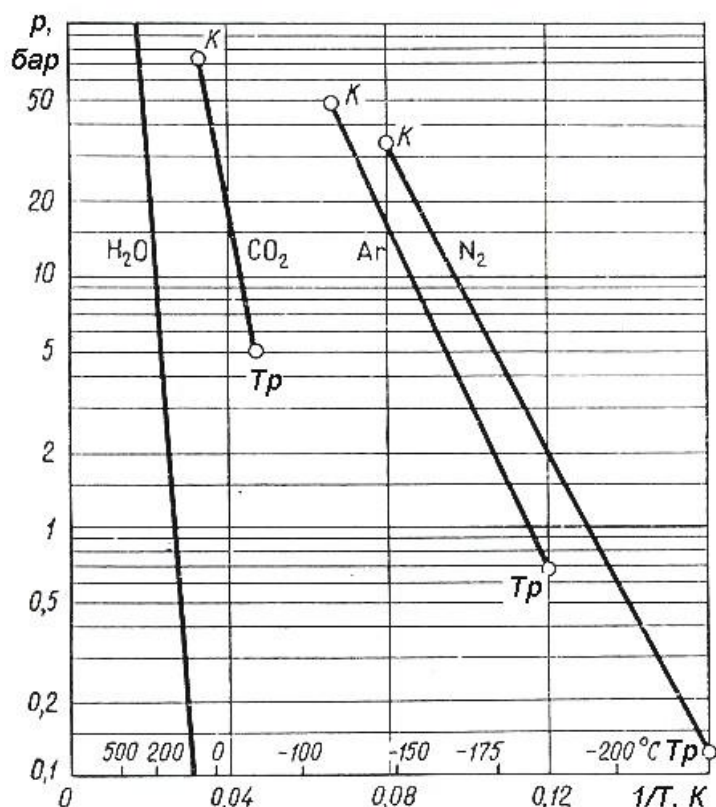


Рис. 2.9

С целью повышения точности аппроксимации используют также корреляции

$$\ln p = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 T + C_4 T^2 + \dots,$$

$$\ln p = A - \frac{B}{T + C}$$

и другие, с которыми можно познакомиться, например, в справочном пособии [4] Р. Рида и другой специальной литературе.

Если принять линейную зависимость $\psi_{IV}(T)$, то

$$\ln p = A + \frac{B}{T} + C \ln T.$$

Вообще зависимость $\psi_{lv}(T)$ отнюдь не линейна. Дифференцируя $\psi_{lv} = i_{v\dot{l}} - i_{l\dot{l}}$, используя дифференциальные уравнения термодинамики и уравнение (2.3), можно получить зависимость $\psi_{lv}(T)$ в виде формулы Планка

$$\frac{d\psi_{lv}}{dT} = \frac{\psi_{lv}}{T} + C_{vH} - C_{lH}. \quad (2.6)$$

Теплоемкость вдоль линии насыщенного пара $C_{v\dot{l}} < 0$, а вдоль линии насыщенной жидкости $C_{l\dot{l}} > 0$. В силу этого разность

$$C_{vH} - C_{lH} < 0.$$

Когда температура приближается к критической, разность теплоемкостей $C_{vH} - C_{lH} \rightarrow -\infty$, а теплота парообразования стремится к нулю. В результате график зависимости $\psi_{lv}(T)$ приближается к вертикальной асимптоте (см. рис. 2.2).

Многие методы аппроксимации или расчета температурной зависимости теплоты парообразования основываются на уравнениях Клапейрона-Клаузиуса (2.3) и Планка (2.6). Широко используются

приведенная теплота парообразования $\frac{\psi_{lv}}{RT_{кр}}$ и безразмерные пара-

метры, полученные путём деления соответствующего истинного параметра на его значение в критической точке. Например, соотношение

$$\frac{d \ln \pi_H}{d(1/\tau_H)} = \frac{-\psi_{ev}}{T_{кр}R(Z_v - Z_e)} \quad (2.7)$$

можно использовать для определения теплоты парообразования, имея данные $p_H(T)$ на линии насыщения. Здесь π_H , τ_H безразмерные давление и температура

$$Z_j = pv_j/RT -$$

коэффициент сжимаемости j -й фазы.

Корреляция Питцера

$$\frac{\psi_{lv}}{RT_{кр}} = a_1(1 - \tau_H)^{K_1} + a_2\omega(1 - \tau_H)^{K_2} \quad (2.8)$$

может использоваться в области, близкой к критической точке. Здесь

$$\omega = -\lg \pi_H(\tau = 0,7) - 1 -$$

фактор ацентричности (см. подраздел 3.2.2). Значения коэффициентов и показателей степени определяются на основе аппроксимации экспериментальных данных. Рекомендуемые базовые значения [4] таковы:

$$a_1=7,08; K_1=0,354; a_2=10,95; K_2=0,456.$$

Для описания связи теплоты парообразования в каких-либо двух точках используется соотношение Ватсона

$$\Psi_{lv2} = \Psi_{lv1} \left(\frac{1 - \tau_{H2}}{1 - \tau_{H1}} \right)^b,$$

где для многих жидкостей показатель степени $b=0,375 - 0,38$. Для параводорода $b=0,237$, а максимальное значение показателя степени при аппроксимации данных составляло $0,589$.

Важное значение теплоты парообразования состоит в том, что она связывает калорические свойства насыщенного пара и жидкости как граничных значений в однофазной области. Там параметры каждой фазы могут аппроксимироваться независимо и нужны надежные данные об их связи.

Если описание свойств в однофазной области базируется на данных в состоянии насыщения, то чаще ведут аппроксимацию от области жидкости, где может быть проще вид уравнений связи. Кроме того, в этом случае при необходимости легче описать свойства в области кристаллической фазы. Для аппроксимации зависимостей для энтропии и энтальпии жидкости на пограничной кривой часто используются полиномы.

При расчете температурной зависимости плотности жидкости применяют соотношение

$$\rho_{lH} / \rho_{kp} = 1 + \sum_{j=1}^4 K_j (1 - \tau_H)^{j/3}, \quad (2.9)$$

причем часто оказывается достаточным использовать только первый член суммы. Есть и более сложные зависимости для плотности насыщенной жидкости, содержащиеся в справочнике [4] Р. Рида.

При наличии зависимостей $\rho_H(T)$, $\psi_{ev}(T)$ и $\rho_{eH}(T)$ удельный объем пара можно определить из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. Может использоваться также опытный факт линейной зависимости

$$\rho_{vH} + \rho_{lH} \approx a + bT.$$

Однако более точным будет использование соответствующего ТУС для паровой фазы, полученного с учётом свойств насыщенного пара.

2.5.2 Равновесие кристалл-пар

В области равновесия кристалл-пар давления малы и пар еще точнее, чем в случае парожидкостного равновесия, подчиняется ТУС идеального газа. Поэтому из уравнения Клапейрона - Клаузиуса следует выражение:

$$\ln p_H = C - \frac{\Psi_{sv}}{RT}$$

Константу интегрирования определяют по параметрам тройной точки вещества. В случае использования уравнения вида (2.5а) берут дополнительно точку на кривой сублимации или используют несколько таких точек и соответствующую процедуру аппроксимации на основе метода наименьших квадратов.

Если нужно согласование свойств в парожидкостной и парокристаллической областях, давление тройной точки чаще определяют из уравнения кривой парообразования. Далее константы в уравнении кривой сублимации подбирают так, чтобы параметры тройной точки, рассчитанные по обоим уравнениям, совпадали. Теплота сублимации в тройной точке равна сумме теплот плавления и парообразования

$$\Psi_{sv} = \Psi_{sl} + \Psi_{lv} \quad (2.10)$$

Её значение зачастую принимают постоянным во всей области сублимации, т.е. и ниже тройной точки.

2.5.3. Равновесие кристалл – жидкость

Уравнение (2.3) для линии плавления приобретает вид

$$\frac{dP_H}{dT} = \frac{\Psi_{sl}}{T(V_l - V_s)}$$

В этом случае удельные объемы фаз близки. Для интегрирования уравнение Клапейрона-Клаузиуса используется экспериментальный факт, что отношение теплоты к деформационной работе в процессе плавления является для большинства веществ постоянной величиной, т.е.

$$\frac{\psi_{SI}}{p(V_I - V_S)} = a = \text{const} .$$

Учитывая это, получим

$$\frac{dP_H}{dT} = a \frac{P_H}{T}$$

и далее после интегрирования с учётом параметров в тройной точке

$$\frac{P_H}{P_{тр}} = \left(\frac{T}{T_{тр}} \right)^{\alpha} . \quad (2.11)$$

Показатель степени «а» находится, если имеется хотя бы еще одна точка на кривой плавления, кроме тройной точки. Используется также уравнение Саймона

$$\frac{p - p_{тр}}{b} = \left(\frac{T}{T_{тр}} \right)^d - 1$$

с двумя эмпирическими константами, значения которых для некоторых веществ представлены в табл. 2.1

Таблица 2.1

Вещество	$T_{тр}$, К	b , ГПа	d
Криптон	115,78	0,2376	1,617
Ксенон	161,36	0,2610	1,589
Индий	429,93	3,58	2,30
Олово	505,05	5,70	3,40
NaCl	1074,15	1,67	2,70
Железо	1808	107,00	1,76

Температура плавления большинства чистых веществ возрастает с увеличением давления (Рис. 2.10). Исключение составляют так называемые аномальные вещества, плотность которых в твердой фазе ниже, чем в жидкой. К ним относятся вода, висмут, галлий, германий, сурьма и ряд других. Например, температура плавления водяного льда при давлении 58 МПа на 5К ниже, чем в основной тройной точке воды. Однако и у этих веществ по достижении давления перехода твердой фазы в другую кристаллическую модификацию с плотностью большей, чем у жидкости, начинается рост температуры плавления с давлением.

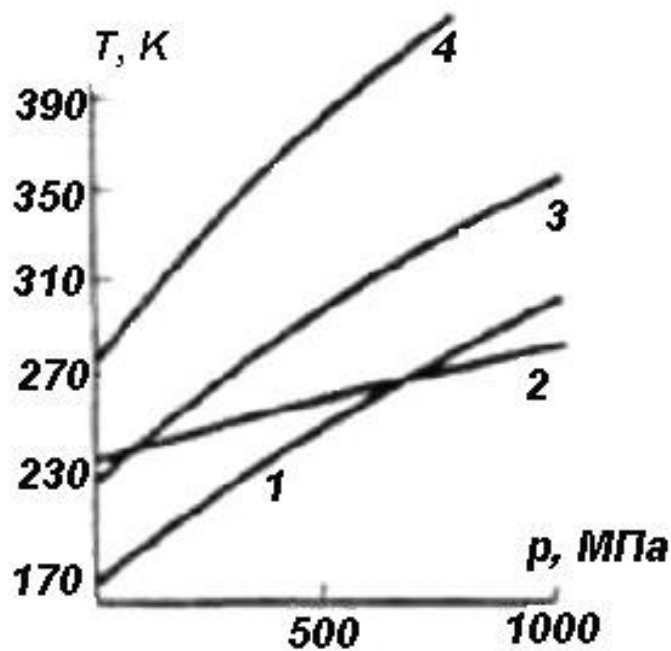


Рис. 2.10.

1 - ацетон; 2 - ртуть; 3 - хлорбензол; 4 - бензол.

Заметное отклонение температуры плавления от значения в тройной точке наблюдается только при очень высоких давлениях. В подавляющем большинстве технических задач при умеренных давлениях таким эффектом можно пренебречь. Как правило, принимается неизменной и теплота плавления.

Удельный объём твёрдой фазы чаще всего считается постоянным. В отдельных случаях учитывают только термическое расширение, используя в уравнении термический коэффициент объёмного расширения (1.3), который считается не зависящим от температуры. Тогда, преобразуя (1.3), получим

$$v_s = v_{sH} \exp[\beta(T - T_{тр})], \quad (2.12)$$

где v_{sH} – удельный объём твёрдой фазы в тройной точке. Если данных по термическому коэффициенту объёмного расширения нет, можно использовать утроенное значение температурного коэффициента линейного расширения, данные по которому широко представлены для многих твёрдых тел.

2.5.4. Термодинамические свойства двухфазной смеси

Одинаковые значения давления и температуры насыщенных фаз являются условием их термодинамического равновесия, которое ре-

ализуется при вполне определённой связи указанных параметров. Другие параметры состояния, например, удельные объём, энтальпия, энтропия и внутренняя энергия для каждой фазы свои. Поэтому состояние двухфазной смеси не может быть определено только заданием T или p . Дополнительно необходимо определить её состав. Для этого в двухфазной системе задают долю одной из фаз, так как сум-

ма $\sum_{j=1}^2 x_j$ долей равна единице.

В этом случае любой удельный параметр состояния двухфазной смеси аддитивно складывается из соответствующих параметров фаз, например, удельный объём смеси

$$v = x_1 v_1 + x_2 v_2. \quad (2.13)$$

Так как при фазовом переходе температура и давление не изменяются, то для насыщенных фаз из (1.8а) следует

$$i_2 - i_1 = \psi_{12}, \quad (2.14)$$

$$s_2 - s_1 = \psi_{12}/T. \quad (2.15)$$

Тогда для вычисления энтальпии и энтропии смеси наряду с (2.13) могут использоваться соотношения

$$i = i_1 + x_2 \cdot \psi_{12}; \quad s = s_1 + \frac{x_2 \cdot \psi_{12}}{T}. \quad (2.16)$$

Они учитывают не только модуль, но и знак теплоты фазового перехода. Например, если фаза 1 жидкость, а фаза 2 пар, то теплота фазового перехода положительна.

2.6. Типы равновесия фаз. Бинодаль и спинопаль

Скачкообразное изменение удельного объёма, энтропии, энтальпии и ещё ряда параметров при фазовых переходах первого рода сопровождается тепловыми эффектами. Поэтому образованию новой фазы всегда предшествует накопление в исходной фазе соответствующего потенциала относительно состояния насыщения, например, перегрев жидкости при парообразовании или переохладение пара в случае конденсации. Рассмотрим такие метастабильные состояния с учётом того, что удельный объём и энтропия фаз представляют соответствующие первые производные (2.2) от химического потенциала.

Построим в окрестности состояния насыщения M изотермы $M-2$, $M-1$ для фаз 1 и 2, полагая для определённости равновесие жидкость

– пар (1= ℓ , 2= ν). (Рис.2.11). Наклон и кривизна изотерм определяются соотношениями (2.2) и (1.25). Из (2.2) следует, что

$$\left(\frac{\partial\varphi_j}{\partial p}\right)_T = v_j, j = 1,2(l, \nu),$$

а в области устойчивого равновесия в соответствии с (1.25)

$$\left(\frac{\partial^2\varphi_j}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v_j}{\partial p}\right)_T < 0.$$

В окрестности точки M это условие выполняется для обеих фаз. Рассмотрим, какая из них более устойчива. Из общих условий равновесия изобарно-изотермической системы (1.24d) следует, что в окрестности точки M более устойчивой будет та фаза, у которой химический потенциал меньше. Сравнивая попарно точки «а» и «b», «с» и «d», получим, что левее точки M более устойчива фаза 2 (паровая), а правее – фаза ℓ (жидкая). Это стабильные состояния вещества, обозначенные на рис. 2.11 сплошными линиями.

В точках «b» и «d» также выполняется условие устойчивости равновесия (1.25). Эти точки соответствуют метастабильному состоянию фаз: «d» для фазы 1 (перегретая жидкость), «b» для фазы 2 (переохлажденный пар).

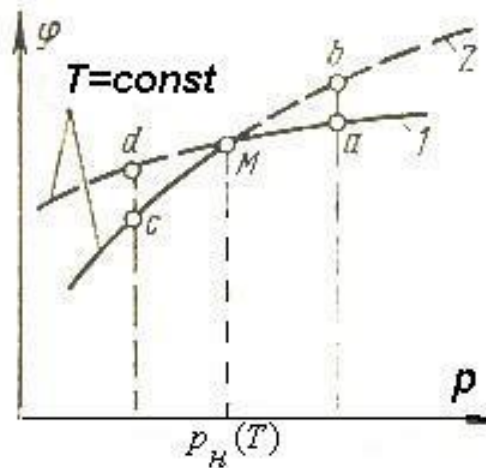


Рис. 2.11

Аналогичные результаты можно также получить, рассматривая изобары фаз в координатах φ - T (Рис.2.12). Их наклон и кривизна определяются соотношениями (2.2) и (1.25), из которых следует, что

$$\left(\frac{\partial \phi_j}{\partial T}\right)_p = -S_j < 0; \left(\frac{\partial^2 \phi_j}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S_j}{\partial T}\right)_p = -\frac{\delta q_p}{T \partial T} = -\frac{C_p}{T} = -\frac{k C_v}{T};$$

$$S_v > S_l; j = 1, 2(l, v).$$

В области устойчивого равновесия $C_v > 0$, следовательно

$$\left(\frac{\partial^2 \phi_j}{\partial T^2}\right)_p < 0.$$

Как и выше точка «b» соответствуют метастабильному состоянию пара, а точка «d» - жидкости. Точки «a» и «с» отвечают стабильному состоянию соответствующих фаз.

Существование метастабильного состояния связано с затруднённой начальной стадии фазового перехода первого рода, когда в веществе скачкообразно меняется плотность, энтропия, энтальпия и ещё ряд параметров. Поэтому рост зародыша новой фазы возможен только при подводе или отводе теплоты от исходной фазы. Происходящий в окрестности растущего зародыша теплообмен исключает образование в этой зоне новых зародышей, так как потенциал для фазового перехода резко уменьшается.

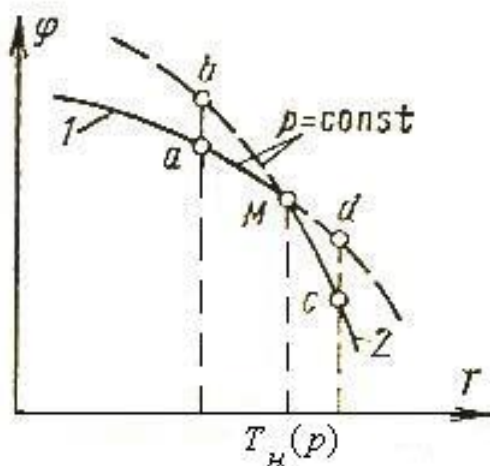


Рис. 2.12

Глубина захода в метастабильную область зависит от вида фазового перехода, рода и параметров вещества, степени турбулентности исходной фазы, вида, размеров и концентрации инородных включений в ней. Образование новой фазы на инородных включениях и микронеровностях твёрдой поверхности, представляющих готовые центры роста, называется гетерогенным зародышеобразованием.

При отсутствии инородных включений, т.е. для чистого вещества, процесс зародышеобразования (нуклеации) новой фазы называют

гомогенным. Его источником служат флуктуации при тепловом движении микрочастиц среды. В этом случае достигаются максимально возможные метастабильные состояния вещества. Геометрическое место таких состояний называется спинодалью.

Пример её построения в p, v -диаграмме для парожидкостного равновесия приведен на рис. 2.13. Точка «М», как и на предыдущих рисунках, отвечает состоянию насыщения. Так как удельные объёмы равновесных фаз различны, точка M_v отмечает состояние пара, а точка M_l – жидкости. Как и на изотерме рис. 2.11, точка «а» характеризует стабильное состояние жидкости, точка «с» - перегретого пара. Точки «b» и «d» отвечают метастабильному состоянию соответствующих фаз.

По мере движения, как со стороны пара, так и со стороны жидкости, в область метастабильных состояний запас устойчивости фаз понижается. На рис. 2.13 этому соответствует уменьшение модуля

производной $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$, а на рис.2.11 – движение модуля производной

$\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2}\right)_T$ к нулю для кривой 2 (пар) и к бесконечности для кривой 1 (жидкость). При этом условие (1.25) устойчивости равновесия однофазной системы ещё выполняется.

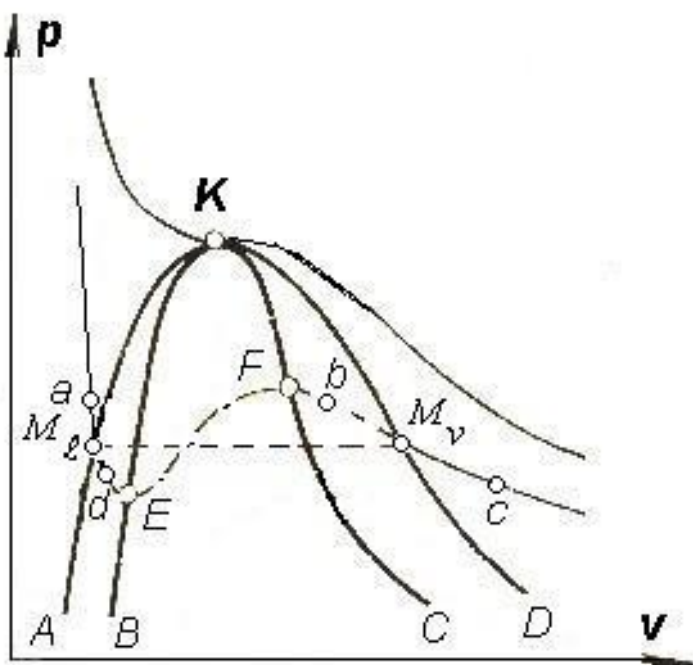


Рис. 2.13

Нарушается это условие в точке «F» для паровой и точке «E» для жидкой фазы, которые отвечают предельно возможным метастабильным состояниям вещества. Геометрическое место таких точек и

образует спинодаль ВКС. Внутри области, ограниченной спинодалью, вещество не может существовать в однофазном состоянии. Штрихпунктирный участок EF изотермы условно изображает нереализуемые однофазные состояния.

Кривая фазового равновесия АКD (называемая также бинодалью) соответствует максимально устойчивому состоянию равновесия фаз, определяемому равенством их химических потенциалов. Вне области, ограниченной бинодалью, вещество может существовать только в однофазном состоянии. В области между бинодалью и спинодалью может быть как однофазное (метастабильное) так и двухфазное состояние вещества.

На спинодали вырождается условие устойчивости однофазного состояния, т.е. вместо неравенства (1.25) реализуется равенство нулю производной

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Из этого условия при наличии адекватного

ТУС можно получить уравнение спинодали. В p, v -координатах это уравнение огибающей изотерм, а в p, T -координатах – изохор, продолженных в область метастабильных состояний. Линейность указанных изолиний вплоть до спинодали (см. подраздел 2.9) используют и при построении ТУС метастабильной жидкости на основе опытных данных.

Спинодаль и бинодаль сходятся в критической точке, так как в ней $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{кр}} = 0$, т.е. нарушается условие устойчивости (1.25). Это знач

ит, что вблизи критической точки метастабильность проявляется наиболее слабо. Само состояние в критической точке является примером лабильного равновесия системы.

2.7. Термодинамические свойства чистого вещества в околоскритической области

Состояние двухфазной системы, в котором сосуществующие в равновесии фазы становятся тождественными по всем своим свойствам, называют критическим. Так же именуют параметры в этом состоянии и соответствующую точку на термодинамической диаграмме. С приближением к критическому состоянию различия в плотности, составе и других свойствах сосуществующих фаз, а также теплота фазового перехода и межфазное поверхностное натяжение уменьшаются, а в критической точке равны нулю.

Критическое состояние является предельным случаем двухфазного равновесия. При более высоких параметрах сосуществование рассматриваемых фаз в равновесии невозможно и система превращается в однофазную (гомогенную).

Существование критической точки возможно только тогда, когда различие между равновесными фазами носит количественный, а не качественный характер. Поэтому критическое состояние наблюдается лишь при равновесии изотропных фаз, т.е. жидких и (или) паровых а также кристаллических фаз с одинаковым типом решетки. В чистых веществах критическое состояние всегда имеет место для равновесия жидкость - пар. На термодинамической диаграмме ему отвечает конечная точка кривой парообразования (см. рис. 2.4, 2.5). Термические параметры в критической точке являются важнейшими характеристиками вещества, выражая в количественной форме эффект действия межмолекулярных сил. Их значения, а также коэффициент сжимаемости для ряда веществ представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Критические параметры некоторых веществ

Вещество	Химическая формула	T_H , К	p_K , бар	$v_K \cdot 10^3$, м ³ /кг	$z = \frac{p_K v_K}{RT_H}$
Азот	N ₂	126,0	32,8	3,22	0,28
Аммиак	NH ₃	405,5	109,3	4,26	0,24
Аргон	Ar	150,7	47,1	1,88	0,29
Бензол	C ₂ H ₆	561	46,7	16,13	0,26
Вода	H ₂ O	647,3	221,3	3,26	0,24
Водород	H ₂	33,2	12,5	32,26	0,30
Гелий	He	5,2	2,25	14,43	0,30
Кислород	O ₂	154,3	48,7	2,33	0,30
Криптон	Kr	210,6	53,1	1,28	0,29
Ксенон	Xe	290	56,9	0,87	0,33
Метан	CH ₄	190,7	44,9	6,17	0,28
Неон	Ne	44,4	26,4	2,07	0,30
Окись углерода	CO	134,4	33,9	3,22	0,28
Ртуть	Hg	1773	17,6	–	–
Углекислота	CO ₂	304,2	73,8	2,14	0,27
Хлор	Cl	419	74,5	6,13	0,28
Этан	C ₂ H ₆	305,2	47,8	4,76	0,29

Критическая точка обнаруживает глубокую аналогию с точками фазовых переходов второго рода, когда в результате развития флуктуаций новая фаза образуется в масштабах всей системы, а её свой-

ства бесконечно мало отличаются от свойств исходной фазы. Поэтому возникновение новой фазы не связано с поверхностной энергией, не сопровождается выделением или поглощением теплоты. Исключаются метастабильные состояния в исходной фазе.

Как и вблизи фазовых переходов второго рода, в окрестности критической точки наблюдается ряд особенностей в поведении физических свойств. Причём для всех без исключения веществ указанные особенности имеют одинаковый характер, так как по своей природе обусловлены свойствами всей совокупности частиц, а не индивидуальными свойствами каждой частицы. Отсюда и их универсальность.

К таким особенностям относятся рост сжимаемости вещества в окрестности критической точки равновесия жидкость – пар (рис. 2.14 для двуокиси углерода), замедление взаимной диффузии компонентов раствора и уменьшение коэффициента температуропроводности чистой жидкости, аномально сильное поглощение звука, рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов.

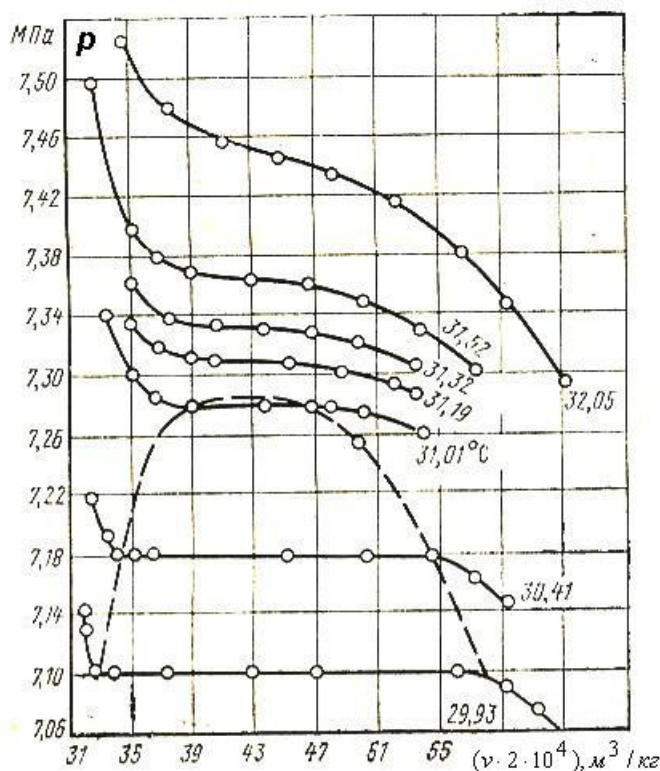


Рис.2.14

Наглядным примером служит критическая опалесценция – резкое усиление рассеяния света в критических состояниях вещества. Среда, практически прозрачная при температурах выше и ниже критической, в критическом состоянии становится мутной.

В окрестности критической точки фиксируются аномалии вязкости, теплопроводности и ряда других величин. Во всех случаях наблюдаются экстремумы теплоёмкости (рис. 2.15, 2.16). Данные приведены для воды.

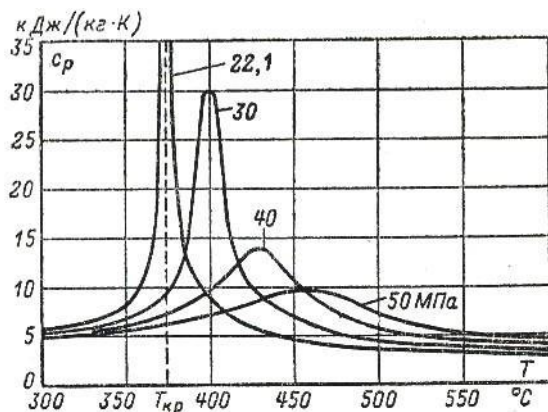


Рис.2.15

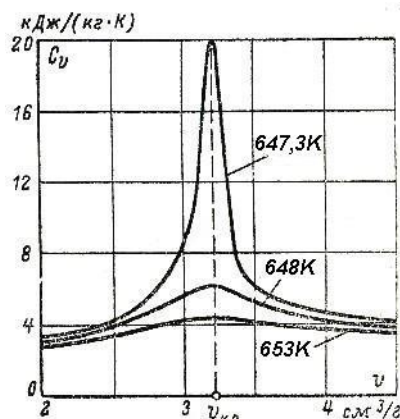


Рис.2.16

Сжимаемость вещества в окрестности критической точки настолько велика, что изменение плотности вследствие гравитационных сил наблюдается даже при изменении высоты слоя вещества на 20...30 мм (рис. 2.17). Здесь приведены экспериментальные данные гептана.

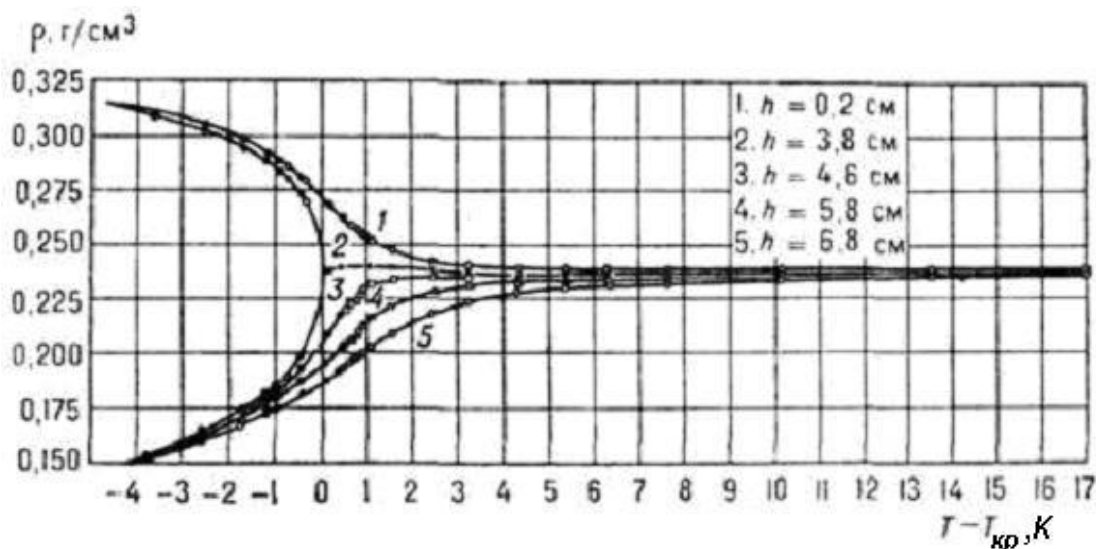


Рис.2.17

Описанные явления связаны с флуктуациями и их взаимодействием. В зависимости от характера критического состояния можно выделить определённые физические параметры (параметры порядка), флуктуации которых аномально растут вблизи критической точки фазового перехода. Для чистых жидкостей такими параметрами яв-

ляются плотность и удельная энтропия, для растворов – концентрация компонентов.

Характерный размер флуктуации параметра порядка (плотности, концентрации и т. п.) значительно превосходит среднее расстояние между микрочастицами вещества. Вдали от критической точки этот размер относительно мал, флуктуации статистически независимы, и случайные изменения состояния в данной точке среды не сказываются на других частях системы. По мере приближения к критической точке характерный размер увеличивается, а в самой критической точке становится бесконечно большим. Это означает, что любая часть вещества в точке перехода "чувствует" изменения, произошедшие в остальных частях. Именно рост флуктуации плотности и концентрации приводит к указанным аномальным изменениям ряда свойств.

Если силы взаимодействия между частицами среды достаточно быстро убывают с расстоянием, то флуктуации играют значительную роль и критические явления возникают задолго до подхода к критической точке. В противном случае установившееся в веществе силовое поле почти не искажается флуктуациями, и отмеченные аномалии проявляются лишь вблизи критической точки.

Так как критическая точка чистого вещества является максимальной точкой кривой парообразования, в ней сохраняется присущее этому фазовому переходу поведение изолиний. В частности, горизонтальный участок докритической изотермы на p, v -диаграмме и соответствующие изломы при переходе из однофазной в двухфазную область (см. рис. 2.14) трансформируются для критической изотермы в точку перегиба с горизонтальной касательной. Математически в критической точке это выражается условием

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{кр}} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{кр}} = 0 \quad (2.17)$$

Согласно этим уравнениям давление в системе не изменяется при изотермическом изменении объема. Слабая зависимость давления от объема сохраняется и в окрестности критической точки (рис. 2.14).

Изохора, проходящая через критическую точку, имеет в ней общую касательную с линией насыщения (рис. 2.18), которая при докритических параметрах разделяет области пара и жидкости. При движении к линии насыщения теплоёмкость как паровой (рис. 2.19), так и жидкой фаз увеличивается, что связано с образованием или распадом в веществе крупных ассоциаций молекул. Поэтому на линии насыщения каждая из фаз имеет краевой максимум теплоёмкости. В критической точке теплоёмкости C_p и C_v (рис. 2.20.) равны бес-

конечности, а в её сверхкритической окрестности на критической изохоре наблюдаются экстремумы теплоёмкостей (см. рис. 2.15, 2.16). В силу этого в качестве линии, условно разграничивающей при сверхкритических параметрах область жидкости и пара, можно считать критическую изохору. Экстремумы теплоемкости соответствуют точкам перегиба изобар в T, s -диаграмме и изотерм в p, v -диаграмме.

Критические параметры индивидуальны для каждого вещества и являются важнейшими его константами. Однако их экспериментальное определение затруднено ввиду нестабильного равновесия системы в критической точке, что следует из сопоставления (1.25) и (2.17). В силу этого система чрезвычайно сильно восприимчива к внешним воздействиям, наличию примесей. Кроме того, ввиду аномально низкого коэффициента температуропроводности тепловое равновесие не устанавливается в течение многих часов.

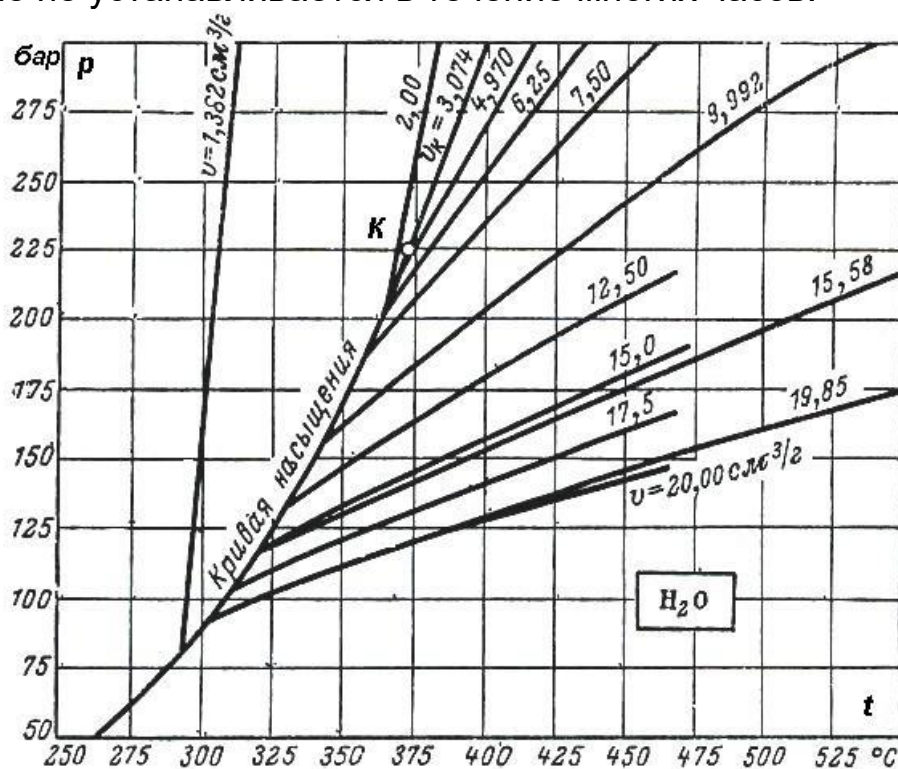


Рис.2.18

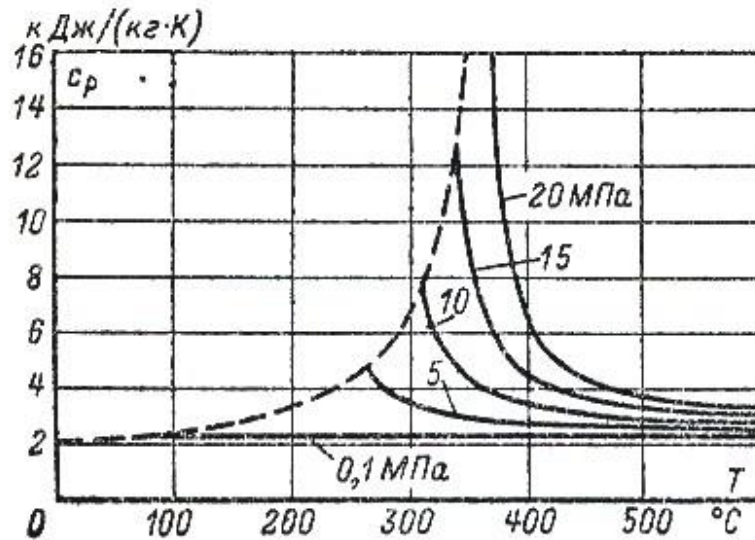


Рис.2.19

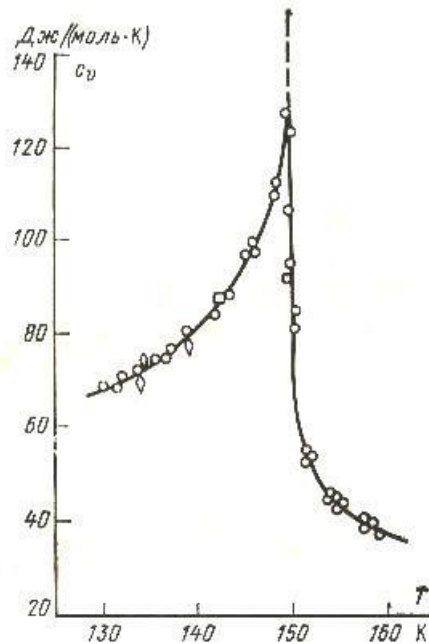


Рис.2.20

Учитывая невозможность проведения эксперимента собственно в критической точке, устанавливают и анализируют характер изменения различных параметров в малой её окрестности. Теоретически обосновано использование так называемых критических показателей (критических индексов). Это показатели степеней в степенных зависимостях ряда термодинамических величин от параметра, характеризующего приближение к критической температуре, плотности, давлению и т.д. Например, для изохорной теплоёмкости зависимость имеет вид

$$c_v = (T - T_{кр})^{-\alpha}.$$

Разность плотностей насыщенных жидкости и пара

$$\Delta\rho = \rho_{лн} - \rho_{вн} \approx \tau^\beta$$

где

$$\tau = \frac{T_{кр} - T}{T_{кр}}.$$

Критический показатель β меняется в диапазоне 0,33...0,35. Критическая изотерма в p, ρ -координатах вблизи критической точки описывается уравнением

$$|p - p_{кр}| = |\rho - \rho_{кр}|^\delta,$$

где $\delta = 4,2...4,6$. Используются и другие соотношения с соответствующими показателями. Но только два из критических показателей являются независимыми.

Связь критических давления и температуры находят, экстраполируя опытные данные на линии парообразования в соответствии с соотношением (2.5а). Для нахождения положения критической точки и плотности в ней при наличии p, v, T -данных в надкритической области используется отмеченное выше обстоятельство, что изохора, проходящая через критическую точку, имеет в ней общую касательную с линией насыщения (см. рис. 2.18).

Плотность в критической точке определяют также методом прямолинейного диаметра (см. подраздел 2.5.1). Используются и другие методы, представленные, например, в учебном пособии [1].

2.8. Равновесие диспергированной фазы и фазовые переходы при неодинаковых давлениях фаз

В практических задачах наиболее распространёнными причинами различия давления в фазах являются наличие неконденсирующегося газа и проявление сил поверхностного натяжения. Последние наиболее значимы для жидкой фазы при рассмотрении капиллярных явлений и образовании зародышей новой фазы, которые, как отмечено выше, всегда возникают в виде дискретных частиц малого размера.

Независимо от причин различия давления в фазах 1 и 2 из анализа условий фазового равновесия следует

$$T_1 = T_2 = T; \quad \varphi_1(p_1, T) = \varphi_2(p_2, T).$$

Чтобы определить связь давления в фазах и его зависимость от температуры рассмотрим изменение условий равновесия, когда при

начальном состоянии насыщения $p_1 = p_2 = p_0$ давление в одной из фаз изменилось на dp_1 . Предположим, что давление в другой фазе в этом случае изменяется на dp_2 .

Тогда

$$\varphi_1(p_0 + dp_1, T) = \varphi_2(p_0 + dp_2, T)$$

или

$$\varphi_1(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_1} \right)_T dp_1 = \varphi_2(p_0, T) + \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_2} \right)_T dp_2.$$

С учетом (2.2) можно записать

$$v_1 dp_1 = v_2 dp_2$$

и получить уравнение Пойнтинга

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial p_2} \right)_T = \frac{v_2}{v_1}. \quad (2.18)$$

Соотношение (2.18) позволяет определить давление в фазах при равновесии по отношению к давлению насыщения $p_H(T)$. Пусть

$$p_1 = p_H + \Delta p_1.$$

Тогда

$$p_2 = p_H + \Delta p_2 = |(2.18)| = p_H + \frac{v_1}{v_2} \Delta p_1;$$

Обозначив через p^* разность давлений в фазах, обусловленную определенными физическими эффектами, получим

$$p^* = p_1 - p_2 = \Delta p_1 \frac{v_2 - v_1}{v_2} \quad (2.г)$$

и далее

$$p_1 = p_H + \frac{v_2}{v_2 - v_1} p^*; \quad p_2 = p_H + \frac{v_1}{v_2 - v_1} p^*. \quad (2.д)$$

Рассмотрим для примера парожидкостное равновесие сплошной 1 и дискретной 2 фаз. Пусть в жидкости (сплошная фаза) присутствует малый пузырек пара. Поверхностное натяжение в соответствии с законами термодинамики стремится придать ему форму сферы (минимальная поверхность при данном объеме) и

$$p_2 - p_1 = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2.19)$$

В соответствии с (2.г), (2.д)

$$p^* = -\frac{2\sigma}{r}$$

и

$$p_e = p_H - \frac{1}{(1 - v_e/v_v)} \frac{2\sigma}{r}; \quad p_v = p_H - \frac{v_e/v_v}{(1 - v_e/v_v)} \frac{2\sigma}{r}.$$

Так как удельный объём паровой фазы $v_v \gg v_e$ получим

$$p_v \approx p_H(T); \quad p_e \approx p_H(T) - \frac{2\sigma}{r}.$$

Таким образом, давление в жидкости, содержащей равновесный паровой пузырьёк, ниже давления насыщения.

Если в паре (сплошная фаза 1) находится равновесная капля жидкости (фаза 2), то с учётом (2.г), (2.д)

$$p_e - p_v = \frac{2\sigma}{r};$$

$$p^* = -\frac{2\sigma}{r};$$

$$p_e = p_H + \frac{v_v}{v_e - v_v} p^* = p_H + \frac{v_v}{v_v - v_e} \frac{2\sigma}{r} = p_H + \frac{1}{1 - v_e/v_v} \frac{2\sigma}{r};$$

$$p_v = p_H + \frac{v_e}{v_e - v_v} p^* = p_H + \frac{v_e}{v_v - v_e} \frac{2\sigma}{r} = p_H + \frac{v_e/v_v}{1 - v_e/v_v} \frac{2\sigma}{r}$$

По-прежнему при $v_v \gg v_e$ давление в паровой фазе близко давлению насыщения. Но в этом случае давление в жидкой фазе (капле) выше давления насыщения.

Рассмотрим равновесие жидкости с парогазовой средой, состоящей из паров этой жидкости и нерастворимого в ней газа с парциальным давлением p_g . В этом случае давление в жидкой фазе p_2 равно общему давлению парогазовой среды

$$p_2 = p_1 + p_g.$$

Тогда с учётом (2.г) (2.д) и принятых индексов

$$p_e = p_H + \frac{v_v}{v_e - v_v} p^* = p_H + \frac{v_v}{v_v - v_e} p_g = p_H + \frac{1}{1 - v_e/v_v} p_g,$$

$$p_v = p_H + \frac{v_e}{v_e - v_v} p^* = p_H + \frac{v_e}{v_v - v_e} p_g = p_H + \frac{v_e/v_v}{1 - v_e/v_v} p_g.$$

При $V_v \gg V_e$ давление в паровой фазе близко давлению насыщения, а в жидкой фазе выше на величину парциального давления неконденсирующегося газа.

2.9. Свойства чистого вещества в метастабильной области

Метастабильные состояния реализуются при фазовых переходах первого рода в связи с затруднённой образованием и ростом новой фазы, которая первоначально возникает в виде зародыша малого размера. Причиной его появления в чистом веществе являются флуктуации при тепловом движении микрочастиц среды. Например, с точки зрения молекулярной теории зарождение капли в паре представляет собой процесс концентрации беспорядочно движущихся молекул и последующее их объединение под действием молекулярных сил. Дальнейший рост зародыша определяется возможностью подвода или отвода теплоты для совершения работы против сил поверхностного натяжения и деформационной работы при увеличении объёма новой фазы.

Область возможного существования метастабильных состояний ограничена бинадалью и спинодалью (см. подраздел 2.6). Сложность исследования свойств метастабильной фазы вещества связана как с отсутствием достаточно надёжных уравнений состояния, так и с относительно малой устойчивостью равновесия, которая полностью исчезает на спинодали. В этом смысле сложности исследования свойств вблизи спинодали вполне аналогичны рассмотренным для критической точки. Причём на точность определения спинодали влияет чистота вещества. Наличие в нём инородных включений, которые могут быть центрами образования новой фазы, существенно меняет положение спинодали. Поэтому для нахождения спинодали зачастую рассматривают условия равновесия исходной (основной) фазы в метастабильном состоянии и системы, содержащей в этой фазе зародыш новой.

Термодинамическая теория зарождения новой фазы, развитая Дж. Гиббсом (1876-78) и М. Фольмером (1939), учитывает уменьшение энергии системы при образовании зародыша вследствие перехода вещества в более устойчивое состояние и её рост при образовании межфазной поверхности. В случае гомогенного образования в метастабильной исходной фазе 1 сферического зародыша новой фазы 2 радиуса r при постоянных давлении и температуре изменение энергии Гиббса

$$\Delta\Phi = 4\pi r^2\sigma - G_2\Delta = 4\pi r^2\sigma - \frac{4\pi r^3}{3v_2}\Delta . \quad (2.20)$$

Глубина внедрения в метастабильную область характеризуется разностью $\Delta\varphi$ химических потенциалов метастабильной исходной фазы и стабильной новой фазы.

Зависимость $\Delta\Phi(r)$ имеет максимум при $r = r_k$ (рис. 2.21), которому отвечает состояние неустойчивого равновесия между зародышем и исходной фазой. При этом разность давлений фаз определяется соотношением (2.19), а радиус называют критическим радиусом зародыша новой фазы

$$r_k = \sqrt{\frac{3 W_k}{4 \pi \sigma}} . \quad (2.21)$$

Соотношение (2.21) получено из условия, что работа его образования W_k (по Гиббсу) равна одной трети поверхностной энергии сферического зародыша. При этом радиусе химический потенциал вещества новой фазы в зародыше с учётом действия капиллярного давления, равен его химическому потенциалу в состоянии исходной фазы. Зародышам меньшего размера отвечает более высокий химический потенциал и они угасают. Более крупные частицы могут расти за счет перехода в них вещества из материнской фазы.

Работу образования критического зародыша можно рассматривать как меру устойчивости метастабильного состояния и одновременно как высоту энергетического барьера при зарождение новой

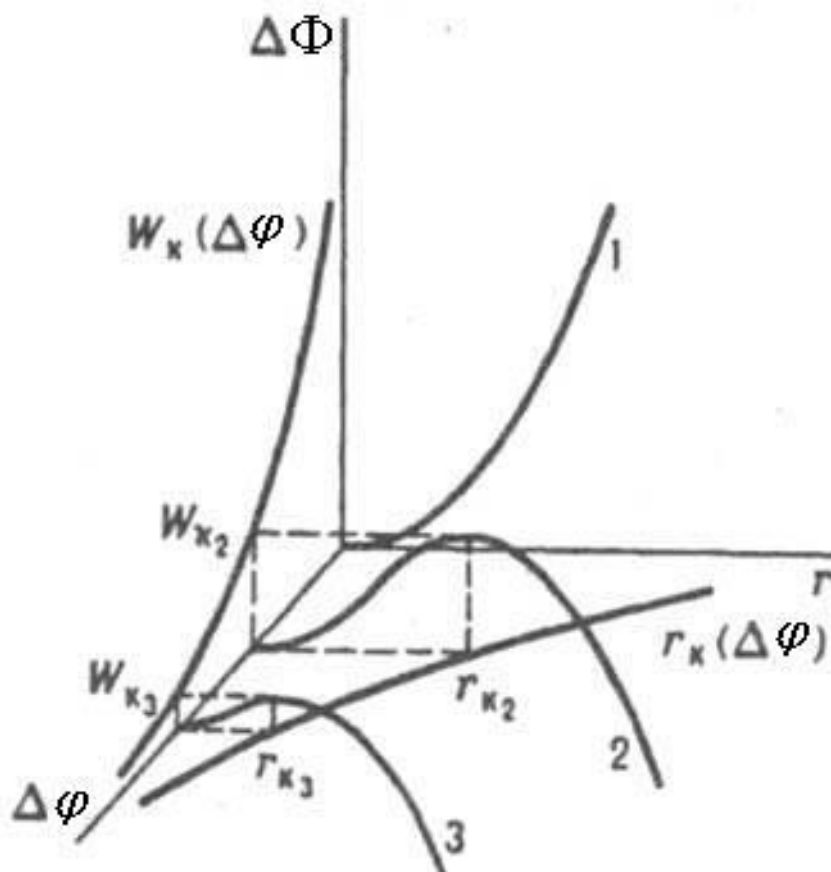


Рис.2.21

фазы. Его преодоление осуществляется флуктуационным путем. Поэтому чем больше глубина внедрения в метастабильную область $\Delta\varphi$, тем меньше W_k и, соответственно, радиус критического зародыша (см. рис. 2.21). Нумерация кривых на рисунке отвечает возрастанию $\Delta\varphi$. Бинодали 1 отвечает бесконечно большое значение радиуса критического зародыша.

Работа образования критического зародыша может уменьшаться при гетерогенном механизме зарождение новой фазы. При этом радиус кривизны поверхности критического зародыша остается неизменным, а соотношение работ гетерогенного и гомогенного образования зародышей равно отношению их объемов.

Вычисление разности $\Delta\varphi$ химических потенциалов для соответствующих фазовых переходов чистого вещества рассмотрено ниже. Здесь отметим только, что при плавлении метастабильные состояния не наблюдаются. Как правило, образующаяся жидкая фаза полностью смачивает поверхность твердой фазы чистого вещества, и работа по образованию межфазной границы не затрачивается. Поэтому

плавление начинается по всей поверхности без перегрева исходной твёрдой фазы.

2.9.1. Достижимый перегрев жидкости и ее термическое уравнение состояние в метастабильной области

В случае парообразования в объёме жидкость (исходная фаза 1) должна быть перегрета, т.е. её температура должна превышать температуру насыщения T_n . В терминах давления это означает, что давление в жидкости должно быть ниже давления насыщения p_n . Когда в жидкости достигаются растягивающие напряжения, давление становится ниже нуля.

Выражая разность химических потенциалов с учётом различия давления (2.19) в паровой и жидкой фазах, для расчёта работы образования критического парового зародыша получим выражение [6, 9]

$$W_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3[p_n(T) - p_e]^2(1 - v_e/v_v)^2}, \quad (2.22)$$

где σ - коэффициент поверхностного натяжения; $p_n(T)$ -давление насыщения. После этого радиус критического зародыша определяется соотношением (2.21). При постоянном давлении в жидкости p_e работа W_K уменьшается с ростом температуры, так как увеличивается давление $p_n(T)$. В критической точке вещества поверхностное натяжение стремится к нулю одновременно с r_K , т.е. образование парового пузырька вблизи критической точки вещества происходит практически без захода жидкости в метастабильную область.

Результаты расчёта достижимых перегревов для жидкого аргона приведены на рис.2.22. Здесь кривые от 1 до 4 построены для критических зародышей радиусом 50 нм, 10 нм, 5 нм и 3 нм, соответственно, а кривая 5 – спинодаль. Возможность реализации столь высоких перегревов и растягивающих напряжений подтверждается опытными данными, приведенными, например, в работе [6].

Работа W_K служит мерой устойчивости метастабильного состояния перегретой жидкости. Чаще для количественной оценки этой меры используется число Гиббса:

$$G = \frac{W_K}{k_B T}, \quad (2.23)$$

где k_B - постоянная Больцмана. Знаменатель $k_B T$ характеризует энергию хаотического теплового движения молекул. Увеличение чис-

ла Гиббса отвечает повышению устойчивости метастабильного состояния.

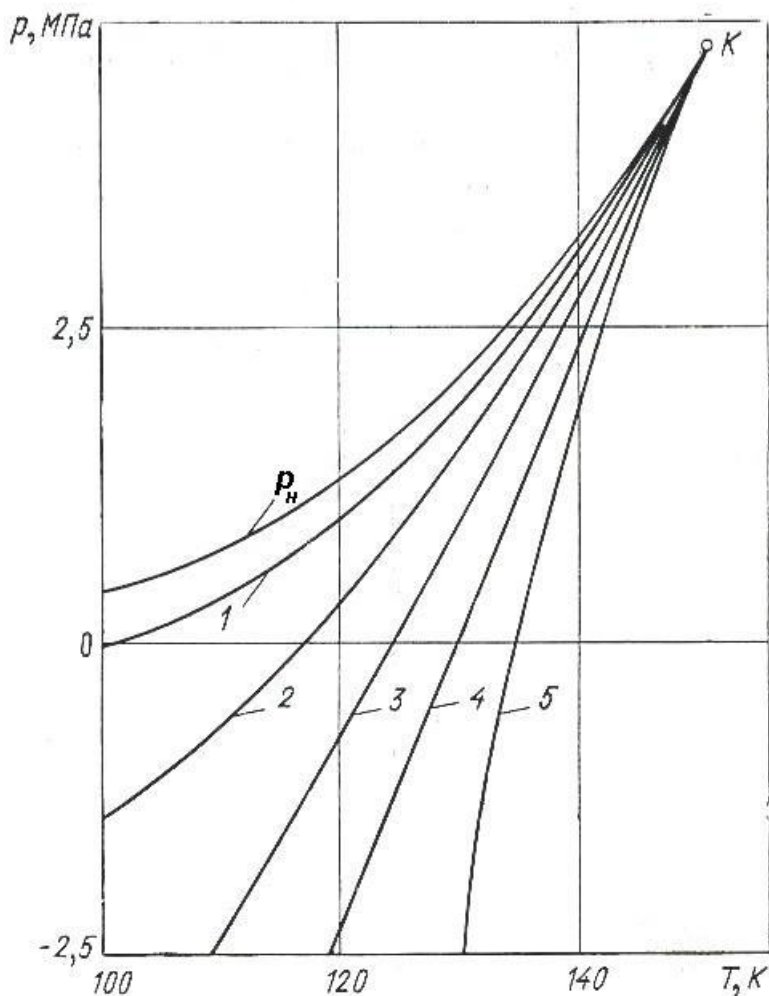


Рис. 2.22

Рост парового пузырька возможен, если $P_\ell < P_H(T) - 2\sigma/r$. Пузырьки, которые могут образовываться в жидкости за счет флуктуаций, схлопываются при радиусе меньше критического и растут при большем размере. Если в жидкости содержатся инородные частицы такого радиуса, то роль критического зародыша могут играть они.

Для определения границы вскипания расчёты выполняют не для одиночного пузырька, а рассчитывают частоту гомогенного зародышеобразования - число пузырьков образующихся в единице объема чистой жидкости в единицу времени

$$J = K \mathbf{v} \exp(-G) \quad (2.24)$$

Здесь $K \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$ характеризует число молекул в единице объема жидкости; множитель $\mathbf{v} \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$ определяет кинетику перехода зародыша через критический радиус и зависит от принятой модели. Ча-

стота гомогенного зародышеобразования увеличивается с уменьшением W_K и ростом температуры жидкости.

Ввиду значительного влияния чистоты жидкости и неопределённости входящих в соотношение (2.24) величин для расчёта достижимого перегрева жидкости до образования жизнеспособных зародышей, обеспечивающих дальнейший фазовый переход, В.П. Скриповым в [6] предложена согласующаяся с экспериментальными данными формула

$$\ln J = 88 - G. \quad (2.24a)$$

При определении перегрева задаётся значение $J = 10^{12}$, что отвечает условию

$$G = 71. \quad (2.24b)$$

Для определения ТУС метастабильной жидкости должны привлекаться экспериментальные данные. Сложность их получения, особенно вблизи спинодали, связана с недостаточной устойчивостью жидкости, наличием в ней инородных включений (растворенных газов, твердых частиц и др.).

Анализ экспериментальных данных о свойствах жидкости вблизи бинодали [6] показал, что изохоры в p, T -диаграмме (рис. 2.23) и изотермы в p, V -диаграмме (рис. 2.24) близки к прямым линиям вплоть до спинодали. Данные на рис. 2.23а и 2.24а представлены для н-гексана, на рис. 2.23б для аргона, на рис. 2.24б для воды. Здесь T_c обозначает спинодаль, T_n – границу достижимого перегрева. Точнее прямолинейность выполняются для изохор, которые, кроме того, не имеют термодинамических ограничений на линейность при подходе к спинодали. Изотермы в p, V -диаграмме содержат такое ограничение, так как условие устойчивости однофазного состояния жидкости (1.25) на спинодали переходит в условие $(\partial p / \partial v)_T = 0$, т.е. при подходе к спинодали наклон изотермы меняется.

Достижимые перегревы чистой (без каких либо включений) жидкости достигают сотен градусов. На практике реализуется механизм гетерогенного зародышеобразования и перегревы до вскипания в единицы градусов. Поэтому выбор способа построения ТУС метастабильной жидкости определяется чаще всего удобством обращения с ТУС и видом зависимостей для калорических параметров состояния, которые следуют из него и соответствующих дифференциальных уравнений термодинамики а также температурной зависимости одного из калорических свойств.

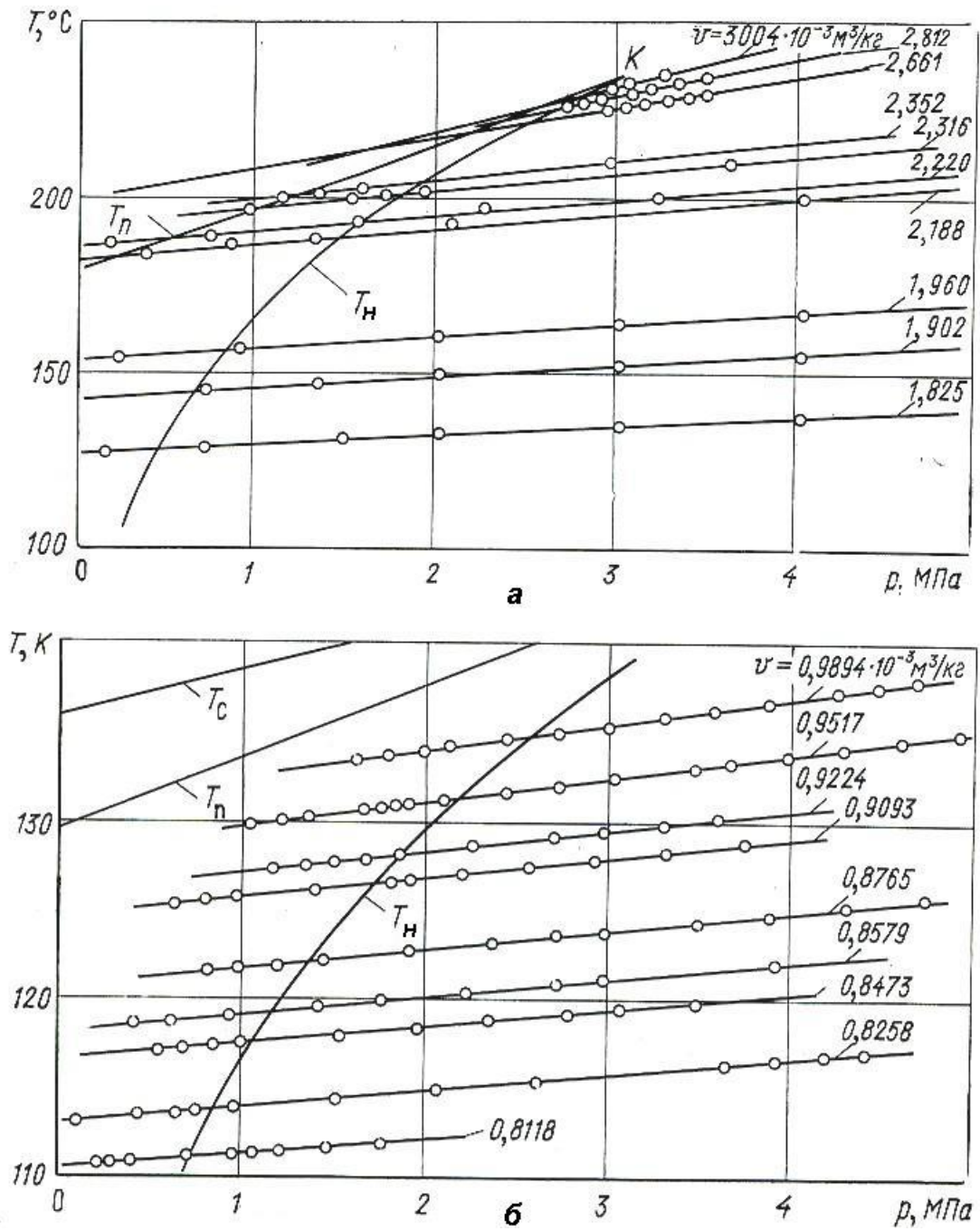


Рис. 2.23

На практике чаще используется ТУС метастабильной жидкости в виде:

$$v_e(p, T) = v_{eH}(T) + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T_n} [p - p_H(T)], \quad (2.25)$$

где $\left(\frac{\partial v_l}{\partial p}\right)_T$ - зависит от температуры и определяется по эксперимен-

тальным данным в области стабильных состояний жидкости вблизи кривой парообразования (рис. 2.24).

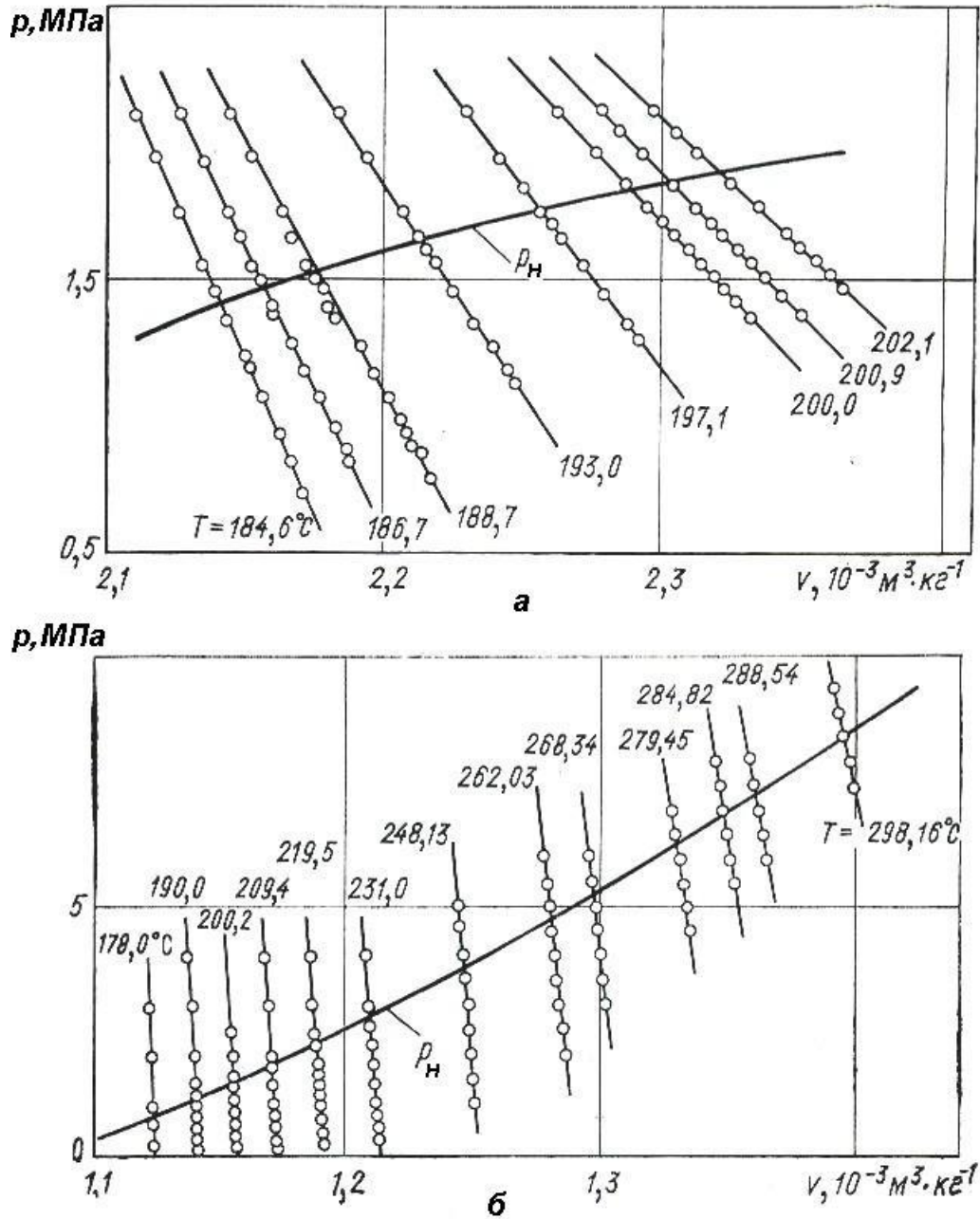


Рис. 2.24

Уравнение (2.10) может использоваться и в области стабильных состояний жидкости вблизи пограничной кривой. Его удобство состоит в том, что температурная зависимость может быть легко аппрок-

симметрична, так как $V_{\ell n}(T), \left(\frac{\partial V_{\ell}}{\partial P}\right)_T, P_n(T)$ являются функциями одного аргумента.

2.9.2. Метастабильные состояния при конденсации и затвердевании

Процесс конденсации может происходить при изотермическом сжатии пара, изобарном его охлаждении или в результате комбинации этих воздействий. Он противоположен процессу испарения жидкости, но и в этом случае капля возникает в виде зародыша малого размера, а исходная паровая фаза находится в метастабильном состоянии.

Причиной появления зародыша капли в чистом веществе (гомогенное зародышеобразование) являются флуктуации при тепловом движении микрочастиц среды, вызывающие концентрацию беспорядочно движущихся молекул и последующее их объединение под действием молекулярных сил. В этом случае заход пара в метастабильную область достаточно глубок.

Образование капелек жидкости происходит легче, если в паре имеются инородные частицы, являющиеся центрами конденсации (гетерогенное зародышеобразование). Этот случай наиболее характерен для технических задач и достаточно небольшого сжатия насыщенного пара, чтобы вызвать начало конденсации.

В любом случае при равновесии за счёт действия капиллярных сил давление в жидкой фазе (капле) выше давления насыщения, а в паровой фазе при $v_v \gg v_e$ близко этому давлению (см. раздел 2.8). Различие давления в фазах составляет $2\sigma/r_d$.

Таким образом, конденсация насыщенного пара при отсутствии посторонних центров конденсации начинается лишь после того, как в нем образовались капельки определенных (критических) размеров. Радиус критического зародыша определяется соотношением (2.21). Выражая разность химических потенциалов с учётом различия давления (2.19) в паровой и жидкой фазах, для расчёта работы образования критического зародыша жидкой фазы получим аналогичное соотношению (2.22) выражение

$$W_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3[p_e - p_v]^2(1 - v_v/v_e)^2}, \quad (2.26)$$

Если в паровой фазе образовалась жидкая капелька радиусом r_k , то такая капелька находится в равновесии с окружающим ее паром при давлении пара:

$$p_v = p_H \exp\left(\frac{2\sigma v_e}{RT r_k}\right) \quad (2.27)$$

Однако это равновесие не будет устойчивым. Поэтому возможен спонтанный рост капельки. Действительно, для капелек с радиусом, большим r_k давление пара, определяемое формулой (2.27), слишком велико. Давление пара может понизиться вследствие конденсации части пара на этих капельках, в результате размеры капелек еще более возрастут. Следовательно, по отношению к капельке, с радиусом большим критического, пар, находившийся вначале в равновесии с каплей радиусом r_k , окажется пересыщенным. Если поместить подобную капельку в пар, то он начнет конденсироваться на капле. Рост капелек сверхкритического размера происходит как вследствие присоединения отдельных молекул, так и в результате осаждения капелек докритического размера.

Если начальный размер капельки меньше r_k , то такая капелька не может существовать в паре данного давления в течение длительного времени и будет быстро уменьшаться до полного исчезновения. Таким образом, в системе пар - капелька всегда возникает нарастающий процесс, который приводит или к постепенному увеличению образовавшихся капелек (при $r > r_k$) до тех пор, пока не образуется одна капля, вбирающая в себя всю жидкую фазу, или (при $r < r_k$) к уменьшению размеров образовавшихся капелек до их полного испарения. Таким образом состояние системы в виде жидкой капельки критического размера и пара неустойчиво: как только радиус жидкой капельки при данной температуре T и давлении пара p_v достигнет значения r_k произойдет спонтанная конденсация пара. Экспериментальное изучение процесса конденсации показало, что при нормальных условиях степень перенасыщения пара $p_v/p_H = 3 \div 5$.

Из условия равенства химических потенциалов фаз путем соответствующих математических преобразований было получено уравнение правой ветви спинодали, определяющее предельное давление пересыщенного пара, в виде

$$v_e [p_e - p_H(T)] = RT \ln \frac{p_v}{p_H(T)}, \quad (2.28)$$

Так как p_e значительно больше $p_H(T)$, то без существенной погрешности величину $p_H(T)$ в левой части можно заменить на p_v .

Выразив $p_e - p_H(T)$ через W_K и имея в виду, что W_K , так же как и в случае перегретой жидкости, можно представить как произведение числа Гиббса G на $k_B T$, получим следующую формулу для предельной степени пересыщения:

$$\ln \frac{p_v}{p_H(T)} = \frac{G v_e \sigma^{3/2}}{k_B^{1/2} R T^{3/2}}, \quad (2.29)$$

Это выражение совпадает с формулой Фольмера. Здесь T – температура пересыщенного пара; значение v_e отнесено к температуре насыщения, соответствующей давлению p_H , а σ – к температуре T .

Значение G может быть определено экспериментально. Если воспользоваться опытными данными для воды, полученными при исследовании адиабатического истечения насыщенного водяного пара через сопла Лаваля, то $G \approx 0,89$.

Процесс образования кристаллов в расплаве также отвечает общим закономерностям возникновения новой фазы. Самопроизвольное возникновение новой фазы может идти в том случае, когда система находится в неравновесном состоянии и если отклонение системы от состояния равновесия достаточно для обеспечения возникновения новой фазы. Образование новой фазы связано с возникновением определенного ее объема и границы раздела. Поэтому любые фазовые превращения сопровождаются изменением свободной энергии системы $\Delta\Phi$. Превращение фаз идет самопроизвольно, если $\Delta\Phi < 0$. При $\Delta\Phi = 0$ фазы находятся в равновесии друг с другом. Если же $\Delta\Phi > 0$, для осуществления фазового перехода необходимо затратить работу.

Процесс кристаллизации из любого расплава включает две стадии: образование кристаллических зародышей и их дальнейший рост. В процессе кристаллизации из расплавов образование зародышей (минимальное количество новой фазы, способное к самостоятельному существованию) происходит только при наличии переохлаждения.

Образование зародышей подчиняется ряду общих закономерностей. К их числу относится связь между степенью переохлаждения раствора и числом образующихся зародышей в единице объема за единицу времени, т.е. скоростью образования зародышей. С увеличением переохлаждения скорость образования зародышей возрастает, а размеры их уменьшаются. Зародышем становится частица, достигшая определенной минимальной величины, называемой критической. Частицы, размер которых меньше этой величины, растворяются или распадаются на составные элементы. Зародышем может служить не только мельчайшая частица кристаллизующегося вещества,

но и любая другая твердая частица, способная адсорбировать на своей поверхности его ионы или молекулы.

Существует несколько теоретических концепций, объясняющих причины образования кристаллических зародышей. Тамман считал, что зародыши образуются спонтанно в результате случайного одновременного столкновения большого числа молекул. Последующие опыты показали, что самопроизвольная кристаллизация не возникает в жидкости даже при очень больших переохлаждениях, если в ней не содержатся посторонние примеси или газы.

Согласно флуктуационной теории образования зародышей Фольмера, развившего теоретические представления Гиббса, в любой термодинамической системе могут происходить местные быстрые изменения параметров системы (температуры, концентрации примесей и др.), приводящие к образованию зародышей. Фольмер разделяет зародыши на объемные – образующиеся в метастабильной фазе и не содержащие в себе каких-либо примесей, и плоскостные – образованные на поверхности нерастворимых примесей.

Теория образования зародышей по Каишеву-Странскому основана на понятии об элементарных процессах. Частицы вещества (молекулы, атомы или ионы) представляются в виде кубов, при этом учитывается взаимодействие только между соседними частицами. Соединяясь последовательно между собой частицы вещества образуют сначала цепочку, затем слой и наконец куб. Куб постепенно увеличивается в размерах и достигает размера критического зародыша, тот продолжает расти дальше, образуя кристалл.

Данная теория также сводится к образованию критического зародыша, но в отличии от теории Фольмера, его образование происходит не в результате столкновения групп частиц, а путем последовательного присоединения их к друг другу и к уже имеющимся комплексам. Развивая представления Каишева и Странского, Христиансен разработал теорию возникновения новой фазы, исходя из представлений о построении полимерных цепей. Процесс образования зародыша рассматривается им как химическая реакция полимеризации.

На скорость образования зародышей в значительной степени влияют механические воздействия на переохлажденный раствор (встряхивание, перемешивание и др.), а также поверхностное натяжение жидкости.

Таким образом, на процесс образования зародышей кристаллизации оказывают влияние такие факторы, как переохлаждение, наличие в жидкости инородных включений или затравок, перемешивание, поверхностное натяжение и др. Размер зародыша кристаллической фазы может быть приближенно вычислен по соотношению

$$r_k = \frac{2\sigma^{sl}v_s T_{sl}}{\psi_{sl}\Delta T}, \quad (2.30)$$

где σ^{sl} – поверхностное натяжение на границе жидкость – кристалл; v_s – удельный объем кристаллической фазы; T_{sl} – температура равновесия жидкой и кристаллической фаз при давлении плавления и плоской поверхности раздела фаз; ψ_{sl} – теплота фазового перехода кристалл-пар; ΔT – степень переохлаждения жидкой фазы.

Исходя из соотношения (2.30), чем больше поверхностное натяжение, тем сильнее его действие в направлении уменьшения общей межфазной поверхности на границе кристалл – жидкость. Следовательно, будут образовываться большие кристаллы, так как их удельная поверхность (на единицу массы) меньше удельной поверхности мелких кристаллов. Кроме этого при малых переохлаждениях также образуются крупные кристаллы, имеющие меньшую удельную поверхность. Высокое значение степени переохлаждения жидкости приводит к образованию большого количества мелких кристаллов.

Задачи

- 2.1 Используя справочные данные $p - T$ на кривых кипения и сублимации азота, оценить значение его теплоты плавления в тройной точке.
- 2.2. Рассчитать достижимый перегрев жидкого азота при давлении 1 бар.
- 2.3. Рассчитать перегрев жидкого азота до вскипания при давлении 1 бар и диаметре парового пузырька 100 мкм.

ГЛАВА 3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1 Термодинамические поверхности и диаграммы чистого вещества

Равновесные свойства для рассматриваемых здесь термомеханических систем, обладающих двумя термодинамическими степенями свободы, определяются двумя независимыми параметрами-аргументами (см. подраздел 1.1). В однофазном состоянии это может быть любая пара интенсивных свойств. Зачастую эту пару выбирают из числа термических параметров состояния. В двухфазной области, где давление и температура смеси однозначно связаны между собой, второй величиной должен быть состав смеси или параметр, однозначно от него зависящий. Для трёхфазной смеси таких параметров должно быть два, а свойства фаз, индивидуальные для каждого чистого вещества, определяются параметрами тройной (в p, T – диаграмме) точки.

При таком выборе связь любых трёх параметров состояния однозначна и определяет в пространстве этих параметров вполне определённую (индивидуальную) для каждого вещества термодинамическую поверхность, которая для термических параметров состояния представлена на рис. 3.1. Подобные данные могут быть представлены также в виде двухпараметрической таблицы (табл. 3.1). Для примера приведен фрагмент зависимости изобарной теплоёмкости воды от давления и температуры. Горизонтальные линии разделяют области существования жидкой и паровой фаз.

На рассматриваемой термодинамической поверхности рис.3.1 различают области однофазного состояния чистого вещества (твёрдое тело, жидкость, паровая фаза) и области сосуществования двух фаз в состоянии насыщения. В области плавления в равновесии находится твёрдая фаза с параметрами на линии плавления и жидкость с параметрами на линии затвердевания. В области сублимации сосуществуют твёрдая и паровая фазы, в области влажного пара - паровая фаза и жидкость.

Малым удельным объемам соответствует область твёрдого тела. Здесь даже при больших изменениях давления и температуры удельный объем изменяется слабо. Если вдоль изобары $p = \text{const}$

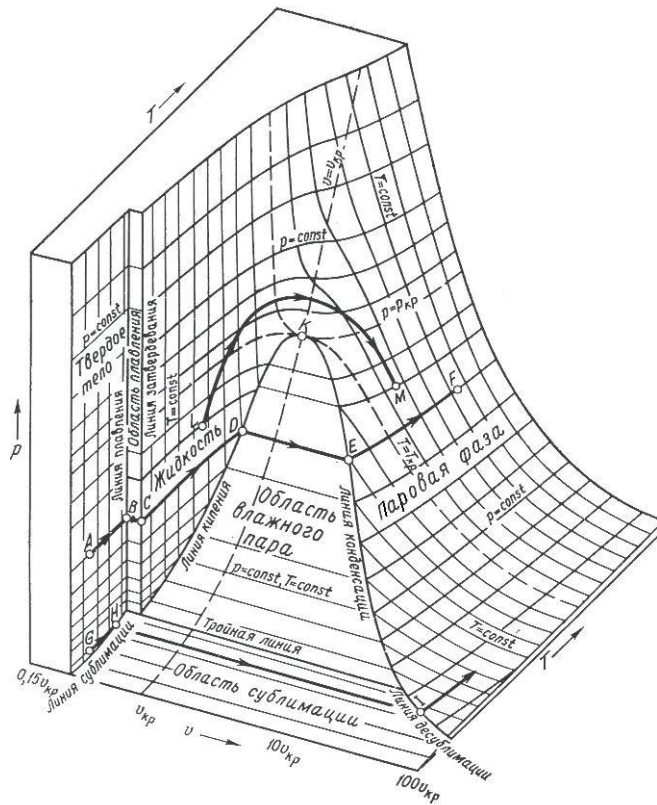


Рис. 3.1

Табл. 3.1

$p, \text{ бар}$	0,1	1	10	20	40	60	80	100
0	4,218	4,217	4,212	4,207	4,196	4,186	4,176	4,165
50	1,929	4,181	4,179	4,176	4,172	4,167	4,163	4,158
100	1,910	2,038	4,214	4,211	4,207	4,202	4,198	4,194
120	1,913	2,007	4,243	4,240	4,235	4,230	4,226	4,221
140	1,918	1,984	4,283	4,280	4,275	4,269	4,263	4,258
160	1,926	1,977	4,337	4,334	4,327	4,320	4,313	4,307
180	1,933	1,974	2,613	4,403	4,395	4,386	4,378	4,370
200	1,944	1,975	2,433	4,494	4,483	4,472	4,461	4,450
220	1,954	1,979	2,316	2,939	4,601	4,586	4,571	4,557
240	1,964	1,985	2,242	2,674	4,763	4,741	4,720	4,700
260	1,976	1,993	2,194	2,505	3,582	4,964	4,932	4,902
280	1,987	2,001	2,163	2,395	3,116	4,514	5,25	5,20
300	1,999	2,010	2,141	2,321	2,834	3,679	5,31	5,70
320	2,011	2,021	2,126	2,268	2,649	3,217	4,118	5,79
340	2,024	2,032	2,122	2,239	2,536	2,943	3,526	4,412
350	2,030	2,038	2,125	2,235	2,504	2,861	3,350	4,043
360	2,037	2,044	2,127	2,231	2,478	2,793	3,216	3,769
365	2,040	2,048	2,128	2,227	2,462	2,759	3,134	3,655
370	2,043	2,050	2,128	2,222	2,446	2,725	3,072	3,546
375	2,046	2,053	2,127	2,218	2,428	2,690	3,018	3,446
380	2,049	2,056	2,127	2,212	2,412	2,657	2,964	3,356
385	2,052	2,059	2,126	2,207	2,396	2,627	2,913	3,274
390	2,056	2,061	2,125	2,202	2,381	2,600	2,867	3,201
395	2,059	2,065	2,125	2,200	2,369	2,575	2,826	3,137
400	2,062	2,068	2,126	2,197	2,358	2,553	2,789	3,078
405	2,066	2,071	2,127	2,195	2,349	2,534	2,756	3,025
410	2,069	2,074	2,128	2,193	2,340	2,517	2,727	2,979
415	2,072	2,077	2,129	2,192	2,334	2,501	2,700	2,936

перейти из точки А в точку В (рис. 3.1), то происходит небольшое изменение объема и повышается температура, что соответствует нагреванию твердого тела при постоянном давлении. В точке В на границе твердого состояния, называемой линией плавления, твердое тело начинает плавиться. Далее при постоянном давлении остается неизменной также температура и образуется все больше жидкости. Между точками В и С вещество состоит из двух фаз: жидкости и плавящегося твердого тела. В точке С плавление заканчивается и всё вещество находится в жидком состоянии. Эту границу области жидкого состояния и области плавления называют линией затвердевания, так как здесь при отводе теплоты от жидкости начинается её затвердевание.

Далее по изобаре от состояния в точке С жидкость при повышении температуры расширяется. В точке D на линии кипения достигается состояние насыщенной жидкости. При дальнейшем изобарном подводе теплоты жидкость начинает кипеть. Температура снова остается постоянной и образуется все больше пара, причем удельный объем парожидкостной смеси существенно увеличивается. В точке Е исчезает последняя частица жидкости и достигается состояние насыщенного пара на правой границе области влажного пара, называемой также линией конденсации. Она соединяет все состояния, в которых при отводе теплоты пар начинает конденсироваться.

Изобарный подвод теплоты между точками Е и F сопровождается повышением температуры пара. Обычно пар в состояниях вблизи линии конденсации называют перегретым паром, а вдали – газом. Смесь кипящей жидкости и находящегося в равновесии с ней пара называют влажным паром.

Нижней границей области влажного пара и плавления на p, v, T -поверхности служит тройная линия. Её проекцией на плоскость p - T является тройная точка, так как равновесию трёх фаз соответствует вполне определённое для каждого вещества значение давления и температуры. В то же время удельные объёмы фаз различны, что и обусловило наличие на этой поверхности линии.

Если к твердому телу подводить теплоту при давлении ниже тройной линии, например, начиная с точки G (рис. 3.1), то в точке H тело достигнет пограничной кривой, называемой линией сублимации, где оно далее не плавится, а испаряется. Этот переход непосредственно из твердой фазы в паровую называется сублимацией. На изобаре он протекает при постоянной температуре и заканчивается в точке I на линии десублимации. Далее по изобаре следует область перегретого пара. Обратный процесс перехода из паровой фазы в твердую называют десублимацией.

Линии конденсации и кипения сходятся в критической точке К. Критические температура, давление и удельный объем являются для каждого вещества характеристическими величинами. Изолинии, проходящие через критическую точку, называются критическими, например, критическая изотерма или изохора. Выше критической точки в чистом веществе невозможны двухфазные состояния.

Термодинамическая поверхность даёт наглядное представление о связи параметров состояния. Однако её построение сложно, а использование неудобно. Поэтому распространение получили диаграммы состояния, представляющие координатную плоскость, осями которой служат соответствующие параметры состояния. Трёхмерная термодинамическая поверхность проектируется на эту плоскость и обычно изображается здесь в виде семейства изолиний, каждая из которых отвечает определённому значению третьего параметра.

На рис. 3.2 p, v -диаграмма представляет пример такого построения для термодинамической поверхности рис.3.1. Наклон изотерм в однофазной области определяется условием механической устойчивости равновесия (1.25а), т.е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T < 0.$$

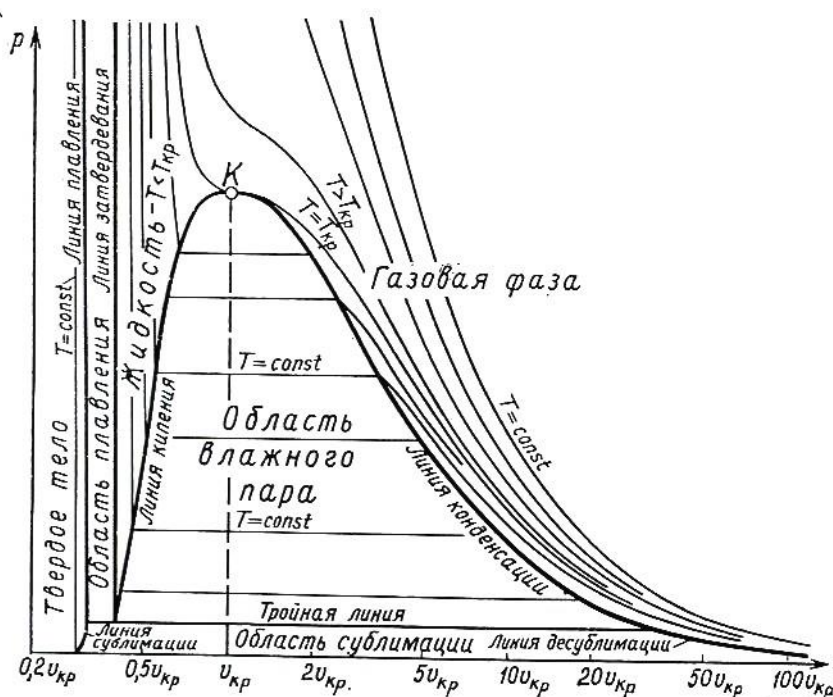


Рис. 3.2

В двухфазной области изотермы совпадают с изобарами и представляют в p, v -диаграмме горизонтальные прямые линии. Характер изо-

терм в надкритической области рассмотрен в разделе 2.7. В отличие от p, T -диаграммы (см. раздел 2.4) линии насыщения представлены здесь двумя ветвями, так как удельные объёмы равновесно сосуществующих фаз различны. По этой же причине вместо тройной точки появляется тройная линия.

Если спроектировать p, v, T -поверхность на плоскость $p-T$, то получится p, T -диаграмма, по виду вполне аналогичная представленной на рис. 2.18. Линия насыщения жидкость-пар здесь заканчивается критической точкой и имеет в ней общую касательную с критической изохорой. Анализ этой диаграммы выполнен в разделах 2.4 и 2.5.

Рассмотренные диаграммы дают наглядное представление об агрегатном состоянии и фазовом составе вещества при определённых значениях давления и температуры. Однако они неудобны при расчёте энергоустановок, когда необходимо определять теплоту и работу определённых процессов. Поэтому на практике большее распространение получили энтальпийные и энтропийные диаграммы.

В T, s -диаграмме (рис. 3.3 для воды без области сублимации) по оси абсцисс откладываются значения удельной энтропии данного вещества, а на поле диаграммы наносятся сетки изобар ($p=\text{const}$), изоэнтальп ($i=\text{const}$) и изохор ($v=\text{const}$).

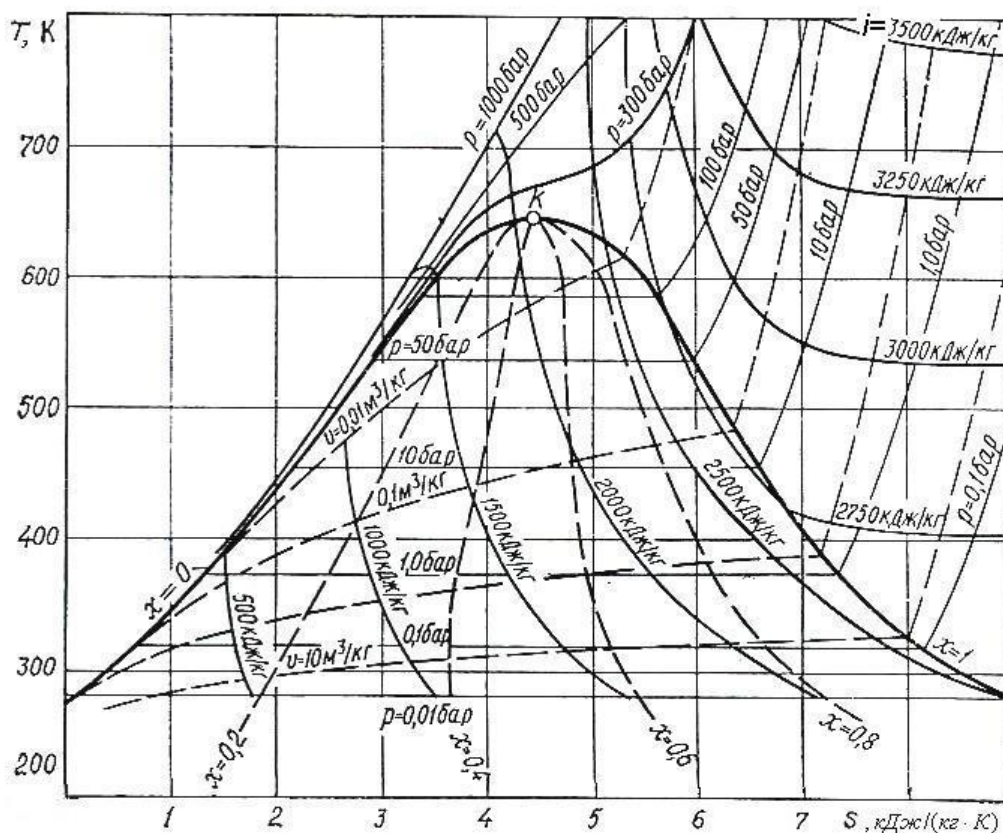


Рис. 3.3

Кроме того, наносится пограничная кривая, а в области влажного пара линии постоянного паросодержания $x = \text{const}$. Паросодержанием или степенью сухости называют отношение массы пара к массе всей парожидкостной смеси. Эта величина определяет состав смеси и, как отмечено выше, наряду с термическими параметрами является характеристикой состояния системы, состоящей из двух равновесно сосуществующих фаз. Пограничная кривая, а также изолинии наносятся на основании обработки экспериментальных данных, а в некоторых случаях — исходя из теоретических соображений.

Участок пограничной кривой, разделяющий жидкую фазу и область влажного пара (линия кипения на рис. 3.4) называют также левой пограничной кривой или линией насыщенной жидкости.

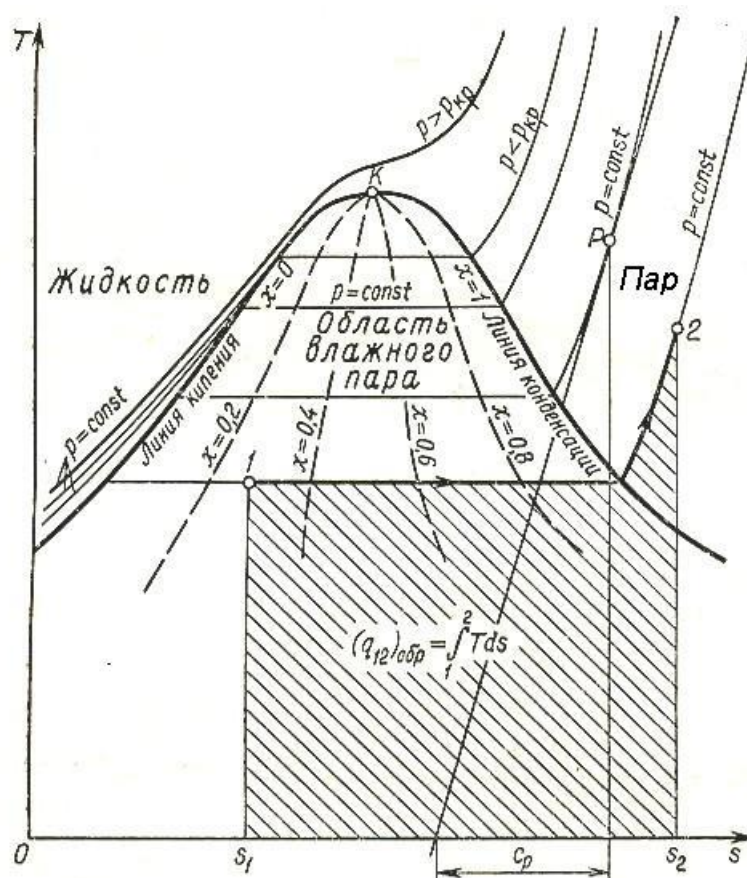


Рис. 3.4

Правая пограничная кривая (линия конденсации на рис. 3.4) называется также линией сухого насыщенного пара. Область перегретого пара расположена вправо от неё. Обе ветви пограничной кривой смыкаются в критической точке. Площадь под любой линией равновесного процесса в T, s – диаграмме есть его теплота.

В соответствии с (1.19) на изобаре в T, s - диаграмме производная $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = \frac{T}{c_p}$. Поэтому изобары в области однофазного состояния

вещества представляют собой восходящие непрерывные линии, а касательная в любой их точке отбивает на оси энтропий отрезок, численно равный теплоёмкости c_p в этой точке (рис. 3.4). Подобное справедливо и для любых других изолиний. В частности, так как c_p больше c_v , в точке пересечения этих линий угловой коэффициент изохоры больше.

Чем больше давление, тем выше располагаются соответствующие изобары. Указанное вытекает из соотношения (1.10), согласно которому $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$. Для газов производная в правой части

всегда больше нуля и поэтому при смещении по изотерме вправо давление убывает. То же самое справедливо и для жидкости, за исключением отдельных случаев, когда в некоторой области состояний $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$. Такая область имеется, как известно, у воды при температуре меньше $3,98^\circ\text{C}$.

Этой температуре отвечает минимальное значение удельного объёма $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$. В этой области расположение изобар противоположно, т.е. чем больше давление, тем ниже лежит изобара. Но изобары всё равно не пересекаются. Изменение хода и расположения изобар происходит на границе указанной области, т. е.

на линии $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$.

Для изохор характер расположения противоположный. Из первой части (1.10) следует $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$. Поэтому, чем больше удельный объём, тем ниже располагается соответствующая ему изохора.

При этом рассмотренное аномальное поведение при $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$ со-

храняется. Изохорный нагрев воды (жидкой фазы) при температуре ниже $3,98^\circ\text{C}$ сопровождается уменьшением давления. Изохоры с удельным объёмом выше минимального, но меньшим соответствующего основной тройной точке воды при повышении температуры пе-

переходят из жидкостного состояния в парожидкостное и далее обратно в однофазное.

В области двухфазного состояния вещества изобары совпадают с изотермами, т.е. являются горизонтальными прямыми. Изобарная теплоёмкость в двухфазной области равна бесконечности. Изохора при переходе в двухфазную область также претерпевает излом, но не становится горизонтальной линией (рис. 3.3). В силу этого изохорная теплоёмкость в области влажного пара имеет конечное значение. Исключение составляет критическая точка (см. раздел 2.7).

Линии постоянной энтальпии, или изоэнтальпы, в области пара и двухфазных состояний представляют в T,s - диаграмме нисходящие кривые (рис. 3.3), которые с уменьшением плотности пара стремятся к горизонтальной асимптоте. Однако в сверхкритической области состояний наблюдаются экстремумы изоэнтальп. Они соответствуют условию $\beta T - 1 = 0$, определяющему кривую инверсии эффекта Джоуля-Томсона [10].

При построении i,s - диаграммы, так же как и выше, по оси абсцисс откладывают значения удельной энтропии данного вещества, а на поле диаграммы наносят сетки изолиний $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ и $v = \text{const}$ (рис. 3.5, без области сублимации).

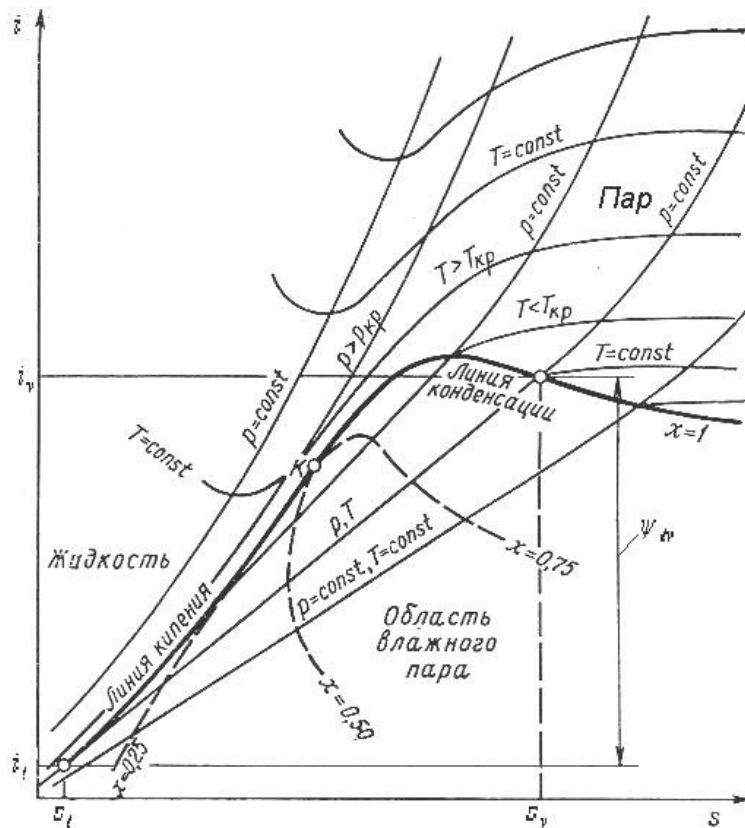


Рис. 3.5

В области влажного пара строят линии постоянного паросодержания путем деления изобар на равные отрезки. Все линии $x = \text{const}$ сходятся в критической точке.

Но вид линии насыщения здесь и в T, s – диаграмме принципиально отличается. Критическая точка в i, s – диаграмме расположена не в вершине линии насыщения, а сбоку. Для объяснения этого рассмотрим ход изобар. В соответствии с (1.8а) на изобаре $(\partial i / \partial s)_p = T$ и изобары в i, s – диаграмме имеют вид восходящих кривых с угловым коэффициентом, равным абсолютной температуре T . Таким образом, чем выше температура, тем круче проходят изобары. Через пограничную кривую они проходят плавно, без скачков в значении производной. Причём в области влажного пара изобары являются прямыми линиями, так как имеет место постоянство температуры. Наклон критической изобары в критической точке определяется критической температурой, и поэтому имеет вполне определённое для каждого чистого вещества значение, которое больше соседних значений в области влажного пара.

Ввиду такого расположения критической точки линию кипения именуют также нижней пограничной кривой, а линию конденсации – верхней пограничной кривой.

Изобары, соответствующие большему давлению, располагаются выше изобар меньшего давления. В этом легко убедиться, рассмотрев переход от меньших значений энтальпии к большим вдоль изоэнтропы. При $s = \text{const}$ из (1.8а) следует, что $di = v dp$, т.е. большей энтальпии отвечает большее давление.

В области жидкости изобары также имеют вид восходящих кривых, очень близко примыкающих к нижней пограничной кривой. Для веществ, у которых в некоторой области производная $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p < 0$

(например, вода), изобары ведут себя так же как в T, s – диаграмме.

Изотермы в области газообразного состояния вещества представляют собой кривые, имеющие вблизи линии насыщения положительный угловой коэффициент и обращенные выпуклостью вверх. Чем больше температура T , тем выше располагается соответствующая изотерма. В области двухфазного состояния вещества изотермы совпадают с изобарами и представляют собой прямые линии с положительным угловым коэффициентом, равным T . При переходе из однофазной области в двухфазную в отличие от изобар изотермы претерпевают излом.

Преимуществом i, s – диаграммы является возможность выразить характерные для многих процессов энергетические воздействия в виде длины отрезка, соответствующего определённой разности энтальпий. Для примера на рис. 3.5 представлена скрытая теплота парообразования Ψ_{lv} .

Равноценной i, s – диаграмме, а во многих приложениях и более предпочтительной является p, i – диаграмма. Здесь значительно проще изображаются изобарные процессы, представляющие собой горизонтальные прямые. Поэтому p, i – диаграмма получила широкое распространение в холодильной технике. Так как в процессах сжатия определяющей является не разность конечного и начального давлений, а их отношение, для лучшего представления свойств используется логарифмическая шкала давлений. Диаграмму в этом случае называют $lg p, i$ – диаграммой (рис. 3.6).

На ней, как и выше, наносят линию насыщения, изотермы, изоэнтропы и в ряде случаев изохоры. При малых давлениях изотермы

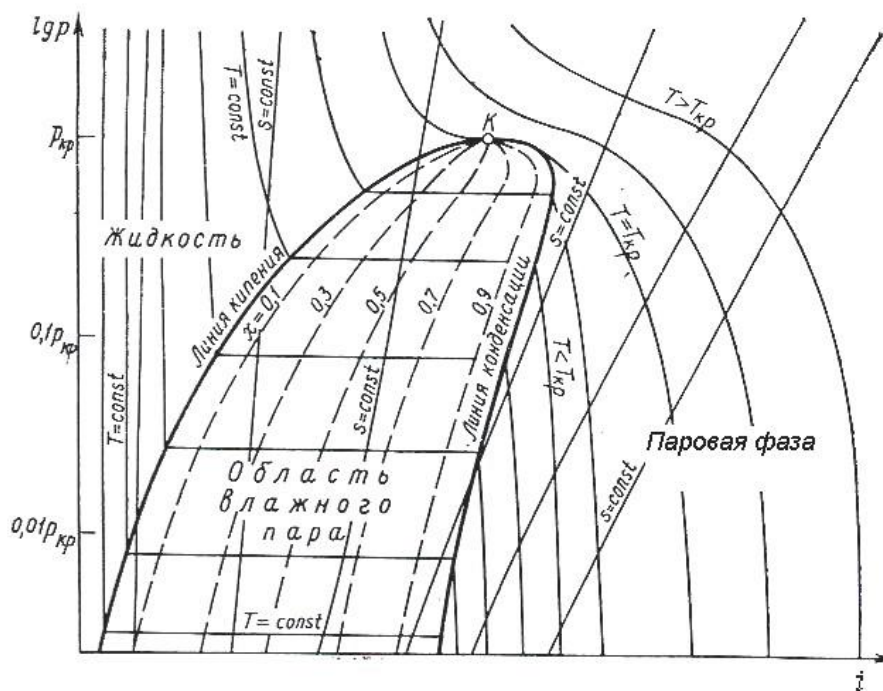


Рис. 3.6

располагаются практически вертикально. В этой области пар ведёт себя как идеальный газ, и изотермы совпадают с изоэнтальпиями. В общем случае наклон изотерм определяется условием (1.15)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \text{ которое в критической точке даёт горизон-}$$

тальную касательную и точку перегиба на изотерме в $\lg p, i$ – диаграмме. В области влажного пара изотермы совпадают с изобарами.

Характер поведения изоэнтроп определяется условием $(\partial p / \partial i)_s = 1/v$, которое следует из соотношения (1.8а). Так как при малом давлении и более высокой температуре удельный объём пара больше, наклон ниже расположенных изоэнтроп более пологий. Взаимное расположение изоэнтроп определяет условие $(\partial s / \partial p)_i = -v/T$, которое также получается из (1.8а). Отсюда следует, что выше расположенным линиям отвечает меньшее значение энтропии.

Изохоры в $\lg p, i$ – диаграмме, как и на рассмотренных выше диаграммах, в силу меньшего значения теплоёмкости проходят круче, чем изобары, т.е. имеют здесь положительный угол наклона. Линии постоянного паросодержания смыкаются в критической точке.

3.2 Термодинамические свойства чистых веществ в однофазном состоянии

Представленные на диаграммах в области однофазных состояний изолинии отражают свойства вещества, которые могут определяться на основе его термического и калорического уравнений состояния. Число независимых уравнений состояния равно числу термодинамических степеней свободы системы, т.е. двум для рассматриваемых здесь термомеханических систем. Правило фаз Гиббса (1.1) определяет, что для чистого однофазного вещества независимо может задаваться два параметра состояния. Таким образом, для рассматриваемых здесь систем существует одно термическое и одно калорическое уравнение состояния. Любые другие должны следовать из них.

Как отмечалось в разделе 1.2, получить эти уравнения чисто термодинамическими методами нельзя. Для этого должны привлекаться экспериментальные данные или методы молекулярно-кинетической теории, т.е. внешние по отношению к термодинамике результаты. Как минимум на их основе должны быть получены ТУС и температурная зависимость калорических свойств.

Прежде чем рассматривать вид конкретных уравнений состояния, рассмотрим фундаментальные свойства вещества и основные требования, которые должны учитываться в уравнениях. Во-первых, уравнения состояния должны адекватно описывать опытные данные. При стремлении удельного объёма к бесконечности ТУС должно переходить в ТУС идеального газа. Уравнения состояния должны удовлетворять условиям (2.17) критической точки, правилу Планка-Гиббса, что критическая изохора в критической точке имеет общую касательную с линией насыщения, адекватно описывать данные на

линии насыщения, чтобы соблюдались условия равновесия фаз. Они должны отражать особенности поведения вещества (например, максимумы теплоёмкости) и быть удобными для расчета. Удовлетворить одновременно всем этим требованиям практически невозможно. Поэтому в каждом конкретном случае, учитывая особенности состояния вещества, некоторые из них опускают.

В газообразном состоянии вещества атомы или молекулы взаимодействуют друг с другом посредством ван-дер-ваальсовых сил притяжения на больших, по сравнению с размерами частиц, расстояниях, и квантово-механических сил отталкивания на малых расстояниях. Однако силы притяжения не достаточны, чтобы удержать молекулы друг возле друга, вследствие чего их взаимное расположение в газе хаотическое. Молекулы газа находятся в непрерывном движении, которое происходит в виде поступательных перемещений и столкновений в конце каждого свободного пробега. Наряду с поступательным движением в многоатомных молекулах может происходить вращение молекулы как целого и колебания составляющих ее атомов.

Кинетическая энергия молекул газа значительно больше потенциальной. Поэтому газы заполняют весь предоставленный им объем и не имеют собственных границ. Объем массы газа ограничивается лишь стенками сосуда, в который он помещен. Поэтому термодинамические функции газа не содержат членов, связанных с поверхностными эффектами. Свойства газообразной фазы определяются только объемными эффектами. Газообразное состояние представляет однородную изотропную фазу вещества.

Отличительными признаками твердого тела являются устойчивость объёма и формы, упорядоченность теплового движения структурных частиц (атомов, ионов, молекул), совершающих малые колебания относительно некоторых фиксированного положения равновесия. Энергия их сцепления больше внутренней энергии кристалла. В твёрдой фазе всегда существуют границы раздела, а поэтому и связанное с ними поверхностное натяжение. Общим свойством твёрдых тел является чрезвычайно малая сжимаемость.

По характеру расположения атомов или молекул твердые тела подразделяются на кристаллические и аморфные. В кристаллах наблюдается ближний и дальний порядок в расположении частиц. Они обладают трехмерной периодической структурой и, при определенных условиях образования, имеют форму правильных симметричных многогранников. Поэтому кристаллические тела обычно анизотропны. Здесь можно наблюдать эффекты не поверхностного, а

линейного и точечного характера, связанные с самой природой кристаллического состояния.

Каждому веществу в твёрдой фазе при определённых параметрах соответствует конкретная кристаллическая структура. Ряд веществ в твёрдой фазе может иметь несколько аллотропических модификаций, обладающих разной кристаллической структурой. Например, углерод существует в виде графита и алмаза (рис. 2.5).

Свойства кристаллического твёрдого тела зависят от природы вещества, от характера межатомных связей, типа кристаллической структуры и степени структурного совершенства. В идеальном кристалле атомы (или ионы) расположены в узлах кристаллической решетки. В реальных кристаллах возможны нарушения этой симметрии, приводящие к образованию полостей диаметром, равным по порядку величины межатомному расстоянию, и длиной, соответствующей размерам кристалла. Такие дефекты кристалла называют дислокациями.

Для аморфного состояния твёрдого тела характерно наличие только ближнего порядка расположения частиц и изотропия свойств. Это состояние термодинамически неустойчиво, однако при обычных температурах переход в кристаллическое состояние реализуется крайне редко. Для этого, как правило, необходим нагрев.

Жидкое состояние нельзя рассматривать ни как «плотный газ», ни как «испорченный кристалл». Оно представляет промежуточное состояние вещества, отличающееся от кристаллического и газообразного. Это различие может быть больше или меньше в зависимости от того, при каких давлении и температуре находится жидкость. Около кривой плавления свойства жидкости близки к свойствам кристалла, а при температурах, близких к критической, приближаются к свойствам газа. Жидкие тела текучи, не обладают определенной формой, но стремятся сохранить свой объем и могут образовывать свободную поверхность, где существуют эффекты поверхностного натяжения.

Промежуточное положение жидкого состояния проявляется, во-первых, в определенной степени упорядочения расположения структурных частиц жидкости, т. е. молекул, и, во-вторых, в особенностях их теплового движения. Если в кристаллах наблюдается ближний и дальний порядок в расположении частиц, а в газах, наоборот, полная неупорядоченность, то в жидкостях, во всяком случае вблизи кривой плавления, имеет место ближний порядок, характеризующийся наличием предпочтительных расстояний между частицами.

Жидкость, как и твердое тело, — система динамическая. Атомы, ионы или молекулы, сохраняя ближний порядок во взаимном расположении, участвуют в тепловом движении, характер которого гораздо

более сложный, чем в кристаллах. Тепловое движение в кристаллах представляет собой колебания составляющих кристалл частиц вблизи узлов кристаллической решетки с возможными диффузионными скачками частиц, в газах — трансляционное движение частиц в промежутках между столкновениями, в жидкостях — колебания частиц вблизи временных положений равновесия наряду со скачкообразными трансляционными движениями частиц.

Молекулы жидкостей совершают колебания такого же типа, как и в кристаллах, но положения равновесия, относительно которых происходят эти колебания, не остаются фиксированными. Совершив определенное число колебаний около одного положения равновесия, молекула скачком переходит в новое положение и продолжает там колебаться вплоть до следующего скачка. Посредством таких скачкообразных перемещений молекул в жидкостях осуществляется диффузия.

Промежуточное положение жидкого состояния проявляется и в квазикристаллической структуре жидкости при температурах, близких к температуре плавления. Так, в воде обнаруживается тетраэдрическая координация молекул, образующаяся в результате «размывания» колеблющимися молекулами кристаллической структуры льда. Оторвавшиеся молекулы могут заполнять пустоты квазикристаллической структуры, что проявляется в наблюдаемой более высокой плотности жидкой фазы по сравнению с водяным льдом в окрестности тройной точки.

3.2.1 Идеальный газ

Идеальный газ является важнейшей и в то же время наиболее простой теоретической моделью газообразного состояния. Здесь предполагается, что потенциальная энергия взаимодействия между молекулами пренебрежимо мала по сравнению с кинетической энергией их хаотического (теплового) движения, а объем, занимаемый молекулами пренебрежимо мал по сравнению с объемом термодинамической системы. Таким образом объёмом молекул и силами притяжения между ними пренебрегают. Для реальных систем это выполняется при достаточно больших удельных объёмах вещества.

Термическое уравнение состояния (ТУС) идеального газа

$$pV = RT \quad (3.1)$$

чаще всего обосновывают, исходя из молекулярно-кинетической теории. Учитывая, что для получения ТУС реальных газов, в основном, используются экспериментальные данные и их обобщения, определим его, используя именно такой подход.

Экспериментальные наблюдения реальных газов при малых давлениях позволили сформулировать закон Бойля:

$$pv = f(T)$$

о зависимости комплекса pv только от температуры и закон Джоуля

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$$

о независимости внутренней энергии от удельного объёма.

В этом случае из выражения (1.15)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} \quad (3.a)$$

На основании (1.5)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + \left(\frac{\partial(pv)}{\partial v}\right)_T = 0 + \left(\frac{\partial f(T)}{\partial v}\right)_T = 0.$$

Отсюда с учетом (1.18)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T + p\left(\frac{\partial v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

для идеального газа получим:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{p}{v} \quad (3.б)$$

Учитывая, что зависимость p, v, T можно представить как $p = p(v, T)$ с учетом (3.a) и (3.б) получим

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT = -\frac{p}{v} dv + \frac{p}{T} dT$$

или

$$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} - \frac{dT}{T} = 0.$$

Отсюда следует, что $d \ln\left(\frac{pv}{T}\right) = 0$ и далее

$$pv/T = R = \text{const.}$$

Определить константу R позволяет еще один эмпирический закон Авогадро, констатирующий, что в равных объемах идеальных газов

при $p, T = idem$ находится одинаковое число молекул. Если взять в качестве меры количества газа киломоль, то

$$p(v \cdot \mu) = \mu RT,$$

а произведение μR для любого идеального газа одинаково. Это есть универсальная газовая постоянная

$$R_{\mu} = 8314,41 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль/К}}.$$

В молекулярно-кинетической теории она определяется как произведение числа Авогадро на постоянную Больцмана. ТУС для одного моля идеального газа в форме

$$pv_{\mu} = R_{\mu} T$$

называют уравнением Менделеева-Клапейрона.

Газовая постоянная конкретного газа

$$R = R_{\mu} / \mu. \quad (3.2)$$

В термическом уравнении состояния (3.1) это единственная индивидуальная постоянная вещества.

Калорические свойства идеального газа важны не только сами по себе, но и как основа для расчета калорических свойств реальных веществ. Зависимость их, как и любых других параметров состояния, от температуры следует из основных постулатов термодинамики. Поэтому определим, зависят ли калорические свойства от p и V ?

В связи с этим отметим, что для простой (однородной двухпараметрической) системы из факта отсутствия зависимости какого-либо параметра состояния от давления однозначно следует вывод об отсутствии такой зависимости и от удельного объема, и наоборот. Например, для внутренней энергии идеального газа $(\partial u / \partial v)_{T} = 0$, т.е. отсутствует зависимость от удельного объема. Зависимость от давления выражается как

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_{T} = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T}.$$

Выражение для производной $(\partial p / \partial v)_{T}$ однозначно определяется видом ТУС и в соответствии с (1.25а) не может быть равно нулю в равновесной однородной системе. Поэтому при $(\partial u / \partial v)_{T} = 0$ равна нулю производная $(\partial u / \partial p)_{T}$, и наоборот. Такой результат справедлив для любого параметра состояния простой системы.

В частности, для идеального газа внутренняя энергия и энтальпия зависят только от температуры. Такой результат получается и для

теплоёмкостей c_p и c_v идеального газа, поскольку для любой среды с учётом (1.8) и (1.8a)

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v ; c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p . \quad (3.3)$$

Из (3.3) с учётом (1.5) и (3.1) следует уравнение Майера

$$c_p - c_v = R .$$

Для произвольного газа эта связь теплоёмкостей определяется соотношением (1.22).

Теплоемкость идеального газа в классической кинетической теории может быть рассчитана, если известно число степеней свободы молекулы. Энергия теплового движения отдельной молекулы складывается из энергий поступательного и вращательных движений молекулы как целого и из колебаний атомов внутри молекулы. Теплоемкость многоатомного газа в общем случае может быть представлена суммой вкладов от отдельных видов движения.

Поступательная теплоемкость рассчитывается так же, как для одноатомного газа. Вращательная и в особенности колебательная теплоемкости должны, как правило, вычисляться на основе квантовой статистики. Согласно классической статистике, вклады в изохорную теплоемкость в расчете на одну степень свободы равны: для вращательного движения $R/2$, для колебательного движения R .

Частица одноатомного газа обладает только тремя поступательными степенями свободы. Поэтому его изохорная теплоемкость составляет $3R/2$, что хорошо совпадает с истинными данными (рис. 3.7). Молекула двухатомного газа обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенями свободы. Поэтому, согласно закону равнораспределения, $c_v = 7R/2$, однако это значение не совпадает с опытными данными даже при умеренных температурах. Наблюдаемые расхождения и температурная зависимость теплоемкости газа объясняются на основе квантовой теории. Для большинства молекул при низких и средних температурах колебательные степени свободы вырождены и не дают вклада в теплоемкость. Например, изохорная теплоемкость двухатомного газа при обычных температурах близка к $5R/2$. Лишь при достаточно высоких температурах возбуждаются колебания определенной частоты.

Без учёта колебательного движения многоатомная молекула обладает шестью степенями свободы, и изохорная теплоемкость многоатомного газа есть $3R$. Однако согласование такого значения с истинными данными в этом случае еще хуже (рис. 3.7).

Для точного определения теплоемкости идеального газа используют расчеты на основе статистических моделей межмолекулярного

взаимодействия [13, 14] а также соответствующие экспериментальные данные. Такие значения теплоемкости и calorические свойства, полученные на их основе с использованием соответствующих дифференциальных соотношений, называются идеально-газовыми функциями, например, u_0 , i_0 , и другие, обозначенные далее индексом «0».

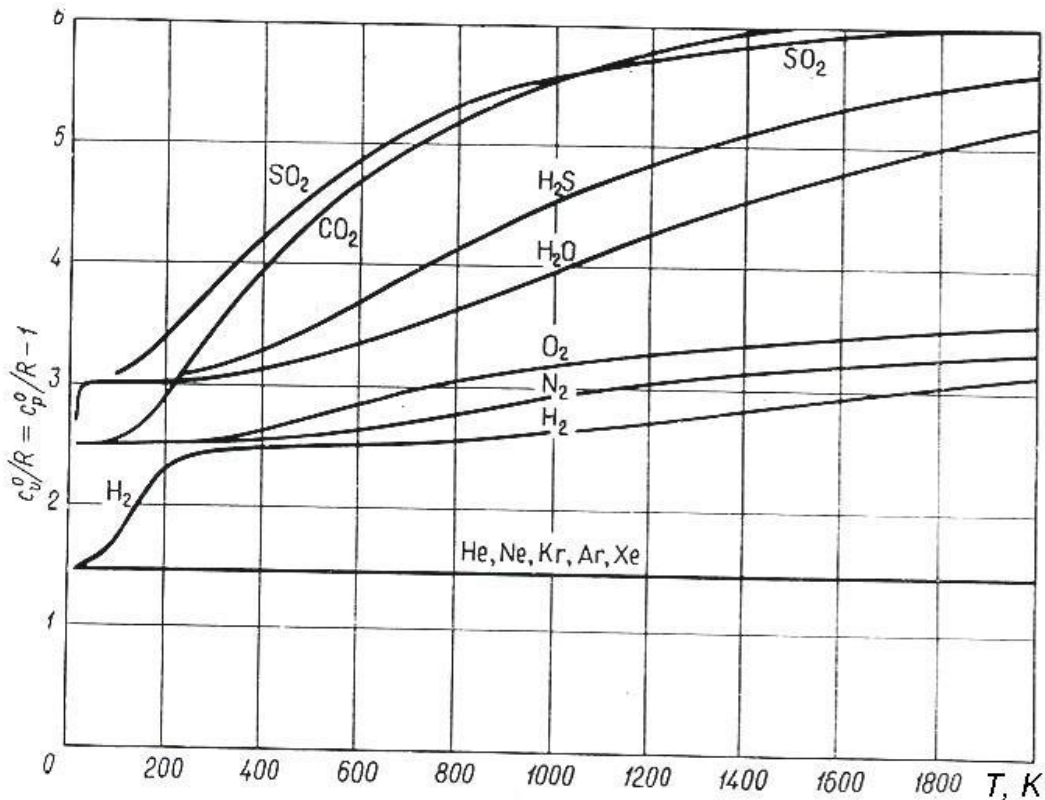


Рис. 3.7

Преимуществом соотношений является их зависимость только от температуры для всех calorических свойств, кроме энтропии и включающих энтропию. В то же время это свойства реального вещества в области состояний, где справедлива модель идеального газа. Поэтому такие соотношения служат той температурной функцией, которая при наличии ТУС вещества позволяет определить его calorические свойства во всей области состояний газа (см. раздел 1).

Особое место занимает энтропия, которая в идеально-газовом состоянии зависит не только от температуры, но и от давления. Эта зависимость определяется уравнением (1.12), которое с учетом (3.1) дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p}.$$

Отсюда

$$S_0(p, T) = S^0(T) - R \ln(p/p_0), \quad (3.4)$$

где $S^0(T)$ – температурная часть энтропии, вычисляемая при $p = p_0$. Давление p_0 чаще всего принимают 760 мм рт. ст., а энтропия $S^0(T)$ при p_0 называется стандартной энтропией данного газа. От давления (а следовательно и от удельного объема) зависят и все другие идеально-газовые термодинамические функции, куда входит энтропия, например, Φ и F .

Идеально-газовые функции связаны между собой, и для определения температурной зависимости достаточно знать ее для одной из функций. Если, например, известна $C_{p0}(T)$, то

$$i_0(T) = \int_{T_0}^T c_{p0} dT + i_0(T_0); \quad S^0(T) = \int_{T_0}^T \frac{c_{p0} dT}{T} + S_0(T_0, p_0). \quad (3.5)$$

Константы интегрирования S^0, i^0 могут быть взяты произвольно, так как обычно интерес представляют только изменения энтропии и энтальпии. Если важна и сама величина энтропии, то из теоремы Нернста (третье начало термодинамики) при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия системы стремится к нулю при прочих фиксированных условиях (например, при неизменных объеме или давлении).

Располагая соответствующими термодинамическими диаграммами, область справедливости модели идеального газа можно определить по совпадению изотерм и изоэнтальп. Например, на $\lg p, i$ – диаграмме это вертикальные участки изотерм (рис. 3.6), а на i, s – диаграмме горизонтальные участки изотерм (рис. 3.5).

3.2.2 Реальный газ

Неидеальность газа с точки зрения его модели проявляется в конечности объема молекул и их потенциальном взаимодействии, зависящем не только от расстояния между молекулами, но и от их структуры. В первом приближении ограничиваются рассмотрением парных взаимодействий, во втором – тройных и т.д. Такой подход приводит к вириальному (от латинского *vires* - силы) уравнению состояния реальных газов, называемому также уравнением Боголюбова-Майера. Его чаще всего представляют как выражение фактора сжимаемости

$$Z = pv/RT \quad (3.6)$$

в виде ряда по степеням плотности

$$Z = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots \quad (3.7a)$$

Здесь B_2, B_3, \dots – второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты, которые для чистых газов являются функциями только температуры.

Первый вириальный коэффициент равен единице, поэтому для разреженных газов, когда плотность стремится к нулю, вириальное уравнение переходит в ТУС идеального газа (3.1).

На рис. 3.8 приведена pv, p - диаграмма аргона, построенная по экспериментальным данным. Для реального газа изотермы не являются горизонтальными прямыми как в случае идеального газа. Причем для всех газов при не очень высоких температурах они проходят через минимум. С повышением температуры точки минимума изотерм, названные точками Бойля, смещаются сначала в сторону больших давлений, а затем в противоположном направлении. Геометрическое место этих точек называется кривой Бойля. Точка этой

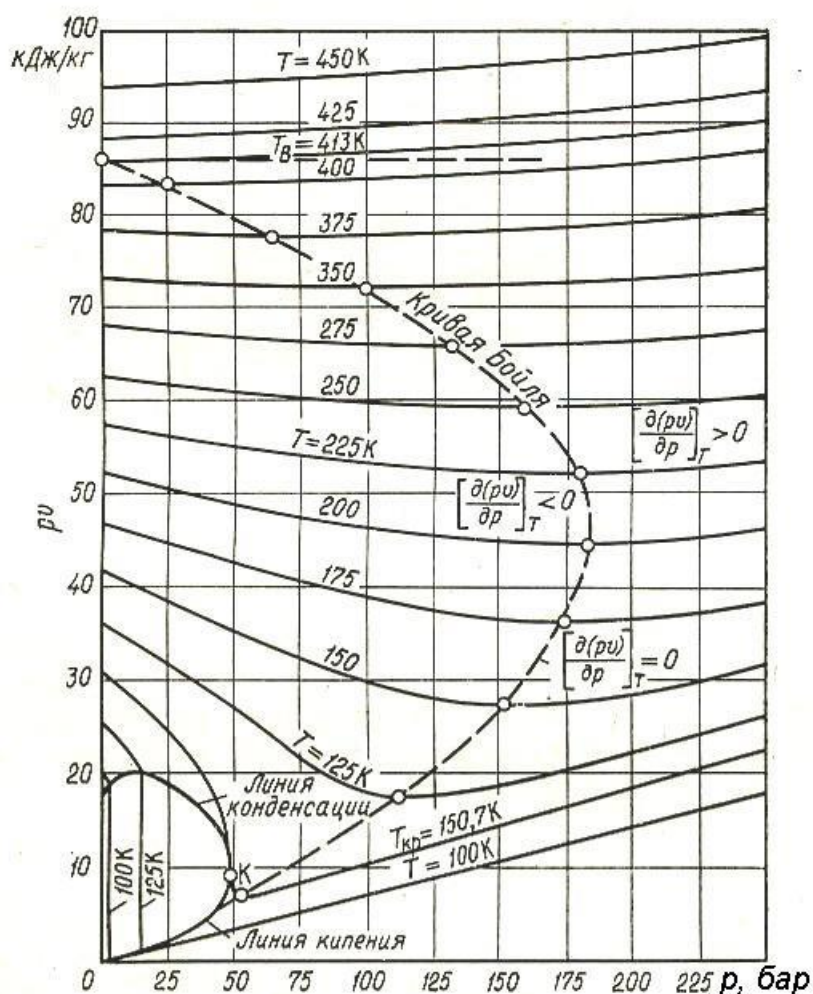


Рис. 3.8

кривой, лежащая на оси ординат ($p = 0$), определяет температуру Бойля T_B . При температурах, больших температуры Бойля, изотермы имеют вид восходящих кривых без точек минимума. Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса $T_B = 3,375 T_{кр}$.

Вблизи точек Бойля небольшие участки изотерм реального газа можно приближённо рассматривать как отрезки горизонтальных пря-

мых, представляющих, согласно уравнению (3.1) изотермы идеального газа. В этой окрестности для данного реального газа применимо ТУС идеального газа.

Слева от точки Бойля сказывается преобладающее влияние сил притяжения между молекулами, и реальный газ более сжимаем, чем идеальный. Справа преобладает влияние собственного объёма молекул, препятствующего сжатию. Здесь реальный газ менее сжимаем, чем идеальный. Вблизи точки Бойля эти факторы, отличающие реальный газ от идеального, взаимно компенсируются. Второй вириальный коэффициент газа B_2 в точке Бойля равен нулю.

Статистическая физика позволяет вычислить вириальные коэффициенты и их температурную зависимость, если известен потенциал межмолекулярного взаимодействия для данного газа. При этом B_2 определяется взаимодействием пар частиц, B_3 – одновременным взаимодействием трех частиц и т.д. Однако надежные сведения о потенциале межмолекулярного взаимодействия весьма ограничены, поэтому для расчетов вириальных коэффициентов на практике чаще всего используют соотношения, основанные на законе соответственных состояний и учитывающие критические параметры вещества. При этом используются экспериментальные данные по термическим свойствам вещества.

Теоретически обоснована температурная зависимость вириальных коэффициентов, позволяющая представить уравнение (3.7a) в виде

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^m \frac{\kappa_{ij}}{T^j} \rho^i; n \leq 10; j \leq 7 \quad (3.7b)$$

Путем деления параметров на соответствующие величины в критической точке, получим вириальное уравнение в безразмерном виде

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{\varepsilon_j^i}{\tau^j} K_{ij} \quad (3.7c)$$

Здесь

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}; \varepsilon = \rho / \rho_{кр} ,$$

а безразмерные коэффициенты K_{ij} являются результатом соответствующих преобразований размерных коэффициентов уравнения (3.7b) с использованием критической температуры и плотности.

Вириальное уравнение целесообразно применять для описания газов малой и умеренной плотности, не превышающей 30-40% от критической. При описании более плотных газов требуется вводить

большое число членов ряда. В области жидкого состояния вещества вириальное разложение расходится с экспериментальными данными. Для состояний вблизи критической точки оно в принципе непригодно.

Коэффициент сжимаемости широко используется при формировании и других безразмерных ТУС. Одно из уравнений на основе Z :

$$Z = Z^0(\tau, \pi) + \omega \cdot Z^{(1)}(\tau, \pi) + \kappa \cdot Z^{(2)}(\tau, \pi); \quad (3.8)$$

где Z^0 - характеризует поведение сферических молекул, $Z^{(1)}$, $Z^{(2)}$ - определяют функцию отклонения от такого поведения. Существуют таблицы для этих функций, приведенные для многих веществ в справочнике [4] Р. Рида. Фактор ацентричности молекул

$$\omega = -\lg \pi_H(\tau = 0,7) - 1, \quad (3.9)$$

является важной константой чистого вещества. Здесь π_H - безразмерное (отнесенное к критическому) давление насыщения при температуре, равной $0,7 T_{кр}$.

Коэффициент сжимаемости для любого вещества в зависимости от его состояния может быть как больше, так и меньше единицы. На рис. 3.9 это показано для азота. Во всех случаях $\lim_{\rho \rightarrow 0} Z = 1$.

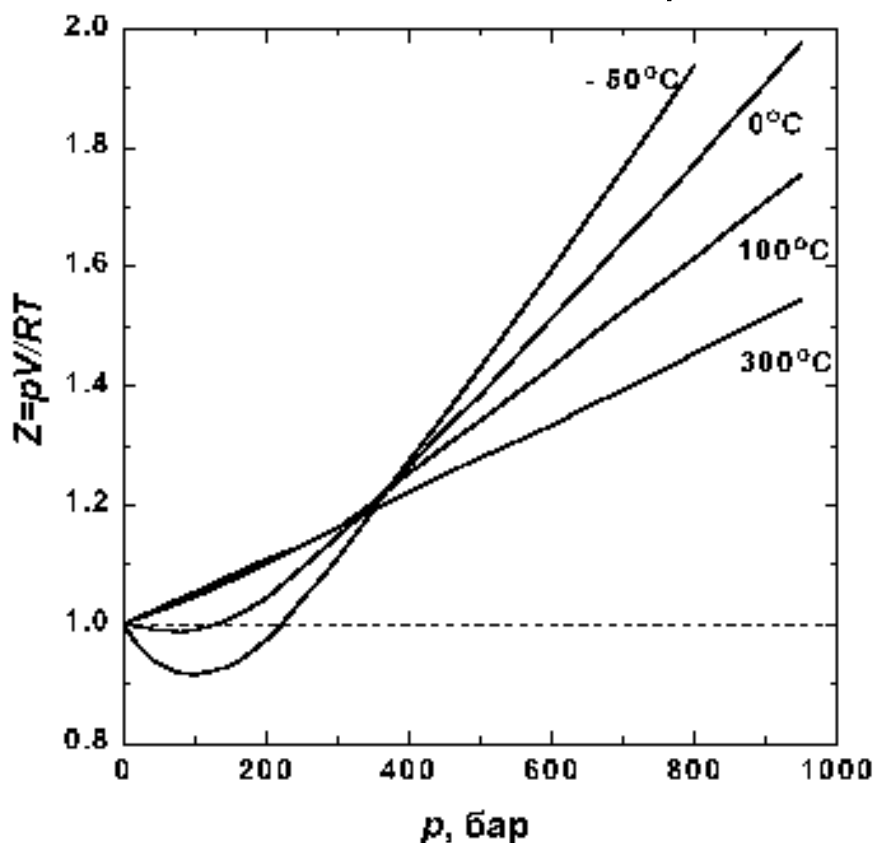


Рис. 3.9

Наряду с рассмотренными предложено множество других уравнений, связывающих термические параметры состояния. Часть из них

выражает чисто эмпирическую зависимость, справедливую для определенного класса веществ. Но большинство уравнений исходят из некоторой простой модели взаимодействий молекул, и в той или иной мере учитывает конечный объем молекул и их взаимодействие. В результате вводятся определённые поправки в ТУС идеального газа. При расчетах вблизи критической точки $p > 0,7 p_{кр}$ учитывается, как правило, условие (2.17) в критической точке.

Наибольшее распространение вследствие простоты и физической наглядности получило уравнение Ван-дер-Ваальса (1873 г.)

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT. \quad (3.10)$$

Постоянная b учитывает собственный объем, занимаемый молекулами реального газа, постоянная « a » - межмолекулярное взаимодействие. Межмолекулярное притяжение эквивалентно существованию в газе некоторого внутреннего давления. Согласно модели Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами (силы Ван-дер-Ваальса) обратно пропорциональны шестой степени расстояния между ними, или второй степени объема, занимаемого газом. Считается также, что силы притяжения суммируются с внешним давлением. С учетом этих соображений уравнение состояния идеального газа преобразуется в уравнение Ван-дер-Ваальса.

Значения постоянных Ван-дер-Ваальса a и b , которые зависят от природы газа, но не зависят от температуры, чаще всего определяют по условиям (2.17) в критической точке. В этом случае

$$a = \frac{27 RT_{кр}^2}{64 p_{кр}}; \quad b = \frac{RT_{кр}}{8p_{кр}}.$$

Для различных газов они приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Газ	$a, \text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	Газ	$a, \text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
He	0,03457	23,70	NO	1,358	27,89
Ne	0,2135	17,09	NO ₂	5,354	44,24
Ar	1,363	32,19	H ₂ O	5,536	30,49
Kr	2,349	39,78	H ₂ S	4,490	42,87
Xe	4,250	51,05	NH ₃	4,225	37,07
H ₂	0,2476	26,61	SO ₂	6,803	56,36
N ₂	1,408	39,13	CH ₄	2,283	42,78
O ₂	1,378	31,83	C ₂ H ₄	4,530	5,714
Cl ₂	6,579	56,22	C ₂ H ₆	5,562	63,80
CO	1,505	39,85	C ₃ H ₈	8,779	84,45
CO ₂	3,640	42,67	C ₆ H ₆	18,24	115,4

В практике расчётов используется множество уравнений, сформированных по принципу уравнения Ван-дер-Ваальса. Среди них уравнение Редлиха – Квонга

$$\left[P + \frac{a}{T^{0,5}v(v+b)} \right] (v-b) = RT, \quad (3.11)$$

в котором для удовлетворения условиям в критической точке

$$a = \frac{K_a R^2 T_{кр}^{2,5}}{P_{кр}}; b = \frac{K_b R T_{кр}}{P_{кр}}; K_a = 0,4275; K_b = 0,08664.$$

Используются также уравнение Бертло

$$\left(P + \frac{a}{T v^2} \right) (v-b) = RT, \quad (3.12)$$

Дитеричи, Бенедикта-Вебба-Рубина (БВР), Битти-Бриджмена Мартина-Хау, Вукаловича-Новикова и множество других, описанных, например, в [1, 4].

Значительное их число объясняется не только необходимостью адекватного представления p, v, T – данных, но и удобством использования при формировании калорического уравнения состояния и зависимостей для соответствующих калорических свойств. Как отмечено в разделе 1 для этого, кроме ТУС, необходима температурная зависимость одного из калорических свойств. Чаще всего для этого используются теплоёмкости c_p или c_v в области идеально-газового состояния.

Структура зависимости калорических свойств от удельного объёма или давления в соответствии с (1.15)-(1.21) полностью определяется видом ТУС. Например, с учётом (1.17)

$$i(p, T) = i_0(T) + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.13)$$

Интеграл в правой части представляет собой так называемую избыточную функцию, в данном случае избыточную энтальпию. Идеально-газовая энтальпия связана с теплоёмкостью соотношением (3.5).

Для изобарной теплоёмкости с учётом (1.20)

$$c_p(p, T) = c_{p0}(T) - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp. \quad (3.14)$$

Для анализа этой зависимости рассмотрим ход изобар в v, T -диаграмме (рис. 3.10). Докритические изобары (p_1, p_2, p_3) в области пара имеют отрицательную кривизну, т. е. $(\partial^2 v / \partial T^2)_p < 0$, а в жидкой

фазе — положительную. Критическая и сверхкритические изобары имеют точку перегиба, где указанная вторая производная равна нулю. Правее этой точки характер изобар такой же, как в паре, левее — как в жидкости.

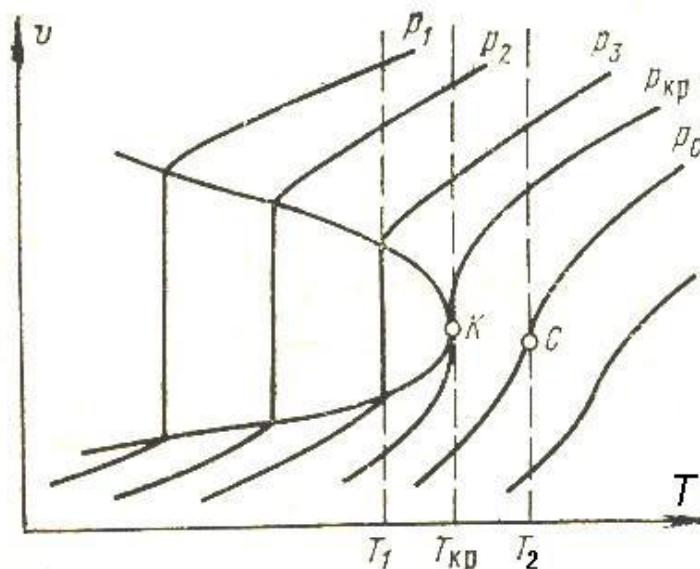


Рис. 3.10

Проследим за изменением вдоль изотермы производной $(\partial^2 v / \partial T^2)_p$, а следовательно, на основании (1.20), и за изменением производной

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p.$$

На участке докритической изотермы T_1 в паровой фазе производная $(\partial^2 v / \partial T^2)_p < 0$, а в жидкости больше 0. В соответствии с этим получаем, что для паровой фазы вдоль изотермы $(\partial c_p / \partial p)_T > 0$, для жидкой фазы меньше нуля. Поэтому «паровая» изотерма в координатах $c_p - p$ представляет восходящую кривую, идущую слева направо и заканчивающуюся точкой, абсцисса которой равна давлению насыщения при данной температуре (рис. 3.11).

Аналогичные рассуждения доказывают, что изотерма жидкости, беря начало в точке с абсциссой $p_n(T_1)$, представляет собой убывающую кривую, идущую слева направо. Теплоемкости насыщенного пара c_{pv} и жидкости c_{pl} при давлении $p_n(T_1)$ в общем случае не одинаковы, причем в зависимости от температуры и рода вещества большей может быть или та или другая.

Сходный характер имеет и температурная зависимость изобарной теплоёмкости при докритическом давлении (рис. 3.12). В обоих случаях изобарная теплоёмкость вещества на линии насыщения претерпевает разрыв, так как в двухфазной области она равна бесконечности. Бесконечна теплоёмкость c_p и в критической точке (рис. 2.15).

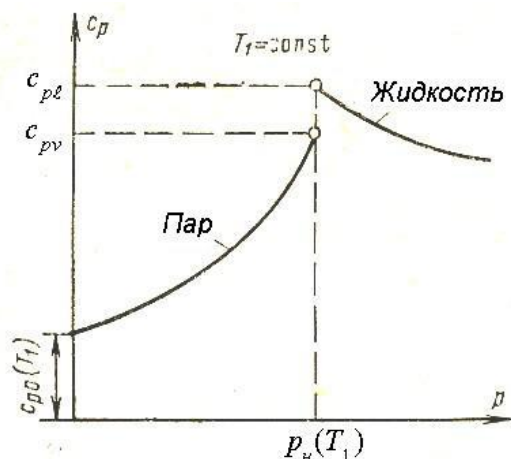


Рис. 3.11

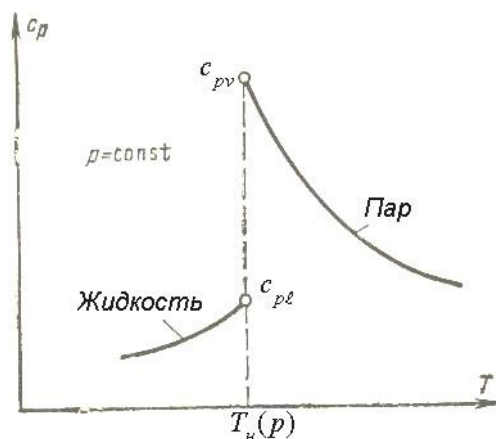


Рис. 3.12

При сверхкритических параметрах отмеченного разрыва изобарной теплоёмкости вещества не наблюдается, так как отсутствует фазовый переход. Но немонотонный характер изолиний в околоскритической области сохраняется, и в точках перегиба соответствующих изолиний (изобар на рис. 3.10) наблюдаются максимумы изобарной теплоёмкости (рис. 3.13, 3.14). Причём с удалением от критической точки максимумы выполаживаются. На рис. 3.13 приведены данные для воды ($p_{кр}=22,12$ МПа; $T_{кр}=374,12$ К), на рис. 3.14 для двуокиси углерода ($p_{кр}=7,382$ МПа; $T_{кр}=304,2$ К). Подобные результаты представлены также на рис. 2.15.

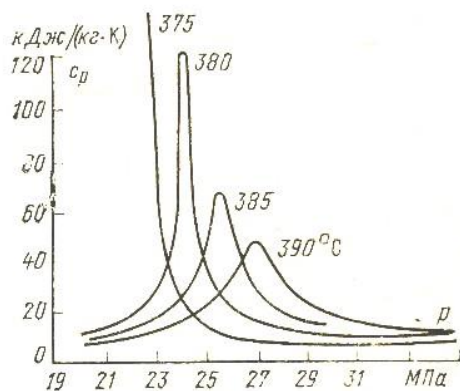


Рис. 3.13

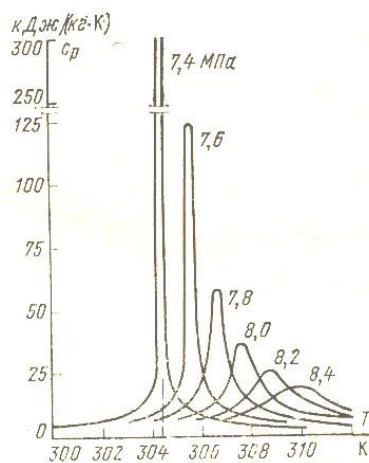


Рис. 3.14

Описанный характер поведения теплоёмкости связан с межмолекулярным взаимодействием и должен отражаться интегралом в правой части (3.14), который полностью определяется видом ТУС. Увеличение теплоёмкости вещества с приближением к линии фазового перехода объясняется затратами энергии на перестройку молекулярной структуры, т.е. на подготовку фазового перехода. «Память» о фазовом переходе объясняет немонотонный характер зависимости изобарной теплоёмкости и в сверхкритической области.

3.2.3 Уравнения состояния жидкости и твёрдого тела

Жидкость при параметрах вблизи критической точки обладает свойствами газа, а при низких температурах, близких к тройной точке, свойствами твёрдого тела. Теоретически обоснованного уравнения состояния и даже упрощенной модели, которая могла бы служить начальным приближением, подобно, например, модели идеального газа, для жидкости нет. Поэтому наряду с развитием теории жидкого состояния и отысканием теоретически обоснованного уравнения состояния, способного передать все закономерности и особенности поведения жидкости, было предложено большое число различных эмпирических уравнений, передающих с различной точностью экспериментальные p, v, T -данные в той или иной области параметров состояния.

Вдали от критической точки жидкость часто считают несжимаемой или учитывают только её температурное расширение. В этом случае может использоваться уравнение вида (2.12). Однако во многих случаях эти допущения являются неприемлемыми и используются более сложные уравнения состояния.

В качестве независимых переменных при обобщении опытных данных для жидкости в отличие от газа чаще всего используют T, p - или T, v -переменные ввиду более простого вида изотерм. Так при $T < 0,75 T_{кр}$ изотермы в p, v -координатах и изохоры в p, T координатах представляют собой прямые линии для большинства веществ (см. рис. 2.23, 2.24). Тогда при умеренных давлениях может использоваться термическое уравнение состояния (2.25)

$$v_e(p, T) = v_{en}(T) + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T_n} [p - p_n(T)],$$

в которое при высоких давлениях можно дополнительно ввести члены $K_n(T)p^n$ ($n=2, 3, \dots$), содержащие давление в более высоких степенях. Температурную зависимость удельного объема можно аппрок-

симировать соответствующим полиномом или использовать для ее расчёта плотность на линии насыщения (2.15)

$$\rho_{\ell H} / \rho_{кp} = 1 + \sum_{j=1}^4 K_j (1 - \tau_H)^{j/3}$$

Близким к (2.25) является уравнение

$$v_e(p, T) / v_0 = 1 + \beta_0 (T - T_0) - \alpha_{T_0} (p - p_0), \quad (3.15)$$

где удельный объём v_0 , изотермический коэффициент сжимаемости α_{T_0} (1.2) и термический коэффициент объёмного расширения β_0 (1.3) берутся в исходном состоянии жидкости с температурой T_0 и давлением p_0 . Такое ТУС не описывает критическую изотерму, так как условие (2.17) требует, чтобы по крайней мере одна из температурных функций при критической температуре обращалась в бесконечность.

Уравнение вида

$$p = B_1(T) + B_2(T)p + B_3(T)p^2 + \dots \quad (3.16)$$

такого недостатка лишено.

К группе уравнений состояния жидкости, содержащих p и T в качестве независимых переменных, относится ТУС Тэйта

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{\chi}{B(T) + p}, \quad (3.17)$$

интегрируя которое вдоль изотермы от фиксированного давления p_0 до текущего давления, получаем:

$$v = v_0 - \chi \ln \frac{B(T) + p}{B(T) + p_0}. \quad (3.18)$$

Здесь v_0 — удельный объём жидкости, соответствующий давлению p_0 . Уравнение состояния Тэйта в форме (3.18) удовлетворительно описывает свойства жидкости при высоких давлениях, однако при росте p может приводить к отрицательным значениям удельного объёма.

В связи с этим предложен ряд модификаций уравнения Тэйта. Наиболее удачные из них используют линейную зависимость $(\partial p / \partial v)_T$ от p на изотерме, следующую из (3.17) и подтверждаемую опытными данными для многих жидкостей вдали от критической точки. В качестве начала отсчета используют кривую затвердевания. Модифицированное таким образом уравнение Тэйта хорошо согласуется с опытными данными для жидкостей в широком диапазоне па-

раметров состояния, за исключением области вблизи критической точки.

Используется также уравнение Бирона

$$v = A + \frac{B}{C + p},$$

где A , B и C — температурные функции, определяемые из экспериментальных данных. Уравнение Бирона хорошо описывает термические свойства жидкостей лишь в узком диапазоне температур и давлений.

Более точные результаты даёт уравнение

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{M(T)}{V^m} + \frac{N(T)}{V^n}; \quad (3.19)$$

следующее из вида вириального уравнения (3.7а). Большинство эмпирических уравнений состояния жидкости основано на различных модификациях этого уравнения. К таким ТУС относятся, например, уравнения Путилова и Эйкена [1].

Ввиду отсутствия достоверной статистической модели жидкости какие-либо теоретические оценки её теплоёмкости отсутствуют. Теплоёмкости c_p и c_v определяют либо экспериментально, либо расчётным путём, используя соответствующие термодинамические соотношения и опытные данные по калорическим и термическим параметрам.

Теплоёмкость жидкости слабо зависит от давления. Например, при температуре 20 °С теплоёмкость c_p воды при увеличении давления от 0,1 до 100 МПа изменяется всего на 5%. Для большей части технических расчетов такой зависимостью можно пренебречь. Если такое допущение не годится, зависимость теплоёмкости от давления можно определить по аналогии с (3.14) как

$$c_p(p, T) = c_p(p_0, T) - T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp. \quad (3.20)$$

Здесь температурная зависимость теплоёмкости экспериментально определена при давлении p_0 (обычно атмосферное давление).

Подинтегральная функция вычисляется или непосредственно из экспериментальных данных по зависимости удельного объема жидкости от температуры и давления или на основе ТУС жидкости. Вычисление интеграла, стоящего в правой части уравнения (3.20), может производиться графическими или численными методами. Хотя сама по себе эта операция не особенно точна, погрешность теплоем-

кости c_p будет незначительной из-за малости изменения c_p с давлением.

Теплоемкость c_p может и возрастать, и убывать с ростом температуры в зависимости от параметров состояния, иметь точки экстремума. В качестве иллюстрации на рис. 3.15 приведен график зависимости теплоемкости c_p воды от температуры при различных давлениях. Теплоемкость c_p воды имеет минимум при температуре около 20°C . С приближением к линии насыщения (пунктирная линия на рис. 3.15) теплоемкость c_p заметно возрастает, что согласуется с результатами предыдущего раздела (рис. 3.12).

Разница между теплоемкостями c_p и c_v определяется соотношением (1.22) и для жидкостей обычно невелика. Для воды при 277 K

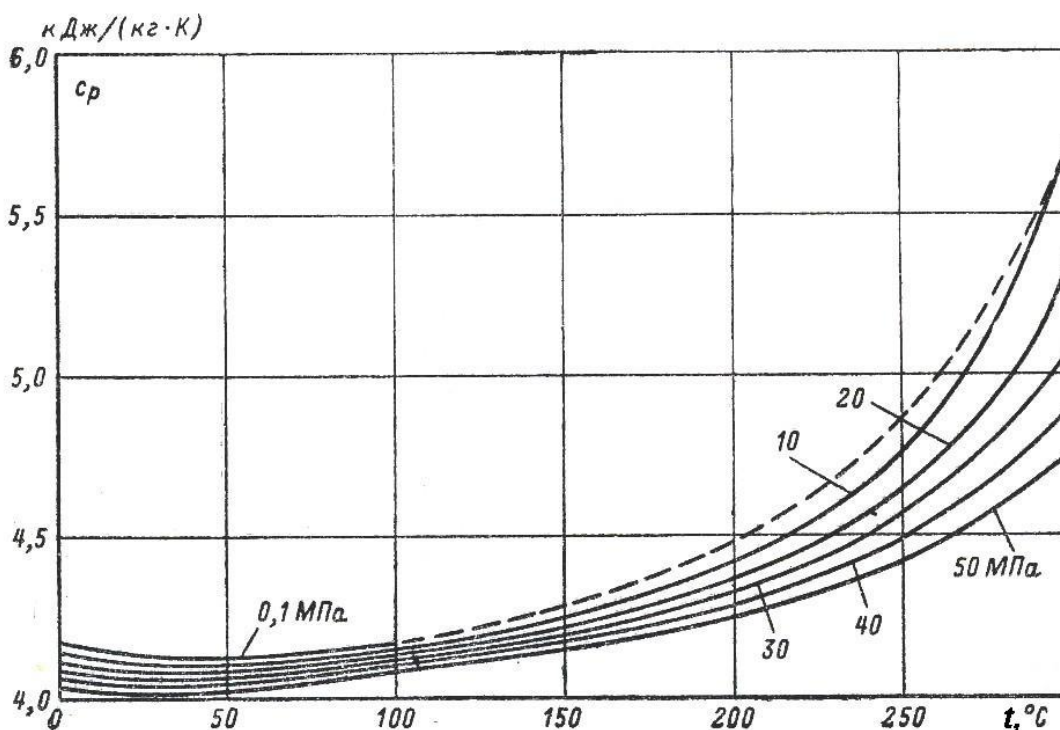


Рис. 3.15

эти теплоёмкости равны в силу наличия максимума плотности жидкой фазы воды при этой температуре. Для 373 K разность теплоёмкостей составляет $0,45\text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$, т.е. около 10% значения c_p . Поскольку экспериментальное определение теплоемкости c_p является более точным, теплоемкость c_v целесообразно определять расчетным путем по известным значениям теплоемкости c_p , используя для этой цели уравнение (1.22). Значения фигурирующих в уравнении производных вычисляются на основе экспериментальных данных или по ТУС жидкости.

Энтальпия жидкости может быть либо определена экспериментально, либо (см. раздел 1) вычислена на основе термодинамических соотношений, если известна температурная зависимость теплоемкости c_p или другого калорического параметра и термическое уравнение состояния. ТУС используется для вычисления соответствующих производных из числа (1.15)...(1.21), определяющих зависимость калорического параметра от давления или удельного объема.

Отметим, что абсолютное значение энтальпии или внутренней энергии не может быть ни измерено, ни вычислено термодинамическими методами. Определить можно лишь изменение энтальпии или внутренней энергии вещества. Так как интерес представляет разность этих параметров, начало отсчёта может быть выбрано произвольно, но при соблюдении во всей области определения соотношения (1.5), связывающего эти параметры состояния.

Для твёрдых тел изотермический коэффициент сжимаемости (1.2) обычно не превышает 10^{-10} Па^{-1} . Поэтому их удельный объем зачастую принимают постоянным либо учитывают только термическое расширение, используя уравнения типа (2.12). Входящий в уравнение термический коэффициент объёмного расширения (1.3) имеет порядок 10^{-5} К^{-1} и обычно принимается постоянным. Его зависимость от температуры проявляется только в области низких температур (рис. 3.16). При отсутствии данных по термическому коэффициенту β объёмного расширения, можно использовать утроенное значение температурного коэффициента линейного расширения твёрдых тел.

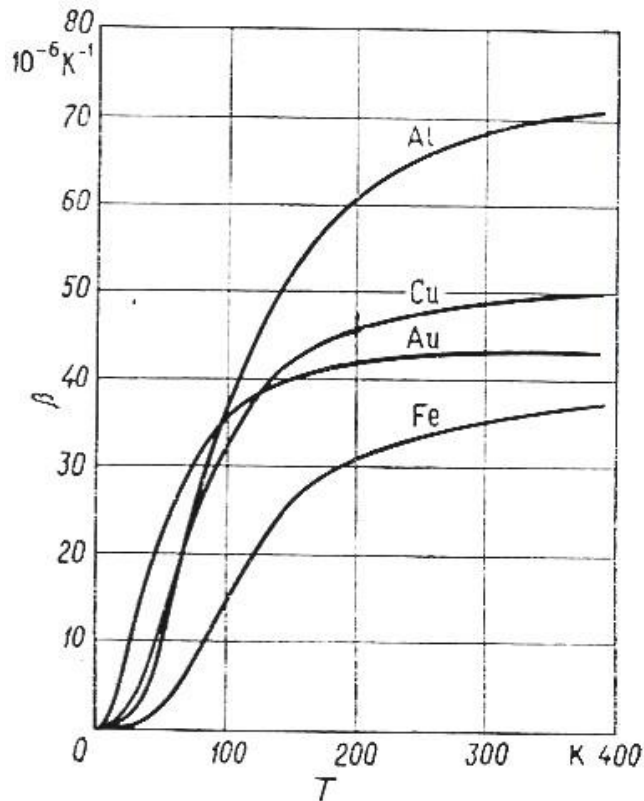


Рис. 3.16

Очень малое значение β около $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ имеет инвар – сплав железа с никелем. Это его свойство используют в технике при создании dilatометрических регуляторов (биметаллических пластин), основанных на разности удлинений двух материалов, а также для деталей очень точных механизмов.

Что касается теплоемкости твердых тел, то, как показывает эксперимент, при средних и высоких температурах (выше комнатных) теплоемкость твердого тела

$$c_v = 3R,$$

где R — газовая постоянная данного вещества. Это соотношение, установленное вначале экспериментально, а затем полученное и методами молекулярно-кинетической теории вещества, носит название закона Дюлонга и Пти. Этот закон имеет приближенный характер и не учитывает температурную зависимость теплоемкости твердых тел.

При низких температурах закон Дюлонга и Пти перестает быть даже качественно справедливым, поскольку теплоемкость твердых тел при низких температурах сильно зависит от температуры. Температурная зависимость теплоемкости в принципе не может быть получена термодинамическими методами. Уравнение для температурной зависимости теплоемкости твердых тел при низких температурах бы-

ло получено с помощью методов квантовой статистики голландским физиком П. Дебаем в 1912г.

Уравнение Дебая имеет вид:

$$c_v = 3R \cdot D(T/\Theta)$$

где $D(T/\Theta)$ – сложная функция приведенной температуры T/θ , одинаковая для всех веществ, графически представленная на рис. 3.17.

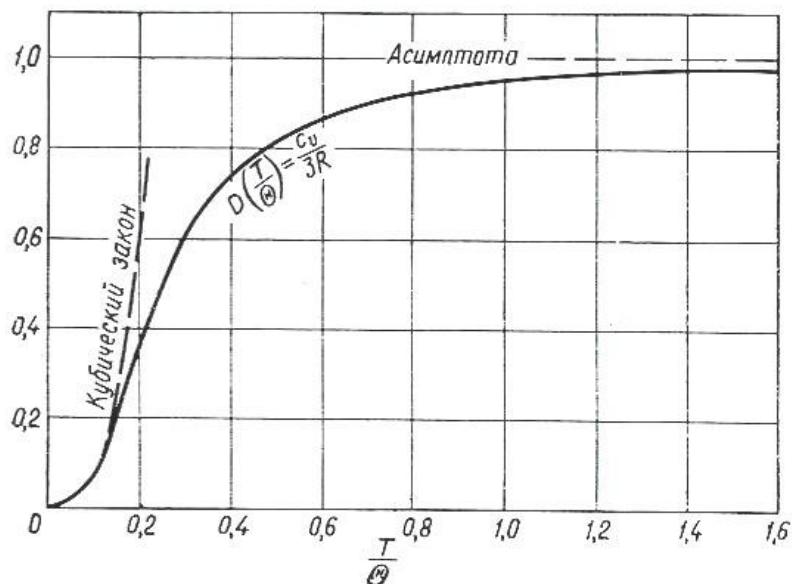


Рис. 3.17

Индивидуальные свойства веществ в уравнении представлены газовой постоянной R и характеристической дебаевской температурой θ , значения которой для некоторых веществ приведены в табл.3.2.

Таблица 3.2

Характеристические дебаевские температуры θ для некоторых твердых веществ

Вещество	θ , К	Вещество	θ , К
Свинец	88	Вольфрам	310
Калий	100	Медь	315
Натрий	150	Никель	370
Золото	170	Алюминий	390
Серебро	215	Железо	420
Германий	290	Алмаз	1860

При температурах, значительно ниже θ , уравнение Дебая приводится к виду

$$c_v = 2,4\pi^4 R \cdot (T/\Theta)^3 ,$$

которое называют кубическим законом Дебая. В соответствии с этим уравнением теплоемкость, твердого тела при низких температурах пропорциональна третьей степени температуры (рис. 3.17).

Представленная на рис. 3.17 зависимость справедлива для любых твердых тел. Зная константу θ и атомную массу вещества, с помощью графика можно легко определить теплоемкость твердого вещества при температуре T . Однако уравнение Дебая не имеет всеобщего характера. Оно применимо лишь для твердых тел со сравнительно простой кристаллической структурой. Оно также не передает характера температурной зависимости теплоемкости твердых тел вблизи точек фазовых переходов. Наконец, поскольку при высоких температурах это уравнение вырождается в уравнение закона Дюлонга и Пти, оно не отражает температурной зависимости теплоемкости твердых тел при высоких температурах.

Что касается теплоемкости твердых химических соединений, то для ее оценки может быть использовано правило Коппа—Неймана, в соответствии с которым изохорная мольная теплоемкость твердого химического соединения равна сумме атомарных теплоемкостей элементов, атомы которых входят в состав молекулы данного соединения. Атомарные теплоемкости элементов могут быть определены в соответствии с законом Дюлонга и Пти. Следует подчеркнуть, что правило Коппа—Неймана имеет весьма приближенный характер.

Изобарная теплоемкость c_p связана с c_v уравнением (1.22). Для твердых тел разность $(c_p - c_v)$ обычно составляет примерно 3—5% значения c_v . Поэтому при не очень точных расчетах этой разницей можно пренебречь и считать, что $c_p = c_v$.

В 1908 г. немецким физиком Э. Грюнайзеном для металлов экспериментально была установлена зависимость

$$\beta/c_p = \zeta$$

между теплоемкостью c_p и температурным коэффициентом объемного расширения β . Им было найдено, что при любых температурах для металлов это отношение есть величина постоянная. Используя дифференциальные уравнения термодинамики, можно показать, что для любого агрегатного состояния вещества

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \nu T \frac{\beta}{c_p}. \quad (3.21)$$

Совмещая эти два уравнения, получим для металлов

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \zeta \nu T.$$

При известных температурной зависимости теплоемкости и ТУС твердого тела энтальпия, внутренняя энергия и энтропия, как и для реального газа, могут быть вычислены на основе термодинамических соотношений, представленных в разделе 1.

3.3 Особенности поведения свойств на пограничных кривых

Общим для свойств на пограничных кривых является их зависимость от одного параметра. Так как при равновесии фаз их температуры и давления одинаковы, то в качестве независимой переменной удобно выбирать один из этих параметров. Остальные свойства будут их функциями. Большинство из свойств не зависит от того, с какой стороны пограничной кривой (однофазной или двухфазной) мы подходим. Это такие свойства как удельные объёмы, энтальпии и энтропии насыщенных фаз, их коэффициенты вязкости, теплопроводности и ряд других параметров.

Другую группу составляют свойства, которые скачком меняются в окрестности пограничной кривой, т.е. не имеют на ней определенного значения. Для их однозначного определения необходимо дополнительно указать с какой стороны (однофазной или двухфазной) пограничной кривой мы хотим их определить. Например, излом изобары на линии насыщения в T,s -диаграмме (рис. 3.3) объясняется скачкообразным изменением изобарной теплоёмкости и выражается через производную

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_y = \frac{T}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_y = T \left(\frac{\partial T}{\delta q_y}\right) = \frac{T}{c_y},$$

когда в качестве изолинии $y=\text{const}$ берётся изобара. В двухфазной области изобарная теплоёмкость бесконечно велика, так как изобара совпадает с изотермой.

К свойствам второй группы относится также теплоёмкость C_v . Изохора при переходе из однофазной области в двухфазную также претерпевает излом (рис. 3.3), но производная $(\partial T/\partial s)_v$ не равна нулю. Поэтому и в двухфазной области значение C_v вполне конечно. Для однозначности величинам этой группы кроме индексов, определяющих признак процесса, добавляют индексы, характеризующие направление подхода к пограничной кривой. Например, символом $c_v^{\text{дф}}$ обозначают изохорную теплоёмкость пара в состоянии насыщения, определяемую со стороны двухфазной области (рис. 3.18)

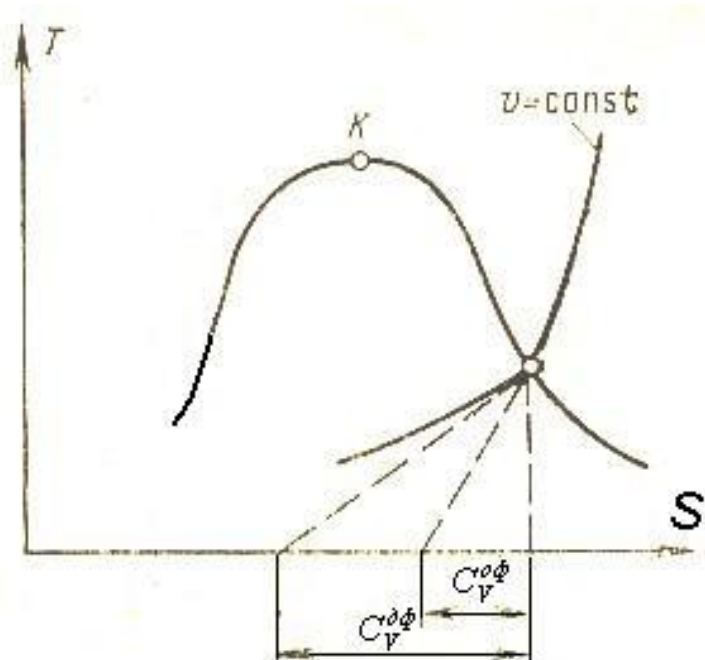


Рис. 3.18.

3.4 Свойства вещества в трехфазной области

Тройная точка в p, T -диаграмме, (см. рис. 2.4) характеризующая состояние соприкасающихся фаз чистого вещества, выражает условия их равновесия, когда давление и температура во всех фазах одинаковы и имеют вполне определенное значение для данного вещества. В p, V -диаграмме (рис. 3.2) или T, S - диаграмме (рис. 3.19) состояние равновесия трех фаз изображается линией, так как используется только один не зависящий от состава смеси параметр. Удельный объём v и энтропия s для каждой фазы свои.

В двухфазной области состояния в p, V - или T, S - диаграмме определенному положению точки соответствует вполне однозначный состав смеси, определяемый правилом рычага. Например, отношение масс паровой и жидкой фаз в точке «М» определяется отношением длин отрезков LM и MV (см. рис. 3.19). Определить состав трехфазной смеси, имея точку на тройной линии, в этих диаграммах нельзя.



Рис. 3.19.

Это можно сделать, когда оба параметра на координатных осях термодинамической диаграммы выбраны так, что их значения различны для кристаллической, жидкой и паровой фаз. Такими параметрами, например, являются внутренняя энергия и объём (Рис.3.20).

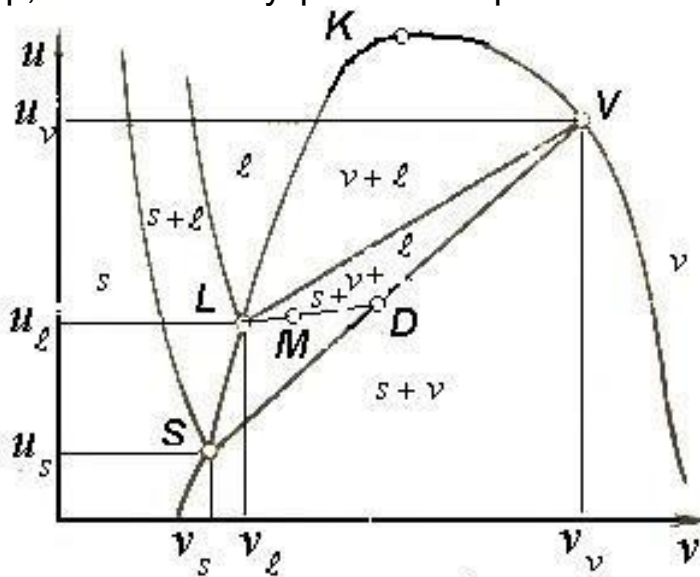


Рис. 3.20

Точки S, L и V на диаграмме отмечают, соответственно, состояния твёрдой, жидкой и паровой фаз чистого вещества при равновесии. Треугольник *SLV* называется фундаментальным треугольником. Линии *SL*, *LV*, *SV* - прямые, так как на них находятся в равновесии две соответствующие фазы при одинаковых значениях давления и температуры. На линии *SL* сосуществуют твёрдая и жидкая фазы, на линии *LV* паровая и жидкая, на линии *SV* твёрдая и паровая фазы. На каждой из линий меняется только состав двухфазной смеси.

Любая точка внутри фундаментального треугольника характеризует вполне определённый состав трёхфазной смеси. В качестве примера определим состав в точке M . Для этого нужно провести прямую через точку M из любой вершины фундаментального треугольника (например, из L) до пересечения с противоположной стороной. Получим точку D . Далее состав смеси определяется по правилу рычага, из которого следует:

$$\frac{G_l}{G_S + G_V} = \frac{\overline{MD}}{\overline{ML}};$$

$$G_l + G_S + G_V = G;$$

$$\frac{G_V}{G_S} = \frac{\overline{SD}}{\overline{VD}}.$$

Для однозначного определения свойств равновесной трехфазной смеси необходимо задать две величины, характеризующие ее состав. Например, удельный объём

$$V = V_l(1 - X_v - X_s) + V_s X_s + V_v X_v,$$

когда заданы массовые доли паровой и кристаллической фаз

$$X_v = \frac{G_v}{G};$$

$$X_s = \frac{G_s}{G}.$$

Все производные по давлению или температуре от термодинамических параметров в трехфазной области равны нулю или бесконечности. В частности, изохорная теплоёмкость равна бесконечности, а равновесная скорость звука нулю

$$c_v = \frac{\delta q_v}{\delta T} = \infty; \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s = \infty; a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = 0.$$

Последнее связано с тем, что плотность трёхфазной смеси при постоянном давлении можно изменить, сохраняя энтропию, за счёт изменения состава смеси.

3.5. Применение методов подобия в термодинамике

Термическое уравнение состояния является основой для вычисления всех термодинамических свойств вещества. Однако для составления достаточно точного уравнения состояния, как правило, необходимо располагать обширным экспериментальным материалом по свойствам. Если опытные данные отсутствуют либо имеются в ограниченном количестве, используют метод термодинамического

подобия, который является достаточно эффективным средством для предсказания свойств вещества.

Состояние чистого однофазного вещества определяется двумя параметрами, например плотностью и температурой. Параметры чаще всего обезразмеривают путём деления на соответствующие величины в критической точке. Таким образом, получим безразмерные переменные τ, ε . В качестве третьего параметра может быть принято либо давление, либо какой-нибудь безразмерный комплекс, образованный сочетанием этих переменных, например, коэффициент сжимаемости. В результате безразмерное ТУС может быть записано в виде

$$\mathbf{z} = \mathbf{z}(\tau, \varepsilon) \quad (3.22)$$

или

$$\pi = \pi(\tau, \varepsilon).$$

Здесь безразмерные параметры $\pi = p/p_{кр}; \tau = T/T_{кр}; \varepsilon = \rho/\rho_{кр}$ называются приведенными давлением, температурой и плотностью.

Состояния двух (или нескольких) веществ с одинаковыми значениями двух приведенных параметров называются соответственными. Если в соответственных состояниях разных веществ равны значения третьего безразмерного параметра, то говорят, что для указанных веществ справедлив закон соответственных состояний. Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний, являются термодинамически подобными. Их свойства могут быть описаны одним и тем же уравнением состояния в некоторой безразмерной системе параметров. Другими словами, два или несколько веществ являются термодинамически подобными, если их термодинамические поверхности в некоторой безразмерной системе координат совпадают. Термодинамическое подобие распространяется не только на термические, но и на калорические свойства веществ.

В уравнение состояния реального газа, в какой бы форме оно ни было взято, всегда входит несколько постоянных величин, характеризующих природу данного вещества. Эти постоянные называют индивидуальными константами в отличие от универсальных констант – постоянной Больцмана k_B , числа Авогадро N_A , универсальной газовой постоянной R_u , которые также могут содержаться в уравнении состояния. Закон соответственных состояний справедлив для веществ, свойства которых описываются уравнением состояния, содержащим не более двух индивидуальных констант. В этом случае уравнение состояния может быть приведено к виду универсальной (т. е. одинаковой для всех без исключения веществ) безразмерной функции приведенных параметров.

Например, в уравнении Ван-дер-Ваальса индивидуальными константами являются величины a и b , универсальной константой — величина R_u . Уравнение состояния (3.22), общее для всех веществ, является математическим выражением закона соответственных состояний. Обобщенный график сжимаемости для газов приведен на рис. 3.21.

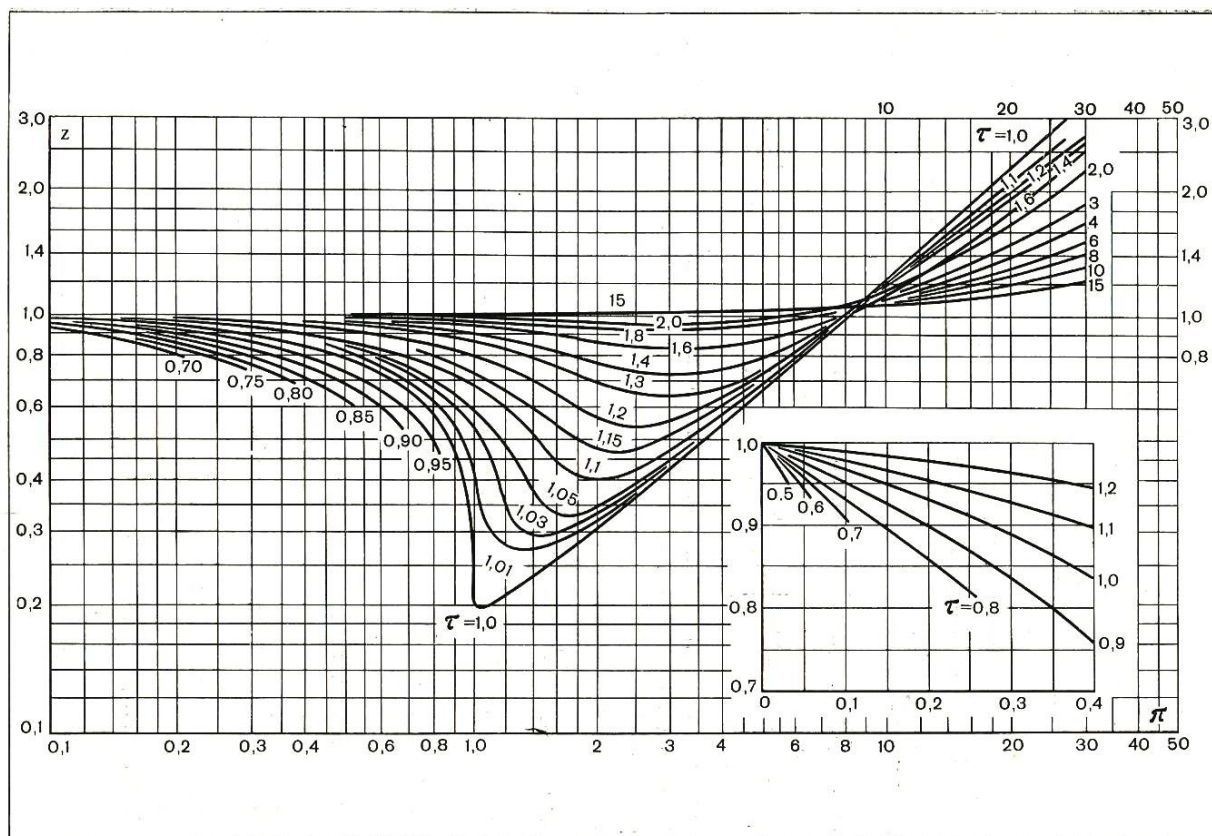


Рис.3.21

К сожалению, реальные вещества в широкой области состояний не описываются ни уравнением Ван-дер-Ваальса, ни каким-либо иным двухконстантным уравнением. Поэтому подавляющее большинство веществ в строгом смысле этого слова не являются термодинамически подобными. Например, для различных веществ критический коэффициент сжимаемости меняется в пределах от 0,18 до 0,30. Но если взаимодействие между молекулами газа описывается двухпараметрическим потенциалом, как например для инертных газов Ar , Kr , Xe , то указанные вещества должны быть термодинамически подобны, что подтверждается многочисленными опытными данными. Критические коэффициенты этих веществ практически совпадают ($z_{кр}=0,292$), что согласуется с теорией.

Из того факта, что все вещества не являются термодинамически подобными, следует, что в общем случае теоретическое уравнение состояния должно содержать более двух индивидуальных констант. Поскольку число независимых переменных для чистого вещества равно двум, то две константы могут быть использованы для образования безразмерной системы координат, а третья и другие свыше двух войдут в состав некоторых безразмерных комплексов b_i , входящих в безразмерное уравнение состояния

$$\mathbf{z} = \mathbf{z}(\tau, \varepsilon, \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_n). \quad (3.23)$$

Тогда термодинамически подобными будут те вещества, для которых будут одинаковы сходственные безразмерные комплексы, играющие роль критериев подобия.

Наиболее простой случай, когда в качестве такого критерия используется коэффициент сжимаемости в критической точке вещества. В качестве дополнительных критериев могут быть приняты, например, фактор ацентричности ω , приведенный дипольный момент, характеризующий полярность газа, и др.

Если использовать только критерий $z_{кр} = idem$, то для вычисления термодинамических свойств малоисследованного вещества поступают следующим образом. По значению критического коэффициента $z_{кр}$ изучаемого вещества подбирают эталонное вещество с тем же значением $z_{кр}$, для которого имеются уравнение состояния или подробные таблицы термодинамических свойств. Если при этом для исследуемого вещества имеется некоторое ограниченное число экспериментальных p, v, T -данных, то проверяют совпадение коэффициентов сжимаемости веществ при этих соответственных состояниях. Если такое совпадение имеет место, то на основании уравнения состояния или таблиц термодинамических свойств эталонного вещества при одинаковых приведенных параметрах вычисляют термические и calorические свойства исследуемого вещества.

Указанным путем были установлены отдельные группы подобных веществ: Ag, Kг, и Хе; азот и кислород, а также некоторые другие.

ГЛАВА 4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОДНОФАЗНЫХ СИСТЕМ

4.1. Общие соотношения для смесей

Поскольку термодинамические свойства смеси определяются интенсивными и отнесенными к единице количества вещества удельными параметрами, то для характеристики состава смеси следует использовать соответствующие относительные доли компонентов. Наиболее широко применяются в связи с этим мольная N_j и массовая g_j доли компонента

$$N_j = M_j/M; g_j = G_j/G; \quad (4.1a)$$

где M_j – число молей j -го компонента, g_j – его масса в смеси, M – общее число молей компонента, G – общая масса смеси. В газовых смесях низкого давления используется также объёмная доля

$$r_j = V_j/V, \quad (4.1b)$$

где V – объём смеси, а парциальный объём V_j компонента определяется при условии, что он находится под общим давлением смеси, на основе ТУС идеального газа. Все эти соотношения однозначно связаны между собой, так как

$$M_j = G_j/\mu_j; V_j = \frac{G_j R_j T}{p}; G = \sum_{j=1}^n G_j; M = \sum_{j=1}^n M_j; V = \sum_{j=1}^n V_j. \quad (4.2)$$

Здесь μ_j – молекулярная масса j -го компонента. Отсюда очевидно, что сумма каждой из рассмотренных долей, взятая по всем компонентам смеси, равна единице.

Для газовых смесей часто определяют кажущуюся молекулярную массу

$$\mu_m = \sum_{j=1}^n \mu_j N_j. \quad (4.3)$$

В случае разбавленных растворов для задания состава часто используется понятие моляльной концентрации, представляющей собой число молей растворенного компонента, приходящееся на 1000 г растворителя. При малой концентрации компонента в растворе в ряде случаев используют промилле – тысячную долю единицы. Ее обозначают как ‰ или «рм». Это одна десятая процента. Широко используется также величина «ррм», которая не имеет столь однознач-

ного толкования. В одних источниках это миллионная доля единицы, в других – тысячная доля процента (percent pro mille).

4.2. Смесь идеальных газов

Газовая смесь, каждый компонент которой является идеальным газом, также является идеальным газом, так как представляет систему молекул, объем которых пренебрежимо мал, а силы притяжения между ними отсутствуют. Для такой системы справедлив закон Дальтона: каждый отдельный газ ведет себя в газовой смеси так, как будто он один при температуре смеси занимает весь объем.

Математически с учетом (4.2) это можно выразить как

$$p_j V = G_j R_j T = M_j \mu_j R_j T = M_j R_\mu T, \quad (4.a)$$

$$p = \sum p_j \quad (4.4)$$

Входящее в приведенные соотношения давление

$$p_j = M_j \frac{R_\mu T}{V} = \frac{G_j R_j T}{V} \quad (4.5)$$

называется парциальным. Это то давление, которое имел бы j -й компонент, если бы один при температуре смеси занимал весь ее объем. Здесь - M_j число молей компонента; μ_j – его молекулярная масса; R_μ - универсальная газовая постоянная. Отсюда

$$p = \frac{R_\mu T}{V} \sum M_j \quad (4.6)$$

и учетом (4.2)

$$\frac{p_j}{p} = \frac{M_j}{M} = N_j; p_j = p \cdot N_j, \quad (4.7)$$

где N_j - мольная доля компонента.

Если просуммировать правую и левую часть (4.a) и учесть, что

$$M_j = G_j / \mu_j,$$

а для смеси в целом справедлива модель идеального газа, закон Дальтона (4.4) и уравнение

$$pV = GRT,$$

получим

$$pV = R_\mu T \sum \frac{G_j}{\mu_j} = T \sum G_j R_j = GRT.$$

Отсюда

$$R = \frac{R_\mu}{\mu} = R_\mu \sum \frac{g_j}{\mu_j} = \sum g_j R_j \quad (4.8)$$

и далее

$$\mu = \frac{1}{\sum \frac{g_j}{\mu_j}} = \frac{\sum G_j}{\sum M_j} = \sum N_j \mu_j .$$

Полученный результат совпадает с (4.3).

Парциальный объем - это объем, который занимал бы газ, если бы при температуре смеси находился при общем давлении смеси. Записывая это математически, и сравнивая с (4.a), получим

$$pV_j = G_j R_j T = p_j V , \quad (4.6)$$

откуда

$$r_j = \frac{V_j}{V} = \frac{p_j}{p} = N_j . \quad (4.9)$$

Таким образом, для смеси идеальных газов объёмная и мольная доли компонента совпадают. Из (4.6) и (4.a) следует также, что для смеси идеальных газов сумма парциальных объемов равна общему объему смеси, т.е. справедлив закон Амага

$$\sum V_i(p, T) = V(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) . \quad (4.10)$$

Рассмотрение калорических свойств смеси начнём с внутренней энергии, которая может быть выражена через внутренние энергии компонентов до смешения как

$$U(p, T) = \sum U_j(p, T) . \quad (4.c)$$

Для идеального газа внутренняя энергия зависит только от температуры и может определяться как

$$u(p, T) = \sum g_j \cdot u_j^o(T); \quad u_\mu(p, T) = \sum N_j \cdot u_{\mu j}^o(T) \quad (4.11)$$

Аналогичные соотношения можно получить для энтальпии и теплоёмкости смеси.

Энтропия идеально-газовой смеси вычисляется иначе. При смешении компонентов смеси от исходного состояния, когда каждый из них занимал свой объем при давлении и температуре смеси, энтропия возрастает, т.е.

$$S(p, T) = \sum S_j(p, T) + \Delta S_m .$$

Чтобы вычислить приращение энтропии рассмотрим энтропию смеси идеальных газов как сумму энтропий компонентов, находящихся при парциальном давлении, с учётом их доли. Тогда

$$S(p, T) = \sum S_j(p_j, T),$$

и, приравнивая правые части двух последних уравнений, с учётом (3.4) получим

$$\Delta S_m = \sum \Delta S_j = \sum M_j R_\mu T \ln \frac{p}{p_j} = -\sum M_j R_\mu T \ln N_j.$$

Для одного киломоля смеси

$$s_\mu(p, T) = \sum_{j=1}^n N_j \cdot s_{\mu j}^0(p, T) + \Delta s_m; \quad \Delta s_m = -R_\mu \sum_{j=1}^n N_j \cdot \ln N_j \quad (4.12)$$

Приращение энтропии при смешении идеальных газов называют энтропией смешения. Она всегда больше нуля и отражает факт необратимости любого процесса образования смеси из чистых компонент, первоначально находящихся при тех же, что и смесь, давлении и температуре.

4.3. Смесь реальных газов

Для реальных газовых смесей не справедлив закон Дальтона и, как правило, не справедлив закон Амага. Поэтому сумма внутренних энергий составляющих не равна внутренней энергии смеси, если все они берутся при одних и тех же p и T

$$U(p, T) \neq \sum U_j(p, T).$$

В то же время если компоненты, находящиеся в исходном состоянии при одинаковых p и T , смешиваются в изолированной системе, то внутренняя энергия и объём не меняются, а давление и температура смеси отличаются от начальных, т.е. получаем

$$U(p', T') = \sum U(p, T)$$

Чтобы привести давление и температуру системы к прежним значениям необходимо воздействие в форме теплоты и работы. В случае изобарной системы достаточно только теплового воздействия, а подведенную (в алгебраическом смысле) теплоту называют интегральной теплотой смешения.

Указанные воздействия таковы, что после приведения смеси к исходным p и T ее внутренняя энергия, объём и другие параметры изменяются на некоторую величину по сравнению с исходными, например,

$$V(p, T) = \sum_{j=1}^n V_j(p, T) + \Delta V.$$

Для удельных мольных параметров

$$v_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j v_{\mu j}^{\circ}(p, T) + \Delta v_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) \quad (4.13a)$$

$$i_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j i_{\mu j}^{\circ}(p, T) + \Delta i_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) \quad (4.13b)$$

$$u_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j u_{\mu j}^{\circ}(p, T) + \Delta u_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) \quad (4.13c)$$

$$s_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j s_{\mu j}^{\circ}(p, T) + \Delta s_m + \Delta s_{\mu}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) \quad (4.13d)$$

Величины Δu , Δv и т.п. называются избыточными функциями смеси. При этом избыточная энтальпия смеси с учётом выражения первого начала термодинамики (1.8a) равна интегральной теплоте смешения. Её называют также энтальпией образования раствора.

Все избыточные функции для данной смеси (фиксированного состава) связаны между собой дифференциальными соотношениями (1.9), (1.11) - (1.22). Поэтому, из эксперимента достаточно определить только одну избыточную функцию. Если это избыточный объём, то

$$\Delta u = - \int_0^p \left[T \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_{p,g} + p \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial p} \right)_{T,g} \right] dp;$$

$$\Delta s = - \int_0^p \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_{p,g} dp \cdot \text{и} \cdot \text{т.д.} \quad (4.14)$$

Смесь реальных газов отличается от идеально-газовой тем, что избыточный объём не равен нулю. Соответственно, отличаются от нуля и другие избыточные функции. Отметим, что в идеально-газовой смеси при фиксированных p и T удельные мольные объёмы всех чистых компонентов одинаковы и равны мольному объёму смеси.

Использование соотношений (4.13) не вызывает проблем, когда агрегатное состояние смеси и любого компонента в чистом виде при p, T смеси совпадают. В противном случае наряду с соотношениями (4.13) используют форму представления, когда свойства смеси аддитивно слагаются из свойств компонент, например

$$V(p, T, M_1, M_2, \dots, M_n) = \sum_{j=1}^n M_j \cdot \bar{v}_{\mu j}(p, T, M_1, M_2, \dots, M_n) \quad (4.15)$$

Последние, как правило, не совпадают со свойствами чистого компонента при данных p и T , а имеют некоторые эффективные свойства для конкретной смеси. Такие формально вводимые свойства (например, $\bar{v}_{\mu j}$ в соотношении (4.15) так же, как и в случае идеально-газовой смеси, называют парциальными.

При фиксированных давлении и температуре любая экстенсивная функция раствора представляет собой однородную функцию первой степени от числа молей компонент. (Однородной функцией степени m называется такая, где $\psi(kx, ky, kz) = k^m \cdot \psi(x, y, z)$). В этом случае

$$V(P, T, M_1, M_2, \dots, M_n) = M_1 \left(\frac{\partial V}{\partial M_1} \right)_{(P, T, M_2, \dots)} + \\ + M_2 \left(\frac{\partial V}{\partial M_2} \right)_{(P, T, M_1, M_3, \dots)} + \dots M_n \left(\frac{\partial V}{\partial M_n} \right)_{(P, T, M_1, M_2, \dots)}$$

Сравнивая это выражение с (4.15), получим:

$$\bar{v}_{\mu j}(p, T, M_1, \dots, M_n) = \left(\frac{\partial V}{\partial M_j} \right)_{p, T, N_k \neq N_j} \quad (4.16)$$

Аналогично определяются и другие парциальные мольные параметры, а соотношение (4.16) есть математическое определение парциальной мольной величины. С его учётом изменение объёма раствора при бесконечно малом изменении количества компонентов

$$dV_{p, T} = \sum \bar{v}_{\mu i} \cdot dM_i \quad (4.в)$$

Дифференциал $dV_{p, T}$ может быть представлен на основании выражения (4.15) без использования условия однородности функции V как:

$$dV_{p, T}(M_1, M_2, \dots, M_n) = \sum_{j=1}^n \bar{v}_{\mu j} \cdot dM_j + \sum_{j=1}^n M_j \cdot d\bar{v}_{\mu j}(M_1, M_2, \dots, M_n) \quad (4.г)$$

Сравнивая (4.в) и (4.г), получаем уравнение Гиббса-Дюгема

$$\sum_{j=1}^n M_j \cdot d\bar{v}_{\mu j} = 0,$$

или после деления на общее число молей смеси

$$\sum_{j=1}^n N_j \cdot d\bar{v}_{\mu j} = 0 . \quad (4.17)$$

Аналогичные выражения могут быть записаны и для других парциальных величин. Уравнение (4.17) отражает то обстоятельство, что при фиксированных p и T и произвольном изменении состава раствора соответствующие парциальные величины не являются полностью независимыми.

Особенно наглядна эта связь для бинарного раствора. Рассмотрим её на примере парциального объёма, обозначив через N мольную долю второго компонента. Из (4.17) в этом случае следует

$$(1 - N)d\bar{v}_{\mu 1} + Nd\bar{v}_{\mu 2} = 0$$

и после дифференцирования

$$\frac{(\partial \bar{v}_{\mu 1} / \partial N)_{p,T}}{(\partial \bar{v}_{\mu 2} / \partial N)_{p,T}} = - \frac{N}{1 - N} . \quad (4.17a)$$

Аналогичные выражения могут быть записаны и для изменения других парциальных величин бинарного раствора, а соотношение (4.17a) очень удобно при определении их взаимосвязи.

Физический смысл парциального мольного объёма поясним рисунком 4.1. В исходном состоянии (рис. 4.1,а) добавляемое в раствор количество dM_j компонента имеет объём dV^0 , соответствующий удельному мольному объёму чистого j -го компонента при p, T раствора. После растворения добавленной порции j -го компонента объём раствора увеличился на dV (рис. 4.1,б). Именно эта величина используется в формуле (4.16).

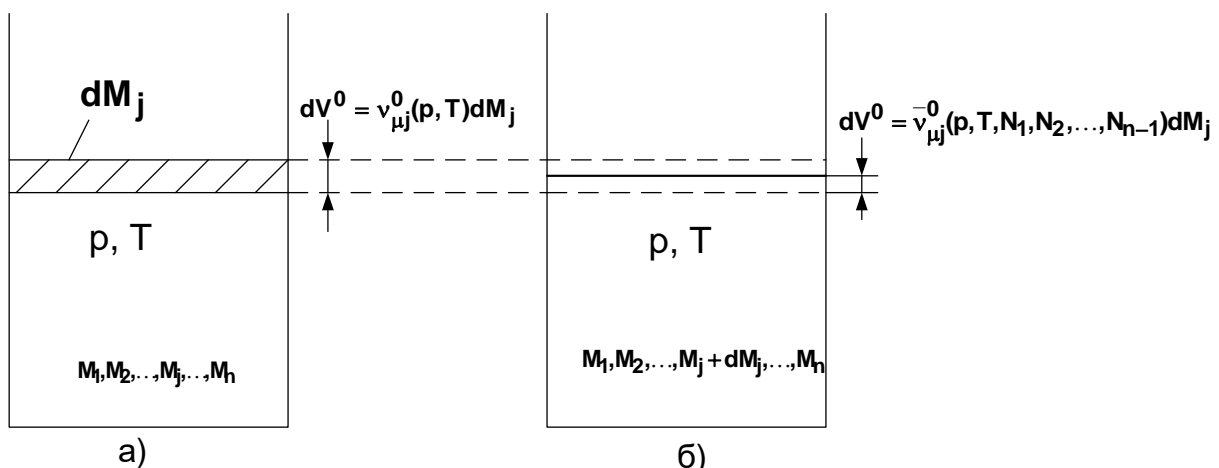


Рис.4.1

Мольные объёмы компонента $\bar{v}_{\mu j}$ и $v_{\mu j}^0$ для газовых смесей при невысоких давлениях почти одинаковы (а как для идеально-газовой смеси?), а при растворении газа в жидкости существенно различаются. Попадая в растворитель, молекулы газа из-за действия межмолекулярных сил образуют как бы жидкое состояние растворяемого компонента. В общем случае парциальный мольный объём компонента отличается от его мольного объёма как при агрегатном состоянии чистого вещества, так и при агрегатном состоянии растворителя.

Из (4.15) удельный мольный объём смеси

$$v_{\mu}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j \cdot \bar{v}_{\mu j}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}).$$

Аналогичные результаты можно получить и для других параметров, например для энтальпии смеси

$$i_{\mu}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j \bar{i}_{\mu j}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}).$$

Сравнивая эти выражения с (4.13), определим соотношения для расчёта избыточных функций смеси в виде

$$\Delta v_{\mu}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j \Delta v_{\mu j}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1});$$

$$\Delta i_{\mu}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = \sum_{j=1}^n N_j \Delta i_{\mu j}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}), \quad (4.18)$$

где избыточные функции компонент

$$\Delta v_{\mu j}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) = \bar{v}_{\mu j}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) - v_{\mu j}^0(p, T);$$

$$\Delta i_{\mu j}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) = \bar{i}_{\mu j}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1}) - i_{\mu j}^0(p, T). \quad (4.19)$$

Аналогичные соотношения справедливы и для других аддитивных функций, например U , S , и Φ . При этом с учётом сказанного выше избыточную энтальпию компонента смеси называют также дифференциальной или парциальной теплотой \bar{q}_j смешения (растворения) компонента. По физическому смыслу это отнесенная к единице количества компонента теплота изобарно-изотермического добавления к смеси бесконечно малого количества рассматриваемого компонента.

Понятия теплоты смешения, парциальной энтальпии и энтальпии смеси для бинарной смеси иллюстрирует рис. 4.2. Кривая 2 представляет энтальпию смеси. Пунктирная прямая 1 соответствует иде-

$$\frac{\partial \bar{i}_{\mu j}}{\partial p} = \bar{v}_{\mu j} - T \left(\frac{\partial \bar{v}_{\mu j}}{\partial T} \right)_p \quad (4.20)$$

Таблица 4.1.

Интегральные теплоты смешения некоторых веществ с водой, кДж на 1 кмоль растворенного вещества

Растворенное вещество	Формулы	Температура, °С	Число молей воды на 1 моль растворенного вещества	q''_t
<i>Твердые вещества</i>				
Алюминий бромистый	AlBr ₃	9	2970	—357
Алюминий хлористый	AlCl ₃	9	960	—319
Аммоний азотнокислый	NH ₄ NO ₃	18	200	+26,4
Аммоний сернокислый	(NH ₄) ₂ SO ₄	18	400	+9,92
Висмут хлористый	BiCl ₃	18	1600	—32,7
Калий йодистый	KJ	18	200	+23,1
Калий сернокислый	K ₂ SO ₄	18	400	+26,7
Калий углекислый	K ₂ CO ₃	18	400	—27,2
Калий хлористый	KCl	21	100	+17,5
Кальций азотнокислый	Ca(NO ₃) ₂	18	400	—16,5
Кальций хлористый	CaCl ₂	18	300	—71,7
Магний сернокислый	MgSO ₄	18	400	—84,9
Медь хлорная	CuCl ₂	18	600	—46,4
Натрий сернокислый	Na ₂ SO ₄	18	400	—1,92
Натрий хлористый	NaCl	18	100	+4,93
Серебро хлористое	AgCl	15	—	+65,9
Цинк сернокислый	ZnSO ₄	18	400	—77,1
<i>Жидкости</i>				
Азотная кислота	HNO ₃	20	200	—31,1
Аммиак	NH ₃	20	200	—15,0
Серная кислота	H ₂ SO ₄	18	300	—72,4
Соляная кислота	HCl	20	200	—74,3
Фтористая кислота	HF	20	600	—19,8
<i>Газы</i>				
Аммиак	NH ₃	20	200	—34,9
Оксись углерода	CO	20	Насыщенный	—11,6
Двуокись углерода	CO ₂	20	"	—19,9
Хлор	Cl ₂	20	1000	—20,5

В некоторых случаях смесь реальных газов хорошо подчиняется закону Амага (4.10) во всем интервале давлений от нуля до p . Такие смеси называют идеальными. Их калорические свойства вычисляются как для идеально газовых смесей, но закон Дальтона для них в общем случае не применим, так как индивидуальные компоненты (или часть из них) не следуют ТУС идеального газа. Отсутствие избыточного объема объясняется взаимной компенсацией изменений объемов компонент относительно идеально-газового. При этом пар-

циальный мольный объём компонента равен мольному объёму соответствующего чистого вещества.

Важнейшим вопросом при построении ТУС смеси реальных газов является определение правил комбинирования свойств чистых компонентов, представленных для каждой из них соответствующей константой в "индивидуальном" ТУС. Для уравнения Редлиха-Квонга и Бенедикта-Вебба-Рубина такие правила приведены, например, в учебнике Э.Э. Шпильрайна [1] и справочнике Р. Рида [4].

Наиболее теоретически обоснованным для газов является уравнение Боголюбова-Майера (3.7а), которое для смеси может быть записано в виде

$$Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots$$

с температурными коэффициентами

$$B = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n B_{ij} N_i N_j; C = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n C_{ijk} N_i N_j N_k. \quad (4.21)$$

Температурный коэффициент «В» учитывает парные взаимодействия между молекулами, коэффициент «С» - взаимодействия между тремя молекулами. Для бинарной смеси из (4.11) следует

$$B = B_{11}N_1^2 + 2B_{12}N_1N_2 + B_{22}N_2^2$$

$$C = C_{111}N_1^3 + 3C_{112}N_1^2N_2 + 3C_{122}N_1N_2^2 + C_{222}N_2^3.$$

Коэффициенты B_{ij} , C_{ijk} , берутся для соответствующих чистых компонентов. В случае разреженных газов можно ограничиться только коэффициентом В.

Для бинарной смеси используется также уравнение состояния Кричевского-Казарновского:

$$p = p_1(v, T)N_1 + p_2(v, T)N_2 + a(T)N_1N_2|p_2 - p_1|. \quad (4.22)$$

Здесь p_1 и p_2 – давления чистых компонентов, вычисленные на основе их ТУС при одинаковых v и T ; $a(T)$ – температурная функция, определяемая для данной бинарной смеси по опытным данным.

Часто для оценки свойств смеси используется метод термодинамического подобия. Смесь рассматривается как некое чистое вещество со своими псевдокритическими свойствами. Различие подходов связано с вычислением этих псевдокритических свойств. Для смесей ряда углеводородов хорошие результаты дают простые формулы

$$T_{кр} = \sum N_j \cdot T_{крj}; p_{кр} = \sum N_j \cdot p_{крj}. \quad (4.23)$$

На основе этих критических параметров определяются приведенные давление и температура, которые используются для нахождения коэффициента сжимаемости, например, по диаграмме рис. 3.21.

В уравнениях, где используется фактор ацентричности ω , например, в уравнении (3.8), псевдокритические свойства вычисляются как

$$T_{кр} = \sum_{j=1}^n T_{крj} \cdot N_j; p_{кр} = R_{\mu} T_{кр} \frac{\sum_{j=1}^n N_j Z_{крj}}{\sum_{j=1}^n N_j v_{\mu крj}};$$

$$\omega = \sum_{j=1}^n N_j \omega_j \quad (4.24)$$

Метод термодинамического подобия применительно к смесям еще менее точен, чем для чистых веществ. Для смеси реальных газов он может использоваться только вдали от критических свойств и линии насыщения.

4.4. Жидкие и твердые смеси (растворы)

Растворимость - способность одного вещества смешиваться с другими на молекулярном уровне. Газы, как правило, обладают неограниченной растворимостью. Жидкие и твердые смеси характеризуются значительно большими силами межмолекулярного взаимодействия и возможность смешения веществ с образованием растворов ограничена. Есть практически нерастворимые вещества, которые при смешении образуют дисперсные (гетерогенные) системы. Это либо эмульсии - смеси жидких фаз, либо суспензии, когда диспергированная частица твердая.

Большинство веществ в той или иной мере растворимы друг в друге. Обычно компонент, содержащийся в растворе в большем количестве, называют растворителем, а в меньшем - растворенным веществом. В жидких растворах растворенными веществами всегда называют компоненты, которые при температуре и давлении раствора в чистом виде находятся в другом агрегатном состоянии (газообразном или твердом).

Насыщенным раствором называют такой, который при данных параметрах имеет максимально возможную концентрацию растворенного вещества. При ее превышении раствор становится пересыщенным (метастабильным) и может происходить выпадение растворенного вещества в чистом виде.

Избыточные функции для растворов достаточно велики и могут быть одного порядка с основными. Принципиально связь между избыточными функциями может быть описана уравнениями (4.14). Но

эти соотношения предполагают интегрирование от состояния идеально-газовой смеси и практически для растворов не применимы, так как при изотермическом переходе к параметрам раствора неизбежен переход через кривую фазового равновесия, на которой, как показано в разделе 5, скачкообразно меняется состав смеси.

Нулевым приближением для растворов является идеальный раствор, у которого избыточный объем равен нулю для всех давлений, *начиная от давления насыщения*. Избыточные функции в общем случае зависят не только от набора компонентов, но и от их концентрации в растворе. Для идеального раствора эти функции равны нулю, а энтропия смешения определяется соотношением (4.12).

В отличие от газовых смесей свойства компонентов при параметрах раствора (p, T) не всегда совпадают с их равновесными свойствами, когда они находятся в чистом виде. Например, при растворении в воде кристалла соли её молекулы находятся там не в состоянии твердой фазы, как для чистого вещества, а как бы в жидком состоянии с соответствующей этой фазе подвижностью. Поэтому свойства компонентов в жидких или твердых растворах определяются для того агрегатного состояния, которое соответствует данному раствору, а при описании свойств растворов сохраняют форму (4.15).

ГЛАВА 5

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

5.1. Общие условия фазового равновесия многокомпонентных систем

Общие условия равновесия не зависят от структуры системы и были определены соотношениями (1.23), (1.24). Для системы при $p, T = \text{const}$ в соответствии с (1.24d) изобарно-изотермический потенциал должен быть минимальным, т.е.

$$d\Phi = 0; \quad d^2\Phi > 0.$$

Для смеси из n компонентов и m фаз

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^n \Phi_j^{(k)}(p, T, M_1^{(k)}, M_2^{(k)}, \dots, M_n^{(k)}) = \\ &= \sum \sum M_j \bar{\mu}_j^{(k)}(p, T, M_1^{(k)}, M_2^{(k)}, \dots, M_n^{(k)}) \end{aligned}$$

где $\bar{\mu}_j$ - парциальный мольный потенциал j -ого компонента в k -ой фазе. Дифференцируя полученное соотношение с учетом уравнения Гиббса-Дюгема (4.17) и условия (1.24d), получим

$$\begin{aligned} d\Phi &= \sum_{k=1}^m d\Phi^{(k)} = \sum_{k=1}^m \left(-\mu_1^{(k)} dM_1^{(k)} - \mu_2^{(k)} dM_2^{(k)} - \dots - \mu_n^{(k)} dM_n^{(k)} + \right. \\ &\left. + \mu_1^{(2)} dM_1^{(2)} + \dots + \mu_1^{(m)} dM_1^{(m)} + \dots - \mu_n^{(m)} dM_n^{(m)} \right) = 0 \end{aligned} \quad (5.a)$$

Ввиду отсутствия химических реакций количество каждого компонента в системе не меняется. Полагая одинаковой молекулярную массу каждого компонента в различных фазах, закон сохранения массы компонента запишем в виде

$$\sum_{k=1}^m dM_i^{(k)} = 0. \quad (5.б).$$

Условие (5.б) накладывает только одно ограничение на изменение количества каждого компонента в фазах. В остальном соответствующие дифференциалы независимы. Поэтому равенство (5.a) может быть выполнено только в случае, когда химические потенциалы j -го компонента во всех фазах одинаковы:

$$\mu_j^{(1)} = \mu_j^{(2)} = \mu_j^{(3)} = \dots = \mu_j^{(m)}. \quad (5.1)$$

Это и есть условие равновесия многокомпонентной многофазной системы.

Если рассматривать каждую из m фаз независимо друг от друга, но при одинаковых p и T , то для описания их состояния требуется $(2+m(n-1))$ параметров. Условия (5.1), записанные для всех n компонентов дают $n(m-1)$ уравнений. В результате число степеней свободы системы из n компонентов и m фаз

$$\chi = [2 + m(n - 1)] - (m - 1)n = 2 - m + n.$$

Этот вывод обосновывает правило фаз Гиббса (1.1). Так как минимальное число степеней свободы равно нулю, то максимально возможное число равновесно сосуществующих фаз в системе на две единицы больше числа компонентов.

5.2. Летучесть и её свойства

Условие равновесия (5.1) записано через калорические параметры, поэтому его использование достаточно неудобно из-за наличия энтропийного члена и возможной неопределенности при выборе начала отсчета энтальпии и энтропии компонентов. В то же время при термодинамическом равновесии в любой системе температуры её частей, в том числе фаз, всегда одинаковы, т.е. переход в данное состояние можно рассматривать как изотермический процесс от произвольного (но при той же температуре) начального состояния. Интегрирование вдоль изолинии значительно упрощает процедуру расчёта любого параметра состояния, в том числе и химического потенциала. Например, химический потенциал при произвольном давлении с учётом соотношения (2.2) можно определить как

$$\varphi(p, T) = \varphi(p_0, T) + \int_{p_0}^p v dp,$$

а для идеального газа

$$\varphi(p, T) = \varphi(p_0, T) + \ln p / p_0.$$

Указанные посылки привели к введению в термодинамику растворов понятия летучесть. Для обоснования летучести рассмотрим условия равновесия фаз чистого вещества (2.4)

$$\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}; \quad T^{(1)} = T^{(2)} = T; \quad p^{(1)} = p^{(2)} = p.$$

Если начальное давление на изотерме взять достаточно малым, то вещество будет находиться в идеально-газовом состоянии, и начальные химические потенциалы фаз одинаковы. Тогда вместо равенства химических потенциалов насыщенных фаз можно записать

$$\int_{P^*}^P \left(\frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial p} \right)_T dp = \int_{P^*}^P \left(\frac{\partial \varphi^{(2)}}{\partial p} \right)_T dp$$

или с учётом (2.2)

$$\left(\frac{\partial \varphi^{(1)}}{\partial p} \right)_T = v^{(1)}, \quad \left(\frac{\partial \varphi^{(2)}}{\partial p} \right)_T = v^{(2)},$$

$$\int_{P^*}^P v^{(1)} dp = \int_{P^*}^P v^{(2)} dp.$$

В случае идеального газа, где $v = \frac{RT}{p}$,

$$\int_{P^*}^P \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T dp = \int_{P^*}^P v dp = RT \ln \frac{P}{P^*}. \quad (5.2)$$

Уравнение (5.2) даёт связь φ с p для идеального газа, имеет простой вид, где отсутствуют приведенные для φ недостатки. Чтобы сохранить такие преимущества для реальных веществ Г. Льюис ввел понятие летучести (фугитивность) f такое, что для любого чистого вещества

$$\int_{P^*}^P \left(\frac{\partial}{\partial p} \right)_T dp = \int_{P^*}^P v dp = RT \ln \frac{f(p, T)}{f(p^*, T)} \quad (5.3)$$

или в дифференциальной форме

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T = v = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T, \quad (5.4)$$

$$d_T \varphi = RT \cdot d_T \ln f.$$

Из сопоставления соотношений (5.2) и (5.3) сразу следует, что летучесть идеального газа равна его давлению, т.е.

$$f_{\text{ид.г}}(p, T) \equiv p; \quad \text{или} \quad \lim_{p \rightarrow 0} f(p, T) = p \quad (5.5)$$

Соответственно размерности летучести и давления одинаковы.

Для j -го компонента смеси из (5.4) с учётом замечаний при выводе соотношения (4.20) следует

$$\left(\frac{\partial \ln f_j}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{v}_{\mu j}}{R_\mu T} = \frac{1}{R_\mu T} \left(\frac{\partial \bar{\phi}_{\mu j}}{\partial p}\right)_{T, N_1, N_2, \dots} \quad (5.в)$$

Любое изотермическое изменение химического потенциала компонента может быть определено через летучести соотношением

$$\Delta \bar{\phi}_{jT} / 2 = \bar{\phi}_{j(2)} - \bar{\phi}_{j(1)} = R_j T \ln \frac{f_{j(2)}(T)}{f_{j(1)}(T)}, \quad (5.6)$$

где $f_{j(1)}$, $f_{j(2)}$ - летучести j -ого компонента в состояниях один и два, отличающихся в общем случае давлениями и концентрациями. Этими состояниями, в частности, могут быть соответствующие фазы многокомпонентной системы или чистого j -ого компонента. Тогда без ограничения общности вместо равенства (5.1) химических потенциалов j -ого компонента в каждой фазе можно записать равенство его летучести в этих фазах.

$$f_j^{(1)} = f_j^{(2)} = f_j^{(3)} = \dots = f_j^{(n)} \quad (5.1a)$$

Если в соотношении (5.6) состояние 1 отвечает чистому j -му компоненту, то для одного моля

$$\bar{\phi}_{\mu j}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) - \bar{\phi}_{\mu j}^0(p, T) = R_\mu T (\ln f_j - \ln f_j^0).$$

Отсюда следует, что логарифм летучести является такой же парциальной величиной, как и химический потенциал, и для него применимо уравнение Гиббса-Дюгема (4.17), которое в этом случае имеет вид

$$\sum_{j=1}^n N_j d \ln f_j = 0. \quad (5.7)$$

Зависимость летучести от давления следует из первой части (5.в)

$$\left(\frac{\partial \ln f_j}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{v}_{\mu j}}{R_\mu T}. \quad (5.8)$$

Для определения температурной зависимости летучести, рассматривая в уравнении (5.6) состояние 2 как состояние при $p^* \rightarrow 0$, получим

$$\ln \frac{f(p^*, T)}{f(p, T)} = \frac{\bar{\phi}(p^*, T) - \bar{\phi}(p, T)}{RT}$$

и после дифференцирования по температуре при постоянном давлении с учётом (5.5) для летучести $f(p^*, T)$

$$-\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\varphi(p^*, T) - \varphi(p, T)}{T} \right]_p$$

Используя (2.1) и то обстоятельство, что из тождества (1.8a) при постоянном давлении следует

$$T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p,$$

окончательно получим

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{i_0(T) - i(p, T)}{RT^2}. \quad (5.9a)$$

Здесь первый член числителя – энтальпия вещества в идеальном газе, которое соответствует условию $p^* \rightarrow 0$.

Без каких-либо ограничений подобные преобразования при условии, что в соотношении (5.6) состояние 1 отвечает чистому компоненту, дают для j -го компонента смеси вполне аналогичное соотношение

$$\left(\frac{\partial \ln f_j}{\partial T} \right)_p = \frac{i_{\mu j}^0(p, T) - \bar{i}_{\mu j}(p, T, N_1, N_1 \dots N_{n-1})}{R_{\mu} T^2}. \quad (5.9)$$

Здесь первый член числителя – энтальпия вещества чистого компонента в агрегатном состоянии смеси.

5.3. Вычисление летучести вещества

5.3.1. Летучесть газа

Летучесть идеального газа (5.5) тождественно равна давлению. Для реального газа летучесть определяется соотношением (5.3), которое можно записать в виде

$$\ln f(p, T) = \ln f(p^*, T) + \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p v dp$$

Давление p^* выбирается малым, чтобы газ в этом состоянии соответствовал идеальному, где летучесть равна давлению. Тогда после добавления и вычитания в подинтегральной функции $v_{ид.} = RT/p$ и соответствующих преобразований получим

$$\ln f(p, T) = \ln p + \frac{1}{RT} \int_{p^* \rightarrow 0}^p (v - v_{ид.г}) dp. \quad (5.10)$$

Таким образом, летучесть газа отклоняется от давления в той мере, в какой отклоняется от идеально-газового его объём. Отношение летучести к давлению

$$\gamma = f/p \quad (5.11)$$

называют коэффициентом летучести.

Для вычисления летучести реального газа необходимо адекватное ТУС, допускающее интегрирование в соответствии с (5.10). Результаты такого вычисления, представленные в форме логарифма коэффициента летучести, содержатся, например, в справочнике Р. Рида [4]. Для углекислого газа, кислорода и водорода коэффициенты летучести приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Летучести некоторых газов $f \cdot 10^{-5}$ Па

$p \cdot 10^{-5}$ Па	CO ₂ (T=333 К)		O ₂ (T=273 К)		H ₂ (T=198 К)	
	f	γ	f	γ	f	γ
25	23,2	0,928	-	-	25,4	1,055
50	42,8	0,856	48,0	0,960	-	-
100	70,4	0,704	92,5	0,925	107,3	1,073
200	91,0	0,465	174,0	0,870	232,5	1,162
300	112,0	0,373	-	-	380,0	1,266

Отличие газа от идеального характеризует также коэффициент сжимаемости (3.6). Можно показать, что в случае слабонеидеального, для которого достаточно использовать только второй вириальный коэффициент в ТУС (3.7а), коэффициенты летучести и сжимаемости примерно одинаковы, т.е. $\gamma \approx Z$.

5.3.2. Летучесть жидкости и твердого тела.

Стабильное конденсированное (жидкость или твёрдая фаза) состояние реализуется при давлениях, превышающих соответствующее давление насыщения. Поэтому расчёт летучести на основе соотношения (5.3) следует начинать именно от этого давления. В состоянии насыщения для сосуществующих фаз выполняется условие (5.1а), которое в случае равновесия жидкость-пар чистого вещества имеет вид

$$f_l(p_H, T_H) = f_v(p_H, T_H).$$

Тогда из соотношения (5.3) для несжимаемой жидкости на изотерме $T=T_L$ (рис.5.1)

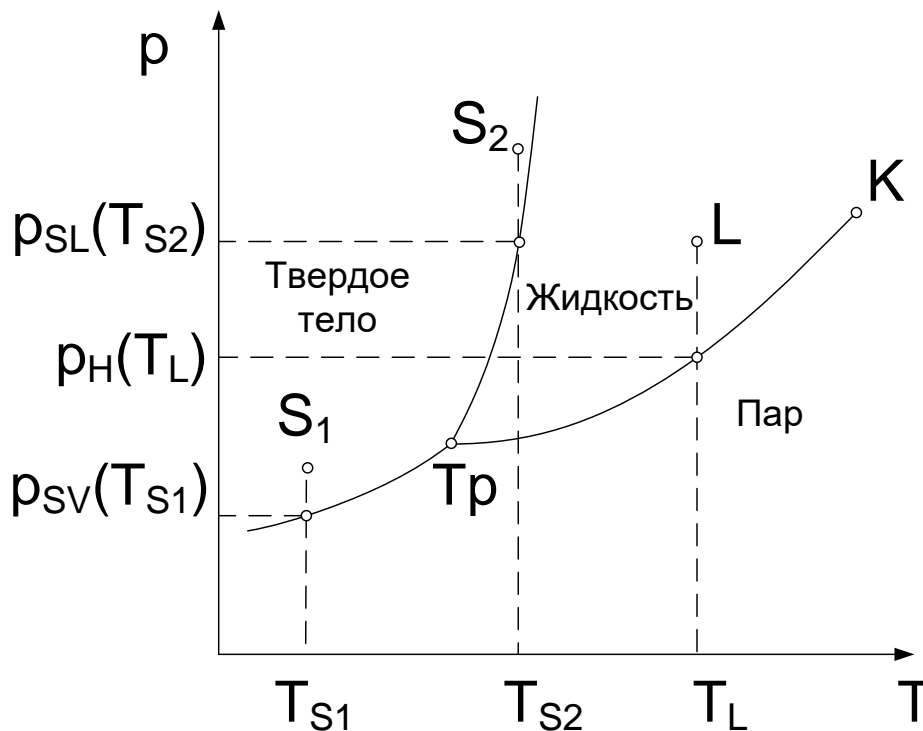


Рис.5.1

$$RT \ln \left(\frac{f(p, T)}{f(p_H, T_H)} \right) = \int_{p_H}^p v_l dp = \left| \text{При } v_l = \text{const} \right| = v_l (p - p_H)$$

и летучесть жидкости в точке L

$$f_l(p, T) = f_v(p_H, T) \cdot \exp \left(\frac{v_l [p - p_H]}{RT} \right).$$

Для широкого круга задач $v_l \ll v_v$ и

$$f_l(p, T) \approx f_{vH}(T) \approx p_H.$$

Объединяя последние соотношения, можно записать

$$f_e(p, T) = f_{vH}(T) \exp \left[\frac{v_e (p - p_H)}{RT} \right] \approx f_{vH}(T) \approx p_H(T). \quad (5.12)$$

Таким образом, летучесть жидкости определяется значением летучести сухого насыщенного пара при данной температуре, т.е. может быть гораздо меньше давления этой жидкости при данной температуре (табл. 5.2). Формула (5.12) объясняет происхождение термина летучести. Летучесть жидкости определяется давлением насыщенного пара, образующегося ("вылетающего") из неё.

Таблица 5.2

Летучесть воды, кПа

p, МПа	Летучесть воды, кПа			p, МПа	Летучесть воды, кПа		
	T=298 К p _H =3,166 кПа	T=310,5 К p _H =6,441 кПа	T=323 К p _H =12,331 кПа		T=298 К p _H =3,166 кПа	T=310,5 К p _H =6,441 кПа	T=323 К p _H =12,331 кПа
0,1	3,063	6,746	11,951	50	4,413	8,879	16,791
10	3,296	6,702	12,791	60	4,743	9,521	17,961
20	3,618	7,193	13,697	80	5,476	10,936	20,536
30	3,547	7,719	14,664	100	6,317	12,550	23,458
40	4,103	8,279	15,695				

Летучесть твердого тела на линии сублимации при температуре ниже тройной точки равна летучести сухого насыщенного пара этого тела. При других давлениях (точка S₁ на рис.5.1) аналогично предыдущему получим

$$f_s(p, T) = f_{vH}(T) \exp\left[\frac{v_s(p - p_H)}{RT}\right] \approx, \quad \text{при } T \leq T_{тр} \quad (5.13)$$

$$\approx f_{vH}(T) \approx p_H(T)$$

т.е. летучесть твердых тел при данной температуре близка давлению насыщения на линии сублимации (p_{sv} на рис. 5.1).

Летучесть твердого тела при температуре выше тройной точки (точка S₂ на рис.5.1) определяется по летучести жидкости на линии плавления (при давлении p_{sl}) с поправками, полученными на основе аналогичных предыдущим рассуждений

$$f_s(p, T) = f_e[p_{se}, T] \exp\left[\frac{v_s(p - p_{se})}{RT}\right] \quad \text{при } T > T_{тр} \quad (5.14)$$

Таким образом, летучесть вещества в различных агрегатных состояниях в конечном счете выражается через летучесть пара, по крайней мере, при докритических температурах.

5.3.3. Летучесть и активность компонента смеси.

Изотермическое изменение летучести компонента можно определить, интегрируя соотношение (5.8). В этом случае

$$\ln f_j(P, T, M_1, M_2, \dots, M_n) = \ln f_j(P^*, T, M_1, \dots) + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{P^*}^P \bar{v}_{\mu} dp.$$

Для газовой смеси в качестве нижнего предела используют такое малое давление, при котором смесь является идеально-газовой. Тогда летучесть j -го компонента в этом состоянии равна его парциальному давлению $p^* \cdot N_j$. Далее по аналогии с разделом 5.3.1, добавляя и вычитая в подинтегральной функции $v_{\mu \text{ид.г}}$ после соответствующих преобразований получим

$$\ln f_j(P, T, M_1, M_2, \dots, M_n) = \ln(P \cdot N_j) + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{P^* \rightarrow 0}^P (\bar{v}_{\mu j} - v_{\mu \text{ид.г}}) dp \quad (5.15)$$

Для смеси, подчиняющейся закону Амага (4.10), как отмечено в разделе 4.3, парциальный мольный объём компонента равен его мольному объёму в состоянии чистого вещества

$$\bar{v}_{\mu j} = v_{\mu j}^0$$

и вычисление летучести компонента упрощается. После логарифмирования произведения в правой части (5.15) с учётом (5.10) получим

$$\ln f_j(P, T, M_1, M_2, \dots, M_n) = \ln f_j^0(P, T) + \ln N_j$$

и далее

$$f_j(P, T, M_1, M_2, \dots, M_n) = f_j^0(P, T) \cdot N_j.$$

Это выражение *закона Рауля*, который в общем виде при произвольном агрегатном состоянии системы можно записать как

$$f_j^{(k)}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = f_j^{0(k)}(p, T) \cdot N_j. \quad (5.16)$$

Здесь верхний индекс подчёркивает, что летучести компонента в смеси и как чистого вещества должны вычисляться в одинаковом агрегатном состоянии. Смеси и растворы, подчиняющиеся закону Рауля в интервале давлений от 0 до p , называются идеальными. С учётом приведенного вывода (5.16) можно также сказать, что для идеальных смесей справедлив закон Амага.

Добавляя и вычитая в подинтегральной функции (5.15) $v_{\mu j}^0$ после преобразований, аналогичных использованным при выводе (5.16), получим соотношение

$$\ln f_j(p, T, M_1, \dots, M_n) = \ln [f_j^0(p, T) \cdot N_j] + \frac{1}{R_\mu T} \int_0^p (\bar{v}_{\mu j} - v_{\mu j}^0) dp, \quad (5.17)$$

которое может использоваться для различных агрегатных состояний смеси. Первое слагаемое правой части отвечает закону Рауля, второе учитывает неидеальность раствора. Если концентрация j -го компонента стремится к единице, то подинтегральная функция в (5.17) стремится к нулю и для этого компонента в реальной смеси справедлив закон Рауля (5.16).

Для сохранения формы представления (5.16) при любых концентрациях реального раствора ввели понятие активность компонента

$$a_j(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = \frac{f_j^{(k)}(p, T, N_1, \dots, N_{n-1})}{f_j^{0(k)}(p, T)}, \quad (5.18)$$

которая в идеальном растворе в точности равна мольной доле N_j . Отношение

$$\gamma_j(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = \frac{a_j(p, T, N_1, \dots, N_{n-1})}{N_j}$$

называется коэффициентом активности j -го компонента. По смыслу эта величина близка рассмотренному для чистого вещества коэффициенту летучести (5.10) и поэтому обозначена тем же символом.

С учётом (5.7) и (5.9) из формулы (5.18) следует, что для логарифма активности также справедливо уравнение Гиббса-Дюгема

$$\sum_{j=1}^n N_j d \ln a_j = 0 \quad (5.7a)$$

и соотношение

$$\left(\frac{\partial \ln a_j}{\partial T} \right)_p = \frac{i_{\mu j}^0(p, T) - \bar{i}_{\mu j}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1})}{R_\mu T^2}. \quad (5.9b)$$

Числитель (5.9b) представляет собой избыточную энтальпию j -го компонента, взятую со знаком минус.

Кроме того, с учетом (5.18) из (5.8) получим зависимость активности от давления

$$\left(\frac{\partial \ln a_j}{\partial p} \right)_T = \frac{\bar{v}_{\mu j}(p, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) - v_{\mu j}^0(p, T)}{R_\mu T^2}. \quad (5.8a)$$

Здесь числитель представляет собой избыточный мольный объем j -го компонента. В обоих соотношениях производные берутся при постоянном составе смеси.

В уравнении (5.15) и полученном из него (5.17) невозможно непосредственное вычисление летучести компонента, концентрация которого стремится к нулю. Для преодоления этого недостатка преобразуем (5.15) к виду

$$\ln \frac{f_j(P, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1})}{N_j} = \ln P + \frac{1}{R_\mu T} \int_{P^* \rightarrow 0}^P (\bar{v}_{\mu j} - v_{\mu.ид.г}) dp \quad (5.г)$$

Правая часть (5.г) зависит от давления и температуры, и имеет конечное значение при любой концентрации j -го компонента. Это значение при стремящейся к нулю концентрации есть логарифм коэффициента Генри этого компонента в данном растворе

$$K_j(P, T) = \lim_{N_j \rightarrow 0} \frac{f_j(P, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1})}{N_j}. \quad (5.19)$$

Коэффициент Генри не является свойством только растворяемого компонента, так как его парциальный мольный объем $v_{\mu j}$ (4.16) может меняться при других растворителях и другой номенклатуре компонент (см. подраздел 4.3). В силу (5.19) зависимость коэффициента Генри от давления совпадает с (5.8) для летучести, т.е.

$$\left(\frac{\partial \ln K_j}{\partial p} \right)_T = \frac{\bar{v}_{\mu j}}{R_\mu T}. \quad (5.8a)$$

Растворы с малой долей растворённого компонента называются разбавленными растворами. Зачастую к ним можно отнести растворы газов в жидкости и гомогенную часть практически несмешивающихся жидкостей, например, воды и масла. Для разбавленных растворов справедливо соотношение (5.19), которое преобразованное к виду

$$f_j(P, T, N_1, N_2, \dots, N_{n-1}) = N_j \cdot K_j(P, T) \quad (5.19a)$$

называют законом Генри. Доля растворителя в такой системе близка к единице и для расчёта его летучести может использоваться закон Рауля (5.16). Выражение для расчёта коэффициента Генри следует из соотношений (5.г) и (5.19)

$$\ln K_j(p, T) = \ln P + \frac{1}{R_\mu T} \int_{P^* \rightarrow 0}^P (\bar{v}_{\mu j} - v_{\mu.ид.г}) dp. \quad (5.20)$$

Для реального бинарного раствора геометрическую интерпретацию коэффициента Генри и закона Рауля даёт рис. 5.2. Здесь N обо-

значает мольную долю второго компонента, линиями 1 и 2 представлены истинные летучести соответствующих компонентов, пунктирные прямые 3 и 4 дают их значение для идеального раствора. При концентрации одного из компонентов близкой к единице, для этого компонента в растворе справедлив закон Рауля (5.16).

Его летучесть при $N_j \rightarrow 1$ приближается к пунктирной прямой закона Рауля, которая является касательной к графику истинной летучести компонента. Когда доля компонента $N_j \rightarrow 0$ значение производной летучести по его концентрации определяется коэффициентом Генри (5.19). Поэтому касательная к графику летучести соответствующего компонента при стремлении его концентрации к нулю отбивает на противоположной оси ординат отрезок, равный значению коэффициента Генри (см. рис. 5.2).

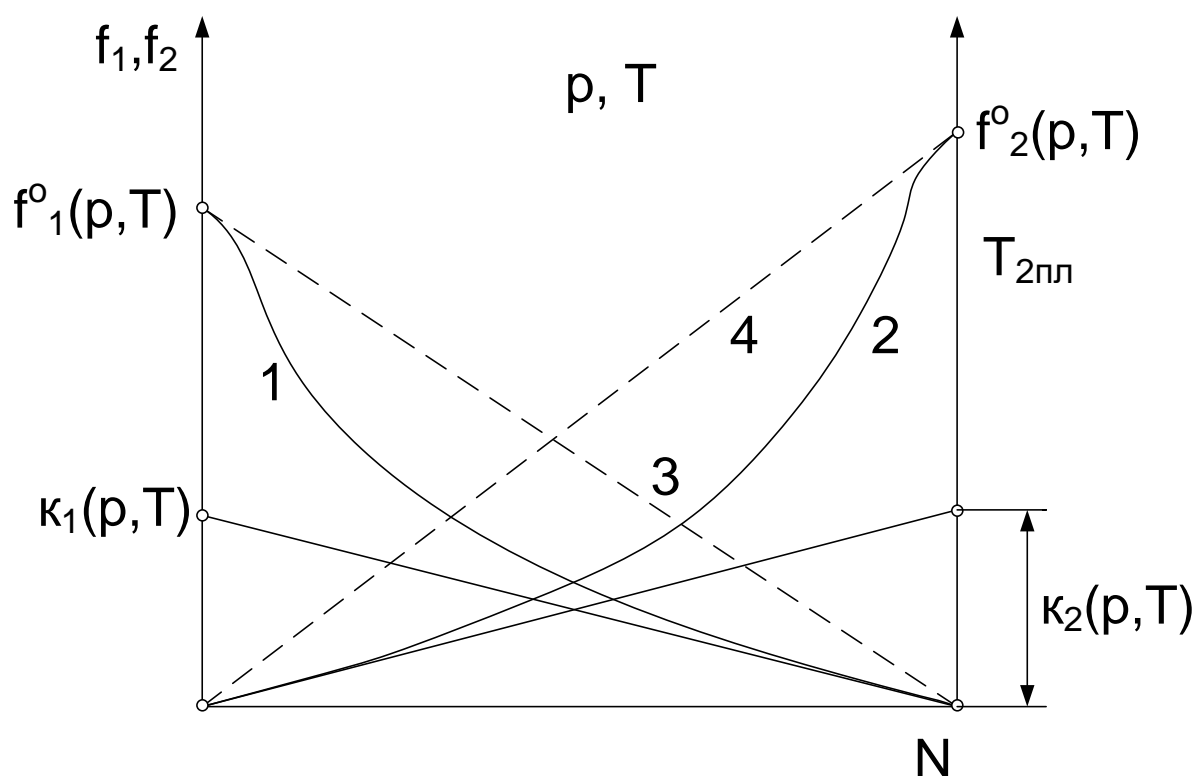


Рис. 5.2

Таким образом, для реальных разбавленных растворов летучести компонент определяются законами Рауля и Генри. При других концентрациях компонентов для вычисления летучести необходимо использовать соответствующие базовые соотношения, например, (5.17).

5.3.4. Летучесть и устойчивость фазового равновесия многокомпонентных систем

Для дальнейшего использования представляет интерес выразить условия устойчивости состояний многокомпонентной изобарной изотермической системы по отношению к возможному перераспределению компонентов. В состоянии равновесия такой системы должно выполняться условие (1.24d) минимума энергии Гиббса, а для его устойчивости любые флуктуации должны приводить только к увеличению этой энергии.

Рассмотрим случай бинарного раствора, состоящего из M_1 молей первого и M_2 молей второго компонента. Их химические потенциалы, соответственно, φ_1 и φ_2 , мольная доля второго компонента N . Разделим систему на две произвольные части с числом молей M^I и M^{II} и рассмотрим её изменения из-за возмущения, вызвавшего переход ΔM_1 молей первого компонента из части I в часть II. Так как количество компонента неизменно, изменение энергии Гиббса системы

$$\Delta\Phi = (\varphi_1^{II} - \varphi_1^I) \cdot \Delta M_1.$$

Для устойчивости равновесия $\Delta\Phi$ должно быть больше нуля, что выполняется при условии

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial M_1} \right)_{p,T,M_2} > 0, \text{ которое с учётом } 1 - N = \frac{M_1}{M_1 + M_2}$$

запишем как

$$\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial N} \right)_{p,T} < 0.$$

Аналогичные преобразования для второго компонента дают

$$\left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial N} \right)_{p,T} > 0.$$

Объединяя и обобщая условия устойчивости однородной многокомпонентной изобарной изотермической системы по отношению к возможному перераспределению компонентов, запишем

$$\left(\frac{\partial\varphi_j}{\partial M_j} \right)_{p,T,M_{k \neq j}} > 0; \quad \left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial N} \right)_{p,T} < 0; \quad \left(\frac{\partial\varphi_2}{\partial N} \right)_{p,T} > 0, \quad (5.21)$$

где N - мольная доля второго компонента в бинарном растворе.

Если рассмотреть соотношение (5.6) для случая изобарно-изотермического изменения химического потенциала вследствие малого изменения количества одного из компонентов, то

$$\left(\frac{\partial \phi_j}{\partial M_j}\right)_{p,T} = R_j T \left(\frac{\partial \ln f_j}{\partial M_j}\right)_{p,T}.$$

С его использованием условия устойчивости (5.21) выражаются через летучести как

$$\left(\frac{\partial \ln f_j}{\partial N_j}\right)_{p,T} > 0; \quad \left(\frac{\partial f_1}{\partial N}\right)_{p,T} < 0; \quad \left(\frac{\partial f_2}{\partial N}\right)_{p,T} > 0. \quad (5.21a)$$

В устойчивом состоянии смеси увеличение концентрации компонента должно сопровождаться ростом его летучести.

5.4. Растворимость

Растворимостью называют не только способность одного вещества смешиваться с другими на молекулярном уровне (см. подраздел 4.4). Этим же термином характеризуют и предельную концентрацию N^P растворяемого вещества. С точки зрения термодинамики для реализации равновесия между растворяемым веществом и его раствором должно выполняться условие равенства химических потенциалов (или летучестей) растворяемого вещества в фазах, т.е. вещество должно быть хотя бы в малой степени растворимо в другом веществе.

Рассмотрим случай, когда одна из фаз практически чистое вещество, а другая - раствор этого вещества. Вещество, присутствующее в обеих фазах, называют растворяемым веществом, только в одной - растворителем. Далее верхние индексы (1) и (2) отмечают параметры в агрегатном состоянии растворителя и чистого растворяемого вещества, соответственно. Нижние индексы характеризуют компоненты: 1 – растворитель, 2 – растворяемое вещество.

Число независимых параметров, характеризующих растворимость, определяется правилом фаз Гиббса (1.1) и для рассматриваемой системы равно 2. Таким образом, следует искать зависимость

$$N^P = N^P(P, T).$$

Конкретный её вид определяется составом и агрегатным состоянием раствора и растворяемого вещества. Общее условие фазового равновесия (5.1a) для растворяемого компонента записывается как

$$f_2^{(1)}(p, T, N^p) = f_2^{(2)}(p, T, N^{(2)}). \quad (5.д)$$

Здесь и далее для бинарного раствора используемая без нижнего индекса мольная доля относится ко второму (растворяемому) компоненту. Для рассматриваемых в разделе 5.4 систем $N^{(2)}$ близка к единице. Поэтому летучесть растворяемого компонента в фазе (2) можно рассчитать, используя закон Рауля

$$f_2^{(2)}(p, T, N^{(2)}) = f_2^{o(2)}(p, T) \cdot N^{(2)}. \quad (5.е)$$

В случае растворения твёрдого тела в жидкости $N^{(2)}$ считается равной единице, и правая часть (5.д) есть летучесть чистого растворяемого вещества.

Прежде чем рассматривать частные случаи растворимости, определим её зависимость от температуры и давления, а также общие подходы к вычислению летучести растворяемого компонента в растворителе. Чтобы в явном виде определить температурную зависимость растворимости подставим (5.е) в (5.д) и, прологарифмировав, получим

$$\ln f_2^{(1)}(p, T, N^p) = \ln f_2^{o(2)}(p, T) + \ln N^{(2)}.$$

Дифференцируя это соотношение по температуре, имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial T} \right)_{p, N^p} + \left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial \ln N^p} \right)_{p, T} \left(\frac{\partial \ln N^p}{\partial T} \right)_p = \\ = \left(\frac{\partial \ln f_2^{o(2)}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln N^{(2)}}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (5.ж)$$

Пренебрегая отличием $N^{(2)}$ от единицы и разрешая уравнение (5.ж) относительно производной от растворимости с учётом (5.9а) и (5.9) получим выражение

$$\left(\frac{\partial \ln N^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{i}_{\mu 2}^{(1)}(p, T, N^p) - i_{\mu 2}^{o(2)}(p, T)}{R_{\mu} T^2 \left(\partial \ln f_2^{(1)} / \partial \ln N^p \right)_{p, T}},$$

которое, с учётом соотношения (4.19) для избыточной энтальпии второго компонента в растворе и предположения равенства в чистом виде разности его энтальпий в фазах (1) и (2) соответствующей теплоте фазового перехода,

$$\psi_{\mu 2} = i_{\mu 2}^{o(2)}(p, T) - i_{\mu 2}^{o(1)}(p, T)$$

приобретает вид

$$\left(\frac{\partial \ln N^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta i_{\mu 2}^{(1)}(p, T, N^p) - \psi_{\mu 2}}{R_{\mu} T^2 \left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial \ln N^p} \right)_{p, T}}. \quad (5.22)$$

Уравнение (5.22) легко интегрируется для идеального раствора. В этом случае летучесть $f_2^{(1)}$ определяется законом Рауля (5.16) и

$$\left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial \ln N^p} \right)_{p, T} = 1.$$

С учётом равенства нулю избыточной энтальпии и полагая постоянной теплоту фазового перехода, получим соотношение

$$\ln N^p = \frac{\psi_{\mu 2}}{R_{\mu} T} + \chi(p) \quad (5.23)$$

для расчёта так называемой **идеальной растворимости**. Термин "идеальная растворимость" не означает предельную растворимость, а связан только с обозначением модели раствора, принятой при выводе формулы (5.23).

Характер температурной зависимости идеальной растворимости определяется знаком теплоты фазового перехода. При растворении газа в жидкости $\psi_{\mu 2} > 0$ и с ростом температуры идеальная растворимость падает, а производная (5.22) меньше нуля. В случае растворения твёрдого тела в жидкости – наоборот.

Для реальных растворов температурная зависимость растворимости (5.22) может отличаться от идеальной не только величиной, но и знаком. В соответствии с (5.21а) знаменатель правой части уравнения (5.22) положителен, и знак производной определяется числителем. Растворимость газа в жидкости с ростом температуры может увеличиваться только в случае, когда избыточная энтальпия положительна и больше теплоты парообразования $\psi_{\mu 2}$. Это, в частности, реализуется при растворении инертных газов в жидких щелочных металлах.

При положительной, но меньшей чем теплота парообразования избыточной энтальпии, растворимость газа с ростом температуры убывает медленнее идеальной. В случае отрицательной избыточной

энтальпии температурная зависимость растворимости газа выражена сильнее, чем для идеального раствора.

Идеальность растворов газа в жидкости практически не реализуется. В то же время модель идеального раствора твёрдого тела в жидкости значительно более приемлема, так как у этих сред существенно меньше различие в межмолекулярных силах.

5.4.1. Растворимость газа в жидкости

В соответствии с принятыми выше условиями при равновесии концентрация паров растворителя 1 в газовой фазе (2) (рис. 5.3) мала и летучесть газа в фазе (2) определяется соотношением (5.е). Основные трудности при определении растворимости связаны с расчётом левой части (5.д), т.е. летучести газа (как вещества), растворённого в жидкости.

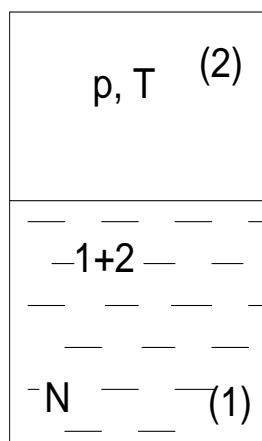


Рис.5.3

Наиболее просто задача решается в предположении, что растворимый газ и жидкий раствор идеальны. Для идеально-газовой смеси правая часть (5.е) равна парциальному давлению газа p_2 , а летучесть в левой части (5.д) вычисляется с использованием закона Рауля для жидкого состояния компонента 2 как

$$f_2^{(l)}(p, T, N^p) = f_2^{0(l)}(p, T) \cdot N^p.$$

С учётом (5.12) летучесть чистого компонента

$$f_2^{0(l)}(p, T) \approx p_{i2}(T) \cdot \exp\left[\frac{v_2^{(l)}(p - p_{i2})}{R_2 T}\right] \approx p_{i2}(T).$$

Подставляя это выражение в предыдущее соотношение с использованием (5.д) получим соотношение

$$N^P = \frac{p_2}{p_{i2}(T)} \exp \left[\frac{-v_{\mu 2}^{(l)}(T) \cdot (p - p_{i2})}{R_{\mu} T} \right] \approx \frac{p_2}{p_{i2}(T)} \quad (5.24)$$

для расчёта идеальной растворимости газа в жидкости. В большинстве случаев температура раствора выше критической температуры растворяемого газа и давление насыщения p_{H2} определяют путём соответствующей экстраполяции кривой парообразования, например, в координатах " $\ln p - 1/T$ ".

Соотношение (5.24) имеет простой вид, идеальная растворимость не зависит от рода растворителя. Однако идеальность растворов газа в жидкости зачастую не выполняется, даёт определённую погрешность и экстраполяция кривой парообразования. В то же время растворимость газа в жидкости достаточно мала (табл. 5.3).

Всё это предопределило более широкое использование для таких систем модели разбавленного раствора, когда летучесть растворённого газа вычисляется с использованием коэффициента Генри как

$$f_2^{(l)}(p, T, N^P) = K_2(p, T) \cdot N^P.$$

Тогда из (5.д) и (5.е) с учётом того, что при умеренных давлениях летучесть газа близка давлению, получим

$$N^P = \frac{f_2^{(g)}(p, T, N^{(g)})}{K_2(p, T)} \approx \frac{f_2^{0(g)}(p, T) \cdot N^{(g)}}{K_2(p, T)} \approx \frac{p_2}{K_2(p, T)} \quad (5.25)$$

В отличие от (5.21) формула (5.22) позволяет учесть нелинейность зависимости растворимости от давления растворяемого газа над раствором, что наблюдается в опытах.

Для конкретизации зависимости растворимости газа в жидкости от давления, проинтегрировав соотношение (5.8а), получим

$$\ln K_2(p, T) = \ln K_2(p_{H1}, T) + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_{H1}}^p \bar{v}_{\mu 2} dp$$

Поскольку речь идёт о жидкой фазе, то нижним пределом интегрирования является давление насыщения $p_{H1}(T)$ растворителя. Подставляя коэффициент Генри, определённый из (5.25), получим

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_2^{(g)}(p, T, N^{(g)})}{N^P} &= \ln K_2(p_{H1}, T) + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_{H1}}^p \bar{v}_{\mu 2} dp \approx \\ &\approx \ln \frac{f_2^{0(g)}(p, T) \cdot N^{(g)}}{N^P} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Так как соотношение (5.26) используется при высоких давлениях, допущение о равенстве летучести газа давлению неправомерно.

Таблица 5.3

Растворимость газов в жидкостях при $p=10^5$ Па, $T=293$ К

Растворитель	$N^p \cdot 10^4$									
	He	H ₂	Ne	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂	N ₂ O	NH ₃ *
Амилацетат	-	4,6	-	9,4	13	-	-	270	312	-
Анилин	0,14	1,2	0,24	1,1	1,9	-	2,1	-	-	-
Ацетон	0,92	2,9	1,42	5,3	7,8	8,4	8,5	209	-	-
Бензол	0,66	2,5	0,99	4,3	6,5	8,1	7,9	91	-	-
Вода	0,07	0,15	0,09	0,11	0,19	0,17	0,28	7	-	4810
Метиловый спирт	0,55	1,5	0,78	2,8	3,0	-	4,6	71	53	4390
Метилацетат	-	2,9	-	5,8	8,3	8,9	-	-	-	-
Нитробензол	0,16	1,5	0,27	1,2	3,9	-	2,4	113	-	-
Сероуглерод	0,27	0,84	0,44	1,7	2,0	-	4,7	22	-	-
Толуол	0,79	3,7	1,2	5,4	7,7	-	9,4	107	-	26
Хлорбензол	0,51	2,0	0,82	3,6	6,3	7,9	6,9	93	-	-
Хлороформ	-	-	-	4,3	6,3	-	-	128	-	-
Циклогексан	1,12	-	1,64	7,2	-	-	14,0	-	-	-
Четыреххлористый углерод	-	3,2	-	3,3	8,6	12,1	14,0	100	-	-
Этилацетат	-	3,2	-	6,8	9,9	7,1	-	-	-	-
Этиловый спирт	0,76	2,1	1,06	4,0	4,5	-	6,4	70	73	3980
Этиловый эфир	1,87	6,05	3,37	12,3	16,9	19,5	25,9	-	-	790
Идеальная растворимость	-	-	1,7	10	11	16	24	178	202	2380

* – для аммиака растворимость приведена при 273 К

Парциальный мольный объём $\bar{V}_{\mu 2}$ соответствует жидкому состоянию растворяемого компонента 2 и его зависимостью от давления можно пренебречь. Используя вторую часть (5.26), получим

$$\ln \frac{f_2^{o(g)}(p, T) \cdot N^{(g)}}{N^p} = \ln K_2(p_{H1}, T) + \frac{\bar{V}_{\mu 2}}{R_{\mu} T} (p - p_{H1}), \quad (5.27)$$

т.е. линейную зависимость от давления, правомерность которой подтверждается опытными данными по растворимости водорода в жидком аммиаке (рис. 5.4). Соотношение (5.27) позволяет определить парциальный мольный объём $\bar{V}_{\mu 2}$ и температурную функцию $K_2(p_{H1}, T)$ на основе экспериментальных данных по растворимости газа в жидкости.

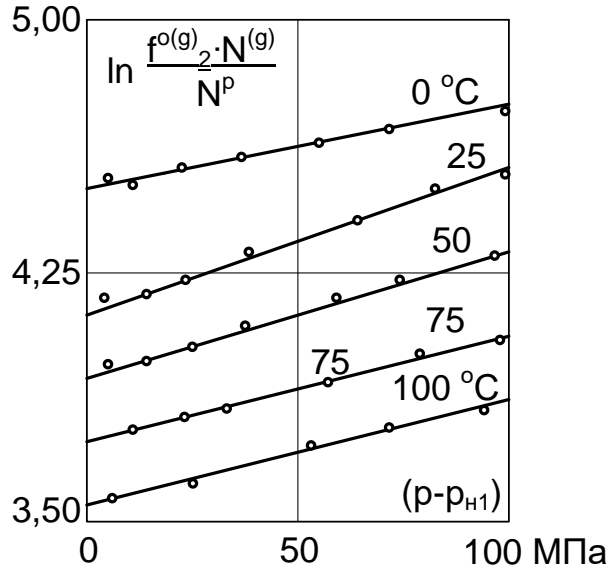


Рис. 5.4

Преобразуя уравнение (5.27), можно получить зависимость

$$N^p = \frac{f_2^{(g)}(p, T) \cdot N^{(g)}}{K_2(p_{i1}, T)} \exp\left[\frac{-\bar{v}_{\mu 2}(T) \cdot (p - p_{i1})}{R_{\mu} T}\right], \quad (5.25a)$$

конкретизирующую соотношение (5.25) при высоких давлениях. Однако увеличение растворимости с ростом давления делает неравномерной модель разбавленного раствора и базовое уравнение (5.26), которое, строго говоря, справедливо только при $p \rightarrow p_{i1}(T)$. Поэтому с ростом давления погрешность соотношений (5.25)...(5.27) увеличивается. При высоких давлениях их можно рекомендовать, главным образом, для аппроксимации опытных данных по растворимости, для интерполяции и экстраполяции таких данных. Причём входящую в уравнения величину $\bar{v}_{\mu 2}$ в этом случае следует рассматривать как некий эмпирический коэффициент.

При очень высоких давлениях (сотни МПа) наблюдается максимум растворимости газа в жидкости при возрастании давления, что в корне противоречит соотношениям (5.25)...(5.27). Этот вопрос рассмотрен в [2, с. 121]. Точка экстремума соответствует такому давлению, при котором парциальный мольный объём растворённого в жидкости газа равен его мольному объёму как чистого вещества.

Представление об истинных значениях парциального мольного объёма растворённых в различных жидкостях газов даёт табл. 5.4. В двух последних строках таблицы даны значения температуры насыщения и мольного объёма чистого растворяемого компонента в жидком состоянии.

Таблица 5.4

Парциальные мольные объемы, см³/моль, растворенных газов при 298 К и нормальном атмосферном давлении

Растворитель	Газ									
	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	SO ₂
Ацетон	38	55	53	48	55	49	58	64	-	68
Бензол	36	53	52	46	52	51	61	67	-	48
Вода	26	40	36	31	37	-	-	-	33	-
Метилацетат	38	54	53	48	53	49	62	69	-	47
Метиловый спирт	35	52	51	45	52	-	-	-	43	-
Хлорбензол	34	50	46	43	49	50	58	64	-	48
Четыреххлористый углерод	38	53	53	45	52	54	61	67	-	54
Этиловый эфир	50	66	62	56	58	-	-	-	-	-
Температура насыщения, К	20,4	77,4	81,6	90,2	111	189	169	184	*	263
Мольный объём, см ³ /моль	28,5	34,7	35,5	28,2	37,7	42,6	49,3	54,9	*	-

* – для углекислого газа параметры взяты при давлении $57,2 \cdot 10^5$ Па

При определении температурной зависимости растворимости газа, преобразуя соотношение (5.ж), можно учесть отличие концентрации $N^{(g)}$ в газовой фазе от единицы. В этом случае

$$N^{(2)} \approx 1 - p_{H1} / p$$

и с учётом уравнения Клапейрона-Клаузиуса (2.3), записанного при условии, что $v_l / v_v \rightarrow 0$ а паровая фаза компонента 2 идеально-газовая, получим

$$\left(\frac{\partial \ln N^{(2)}}{\partial T} \right)_p = - \frac{1 - N^{(2)}}{N^{(2)}} \frac{\psi_{\mu 1}}{R_{\mu} T^2}.$$

Здесь $\psi_{\mu 1}$ теплота парообразования растворителя.

Дальнейшие преобразования, аналогичные используемым при выводе формулы (5.22), дают соотношение

$$\left(\frac{\partial \ln N^p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta i_{\mu 2}^{(1)}(p, T, N^p) - \psi_{\mu 2} - (1/N^{(2)} - 1) \cdot \psi_{\mu 1}}{R_{\mu} T^2 \left(\partial \ln f_2^{(1)} / \partial \ln N^p \right)_{p, T}}. \quad (5.22a)$$

Здесь $\psi_{\mu 2}$ теплота парообразования растворяемого вещества (газа). Строго говоря, теплоту парообразования второго компонента в чистом виде можно использовать только при докритических его температурах. Однако наблюдаемые корреляции теплоты растворения газов с теплотой фазового перехода свидетельствуют в пользу такого использования и при сверхкритических температурах.

Интегрирование соотношения (5.22а) для идеального раствора при нулевой концентрации паров растворителя даёт формулу (5.23). В остальных случаях такое интегрирование затруднительно.

Отметим, что при температуре насыщения чистого растворителя растворимость газа во всех случаях равна нулю. Отсутствие такой асимптоты в некоторых полученных соотношениях объясняется принятой моделью раствора, предполагающей пренебрежимо малую упругость паров растворителя.

В случае растворения в жидкости газовой смеси отличия от растворимости чистого компонента обусловлены взаимным влиянием компонентов как в газовой, так и в жидкой фазах. Если это не учитывать, то растворимость определяют для каждого компонента в отдельности, используя формулу (5.22). Причём зависимостью коэффициента Генри от давления можно пренебречь.

Когда в смеси реальных газов растворимость компонентов мала, для каждого из них можно записать соотношение, аналогичное (5.26)

$$\ln \frac{f_j^{(g)}(p, T, N_1^{(g)}, N_2^{(g)} \dots N_{n-1}^{(g)})}{N_j^p} = \ln K_j(p_{H1}, T) + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_{H1}}^p \bar{v}_{\mu j} dp,$$

а при не зависящем от давления парциальном мольном объёме растворённого компонента

$$\ln \frac{f_j^{(g)}(p, T, N_1^{(g)}, N_2^{(g)} \dots N_{n-1}^{(g)})}{N_j^p} = \ln K_j(p_{H1}, T) + \frac{\bar{v}_{\mu j}}{R_{\mu} T} (p - p_{H1}), \quad (5.27)$$

где индекс 1 отмечает жидкость – растворитель.

Если для компонентов газовой смеси справедлив закон Рауля, то при известной растворимости N_j^{op} компонента как чистого (единственного над жидкостью) газа его растворимость в составе смеси

$$N_j^p = N_j^{op} \cdot N_j^{(g)}, \quad (5.28)$$

где $N_j^{(g)}$ - мольная доля j-го компонента в смеси газов над жидкостью.

5.4.2. Растворимость твердого тела в жидкости

В рассматриваемом здесь случае компонентом 2 и фазой (2) является твёрдое тело. Следуя введенным выше обозначениям, из (5.д) с учётом того, что растворитель (компонент 1) в твёрдой фазе отсутствует, получим

$$f_2^{(l)}(P, T, N^p) = f_2^{o(s)}(P, T) \quad (5.29)$$

Обе фазы (жидкая и твердая) близки к несжимаемым. Поэтому в первом приближении влиянием давления на равновесие можно пренебречь. Тогда:

$$f_2^{(l)}(P, T, N^p) = k_2(T) \cdot N^p = f_2^{o(s)}(P, T)$$

$$N^p = f_2^{o(s)}(P, T) / k_2(T)$$

Это соотношение с практической точки зрения эквивалентно соотношению $N^p = N^p(T)$, т.е. не упрощает задачу нахождения температурной зависимости растворимости.

Облегчает задачу то, что при малых концентрациях для растворов твердых тел в жидкостях более точно выполняется допущение об идеальности раствора из-за меньшего различия межмолекулярных сил в фазах. Поэтому для таких систем справедлив закон Рауля (5.16) и летучесть растворенного вещества

$$f_2^{(l)}(P, T, N^p) = f_2^{o(l)}(P, T) \cdot N^p.$$

Далее с учётом выражений (5.12), (5.13) для летучести фаз чистого вещества из (5.29) следует

$$N^p = \frac{f_2^{o(s)}(P, T)}{f_2^{o(l)}(P, T)} \approx \frac{P_{H_2}^{(s)}(T)}{P_{H_2}^{(l)}(T)}. \quad (5.30)$$

Давление насыщенной жидкости $p_{H_2}^{(l)}$ при температуре ниже тройной точки растворяемого вещества определяется путём экстраполяции кривой парообразования (рис. 5.5). Верхним пределом существования такой системы является температура тройной точки T_{mp} растворяемого вещества 2.

Для конкретизации температурной зависимости продифференцируем (5.30) с учётом соотношения (2.5), полученного из уравнения Клапейрона-Клаузиуса. В результате получим

$$\frac{d \ln N^p}{dT} = \frac{d \ln P_{H_2}^{(s)}}{dT} - \frac{d \ln P_{H_2}^{(l)}}{dT} = \frac{\psi_{sv} - \psi_{lv}}{R_2 T^2} = \frac{\psi_{sl}}{R_2 T^2};$$

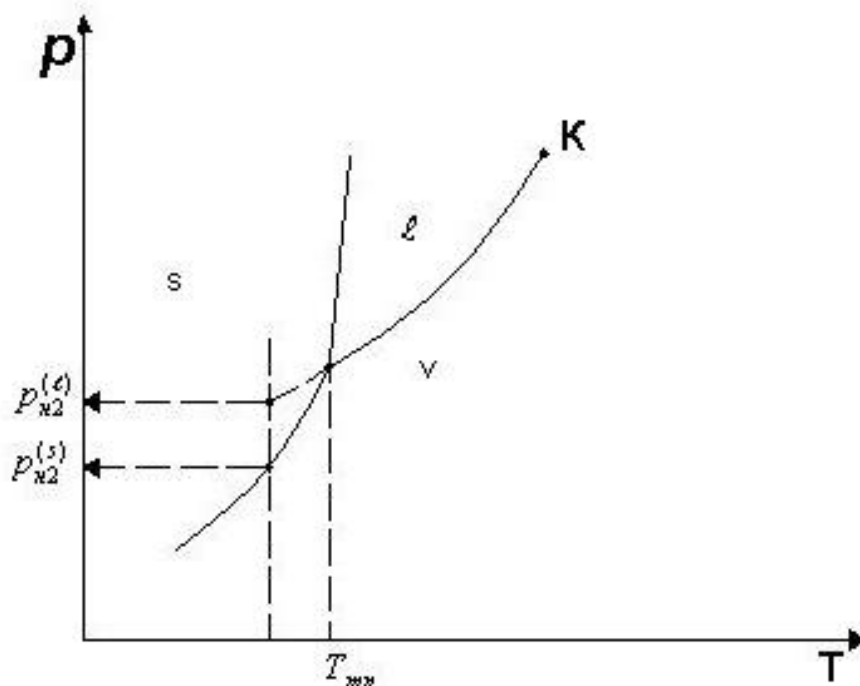


Рис. 5.5

и при постоянной теплоте плавления компонента 2 $\psi_{sl} = \text{const}$

$$\ln N^p = -\frac{\psi_{sl}}{R_2 T} + C.$$

Константу «С» определим из условия, что при температуре тройной точки растворимость $N^p=1$, так как давления в (5.30) одинаковы. В этом случае

$$C = \frac{\psi_{sl}}{R_2 T_{тр}}$$

и получаем так называемое уравнение Шредера

$$\ln N^p = -\frac{\psi_{sl2} \cdot (T_{тр2} - T)}{R_2 \cdot T_{тр2} \cdot T}. \quad (5.31)$$

Здесь индексом 2 отмечены индивидуальные константы растворяемого вещества.

Уравнение (5.31) не учитывает влияние свойств растворителя и зачастую даёт неточные результаты. Но оно качественно верно отражает исключительно важные для практики тенденции:

- 1) растворимость увеличивается с ростом температуры;
- 2) при $T = \text{const}$ менее растворимо твердое тело с большей температурой тройной точки;

3) при одинаковых температурах тройной точки менее растворимо твердое тело, теплота плавления которого больше.

Растворимость большинства твердых тел значительно ниже идеальной (5.31), но для представления экспериментальных данных о растворимости широко используются координаты $\ln N^P - 1/T$. Для реальных растворов при температуре плавления твердой фазы могут образовываться два не смешиваемых жидких слоя. Такое явление часто встречается в сильных электролитах.

Температурная зависимость растворимости твердых тел в жидкости определяется соотношением (5.22). Влияние давления на растворимость можно получить, используя те же приемы, что и при выводе этой зависимости. Логарифмируя и дифференцируя уравнение (5.29) по давлению, получим

$$\frac{\partial (\ln f_2^{(l)})}{\partial p} \Big|_{T,N} + \left(\frac{\partial \ln f_2^{(l)}}{\partial \ln N^P} \right)_{P,T} \left(\frac{\partial \ln N^P}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln f_2^{o(s)}}{\partial p} \right)_T.$$

Из этого уравнения с учетом (5.8) следует

$$\frac{\bar{v}_{\mu_2}^{(l)}}{R_{\mu}T} + \left(\frac{\partial \ln f_2^{(l)}}{\partial \ln N^P} \right)_{P,T} \left(\frac{\partial \ln N^P}{\partial p} \right)_T = \frac{v_{\mu_2}^{o(s)}}{R_{\mu}T};$$

$$\left(\frac{\partial \ln N^P}{\partial p} \right)_T = \frac{v_{\mu_2}^{o(s)} - \bar{v}_{\mu_2}^{(l)}}{R_{\mu}T \left(\frac{\partial \ln f_2^{(l)}}{\partial \ln N^P} \right)_{P,T}}. \quad (5.32)$$

Определим стоящую в знаменателе (5.32) производную для идеального раствора. В соответствии с законом Рауля:

$$f_2^{(l)}(P, T, N^P) = f_2^{o(l)}(P, T) N^P;$$

и после логарифмирования

$$\ln f_2^{(l)}(P, T, N^P) = \ln f_2^{o(l)} + \ln N^P.$$

Дифференцируя последнее уравнение, получим

$$\frac{\partial}{\partial \ln N^P} [\ln f_2^{(l)}(p, T, N^P)] = \frac{\partial \ln f_2^{o(l)}}{\partial \ln N^P} + \frac{\partial \ln N^P}{\partial \ln N^P} = 1.$$

Таким образом, для идеального раствора твердого тела в жидкости получим

$$\left(\frac{\partial \ln N^P}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{v_{\mu_2}^{o(s)} - v_{\mu_2}^{o(l)}}{R_{\mu} T} \right). \quad (5.33)$$

Здесь учтено, что в идеальном растворе $\bar{v}_{\mu_2}^{o(l)} = v_{\mu_2}^{o(l)}$. Из (5.33) следует, что растворимость твердого вещества в жидкости уменьшается с ростом давления, если увеличивается мольный объем растворяемого вещества при его плавлении. И, наоборот, растворимость твердого вещества в жидкости увеличивается с ростом давления в случае $v_{\mu_2}^{o(s)} > v_{\mu_2}^{o(l)}$. Влияние давления на растворимость некоторых веществ в воде представлено на рис. 5.6.

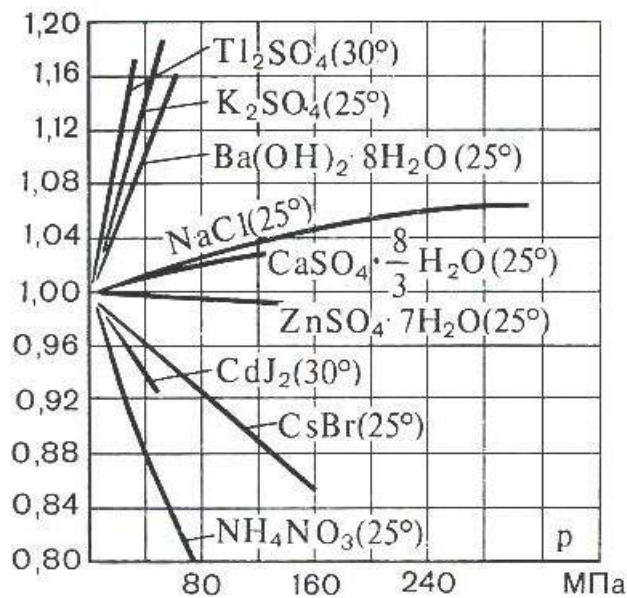


Рис. 5.6

Растворимость при атмосферном давлении принята за единицу.

5.4.3. Растворимость конденсированных тел в газах (парах)

При рассмотрении равновесия конденсированной фазы 2 (жидкости или твердого тела) с газом, растворимостью которого в этой фазе можно пренебречь, принято считать, что концентрация конденсированного вещества в газовой фазе определяется только давлением насыщения этого вещества, однозначно зависящим от температуры:

$$N^P = \frac{p_H(T)}{p}. \quad (5.34)$$

Здесь общее давление паро-газовой смеси

$$p = p_H(T) + p_g$$

определяется законом Дальтона (4.4). В этом случае при $T=const$ с ростом общего давления растворимость всегда уменьшается.

Однако результаты экспериментального исследования растворимости жидкостей и твёрдых тел в сжатых газах не соответствуют уравнению (5.34). Это демонстрирует рис. 5.7, где представлена изотерма растворимости воды в углекислом газе при температуре 50 °С.

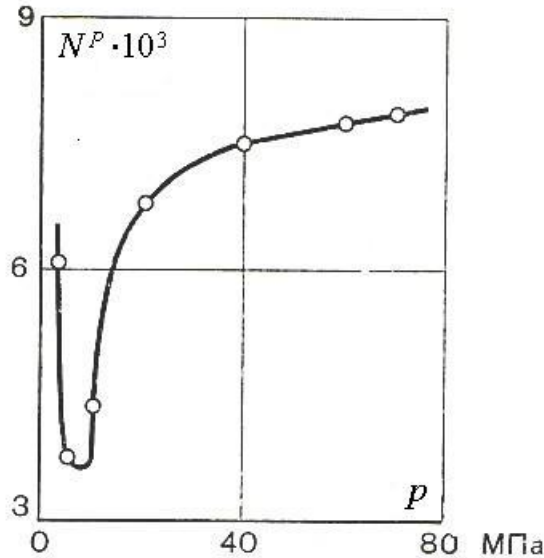


Рис. 5.7

Причём в области высоких давлений нет даже качественного согласования.

Уравнение (5.34) было скорректировано Гиббсом, который учел изменения давления насыщения при изменении давления в конденсированной фазе из-за роста общего давления. Из условия равновесия (5.д), где нижний индекс 2 отмечает вещество конденсированной фазы (2), а верхний индекс(1) относится к паро-газовой фазе, при условии $N^{(2)}=1$ следует

$$f_2^{(g)}(p, T, N^P) = f_2^{0(k)}(p, T)$$

Логарифмируя и дифференцируя это уравнение по давлению, и выполняя преобразования, аналогичные процедуре вывода соотношений (5.32) и (5.33), с учётом (5.8) получим

$$\left(\frac{\partial \ln N^P}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{v_{\mu_2}^{0(k)}(p, T) - v_{\mu_2}^{0(g)}(p, T)}{R_{\mu} T} \right). \quad (5.35)$$

Здесь дополнительно принято условие, что для вещества 2 в паро-газовой смеси справедлив закон Рауля (5. 16).

При интегрировании (5.35) полагают, что в конденсированном состоянии удельный объем не зависит от давления, а для газовой фазы конденсированного вещества справедливо уравнение:

$$pv_{\mu_2}^{0(g)} = z_1 R_{\mu} T,$$

где коэффициент сжимаемости берётся для газа (компонент 1). Тогда в результате интегрирования

$$\ln N^P = \frac{v_{\mu_2}^{0(k)}}{R_{\mu} T} p - z_1 \ln p + C(T).$$

Константу интегрирования определим из условия, что при общем давлении, равном давлению насыщения вещества конденсированной фазы растворимость равна единице. В этом случае

$$C(T) = z_1 \ln p_{H2} - \frac{v_{\mu_2}^{0(k)} p_{H2}(T)}{R_{\mu} T}.$$

Далее

$$\ln N^P = \frac{v_{\mu_2}^{0(k)} (p - p_{H2})}{R_{\mu} T} - z_1 \ln \frac{p}{p_{H2}}$$

и окончательно получим уравнение Гиббса-Дальтона

$$N^P = \left(\frac{p_{H2}}{p} \right)^{z_1} \exp \left(\frac{v_{\mu_2}^{0(k)} (p - p_{H2})}{R_{\mu} T} \right). \quad (5.36)$$

Уравнение (5.36) качественно верно описывает зависимость растворимости твердых и жидких веществ в газах с ростом давления.

5.4.4. Взаимная растворимость веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии

При анализе растворимости веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях, в качестве простейшего приближения принималась идеальность образующегося раствора. Учет неидеальности приводил к уточнению результата.

Когда речь идет о взаимной растворимости веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, приближение идеального раствора вообще не имеет смысла, ибо вещества будут неограниченно растворимы друг в друге. Ограниченная взаимная растворимость в этом случае является особенностью только неидеальных растворов.

Общим условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов (5.1) или летучестей (5.1а) j -го компонента во всех фазах. Когда этого равенства нет, в соответствии с (1.24d) происходит переход компонента из фазы, где его химический потенциал или летучесть выше, в фазу, где они ниже. Этот процесс продолжается до тех пор, пока потенциалы или летучести не сравняются.

Такой пример представлен на рис. 5.8 для случая растворения газа (компонент 2) в жидкости. Летучесть в газовой фазе представлена горизонтальной прямой, летучесть в жидком растворе в соответствии с законом Рауля (5.16) наклонной прямой. Когда концентрация растворяемого газа в растворителе мала, его летучесть в газовой фазе больше, чем в жидкой и идёт процесс растворения газа в жидкости. Летучесть компонента 2 в растворе увеличивается и при определенной концентрации сравнивается с летучестью газа. Это и есть растворимость N^P при данных p и T .

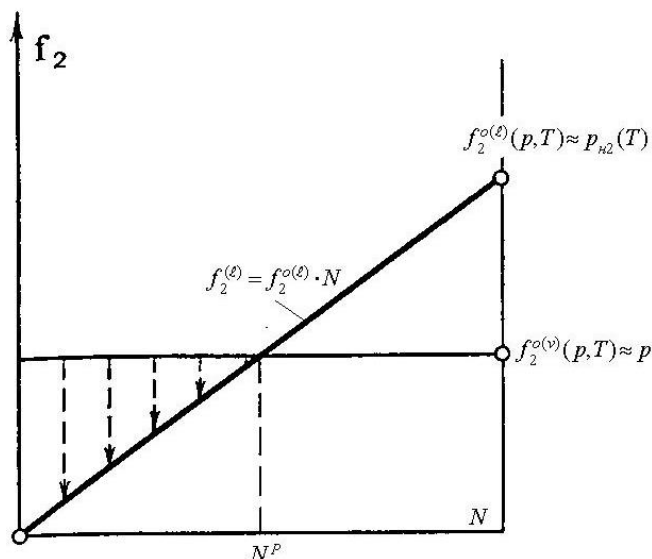


Рис. 5.8

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что идеальная растворимость газа в жидкости ограничена из-за различия летучестей чистого растворяемого компонента в различных агрегатных состояниях. Аналогичное положение возникает при растворении твердых веществ в жидкости и конденсированной фазы в газе.

Если растворяемое вещество в чистом виде находится в одинаковом агрегатном состоянии с растворителем, то понятие идеального раствора теряет смысл. Равновесие в такой системе, когда присутствует в чистом виде растворяемое вещество, достигается только

при $N^p=1$ (рис. 5.9). В этом случае говорят, что вещество имеет неограниченную растворимость.

Взаимная растворимость веществ при одинаковом агрегатном состоянии ограничена только для реальных растворов. Ограниченная растворимость у газов встречается только при высоких давлениях (сотни МПа), у жидкостей наблюдается достаточно часто, а для твердых тел типична.

Ограниченная взаимная растворимость сильно сжатых газов, т. е. расслоение газовой смеси при высоких давлениях, была предсказана вначале теоретически. И лишь сравнительно недавно это удалось подтвердить экспериментально. Например, для смеси азот-аммиак расслоение наблюдается только при давлениях выше 200 МПа.

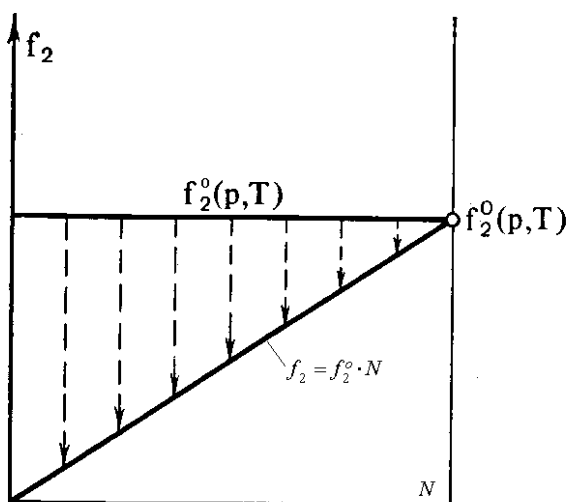


Рис. 5.9

Как уже отмечалось, ограниченная взаимная растворимость жидкостей встречается достаточно часто. Примером двух жидкостей с ограниченной растворимостью могут являться фенол и вода (рис. 5.10).

Если, например, при 30°C добавлять постепенно в воду фенол, то первые его порции будут полностью растворяться в воде, образуя однородный раствор вода — фенол. Однако, начиная от массовой доли фенола в растворе примерно 0,08, дальнейшее добавление фенола к раствору приводит к разделению раствора на две фазы. Концентрации их определяются граничными линиями АК и ВК. При повышении температуры предельная концентрация фенола, при которой начинается расслоение раствора на две фазы, будет увеличиваться в соответствии с граничной кривой АК. Качественно то же происходит при растворении воды в феноле.

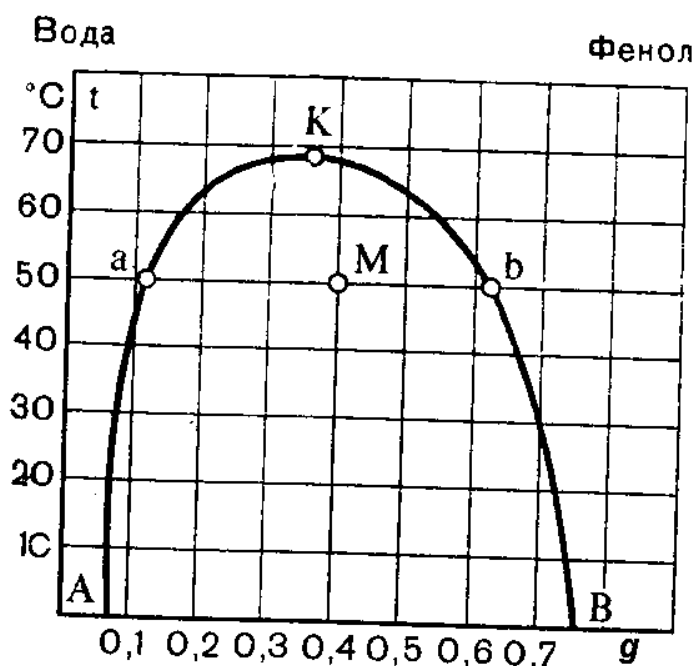


Рис. 5.10

Для раствора фенол — вода взаимная растворимость с ростом температуры увеличивается. При температуре, соответствующей точке К, и при более высоких температурах будет иметь место неограниченная растворимость. Точка К носит название критической точки растворения, а температура, соответствующая точке К, — критической температуры растворения.

Область, лежащая внутри кривой АКБ, представляет собой зону или область несмешиваемости. Во всей этой области раствор представляет собой гетерогенную систему, состоящую из двух однородных фаз, каждая из которых является раствором фенол — вода. Состав равновесных фаз при каждой температуре определяется абсциссами точек на кривых АК и ВК. Так, например, гетерогенная система в точке М на рис. 5.10 состоит из двух однородных растворов — одного раствора из 12% фенола и 88% воды (точка а) и второго раствора из 63% фенола и 37% воды (точка b).

Существуют жидкости, взаимная растворимость которых с возрастанием температуры уменьшается. Они имеют нижнюю критическую температуру растворения. При более высоких температурах имеет место ограниченная взаимная растворимость, а при температурах меньше критической — неограниченная растворимость. Некоторые растворы жидкостей имеют не одну, а две критические температуры растворения. Классическим примером такого жидкого раствора является раствор никотина в воде (рис. 5.11).

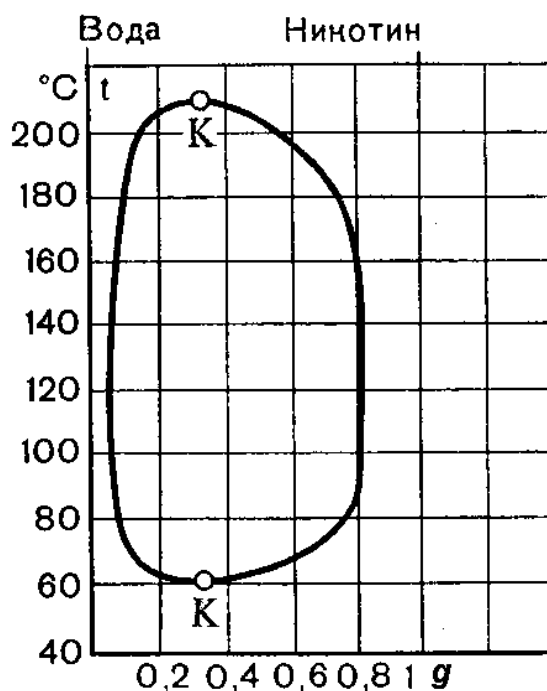


Рис. 5.11

Границы области нерастворимости могут быть определены из условий равенства летучестей реальных компонентов.

5.5. Фазовое равновесие в бинарных растворах

При анализе общих условий фазового равновесия в растворе, по мере увеличения числа компонентов в системе в соответствии с (1.1) растет возможное число равновесно сосуществующих фаз, а с ним увеличивается многообразие фазовых равновесий и сложности при описании системы. Поэтому далее будем рассматривать только двухкомпонентные (бинарные) растворы как частный случай многокомпонентных систем.

Если в бинарной системе равновесно сосуществуют две фазы, то в соответствии с правилом фаз Гиббса (1.1) такая система имеет две степени свободы. Это означает, что из четырех величин – давления p , температуры T , мольной доли $N^{(1)}$ второго компонента в фазе 1, мольной доли $N^{(2)}$ второго компонента в фазе 2, характеризующих состояние такой системы, лишь две являются независимыми.

Чтобы не иметь дело с функциями двух переменных, обычно одну из произвольно задаваемых величин полагают постоянной, а все искомые величины определяют как функции второй из произвольно выбираемых величин. Всего из четырех исходных величин могут быть составлены шесть независимых пар. Все искомые зависимости в неявном виде содержатся в условиях фазового равновесия:

$$\left. \begin{aligned} f_1^{(1)}(P, T, N_1^{(1)}) &= f_1^{(2)}(P, T, N_1^{(2)}) \\ f_2^{(1)}(P, T, N_2^{(1)}) &= f_2^{(2)}(P, T, N_2^{(2)}) \end{aligned} \right\} \quad (5.37)$$

В соответствии с общими обозначениями верхний индекс отмечает фазу, а нижний - компонент системы. Для бинарной смеси с целью упрощения обозначений далее мольную долю второго компонента в фазе j будем обозначать N_j ($j=l, v, s, 1, 2$). Тогда

$$N_j = \frac{M_{j2}}{M_{j1} + M_{j2}} \quad N=N_2; \quad N_1=1-N. \quad (5.38)$$

5.5.1. Равновесие жидкость - пар в идеальных растворах

Рассмотрим условие (5.37) для идеального в жидкой и паровой фазах, раствора при малых давлениях, когда паровую фазу можно считать идеально-газовой смесью. В соответствии с законом Рауля (5.16) для идеального раствора:

$$\left. \begin{aligned} f_{l1}(P, T, N_l) &= f_{l1}^0(P, T)(1 - N_l) \\ f_{v1}(P, T, N_v) &= f_{v1}^0(P, T)(1 - N_v) \\ f_{l2}(P, T, N_l) &= f_{l2}^0(P, T) \cdot N_l \\ f_{v2}(P, T, N_v) &= f_{v2}^0(P, T) \cdot N_v \end{aligned} \right\} \quad (5.39)$$

С учетом (5.37), (5.39) и соотношений (5.11), (5.12) для вычисления летучести чистых компонентов в фазах получим:

$$P_{H_1}(T)(1 - N_l) = P \cdot (1 - N_v) \quad (5.40)$$

$$P_{H_2}(T)N_l = P \cdot N_v \quad (5.41)$$

В (5.40), (5.41) присутствуют все параметры, характеризующие равновесное состояние двухфазного, двухкомпонентного идеального раствора. Любые две величины могут быть взяты в качестве независимых параметров состояния раствора. Чаще всего в качестве таковых берут давление и концентрацию, а температура присутствует в качестве фиксированного параметра.

Складывая уравнения (5.43) и (5.44), получим

$$P = (1 - N_l) \cdot P_{H_1} + P_{H_2} \cdot N_l \quad (5.42)$$

Эта зависимость на рис. 5.12 изображена прямой линией, соединяющей соответствующие давления насыщения компонентов.

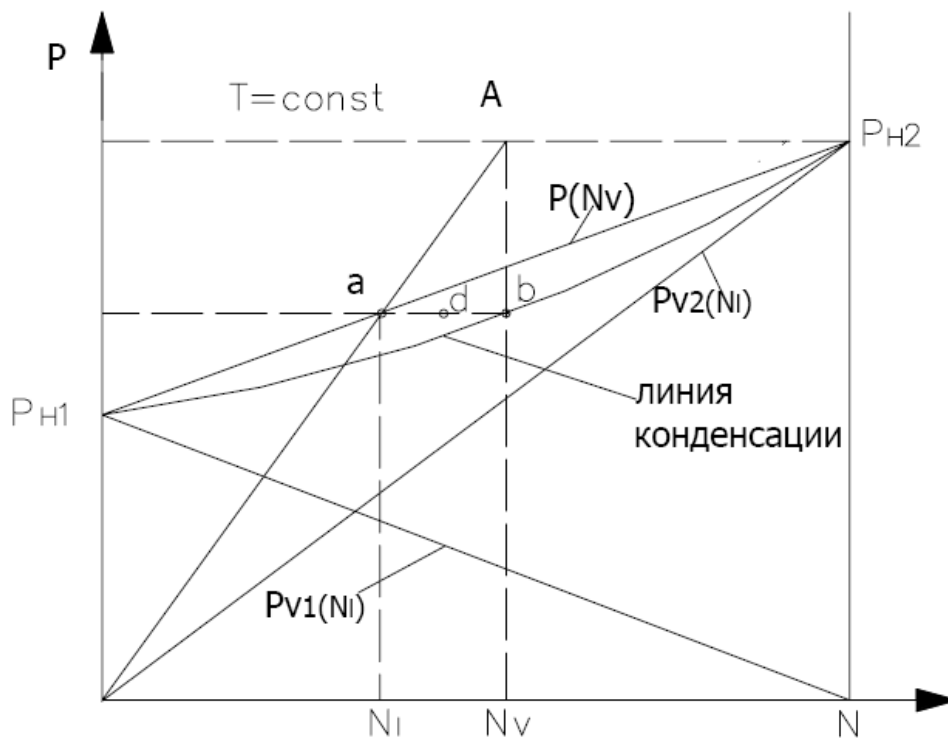


Рис. 5.12

Ввиду идеальности паровой фазы непосредственно из (5.40), (5.41) следует

$$\left. \begin{aligned} P_{V_1} &= P_{H_1} \cdot (1 - N_I) \\ P_{V_2} &= P_{H_2} \cdot N_I \end{aligned} \right\} \quad (5.43)$$

Чтобы получить зависимость давления насыщения от концентрации паровой фазы, разделим обе части уравнения (5.40) на p_{H_1} , а уравнения (5.42) – на p_{H_2} и сложим полученные результаты. Получим уравнение линии конденсации

$$\frac{1}{P} = \frac{1 - N_V}{P_{H_1}} + \frac{N_V}{P_{H_2}}. \quad (5.44)$$

Эту линию можно легко получить путем графических построений, смысл которых ясен из рис. 5.12. Из уравнения (5.44)

$$\frac{P}{N_I} = \frac{P_{H_2}(T)}{N_V}. \quad (5.3)$$

Такое же условие следует из подобия треугольников OaN_I и OAN_V . Это значит, что состоянию «а» жидкой фазы раствора отвечает точка «в», характеризующая состояние равновесного с нею пара. Аналогично можно построить точки линии конденсации при других давле-

ниях раствора между P_{H1} и P_{H2} . Линия $P(N_I)$, прямая для идеального раствора, называется линией кипения.

Выше линии кипения находится область жидкой фазы. Ниже линии конденсации располагается область паровой фазы. Линия кипения и конденсации ограничивают двухфазные состояния раствора. В области двухфазного состояния, характеризуемого точкой «d», отношение число молей жидкости к числу молей пара равно:

$$\left(\frac{M_I}{M_V}\right)_d = \frac{N_V - N_d}{N_d - N_I} = \frac{\overline{bd}}{\overline{ad}};$$

$$M_I + M_V = M;$$

$$M_I N_I + M_V N_V = M N_d;$$

Из (5.40) и (5.41) следует что:

$$N_V = \frac{\alpha_L \cdot N_I}{N_I + (1 - N_I) \cdot \alpha_L}, \quad (5.45)$$

где $\alpha_L = \frac{P_{H2}}{P_{H1}}$ - относительная летучесть компонента 2. Если $\alpha_L = 1$

то двухфазная область в P, N_I - диаграмме при $T = \text{const}$ стягивается в горизонтальную линию. Из уравнений (5.40), (5.41) может быть получена и зависимость $T(N_I)$ и $T(N_V)$ при $P = \text{const}$ (Рис. 5.13).

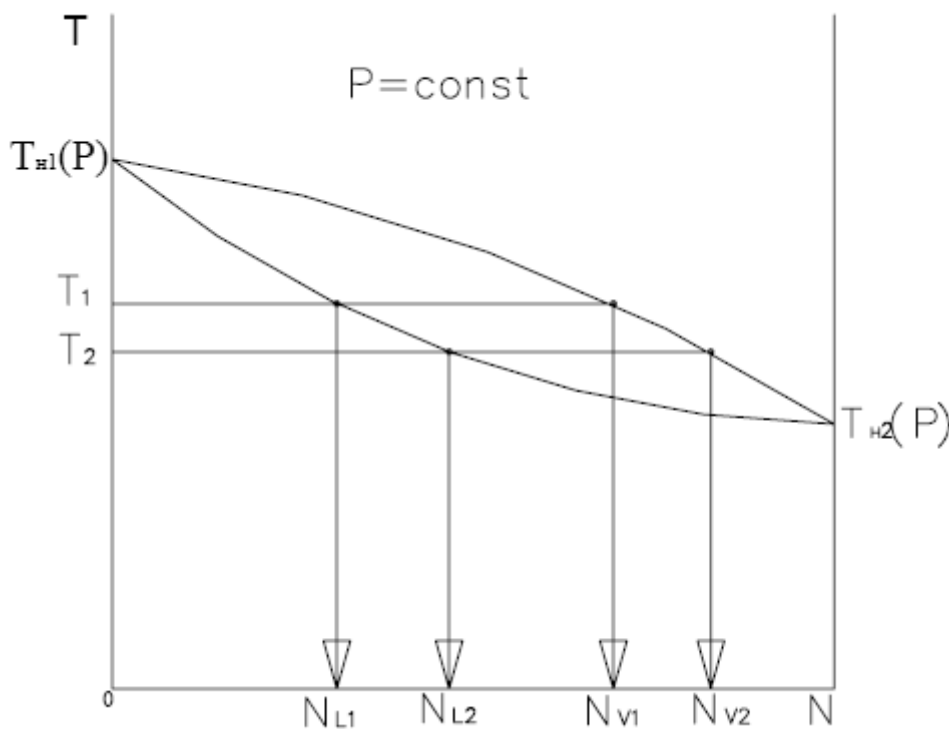


Рис. 5.13

5.5.2. Равновесие жидкость - пар в растворе с нелетучим компонентом

Выше был рассмотрен случай фазового равновесия, когда оба компонента, обладая сравнительно близкими давлениями насыщенных паров при данной температуре, присутствуют в обеих фазах в концентрациях, изменяющихся от 0 до 1. Однако на практике встречаются случаи, когда один из компонентов при данной температуре имеет пренебрежимо по сравнению с другими давление пара, т. е., как принято говорить, является практически нелетучим. В таком случае этот компонент присутствует только в жидкой фазе, а его наличием в паре можно пренебречь. Подобные равновесия реализуются, например, в случае растворов некоторых солей в воде, когда при невысоких температурах паровая фаза представляет собой практически чистый водяной пар.

Если жидкий раствор по-прежнему считать идеальным и учесть, что $N_v=0$, то из уравнения (5.40) следует, что давление кипения раствора:

$$P = P_{H_1}(T) \cdot (1 - N_1), \quad (5.46)$$

т.е. меньше давления насыщения чистого компонента. Следовательно при $P=const$ температура кипения будет выше температуры кипения чистого растворителя. Используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса в виде (2.5), можно определить эту разность температур [2]

$$\Delta T_{кип} = N_1 \frac{R_1 \cdot T_{H_1}^2(p)}{\Psi_{lv_1}} = k_1 N_1. \quad (5.47)$$

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем пропорционально мольной доле нелетучего компонента, причем коэффициент пропорциональности зависит только от свойств растворителя.

Уравнение (5.47) может быть, кроме того, успешно применено для определения относительной молекулярной массы растворенного вещества в весьма разбавленных растворах. Действительно, мольная концентрация компонента 2 в этом случае связана с молекулярными массами компонентов следующим образом:

$$N = \frac{G_2 / \mu_2}{G_2 / \mu_2 + G_1 / \mu_1} \approx \frac{\mu_1 G_2}{\mu_2 G_1}.$$

Подставив эту концентрацию в (5.47) после простых преобразований получим формулу для определения молекулярной массы растворенного вещества

$$\mu_2 = \frac{R_1 \cdot T_{H_1}^2 \cdot \mu_1}{\Psi_{IV_1}} \frac{1}{\Delta T_{\text{кип}}} \frac{G_2}{G_1}. \quad (5.48)$$

Метод, использующий уравнение (5.48) для определения молекулярной массы растворенного нелетучего вещества в разбавленных жидких растворах, носит наименование эбуллиоскопии.

Величина $\frac{R_1 \cdot T_{H_1}^2 \cdot \mu_1}{\Psi_{IV_1}}$ в уравнении (5.48) является постоянной для

данного растворителя и не зависит от вида растворенного вещества. В физической химии одну тысячную этой величины называют эбуллиоскопической постоянной растворителя.

Говоря о пределах применимости модели раствора с нелетучим компонентом, следует отметить, что у многих растворов двух жидкостей пар растворителя часто можно полагать свободным от растворенного вещества, если температура кипения растворителя ниже температуры кипения растворенного вещества более чем на 100°C.

5.5.3. Равновесие жидкость - пар в неидеальных растворах

Условия фазового равновесия в виде уравнений (5.37) справедливы для любых, в том числе и неидеальных, растворов. Однако отсутствие в случае неидеальных растворов простых связей между летучестью компонентов и независимыми переменными приводит к тому, что уравнения фазового равновесия в общем случае не могут быть решены. Однако использование этих уравнений позволяет уменьшить объем экспериментальных данных, необходимых для полного описания системы.

По сравнению с закономерностями фазового равновесия идеального раствора, неидеальные растворы обнаруживают как количественные, так и качественные особенности. Если неидеальность в жидкой фазе невелика, то качественно характер T , N - и p , N -диаграмм такого раствора не отличается от приведенных на рис. 5.12 и 5.13. Отличие проявляется лишь в том, что в p , N -диаграмме линия кипения для неидеального раствора не прямая, а имеет кривизну того или иного знака.

По мере увеличения неидеальности характер этой линии может изменяться и качественно. На ней может появиться, например, мак-

симум (рис. 5.14). Из общих уравнений фазового равновесия можно показать, что если при некоторой концентрации $(\partial p / \partial N_\ell)_T = 0$, то при этой же концентрации и $(\partial p / \partial N_v)_T = 0$. Это утверждение является содержанием второго закона Коновалова. Кроме того, при этой концентрации давления начала и конца парообразования будут одинаковыми.

На этом основании построена кривая конденсации на рис. 5.14. Кривая конденсации в точке А так же, как и кривая кипения, имеет экстремум. Раствор, обладающий такой особенностью, называется азеотропным. Для такого раствора характерно, что при концентрации N_A , соответствующей азеотропной точке А, процесс парообразования раствора протекает так же, как у чистого вещества, — давление и температура в течение всего процесса парообразования остаются неизменными. Правее точки А (рис. 5.14) давление насыщения раствора уменьшается с ростом N . Давление насыщения в таком растворе больше максимального давления любого из компонентов. В азеотропной точке концентрация в паровой и жидкой фазах раствора совпадают.

Диаграмма T, N , соответствующая p, N -диаграмме, изображенной на рис. 5.14, приведена на рис. 5.15. В азеотропной точке А кривые начала и конца парообразования здесь имеют минимум, вследствие чего такой азеотропный раствор называется минимально кипящим. Примером такого раствора является раствор этиловый спирт — вода, имеющий при давлении в 101 325 Па азеотропную точку при массовой концентрации спирта 95,57% и при температуре 78,15°C.

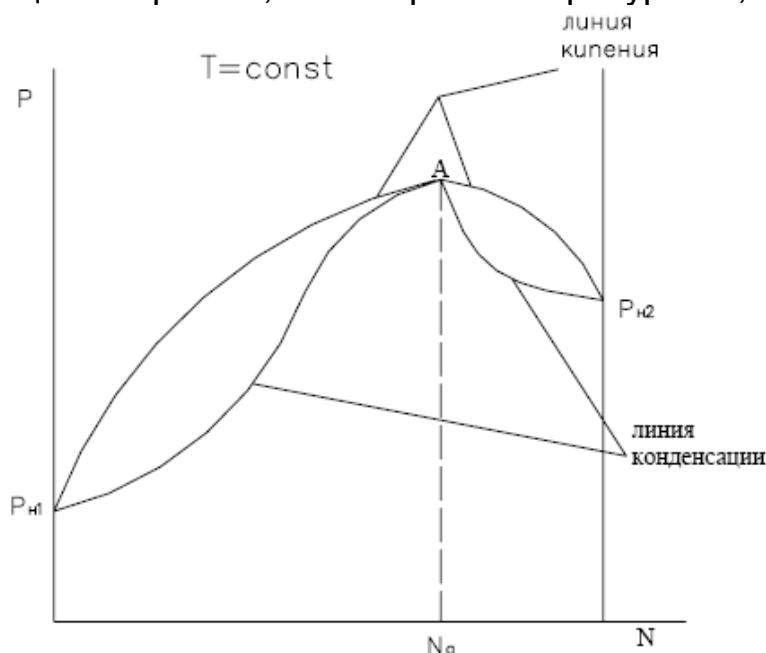


Рис. 5.14

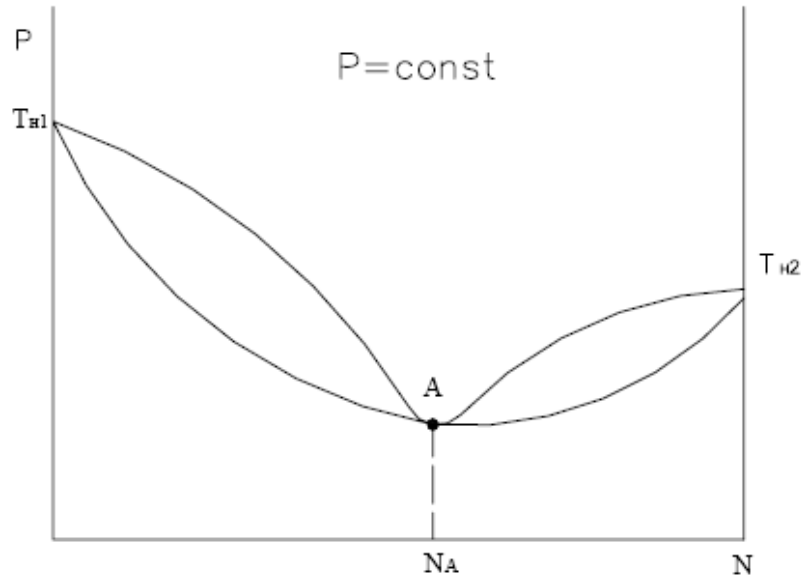


Рис. 5.15

Существуют и максимально кипящие азеотропные растворы. Примером такого раствора является раствор азотной кислоты в воде. С изменением давления или температуры азеотропная точка может смещаться по концентрации, а при определённых значениях параметров исчезнуть. Тогда неидеальный раствор будет иметь обычный вид фазовых диаграмм.

К неидеальным относятся и растворы с областью несмешиваемости в жидкой фазе. Допустим, что при давлении p границы области несмешиваемости в жидкой фазе для рассматриваемого неидеального раствора изображаются кривыми AB и CD (рис. 5.16). Левее кривой AB и правее CD жидкий раствор гомогенен.

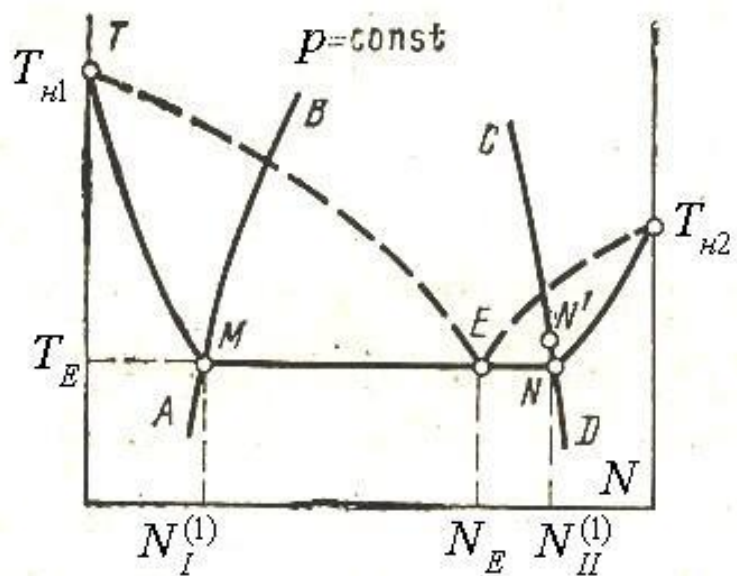


Рис. 5.16

Если T_{H1} и T_{H2} — температуры насыщения чистых компонент, то в области гомогенного раствора кривые начала и конца парообразования должны иметь качественно такой же вид, как и для обычных растворов. Эти линии на рис. 5.16 представлены кривыми ТМ и ТЕ, $T_{H1}M$ и $T_{H2}N$.

Пар, равновесный с жидким раствором в точке М, характеризуется точкой Е и находится также в равновесии с раствором в точке N. Спецификой фазового равновесия в этом случае является то, что для любого жидкого раствора, концентрация которого лежит между границами области несмесимости, при парообразовании образуется трехфазная система, состоящая из двух жидких растворов с концентрациями $N_I^{(1)}$ и $N_{II}^{(1)}$ и насыщенного пара с концентрацией N_E . Эти концентрации и температура T_E для данного давления имеют единственно возможное значение, поскольку в соответствии с правилом фаз (1.1) данная система имеет всего одну степень свободы, которая исчерпывается заданием давления.

5.5.4. Равновесие твёрдое тело – жидкость в бинарных системах

Часто при анализе фазового равновесия твердое тело – жидкость необходимо выяснить при какой температуре плавится твердый раствор или затвердевает жидкий, если их концентрации известны. Для решения этой задачи необходимо записать условия фазового равновесия для рассматриваемой системы. Обозначим твердую фазу индексом (1), а жидкую – (2). Тогда условия фазового равновесия твердое тело - жидкость в бинарной системе запишутся так:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1^{(1)}(p, T, N_1^{(1)}) &= \varphi_1^{(2)}(p, T, N_1^{(2)}) \\ \varphi_2^{(1)}(p, T, N_2^{(1)}) &= \varphi_2^{(2)}(p, T, N_2^{(2)}) \end{aligned} \right\} \quad (5.49)$$

При не очень высоких давлениях, что характерно для большинства случаев такого равновесия, зависимостью $\varphi(p)$ можно пренебречь и условия фазового равновесия будут выглядеть так:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1^{(1)}(T, N_1^{(1)}) &= \varphi_1^{(2)}(T, N_1^{(2)}) \\ \varphi_2^{(1)}(T, N_2^{(1)}) &= \varphi_2^{(2)}(T, N_2^{(2)}) \end{aligned} \right\} \quad (5.и)$$

Наиболее просто ответ на поставленный вопрос можно получить, если и твердый и жидкий раствор идеальны. В случае, идеальности обеих фаз уравнения (5.и) запишутся так:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1^{(1)}(T) + RT \ln(1 - N_1^{(1)}) &= \varphi_1^{(2)}(T) + RT \ln(1 - N_1^{(2)}) \\ \varphi_2^{(1)}(T) + RT \ln(N_1^{(1)}) &= \varphi_2^{(2)}(T) + RT \ln(N_1^{(2)}) \end{aligned} \right\} \quad (5.50)$$

При $T=T_{1\text{пл}}$ $\varphi_1^{(1)} = \varphi_1^{(2)}$, а при $T=T_{2\text{пл}}$ $\varphi_2^{(1)} = \varphi_2^{(2)}$. Учитывая что

$$\varphi(T) = \varphi(T_{i\ddot{e}}) - \int_{T_{i\ddot{e}}}^T s dT$$

уравнения (5.50) можно привести к виду

$$\left. \begin{aligned} \int_{T_{1\text{пл}}}^T (s_1^{(2)} - s_1^{(1)}) dT + RT \ln(1 - N_1^{(1)}) &= RT \ln(1 - N_1^{(2)}) \\ \int_{T_{2\text{пл}}}^T (s_2^{(2)} - s_2^{(1)}) dT + RT \ln(N_1^{(1)}) &= RT \ln(N_1^{(2)}) \end{aligned} \right\}$$

Разность энтропий фаз, стоящая под интегралом с некоторым приближением может быть выражена через теплоту плавления Ψ_{sl} , которую при не очень большом интервале температур $(T - T_{\text{пл}})$ можно принять постоянной. Тогда условия равновесия после преобразований приобретают вид:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{T}{T_{1\text{пл}}} \right)^{\frac{\Psi_{1sl}}{RT}} (1 - N_1^{(1)}) &= (1 - N_1^{(2)}) \\ \left(\frac{T}{T_{2\text{пл}}} \right)^{\frac{\Psi_{2sl}}{RT}} N_1^{(1)} &= N_1^{(2)} \end{aligned} \right\}$$

или

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{T}{T_{1\text{пл}}} \right)^{\frac{\Psi_{1sl}}{RT}} (1 - N_1^{(1)}) + \left(\frac{T}{T_{2\text{пл}}} \right)^{\frac{\Psi_{2sl}}{RT}} N_1^{(1)} &= 1 \\ \left(\frac{T}{T_{1\text{пл}}} \right)^{-\frac{\Psi_{1sl}}{RT}} (1 - N_1^{(2)}) + \left(\frac{T}{T_{2\text{пл}}} \right)^{-\frac{\Psi_{2sl}}{RT}} N_1^{(2)} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (5.51)$$

Уравнения (5.51) представляют собой искомые зависимости, которые графически представлены кривыми I и II на рис. 5.17. Кривая I, называемая линией солидуса, представляет собой кривую начала плавления твердых растворов, а кривая II – линия ликвидуса – кривую начала затвердевания. Область диаграммы под кривой I соответствует твердой фазе, над кривой II – жидкой, а между ними – двухфазной системе твердая фаза + жидкость.

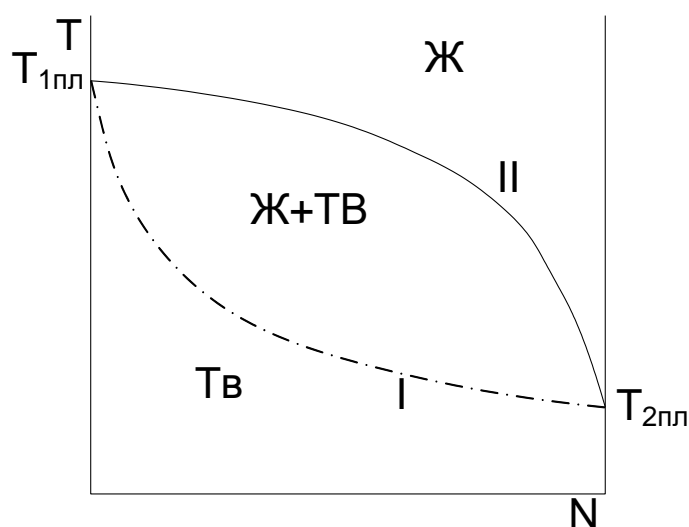


Рис. 5.17

Для неидеальной системы (5.51) заменяются следующим:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{T}{T_{1\text{пл}}} \right)^{\frac{\Psi_{1sl}}{RT}} a_1^{(1)} + \left(\frac{T}{T_{2\text{пл}}} \right)^{\frac{\Psi_{2sl}}{RT}} a_2^{(1)} &= 1 \\ \left(\frac{T}{T_{1\text{пл}}} \right)^{-\frac{\Psi_{1sl}}{RT}} a_1^{(2)} + \left(\frac{T}{T_{2\text{пл}}} \right)^{-\frac{\Psi_{2sl}}{RT}} a_2^{(2)} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (5.52)$$

Изучая экспериментально зависимость температуры начала плавления или начала затвердевания от концентрации соответственно твердого или жидкого раствора, можно с помощью (5.52) с некоторым приближением определить активность компонент в этих растворах. Дополнительно при этом следует использовать уравнения Гиббса – Дюгема, связывающие активности обеих компонент. Погрешность такого расчета окажется тем меньше, чем меньше разность температур плавления чистых компонент.

В твердой фазе вещества очень часто бывают частично или практически полностью несмесимыми. На рис. 5.18 кривые АВ и CD представляют собой границы области несмесимости в твердой фазе. Линия ликвидуса имеет ветви $T_{1пл}E$ и $T_{2пл}E$, а линия солидуса – три участка $T_{1пл}M$, MN и $NT_{2пл}$.

Точка E называется **эвтектической точкой**, а соответствующая ей температура — **эвтектической температурой**.

При практически полной несмесимости в твердой фазе и полной смесимости в жидкой фазе диаграмма приобретает характерный вид, изображенный на рис. 5.19. Для этого раствора в точке **a** система двухфазная, причем твердая фаза состоит из практически чистой компоненты 1, а жидкий раствор имеет концентрацию, соответствующую точке **b**.

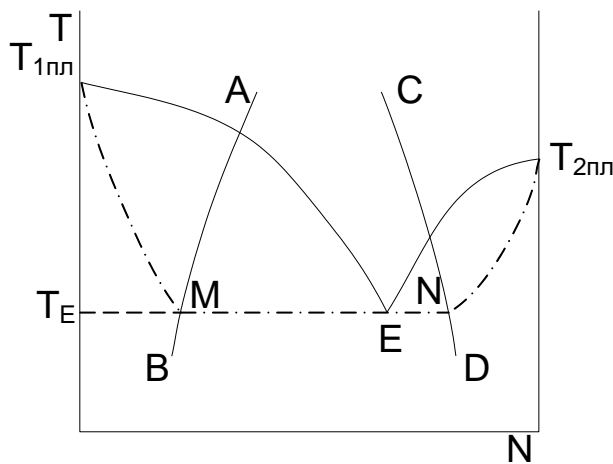


Рис. 5.18

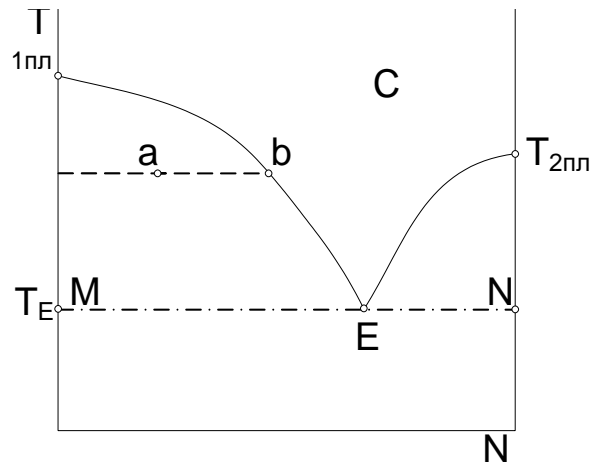


Рис. 5.19

В предположении идеальности жидкого раствора кривые ликвидуса $T_{1пл}E$ и $T_{2пл}E$ будут описываться уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} \ln(1 - N_1^{(2)}) &= -\frac{\Psi_1 s l}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1пл}} \right) \\ \ln(N_1^{(2)}) &= -\frac{\Psi_2 s l}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{2пл}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5.53)$$

Совместное решение этих уравнений позволяет найти координаты точки пересечения кривых $T_{1пл}E$ и $T_{2пл}E$, т.е. концентрацию и температуру в эвтектической точке E.

Уравнения (5.53) одновременно позволяют найти понижение температуры начала кристаллизации раствора по сравнению с чистым растворителем при условии, что в твердую фазу переходит только

растворитель, а жидкая фаза представляет собой идеальный раствор. Это отличие температуры кристаллизации учитывается и при использовании в холодильной технике низкотемпературного теплоносителя – жидкий лед. Жидкий лед представляет собой суспензию мелких кристаллов льда и водного раствора солей (NaCl, CaCl или др.) или гликолей (пропиленгликоля, этиленгликоля). При его получении температура кристаллизации раствора меняется в зависимости от концентрации растворенного вещества. Зависимость температуры кристаллизации от концентрации растворенного вещества представлена в табл. 5.5.1.

Таблица 5.5.1

Зависимость температуры кристаллизации водных растворов от концентрации растворяемого вещества

NaCl		CaCl ₂		Этиленгликоль		Пропиленгликоль	
% от массы	t _{кр} , °C	% от массы	t _{кр} , °C	% от массы	t _{кр} , °C	% от массы	t _{кр} , °C
0	0	0	0	0	0	0	0
1,5	-0,9	1,3	-0,6	14	-5	15,2	-5
2,9	-1,8	2,5	-1,2	23,6	-10	25	-10
4,3	-2,6	5,9	-3	30,5	-15	33	-15
5,6	-3,5	7,1	-3,7	36,2	-20	39	-20
7	-4,4	9,4	-5,2	41,1	-25	44	-25
8,3	-5,4	11,5	-7,1	45,4	-30	48	-30
9,6	-6,4	13,7	-9,1	49,3	-35	51	-35
11	-7,5	15,8	-11,4	52,8	-40	54	-40
12,3	-8,6	17,8	-14,2	56,1	-45	57	-45
13,6	-9,8	20,9	-19,2	58	-50		
15,2	-11	22,8	-23,3	63,1	-60		
16,2	-12,2	24,7	-28,3	66	-65		
17,5	-13,6	25,7	-31,2				
18,8	-15,1	26,6	-34,6				
20	-16,6	27,5	-38,6				
21,2	-18,2	28,4	-43,6				
22,4	-20	29,4	-50,1				
*23,1	-21,2	*29,9	-55				
23,7	-17,2	30,3	-50,6				
24,9	-9,5	31,2	-41,6				
26,1	-1,7	32,1	-33,9				
26,4	0	33	-27,1				
		33,9	-21,2				
		34,7	-15,6				
		35,6	-10,2				
		36,4	-5,1				
		37,3	0				

* – эвтектическая точка

Если концентрация растворенного вещества невелика, то, например, первое уравнение (5.51) можно преобразовать к виду:

$$T_{1\text{пл}} - T = \frac{RTT_{1\text{пл}} N_1^{(2)}}{\Psi_{1sl}} \approx \frac{RT_{1\text{пл}}^2 N_1^{(2)}}{\Psi_{1sl}}$$

Коэффициент при $N_1^{(2)}$ в этом уравнении составлен только из свойств, характеризующих плавление чистого растворителя, и называется **криоскопической постоянной** данного вещества.

Еще одной из бинарных систем твердое тело-жидкость являются гидраты углеводородов. Гидраты углеводородов представляют собой белые кристаллические соединения, похожие на лед или плотный снег. Химические формулы гидратов: $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; *i*- $\text{C}_4\text{H}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; *n*- $\text{C}_4\text{H}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Гидраты — нестабильные соединения, существующие во влажном газе при определенных условиях по температуре и давлению. Благоприятствуют образованию гидратов высокая турбулентность потока газа и его пульсация. На рис. 5.20 приведены условия, при которых образуются гидраты: левее линий — область существования гидратов. Для существования гидрата необходимо, чтобы парциальное давление водяного пара в смеси было больше равновесной упругости пара над гидратом. Установлено, что упругость паров воды над гидратом меньше упругости паров воды и льда. Таким образом, если газ насыщен водяным паром, то имеются условия для образования гидрата.

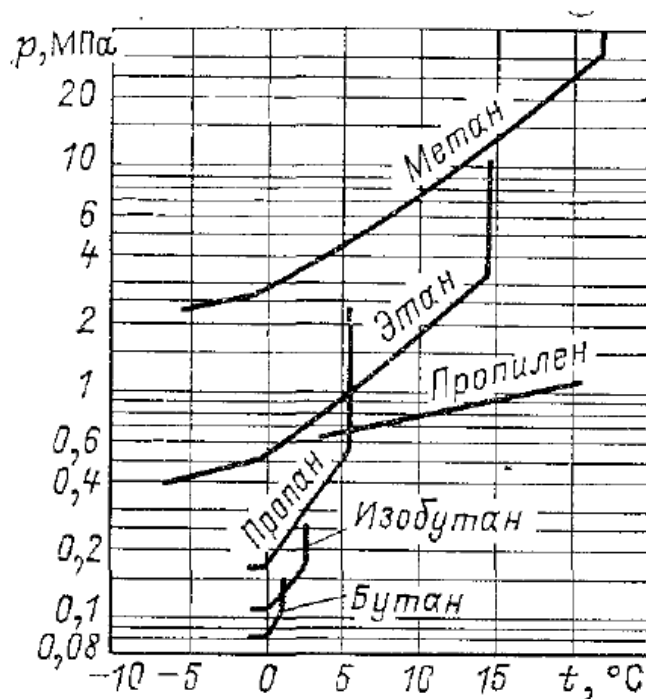


Рис. 5.20

5.5.5. Критическая область в растворах

Если изобразить, например, в p, N -диаграмме ряд изотерм кипящей жидкости и пара раствора (рис. 5.21), то по мере увеличения температуры растут давления насыщенного пара. При некоторых достаточно высоких температурах будет достигнуто сначала критическое давление одного чистого компонента, а затем и критическое давление другого чистого компонента. Очевидно, что в области критических давлений чистых компонентов следует ожидать критических явлений и в их растворах.

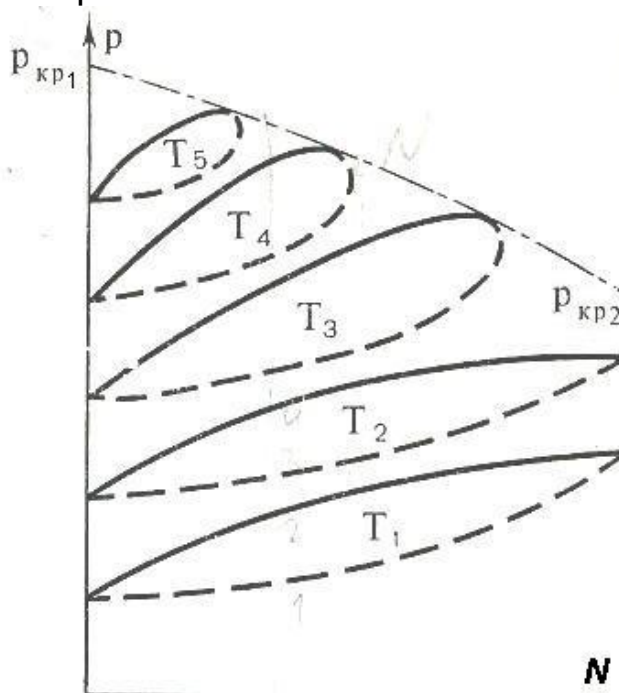


Рис. 5.21

При давлениях, превышающих критическое давление того компонента, у которого оно меньше, уже не может быть достигнуто равновесное состояние между кипящим раствором и его насыщенным паром при всех составах. Соответствующие кривые кипения и конденсации отойдут от оси ординат, например, от оси $N=1$ на рис. 5.21, где меньшее критическое давление имеет второй компонент. Таким образом, в рассматриваемом случае можно говорить о переходе раствора в область критических состояний. Область двухфазных состояний с ростом давлений суживается.

Критические явления в растворах существенно отличаются от таковых в чистых веществах. Как известно, в критической точке чистого вещества обе его фазы тождественны. Критическая точка чистого вещества, кроме того, соответствует одновременно максимальному давлению и максимальной температуре, при которых могут сосуществовать жидкая и паровая фазы.

Применительно к растворам критические явления наблюдаются в широкой области состояний в зависимости от состава. Даже для данного постоянного состава нет точки, в которой бы одновременно имели место максимальные давления и температуры двух сосуществующих фаз, а также наблюдалось тождество этих фаз. Для бинарного раствора эти три характерных свойства критической точки наблюдаются при данном составе в трех различных точках (рис. 5.22).

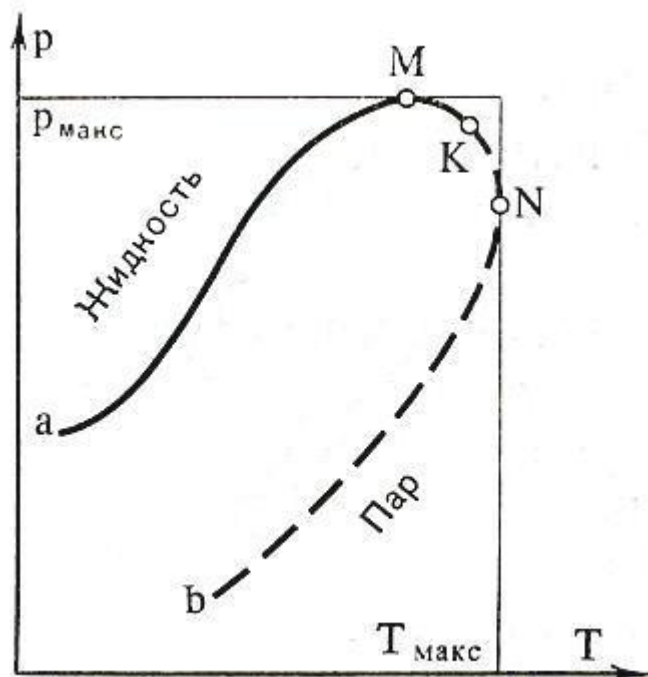


Рис. 5.22

Максимальное давление, при котором могут существовать две фазы, соответствует точке М, максимальная температура сосуществующих фаз — точке N, а тождественны обе фазы будут в точке К. Линия аМК является кривой кипящей жидкости, а линия bМК — кривой сухого насыщенного пара.

Для построения p , T -диаграммы с кривыми кипения и конденсации при постоянном составе используется p , N -диаграмма (см. рис. 5.21) с достаточно большим количеством линий кипения и конденсации при разных температурах.

В критической области растворов могут быть реализованы процессы обратной конденсации ($T_{\text{кр}} < T < T_{\text{макс}}$) и обратного парообразования ($P_{\text{кр}} < P < P_{\text{макс}}$). В первом случае при повышении давления сначала идет конденсация, а затем испарение образовавшегося конденсата вплоть до полного его исчезновения. При обратном парообразовании увеличение температуры вдоль изобары сначала приводит к образованию паровой фазы, а затем идет ее конденсация.

5.5.6. Калорические диаграммы для областей фазовых переходов

При фазовых переходах в растворе меняются два параметра из трех, характеризующих состояние раствора. Например, при $T=const$ и $N=const$ меняется давление, при $P=const$ и $T=const$ меняется концентрация. При равновесии фаз состав паровой и жидкой фаз различный. В паровой фазе доля легкокипящего компонента выше. Различие условий фазового перехода обуславливает различные теплоты при парообразовании в этих процессах. Для их расчета необходимо использовать калорические диаграммы.

Аналитическое определение тепловых эффектов при фазовых переходах затруднительно даже для идеальных растворов. Задачи эти решаются графоаналитически с использованием i,N и $S-N$ диаграмм, построенных при постоянном давлении. Рассмотрим построение $i-N$ диаграммы идеального бинарного раствора при $P=const$ для случая фазового равновесия жидкость — пар. Все свойства чистых компонентов известны. Исходной для построения i,N -диаграммы, является T,N -диаграмма того же раствора, изображенная на рис. 5.23. Здесь нанесена сетка изотерм, которые так же, как и линии кипения и конденсации, должны быть перенесены в i,N -диаграмму.

Построение i,N -диаграммы области парообразования идеального раствора начинается с нанесения изотерм в паровой и жидкой фазах. Поскольку рассматриваемый раствор является идеальным, то теплоты растворения в обеих фазах равны нулю и изотермы представляют собой прямые, уравнением которых является

$$i_{\mu}^{(k)}(p, T, N) = i_{\mu 1}^{o(k)}(p, T) \cdot (1 - N) + i_{\mu 2}^{o(k)}(p, T) \cdot N \quad (5.55)$$

где $i_{\mu 1}^{o(k)}, i_{\mu 2}^{o(k)}$ — мольные энтальпии чистых первого и второго компонентов в k -ом агрегатном состоянии при данных температуре T и давлении p . Таким образом, для нанесения какой-либо изотермы в i,N -диаграмме достаточно знать энтальпии чистых компонентов при соответствующих температурах и выбранном давлении.

Изотермы строятся отдельно для жидкой и паровой фаз и для этого необходимы энтальпии чистых компонентов в соответствующем агрегатном состоянии. Здесь энтальпии фаз различаются теплоту парообразования соответствующего компонента. При температуре $T > T_{H1}(p)$ энтальпия компонента 1 в жидкой фазе, а при температуре $T < T_{H2}(p)$ энтальпия компонента 2 в паровой фазе определяются для метастабильного состояния соответствующего вещества.

Далее на построенные изотермы наносятся точки a_2, a_3, \dots и b_2, b_3, \dots по соответствующим их абсциссам на T,N -диаграмме (рис. 5.23).

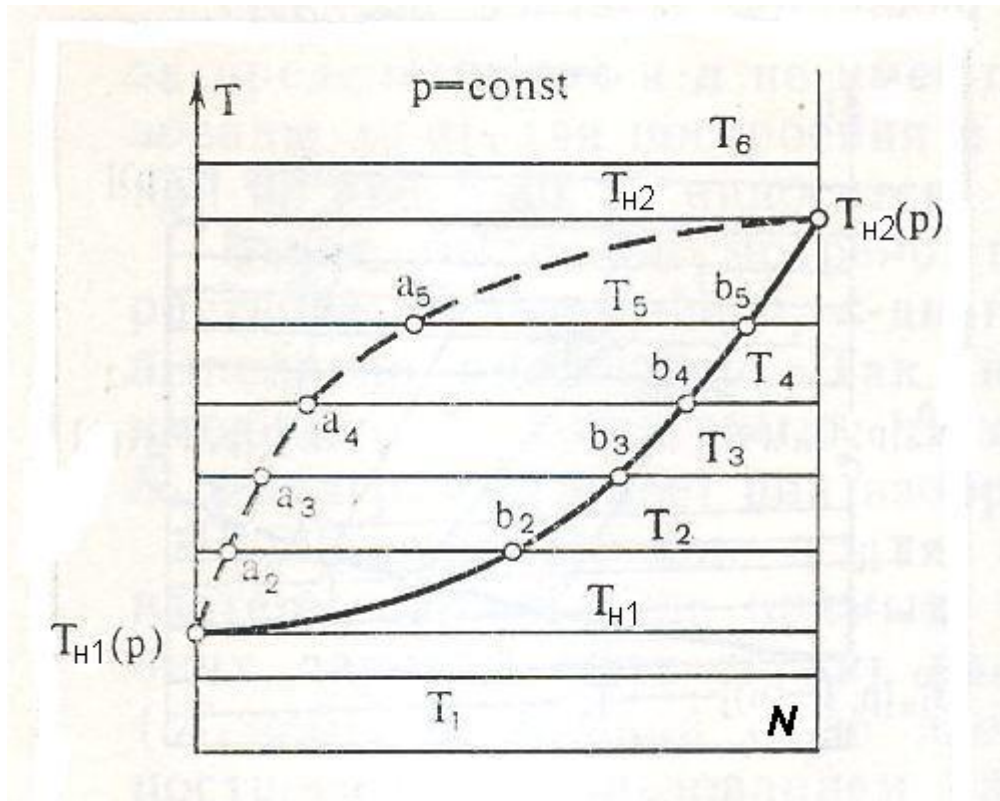


Рис. 5.23

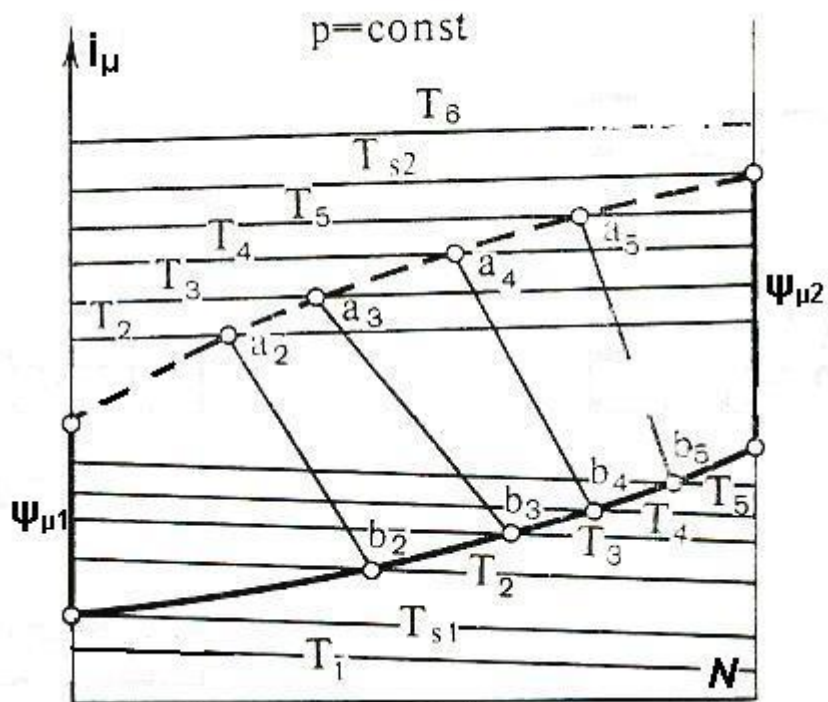


Рис. 5.24

Через эти точки проводятся штриховая и сплошная линии, представляющие собой линии конденсации и кипения в i, N -диаграмме. В

двухфазной области на изотермах каждая из фаз находится при $p, T = idem$ и изотерма представляет собой прямую линию между точками пересечения соответствующих изотерм фаз с линией кипения и линией конденсации (рис. 5.24). Для построения изотерм в области влажного пара одноименные точки a и b , принадлежащие одинаковым изотермам, соединяются прямыми. Отрезки изотерм жидкости левее точек b и изотерм пара правее точек a не имеют физического смысла. Они были использованы лишь для построения.

Для реальных растворов наличие T, N -диаграммы еще не достаточно для построения i, N - диаграммы так как уравнение (5.55) не выполняется. Но в области двухфазных состояний реального раствора изотермы также будут прямыми линиями. Там имеет место механическая смесь фаз находящихся при одинаковых p и T

Построение $S-N$ - диаграммы может быть выполнено вполне аналогично. Только в этом случае даже для идеального раствора зависимость энтропии смеси от концентрации не линейна (из-за энтропии смешения). Изотермы в S, N - диаграмме при $p = const$ в области пара и жидкости криволинейны, а в области двухфазных состояний по-прежнему представляют прямые линии.

5.5.7. Тепловые эффекты при фазовых переходах

В отличие от однокомпонентных систем фазовые переходы в многокомпонентных происходят при изменении любого из двух независимых параметров. В связи с этим можно ввести множество теплот фазового перехода. Наиболее важными среди них являются интегральная и дифференциальная теплоты. Интегральная теплота парообразования - это количество теплоты необходимое для образования при постоянном составе сухого насыщенного пара из единицы количества (моля килограмма) жидкого раствора находящегося в состоянии насыщения. Следуя этому определению, запишем

$$\psi_{lv_i}^{(p)} = i_2 - i_3 = i_H^{(v)}(p, N_v) - i_H^{(l)}(p, N_v). \quad (5.56)$$

Графически эта теплота представлена на i, N –диаграмме рис.5.25. Отметим, что температуры в точках 2 и 3 различны. Интегральная теплота конденсации при той же концентрации смеси одинакова по модулю и противоположна по знаку теплоте парообразования

$$\psi_{lv_i}^{(p)} = -\psi_{vl_i}^{(p)}.$$

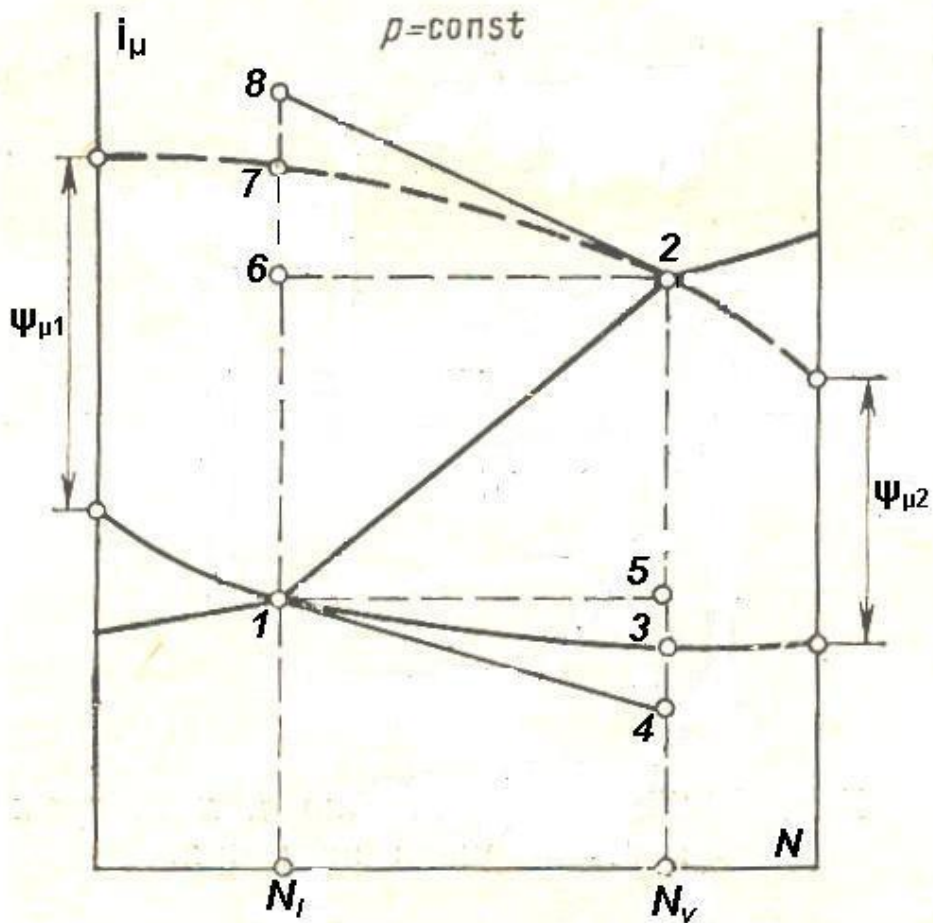


Рис. 5.25

Дифференциальная теплота парообразования - это количество теплоты необходимое для образования единицы количества сухого насыщенного пара из бесконечно большого количества жидкого раствора находящегося в состоянии насыщения. Это соответствует условию, что составы фаз в процессе парообразования остаются неизменными и соответствуют равновесным составам. Определим выражение для расчета этой теплоты. Для этого рассмотрим изменение состояния конечного количества M насыщенного раствора при парообразовании из-за подвода бесконечно малого количества теплоты. Так как $M = \text{const}$, то

$$dM_v + dM_l = 0.$$

Из условия сохранения массы компонента 2 следует

$$M_l N_l = (M_l + dM_l)(N_l + dN_l) + N_v dN_v,$$

а уравнение сохранения энергии имеет вид

$$M_l i_l + \delta Q = (M_l + dM_l)(i_l + di_l) + i_v dM_v.$$

Отсюда для дифференциальной теплоты парообразования получим

$$\psi_{lvd}^{(p)} = \frac{\delta Q}{dM_v} = (i_v - i_l) - M_l \frac{di_l}{dM_l} = \left| \begin{array}{l} M_l dN_l + N_l dM_l - N_v dM_l = 0 \\ N_v - N_l = \frac{M_l dN_l}{dM_l} \end{array} \right| =$$

$$= i_v - i_l - (N_v - N_l) \left(\frac{\partial i_l}{\partial N_l} \right)_p.$$

Таким образом

$$\psi_{lvd}^{(p)} = i_v - i_l - (N_v - N_l) \left(\frac{\partial i_l}{\partial N_l} \right)_p. \quad (5.57)$$

Производная в (5.57) берется на линии кипения в состоянии 1. В соответствии с принятыми на рис. 5.25 обозначениями

$$\psi_{lvd}^{(p)} = (i_2 - i_1) + (i_5 - i_4) = i_2 - i_4.$$

Дифференциальная теплота конденсации может быть вычислена вполне аналогично, но производная здесь берется на линии конденсации в состоянии 2. В обозначениях рис. 5.25

$$\psi_{vld}^{(p)} = (i_1 - i_2) + (i_6 - i_8) = i_1 - i_8.$$

Дифференциальные теплоты испарения и конденсации не равны по модулю так как производные в них берутся вдоль разных кривых и в разных точках.

ГЛАВА 6

6. ПЕРЕНОСНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

6.1. Переносные свойства жидкостей и газов

6.1.1. Вязкость

Вязкостью называется явление возникновения касательных сил при относительном перемещении частиц вещества. Сила F , действующая при этом между двумя соседними слоями газа или жидкости, определяется по уравнению Ньютона:

$$F = \frac{\eta \cdot d\omega}{dn}, \quad (6.1)$$

где F – сила на единицу площади; $d\omega$ – разность скоростей слоёв; dn – расстояние между слоями.

Коэффициент пропорциональности η в формуле Ньютона носит название динамической вязкости. Таким образом, **динамическая вязкость** (сопротивление сдвигу) – сила сопротивления, возникающая при взаимном относительном перемещении слоев вещества с определенной скоростью.

Единицей динамической вязкости (коэффициента динамической вязкости η) в системе СИ является паскаль·секунда (Па·с), также встречается размерность, выраженная в Пуаз (П). Связь между этими величинами:

$$1 \text{ мкП} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{с}.$$

Величина, обратная динамической вязкости, именуется текучестью.

Отношение динамической вязкости к плотности вещества называется **кинематической вязкостью**:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (6.2)$$

Размерность коэффициента кинематической вязкости ν – м²/с

Также единицами коэффициента кинематической вязкости являются - **стокс** (1 Ст = 10⁻⁴ м²/с) или **сантискс** (1 сСт = 10⁻⁶ м²/с), в Великобритании - **секунды Редвуда (RS)**, в Европе - **градусы Энглера (°E)** и в США - **универсальные секунды Сэйболта (SUS)**. Соотношение различных единиц вязкости при одной температуре:

$$5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с} = 5 \text{ сСт} = 42 \text{ SUS} = 1,4 \text{ °E} = 39 \text{ RS}.$$

Значения коэффициентов вязкости зависят от рода вещества, температуры и давления.

Вязкость жидкостей с повышением температуры уменьшается благодаря снижению энергии межмолекулярного взаимодействия, препятствующего перемещению молекул. С повышением температуры вязкость газов увеличивается, поскольку она обусловлена интенсивностью теплового движения.

Зависимость вязкости газов от температуры приближенно описывается формулой Сезерленда:

$$\eta_t = \eta_0 \frac{273 + C}{T + C} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.3)$$

где η_t – вязкость газа при заданной температуре; η_0 – вязкость газа при температуре 273 К; T – температура в К; C – константа, зависящая от свойств газа.

Значения константы C для некоторых газов даны в табл. 6.1. Для большего числа газов значения константы C и η_0 приводятся в табл. 4.109 [10].

Таблица 6.1

Газ	Константа C	Газ	Константа C
Азот	102	Закись азота	312
Аммиак	626	Кислород	110
Бензол	380	Метан	198
Водород	83	Окись азота	195
Водяной пар	961	Окись углерода	101
Воздух	122	Сернистый ангидрид	396
Двуокись углерода	233	Хлор	351

С увеличением давления вязкость всегда возрастает. Вязкость реальных газов зависит от давления особенно заметно в области высоких давлений и больших разрежений. С повышением давления вязкость увеличивается тем значительно, чем больше степень отклонения реального газа от идеального и чем ниже температура. Однако при небольшом избыточном давлении и разрежениях примерно до 130 – 260 Па вязкость меняется мало и её можно считать практически независимой от давления.

Вязкость газовой смеси $\nu_{см}$ может быть приближенно оценена по формуле Манна:

$$\frac{1}{\nu_{\text{см}}} = \frac{m_1}{\nu_1} + \frac{m_2}{\nu_2} + \dots + \frac{m_n}{\nu_n},$$

где ν_1, ν_2 и т. д. – кинематические вязкости компонентов; m_1, m_2 и т. д. – молярные доли компонентов смеси.

При течении жидкости в цилиндрическом канале из-за тормозящего действия вязкого сопротивления устанавливается распределение скоростей по радиусу канала: у стенки канала она равна нулю, а в центре максимальна (рис 6.1).

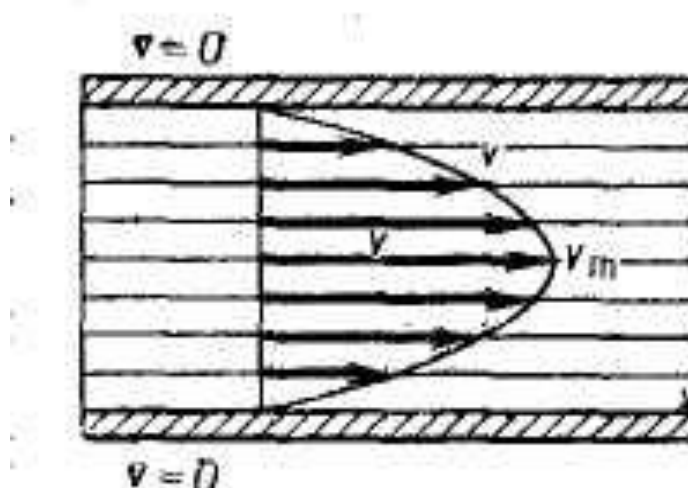


Рис.6.1.

Для многих расплавов и растворов полимеров и коллоидных систем, в отличие от низкомолекулярных жидкостей, вязкость зависит также от режима течения.

Вязкость газов при низких давлениях

Методика расчета вязкости газов при низких давлениях базируется или на теории Чэпмена-Энскога, или на принципе соответственных состояний.

Теория Чэпмена-Энскога детально рассматривает взаимодействие между сталкивающимися молекулами, используя потенциальную энергию. Для каждого выбранного межмолекулярного потенциала требуется отдельное решение. В общем виде решение для вязкости можно записать следующим образом:

$$\eta = 26,69 \frac{\sqrt{\mu T}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (6.4)$$

где η – вязкость, мкП ($1 \cdot 10^{-7}$ Па·с), μ – молекулярная масса, σ – радиус твердой сферы, Å (ангстремы), Ω_v – интеграл столкновений.

Чтобы использовать данное уравнение для расчета вязкостей, нужно найти диаметр столкновений σ и интеграл столкновений Ω_v . В случае решения уравнения Ω_v получается как сложная функция безразмерной температуры T^* . Безразмерная температура связана с характеристической энергией (энергия при которой силы притяжения и отталкивания молекул равны) ε соотношением:

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (6.5)$$

Для определения интеграла столкновений Ω_v неполярных газов Нойфельд и др. предложили эмпирическое уравнение, удобное для машинного применения

$$\Omega_v = \left(\frac{A}{T^* B} \right) + \frac{C}{\exp D T^*} + \frac{E}{\exp F T^*} \quad (6.6)$$

A=1,16145; B=0,14874; C=0,52487; D=0,77320; E=2,16178; F=2,43787

Уравнение (6.6) применимо при $0,3 \leq T^* \leq 100$, среднее отклонение составляет 0,0064%. Значения ε/k_B и σ , необходимые для расчета вязкости по уравнению (6.4) приведены для многих веществ в табл. П.6.1.

Для определения интеграла столкновений Ω_v полярных газов Брокау предложил использовать следующее выражение:

$$\Omega_v = \Omega'_v + \frac{0,2\delta^2}{T^*} \quad (6.7)$$

где Ω'_v – интеграл столкновений, вычисленный по уравнению (6.6), δ – параметр потенциала Штокмайера. Для некоторых характерных полярных молекул значения ε/k_B , σ и δ представлены в табл. П.6.2.

Методы, основанные на принципе соответственных состояний.

При расчете вязкости неполярных газов можно использовать уравнение, предложенное Тодосом, которое имеет следующий вид:

$$\eta\xi = 4,610T_r^{0.618} - 2,04e^{-0.449T_r} + 1,94e^{-4,058T_r} + 0,1 \quad (6.8)$$

$$\xi = T_{кр}^{1/6} \mu^{-1/2} P_{кр}^{-2/3}; \quad T_r = \frac{T}{T_{кр}}$$

Получаемая в результате вычисления по уравнению (6.8) динамическая вязкость имеет размерность мкП.

Райхенберг предложил следующее соотношение для расчета вязкости полярных газов, основанное на принципе соответственных состояний:

$$\eta = \frac{\alpha^* T_r}{[1 + 0,36 T_r (T_r - 1)]^{1/6}} \quad (6.9)$$

$$\eta_{кр} = \frac{3,5 \mu^{1/2} P_{кр}^{2/3}}{T_{кр}^{1/6}} \quad (6.10)$$

где η выражено в микропуазах ($1 \cdot 10^{-7}$ Па·с). В большинстве случаев α^* численно совершенно аналогичен значению критической вязкости $\eta_{кр}$, определенному по уравнению (6.10). Однако для органических соединений Райхенберг рекомендует использовать:

$$\alpha^* = \frac{\mu^{1/2} T_{кр}}{\sum_i n_i C_i}, \quad (6.11)$$

где α^* выражено в микропуазах; n_i – число атомных групп i -го типа. Групповые составляющие C_i приведены в табл. П.6.3

Вязкость газовых смесей при низких давлениях

К сожалению, вязкость газовых смесей редко бывает линейной функцией состава. Возможны даже максимумы, в которых вязкость смеси превышает значение вязкости для любого чистого компонента, например, система амиак-водород.

Строгая кинетическая теория Чэпмена-Энскога может быть расширена для определения вязкости многокомпонентной газовой смеси при низких давлениях. Конечные выражения довольно сложны и состоят из отношения двух детерминантов, которые содержат элементы, включающие в себя мольные доли, молекулярные массы, вязкости чистых компонентов, температуру и разнообразные интегралы столкновений. Пренебрегая членами второго порядка, точное решение может быть аппроксимировано рядом как

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \eta_i}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_j \Phi_{ij}} \quad (6.12)$$

Вязкость бинарной системы, состоящей из компонентов 1 и 2 определится как

$$\eta_m = \frac{N_1 \eta_1}{N_1 + N_2 \Phi_{12}} + \frac{N_2 \eta_2}{N_2 + N_1 \Phi_{21}} \quad (6.13)$$

Далее приводятся некоторые методы расчета параметров Φ_{ij} и Φ_{ji} .

Аппроксимация Вильке. Вильке использовал модель, разработанную Сезерлендом на основе кинетической теории, получил

$$\Phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} (\mu_j / \mu_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + \mu_i / \mu_j)]^{1/2}} \quad (6.14)$$

Величина Φ_{ji} находится путем перестановки индексов или

$$\Phi_{ji} = \Phi_{ij} \frac{\eta_j \mu_i}{\eta_i \mu_j} \quad (6.15)$$

Аппроксимация Хернинга и Ципперера. В качестве аппроксимирующего выражения для Φ_{ij} предлагается следующее:

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{\mu_j}{\mu_i}\right)^{1/2} = \frac{1}{\Phi_{ji}} \quad (6.16)$$

Это простое соотношение не применимо для систем содержащих водород.

Аппроксимация Брокау. В особенно полном исследовании вязкостей газовых смесей Брокау предложил определять Φ_{ij} как

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{\eta_j}{\eta_i}\right)^{1/2} S_{ij} A_{ij} \quad (6.17)$$

Член уравнения S_{ij} принимается равным 1, если компоненты j и i – неполярные газы. Для полярных газов

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_i^* \cdot T_j^*)^{1/2} + (\delta_i \delta_j / 4)}{[1 + T_i^* + (\delta_i^2 / 4)]^{1/2} [1 + T_j^* + (\delta_j^2 / 4)]^{1/2}} \quad (6.18)$$

Параметр A_{ij} является функцией только отношений молекулярных масс компонентов, т.е.

$$A_{ij} = m_{ij} M_{ij}^{-1/2} \left[1 + \frac{M_{ij} - M_{ij}^{0.45}}{2(1 + M_{ij}) + \frac{(1 + M_{ij}^{0.45})m_{ij}^{-1/2}}{1 + m_{ij}}} \right] \quad (6.19)$$

$$m_{ij} = \left[\frac{4}{(1 + M_{ij}^{-1})(1 + M_{ij})} \right]; \quad M_{ij} = \frac{\mu_i}{\mu_j}.$$

Уравнение (6.12) нужно использовать с параметром Φ_{ji} , рассчитанным или по уравнению Вильке, или по уравнению Брокау, оно более предпочтительно, если какой-либо компонент смеси является полярным газом. Для неполярных смесей погрешность расчета обычно составляет менее 2-3%. Для смесей полярных компонентов и неполярных компонентов с полярными погрешность редко превышает 4%.

Вязкость жидкостей

Вязкость газов может быть рассчитана с помощью методов, основанных на теоретических предпосылках, но для определения вязкости жидкостей аналогичной теоретической базы не существует, поэтому приходится использовать эмпирические расчетные методы.

Вязкость жидкостей ниже нормальной точки кипения обычно не зависит от средних давлений, но при очень высоких давлениях было замечено значительное увеличение вязкости. На данный момент не существует надежного способа определения низкотемпературных вязкостей жидкостей при низких температурах. Далее приводятся четыре самых лучших и наиболее общих методов определения вязкости жидкости при низких температурах, но ни один из них не является надежным.

Метод Оррика и Эрбара. Этот метод использует групповые составляющие для определения A и B в уравнении

$$\ln \frac{\eta^{(l)}}{\rho^{(l)} \mu} = A + \frac{B}{T} \quad (6.20)$$

где $\eta^{(l)}$ – вязкость жидкости, сП ($1 \cdot 10^{-3}$ Па·с); $\rho^{(l)}$ – плотность жидкости при 20°C, г/см³; μ – молекулярная масса; T – температура, К.

Групповые составляющие для получения значений A и B даны в табл. П.6.4. Для жидкостей, нормальная температура кипения которых ниже 20 °С, используются значения $\rho^{(l)}$ при этой температуре; для жидкостей температура замерзания которых выше 20 °С, следует применять значение $\rho^{(l)}$ в точке плавления.

Метод Томаса. Томас предположил, что вязкость жидкостей при температуре ниже нормальной точки кипения может быть рассчитана по эмпирическому выражению

$$\lg \left(8,569 \frac{\eta^{(l)}}{(\rho^{(l)})^{1/2}} \right) = \theta \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (6.21)$$

где $\eta^{(l)}$ – вязкость жидкости, сП ($1 \cdot 10^{-3}$ Па·с); $\rho^{(l)}$ – плотность жидкости, г/см³; θ – константа вязкости, определяемая по значениям, представленным в табл.6.2; $T_r = T/T_{кр}$ – приведенная температура.

Таблица 6.2

C	-0,462	Двойная связь	0,478
H	0,249	C ₆ H ₆	0,385
O	0,054	S	0,043
Cl	0,340	CO	0,105 ¹⁾
Br	0,326	CN	0,381 ²⁾
I	0,335		

1) Кетоны и сложные эфиры.
2) Нитрилы.

Метод Морриса. Другой метод использующий групповые составляющие для расчета вязкости жидкостей, был предложен Моррисом, который предположил, что

$$\lg \frac{\eta^{(l)}}{\eta^+} = J \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (6.22)$$

Параметр η^+ является константой для каждого класса соединений. Его значения даны в табл.6.3.

Таблица 6.3

Углеводороды	0,0875	Органические кислоты	0,117
Галогензамещенные углеводороды	0,148	Простые эфиры, кетоны, альдегиды, ацетаты	0,096
Производные бензола	0,0895	Фенолы	0,0126
Галогензамещенные производные бензола	0,123	Смешанные	0,10
Спирты	0,0819		

J является функцией структуры и рассчитывается как

$$J = \left[0,0577 + \sum_i (b_i n_i) \right]^{1/2}$$

где b_i – групповые составляющие, значения которых представлены в табл.6.4; n_i – число, показывающее сколько раз группа появляется в молекуле.

Метод Ван-Вельцена, Кардозо и Лангенкампа. После чрезвычайно подробного исследования влияния структуры на вязкость жидкостей Ван-Вальцен и др. предложили следующее уравнение

$$\lg \eta^{(l)} = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (6.23)$$

где $\eta^{(l)}$ – вязкость жидкости, сП ($1 \cdot 10^{-3}$ Па·с); T – температура, К; B и T_0 – параметры, связанные со структурой.

Таблица 6.4

Группа	b_i	Группа	b_i
CH ₃ , CH ₂ , CH	0,0825	CH ₃ , CH ₂ , CH, присоеди- ненные к кольцу	0,0520
Галогензамещенная CH ₃	0,0	NO ₂ , присоединенная к кольцу	0,4170
Галогензамещенная CH ₂	0,0893	NH ₂ , присоединенная к кольцу	0,7645
Галогензамещенная CH	0,0667	F, Cl, присоединенные к кольцу	0,0
Галогензамещенная C	0,0	ОН для спиртов	2,0446
Br	0,2058	COOH для кислот	0,8896
Cl	0,1470	C=O для кетонов	0,3217
F	0,1344	O=C—O для ацетатов	0,4369
I	0,1908	ОН для фенолов	3,4420
Двойная связь	-0,0742	—O— для простых эфиров	0,1090
C ₆ H ₄ бензольное кольцо	0,3558		
Дополнительный Н в кольце	0,1446		
CH ₂ как насыщенный член кольца	0,1707		

Чтобы определить эти параметры, нужно сначала найти эквивалентную длину цепи N^* .

$$N^* = N + \sum \Delta N_i,$$

где N – действительное число атомов углерода в молекуле, а ΔN_i – структурные составляющие из табл.9.11 [5]. Если структурная или функциональная группа ΔN_i проявляется n_i раз в молекуле, то нужно прибавлять поправки $n_i \Delta N_i$.

Для определения вязкости насыщенных жидкостей при высоких температурах оказалось возможным применять соотношения, основанные на использовании принципа соответственных состояний.

$$\eta^{(l)} \xi = (\eta^{(l)} \xi)^{(0)} + \omega (\eta^{(l)} \xi)^{(1)} \quad (6.24)$$

где ω – фактор ацентричности, представлен в приложении А [5], а параметры $(\eta^{(l)} \xi)^{(0)}$ и $(\eta^{(l)} \xi)^{(1)}$ являются функциями приведенной температуры, которые с близким приближением в диапазоне $0,76 \leq Tr \leq 0,98$ могут быть выражены как .

$$(\eta^{(l)} \xi)^{(0)} = 0,015174 - 0,02135 Tr + 0,0075 Tr^2$$

$$(\eta^{(l)} \xi)^{(1)} = 0,042552 - 0,07674 Tr + 0,0340 Tr^2$$

$$\xi = \frac{T_{кр}^{1/6}}{\mu^{1/2} P_{кр}^{2/3}}$$

где $\eta^{(l)}$ выражено в сантипуазах (сП).

Для определения низкотемпературной вязкости жидких смесей, состоящих из двух компонентов, при наличии достаточного количе-

ства экспериментальных точек и данных по объему смеси можно использовать уравнения

$$\ln v_m = N_A^2 \ln v_A + 3N_A^2 N_B \ln v_{AB} + 3N_B^2 N_A \ln v_{BA} + N_B^2 \ln v_B + R^0 \quad (6.25)$$

$$R^0 = N_B^3 \ln \frac{\mu_B}{\mu_A} + 3N_B^2 N_A \ln \frac{1 + 2\mu_B / \mu_A}{3} + 3N_A^2 N_B \ln \frac{2 + \mu_B / \mu_A}{3} - \ln(N_A + N_B \frac{\mu_B}{\mu_A})$$

или

$$v_m = r_A v_{Ai} \exp \frac{\alpha_B r_B}{R_\mu T} + r_B v_B \exp \frac{\alpha_A r_A}{R_\mu T} \quad (6.26)$$

если **A** выбрать в качестве компонента с меньшей вязкостью, то

$$\frac{\alpha_A}{R_\mu T} = -1,7 \ln \frac{v_B}{v_A}; \quad \frac{\alpha_B}{R_\mu T} = 0,27 \ln \frac{v_B}{v_A} + (1,3 \ln \frac{v_B}{v_A})^{1/2}$$

где N_A , N_B – мольные доли компонент смеси; v_m , v_A , v_B – кинематическая вязкость смеси и компонент **A** и **B** соответственно, сСт; μ_j – молекулярная масса компонент; r_j – объемная доля компоненты; α_j – характеристический параметр вязкости для j в смеси, кал/(моль·К); R_μ – универсальная газовая постоянная ($R_\mu = 1,987$ кал/(моль·К)).

Если имеется только одна экспериментальная точка, то можно применить уравнение

$$\ln \eta_m = \sum_i N_i \ln \eta_i^{(l)} \quad (6.27)$$

Уравнения (6.26) и (6.27) можно использовать также, если нет никаких данных о вязкости смеси.

Вязкость многофазных систем

Если в разбавленных дисперсных системах (при отсутствии взаимодействия между диспергированными частицами) размер частиц оказывается значительно большим, чем размер молекул жидкости, но намного меньшим, чем радиус капилляров, по которым такая жидкость течет, то макроскопическая вязкость, измеренная каким-либо методом, будет отличаться от вязкости чистой жидкости, хотя течение такой системы может быть описано законом Ньютона. Происходит это потому, что частица, по своим размерам намного превосходящая молекулы жидкости, искажает картину течения слоев жидкости.

Влияние частиц дисперсной фазы на вязкое течение жидкостей будет состоять в том, что те слои, которые прилегают непосредственно к частицам, могут перемещаться только с той же скоростью, что и частицы. Этот эффект был рассчитан Эйнштейном (1906 г.) для сферических частиц. Принимая, что на достаточном удалении от поверхности частицы поток имеет постоянную скорость, а сама частица перемещается вместе с потоком, Эйнштейн получил уравнение для вязкости дисперсной системы

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5r_j) \text{ или } \eta/\eta_0 = \eta_{\text{отн}} = 1 + 2,5r_j \quad (6.28)$$

где η – динамическая вязкость дисперсной системы; η_0 – динамическая вязкость дисперсионной среды; $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость; r_j – объемная доля частиц дисперсной фазы; 2,5 – коэффициент формы сферических частиц.

Симха распространив метод Эйнштейна на дисперсные системы с частицами, имеющими форму, отличающуюся от сферической при низких градиентах скорости течения, когда частицы ориентированы длинной осью параллельно течению, получил уравнение

$$\eta = \eta_0(1 + ur_j) \quad (6.29)$$

где u – коэффициент формы частиц (для асимметричных частиц всегда больше 2,5).

При больших градиентах скорости течения частицы могут располагаться беспорядочно, в том числе и поперек течения, что приводит к образованию локальных турбулентных областей, для таких дисперсий характерно неньютоновское течение.

Уравнение (6.29), известное как уравнение Симха-Эйнштейна, общее, как для сферических, так и для несферических частиц, часто записывают в форме

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = ur_j \quad (6.30)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ – удельная вязкость – безразмерная величина, показывающая приращение вязкости относительно вязкости дисперсионной среды, приходящееся на дисперсную фазу.

Удельная вязкость зависит только от общего объема, занятого дисперсной фазой и не зависит от размера частиц и их распределения по размерам.

Для разбавленных эмульсий, в которых сферические капли жидкости имеют вязкость η' , Тейлор получил уравнение

$$\eta_{\text{уд}} = 2,5r_j \frac{\eta' + 0,4\eta_0}{\eta' + \eta_0} \quad (6.31)$$

Для дисперсных систем, где возможно парное взаимодействие частиц, приводящее к образованию ориентированных вдоль потока временных агрегатов частиц, Симха предложил уравнение, описывающее вязкость систем со сферическими частицами, в котором взаимодействие между частицами и возможные их столкновения при течении дисперсной системы учитываются дополнительным членом:

$$\eta_{уд} = 2,5r_j + 12,6r_j^2 \quad (6.32)$$

Более точным считается теоретическое уравнение Ванда, полученное для дисперсных систем, в которых образуются агрегаты из двух частиц. В нем не учитывается рассеивание энергии, возможное при столкновении частиц в потоке

$$\eta_{уд} = 2,5r_j + 7,34r_j^2 \quad (6.33)$$

Это уравнение нашло экспериментальное подтверждение при изучении поведения стеклянных сфер в водно-глицериновой среде с высокой вязкостью. Был найден коэффициент для второго члена уравнения (6.32), равный от 9 до 13, что согласуется как с уравнением Ванда, так и с уравнением Симха.

В общем виде можно записать уравнение зависимости вязкости дисперсной системы от объемной концентрации дисперсной фазы в виде

$$\eta/\eta_0 == 1 + ar_j + br_j^2 + cr_j^3 + \dots$$

или

$$\eta_{уд} == ar_j + br_j^2 + cr_j^3 + \dots \quad (6.34)$$

Это уравнение позволяет учесть все виды взаимодействий, возникающих при течении дисперсных систем. Можно отметить, что при концентрации дисперсной фазы менее 1% при расчете второго члена уравнения (6.34) относительная вязкость даже при наибольшем значении постоянной b вносит поправку не более 0,1% от найденной относительной вязкости, что находится в пределах экспериментальной погрешности. При более высокой концентрации дисперсной фазы необходимо учитывать второй член уравнения, а при необходимости высокой точности определения вязкости – и третий.

Уравнение (6.34) можно использовать и для расчета вязкости несферических частиц в зависимости от концентрации. Для таких систем уравнение зависимости вязкости от концентрации принимает вид

$$\eta/\eta_0 == 1 + K_1ar_j + K_2a^2r_j^2 + K_3a^3r_j^3 + \dots \quad (6.35)$$

где \mathbf{a} – параметр, зависящий от формы частиц; K_1, K_2, K_3, \dots – безразмерные постоянные.

Постоянная \mathbf{a} рассчитывается как отношение длинной оси несферических частиц к короткой.

Постоянные уравнений (6.34) и (6.35) зависят не только от формы частиц, но и от градиента скорости течения, так как при низких скоростях течения броуновское движение частиц создает большое сопротивление течению, особенно если асимметричные частицы ориентируются поперек потока. В этой связи экспериментально найденная вязкость дисперсных систем с постоянной концентрацией уменьшается при повышении скорости сдвига даже в том случае, если в дисперсии не образуется пространственная структура. Приведенные выше уравнения справедливы для дисперсных систем, в которых на поверхности частиц не образуется двойной электрический слой или в которых не развита его диффузионная часть.

Если же на поверхности частиц образуется двойной ионный слой диффузионной структуры, то в процессе течения диффузионная обкладка может отрываться от частиц, в результате чего частицы приобретают нескомпенсированный заряд и течение может тормозиться в результате электростатического взаимодействия. Этот эффект, называемый электровязкостным, учитывается добавочным членом в уравнении Эйнштейна (6.28)

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5r_j + 2,5r_j \frac{\varepsilon\zeta/2\pi r}{k\eta_0} \quad (6.36)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды; ζ – электрокинетический потенциал; r – радиус частиц; k – удельная электрическая проводимость среды; η_0 – вязкость дисперсионной среды.

Уравнение (6.36) в 1916 г. предложил Смолуховский для жестких не набухающих частиц. При развитых диффузионных слоях для частиц с $r \gg 10^{-8}$ м при $k \gg 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ ×см $^{-1}$ поправочный член может быть на порядок больше основного.

При введении электролитов и следующим за этим сжатием двойного ионного слоя вязкость падает до некоторого предельного значения, не зависящего от вида добавленного электролита.

Экспериментальная проверка уравнения (6.36) показала, что найденные экспериментальные значения вязкости в 100 раз меньше рассчитанного по уравнению Смолуховского. В связи с этим были предложены другие уравнения, учитывающие электровязкостный эффект, в частности, уравнение Буфа:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5r_j + 2,5r_j q \left(\frac{e\zeta}{k_d T} \right)^2 (1 + kr) f(kr) \quad (6.37)$$

где q – постоянная, зависящая от температуры и природы электролита; e – элементарный заряд; k_d – параметр Дебая, характеризующий толщину двойного ионного слоя; $f(kr)$ – параметр, зависящий от размера частиц и толщины двойного ионного слоя.

Уравнение Буфа более точно учитывает электровязкостный эффект и теоретически предсказывает порядок величины вязкости. Рассчитанные по этому уравнению и найденные экспериментально значения вязкости имеют один порядок, но различаются по величине в 2-3 раза.

6.1.2. Теплопроводность

Теплопроводностью жидкостей и газов называют процесс распространения теплоты при непосредственном соприкосновении частиц, имеющих различную температуру, т. е. процесс атомно – молекулярного характера, не связанный с макроскопическим движением среды.

По закону Фурье для одномерного теплового потока

$$Q = \lambda \frac{\partial T}{\partial l} S, \quad (6.38)$$

где λ – теплопроводность (коэффициент теплопроводности); T – температура; l – длина теплопровода; S – площадь сечения теплопровода.

В системе СИ для коэффициента теплопроводности принята размерность Вт/(м·град) или Вт/(м·К). В литературе может встречаться и другая его размерность. Связь между размерностями коэффициента теплопроводности представлена в табл.6.5.

Таблица 6.5

Единица измерения	$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{К}}$	$\frac{\text{кал}}{\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К}}$
$\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	1	0,01	0,0023885	0,85984
$\frac{\text{Вт}}{\text{см} \cdot \text{К}}$	100	1	0,23885	85,984
$\frac{\text{кал}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{К}}$	418,68	4,1868	1	360,0

$\frac{\text{кал}}{\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{К}}$	1,1630	0,011630	0,002778	1
---	--------	----------	----------	---

Для различных веществ коэффициент теплопроводности различен и в общем случае зависит от структуры, плотности, влажности, давления и температуры.

а) Теплопроводность в газах обуславливается молекулярным движением. В процессе столкновения кинетическая энергия передается от одних молекул к другим. Коэффициент теплопроводности газов лежит в пределах $0,005 \div 0,5$ Вт/(м·К). С повышением температуры коэффициент теплопроводности возрастает, от давления практически не зависит, за исключением очень высоких (больше $2 \cdot 10^8$ Па) и очень низких (меньше $2 \cdot 10^3$ Па) давлений

б) Механизм распространения тепла в жидкости можно представить как процесс переноса энергии путем нестройных упругих колебаний (аналогично механизму распространения звука). Коэффициент теплопроводности капельных жидкостей лежит в пределах $0,08 \div 0,7$ Вт/(м·К). С повышением температуры для большинства жидкостей он убывает, исключения составляют лишь вода и глицерин.

в) Коэффициент теплопроводности строительных и теплоизоляционных материалов лежит в пределах $0,02 \div 3,0$ Вт/(м·К). С повышением температуры он возрастает. Как правило, для материалов с большей плотностью коэффициент теплопроводности имеет более высокие значения. Он зависит также от структуры материала, его пористости и влажности. Для влажного материала коэффициент теплопроводности может быть значительно выше, чем для сухого и воды в отдельности. Так, например, для сухого кирпича он составляет 0,3, для воды 0,6, а для влажного кирпича 0,9 Вт/(м·К).

Материалы с низким значением коэффициента теплопроводности (меньше 0,2 Вт/(м·К)) обычно применяются для тепловой изоляции и называются теплоизоляционными.

г) В чистых металлах распространение тепла обуславливается в основном электронной проводимостью. Наличие примесей в металлах приводит к увеличению структурных неоднородностей, на которых рассеиваются электроны. Этим и объясняется меньшее значение коэффициента теплопроводности сплавов по сравнению с чистыми металлами. Коэффициент теплопроводности металлов лежит в пределах $20 \div 400$ Вт/(м·К). Самым теплопроводным металлом является серебро ($\lambda \approx 410$ Вт/(м·К)), затем идут чистая медь ($\lambda \approx 395$ Вт/(м·К)), золото ($\lambda \approx 300$ Вт/(м·К)), алюминий ($\lambda \approx 210$ Вт/(м·К)) и т. д. Для большинства металлов с повышением температуры коэффициент тепло-

проводности убывает. Он также убывает при наличии разного рода примесей.

д) Теплопроводность неметаллических материалов, особенно диэлектриков, определяется колебанием атомов кристаллической решетки ввиду малого количества свободных электронов, поэтому их коэффициент теплопроводности меньше чем у металлов и сплавов.

е) В анизотропных телах величина коэффициента теплопроводности существенно зависит от направления теплопереноса. Так, например, коэффициент теплопроводности древесины, измеренный поперек волокон, может отличаться в 2 - 3 раза от его значения, измеренного вдоль волокон. Коэффициент теплопроводности в анизотропных телах представляет собой тензор второго ранга

$$\lambda = \begin{pmatrix} \lambda_{xx} & \lambda_{xy} & \lambda_{xz} \\ \lambda_{yx} & \lambda_{yy} & \lambda_{yz} \\ \lambda_{zx} & \lambda_{zy} & \lambda_{zz} \end{pmatrix}$$

Теплопроводность газов и их смесей

Теплопроводность зависит от рода вещества и его состояния. На основании молекулярно-кинетической теории коэффициент теплопроводности газа не зависит от давления. В действительности при значительном увеличении давления теплопроводность газа увеличивается. Зависимость теплопроводности газа от температуры даётся уравнением Сезерленда:

$$\lambda_T = \lambda_0 \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.39)$$

Теплопроводность разных газов при $T=273$ К и константы C представлены в табл. 6.6. Для большего числа газов значения λ_0 и C приводятся в [10]

Таблица 6.6

Газ	λ_0	C	Газ	λ_0	C
Азот	0,0209	102	Кислород	0,0201	144
Аммиак	0,0172	626	Окись углерода	0,0185	156
Водород	0,1370	94	Сернистый газ	0,0066	396
Воздух	0,0201	122	Хлор	0,0062	351

Для одноатомных газов, которые не имеют вращательных или колебательных степеней свободы, коэффициент теплопроводности можно определить как

$$\lambda = \frac{1,989 \cdot 10^{-4} (T/\mu)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v}, \quad (6.40)$$

где λ – теплопроводность, кал/(см·с·К); T – температура, К; μ – молекулярная масса; σ – характеристическое расстояние, Å; Ω_v – интеграл столкновений.

Уравнение (6.40) можно преобразовать к виду

$$\frac{\lambda \mu}{\eta C_v} = 2,25, \quad (6.41)$$

где C_v – теплоемкость при постоянном объеме, кал/(моль·К).

Для расчета теплопроводности многоатомных газов Эйкен предложил модифицировать уравнение (6.41), выделив составляющие энергии поступательного движения и внутренней энергии, и привел к виду

$$\frac{\lambda \mu}{\eta} = C_v + 4,47 \quad (6.42)$$

В последствии Эйкен модифицировал уравнение (6.42) и привел его к виду:

$$\frac{\lambda \mu}{\eta} = 1,32 C_v + 3,52 \quad (6.43)$$

Это уравнение часто называют модифицированной корреляцией Эйкана. Обычно экспериментальные значения λ лежат между значениями, рассчитанными по уравнениям (6.42) и (6.43). Также есть и другие расчетные методы для определения коэффициента теплопроводности.

Теплопроводность газов при низких давлениях увеличивается с температурой. В узких диапазонах зависимость λ от T почти линейна. Если имеются данные о теплопроводности в единственной точке при определенной температуре, они могут быть использованы для определения теплопроводности при другой температуре:

$$\frac{\lambda_{T_2}}{\lambda_{T_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^n \quad (6.44)$$

Теплопроводность всех газов возрастает с давлением, хотя при низких и умеренных давлениях это влияние относительно невелико. Многие корреляции теплопроводности при высоком давлении осно-

вываются на использовании принципа соответствующих состояний. Стил и Тодос предложили корреляцию:

при $\rho_r < 0,5$

$$(\lambda - \lambda^0) \Gamma Z_{кр}^5 = (14,0 \cdot 10^{-8})(e^{0,535\rho_r} - 1), \quad (6.45)$$

при $0,5 < \rho_r < 2$

$$(\lambda - \lambda^0) \Gamma Z_{кр}^5 = (13,1 \cdot 10^{-8})(e^{0,67\rho_r} - 1,069), \quad (6.46)$$

при $2 < \rho_r < 2,8$

$$(\lambda - \lambda^0) \Gamma Z_{кр}^5 = (2,976 \cdot 10^{-8})(e^{1,115\rho_r} - 2,016). \quad (6.47)$$

$$\Gamma = \frac{T_{кр}^{1/6} \mu^{1/2}}{\rho_{кр}^{2/3}}; \quad \rho_r = \frac{\rho}{\rho_{кр}},$$

где λ_0 – теплопроводность при T и низком давлении (1 атм), кал/(см·с·К); ρ_r – приведенная плотность; $Z_{кр}$ – критический коэффициент сжимаемости (приложение А [4]).

Теплопроводность газовой смеси обычно не является линейной функцией состава. В форме, аналогичной теоретическому соотношению для вязкости, теплопроводность газовой смеси определяется как:

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n N_j A_{ij}} \quad (6.48)$$

где λ_i – теплопроводность чистого компонента i ; N_i , N_j – мольные доли компонентов i и j ; A_{ij} – параметр.

$$A_{ij} = k \frac{[1 + (\lambda_{tr_i} / \lambda_{tr_j})^{1/2} (\mu_i / \mu_j)^{1/4}]^2}{[8(1 + \mu_i / \mu_j)]^{1/2}}, \quad (6.49)$$

где λ_{tr} – значение теплопроводности для одноатомного газа; k – коэффициент, значение которого близко к единице ($k = 0,85$).

$$\frac{\lambda_{tr_i}}{\lambda_{tr_j}} = \frac{\Gamma_j \exp(0,0464 T_{r_i}) - \exp(-0,2412 T_{r_i})}{\Gamma_i \exp(0,0464 T_{r_j}) - \exp(-0,2412 T_{r_j})} \quad (6.50)$$

$$T_r = \frac{T}{T_{ê\delta}}$$

Теплопроводность жидкостей и их смесей

Теплопроводность большинства простых органических жидкостей в 10 – 100 раз больше теплопроводности газов при низких давлениях и той же температуре. Она мало зависит от давления, а повышение температуры обычно приводит к уменьшению теплопроводности.

Существуют много методов расчета теплопроводности чистых жидкостей. Почти все они эмпирические и только ограниченно проверенные. Рассмотрим некоторые из них.

Для расчета коэффициента теплопроводности Роббинс и Кингри предложили следующее соотношение

$$\lambda^{(l)} = \frac{(88,0 - 4,94H) \cdot 10^{-3}}{\Delta S^*} \left(\frac{0,55}{T_r} \right)^N C_p \rho^{4/3}, \quad (6.51)$$

где $\lambda^{(l)}$ – теплопроводность жидкости, кал/(см·с·К); C_p – мольная теплоемкость при постоянном давлении, кал/(моль·К); ρ – мольная плотность жидкости, моль/см³.

$$\Delta S^* = \Delta H_{ub} / T_b + R \ln(273 / T_b),$$

где ΔH_{ub} – мольная теплота парообразования при нормальной температуре кипения; T_b – нормальная температура кипения, К. Значения параметров H и N берутся из табл.П.6.5.

Уравнение (6.51) может применяться в диапазоне температур $T_r = 0,4 \div 0,9$.

С другой стороны, Ридель предлагает другое соотношение для расчета теплопроводности:

$$\lambda^{(l)} = \frac{2,64 \cdot 10^{-3}}{\mu^{1/2}} \frac{3 + 20(1 - T_r)^{2/3}}{3 + 20(1 - T_{rb})^{2/3}}, \quad (6.52)$$

где T_{rb} – приведенная температура при нормальной точке кипения ($T_{rb} = T/T_b$); μ – молекулярная масса.

При расчете теплопроводности по уравнению (6.52) были получены плохие результаты для углеводородов с низкой молекулярной массой и углеводородов с разветвленной цепью. Лучшие результаты получались для неуглеводородов.

Филиппов и Новоселова приводят следующую зависимость для расчета теплопроводности бинарных смесей жидкостей:

$$\lambda_m = \lambda_2 N_2 + \lambda_1 (1 - N_2) - 0,72(\lambda_2 - \lambda_1) N_2 (1 - N_2), \quad (6.53)$$

где λ_m , λ_1 , λ_2 – коэффициенты теплопроводности смеси и компонентов смеси соответственно; $\lambda_2 > \lambda_1$; N_2 – мольная доля компонента с большей теплопроводностью.

Уравнение (6.53) можно также записать и в другом виде

$$\frac{\lambda_m - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = Cg_2^2 + g_2(1 - C), \quad (6.54)$$

где g_2 – массовая доля компонента 2; C – константа смеси. Если экспериментальное значение C неизвестно, его обычно принимают равным 0,72. Погрешность расчета коэффициента теплопроводности по соотношениям (6.53) и (6.54) обычно не превышает 4%. Однако эти уравнения не пригодны для многокомпонентных растворов.

Коэффициент теплопроводности суспензий и коллоидных растворов составляет ~ 90% от коэффициента теплопроводности жидкой фазы (по оценке), в которой содержится взвесь, поэтому для его расчета можно пользоваться упрощенной зависимостью:

$$\lambda_m = 0,9\lambda^{(l)}, \quad (6.55)$$

где $\lambda^{(l)}$ – коэффициенты теплопроводности жидкой фазы.

Для эмульсий минеральных масел в воде Ванг и Кнудсен приводят приближенную зависимость на основе принципа аддитивности

$$\lambda_m = \lambda_1 r_1 + \lambda_2 r_2, \quad (6.56)$$

где $\lambda_m, \lambda_1, \lambda_2$ – коэффициенты теплопроводности эмульсии, воды и масла; r_1, r_2 – объемные доли воды и масла в смеси.

Чтобы моделировать типичную зависимость между теплопроводностью и составом смеси и получить соотношение, применимое для многокомпонентных смесей, Вредвельд предложил соотношение для бинарной смеси

$$\lambda_m^r = g_1 \lambda_1^r + g_2 \lambda_2^r \quad (6.57)$$

Для получения более точных результатов необходимо выбрать значение параметра r . Если $r = 1$, то коэффициент теплопроводности определяется по принципу аддитивности. Наиболее приемлемое значение r зависит от отношения λ_2 / λ_1 , где $\lambda_2 > \lambda_1$. Для большинства смесей $1 \leq \lambda_2 / \lambda_1 \leq 2$, и в этом диапазоне значение $r = -2$ обеспечивает достаточную согласованность предсказанных и рассчитанных теплопроводностей.

Для расчета теплопроводности многокомпонентной смеси жидкости соотношение (6.57) преобразуется к виду

$$\lambda_m^r = \sum_{j=1}^n g_j \lambda_j^r \quad (6.58)$$

Теплопроводность пористых материалов

Распространение тепла в пористых материалах обуславливается совокупностью различных явлений. Внутри твердых частей тела, а также в местах непосредственного контакта между ними тепло переносится благодаря теплопроводности. В среде, заполняющей поры, перенос тепла осуществляется теплопроводностью, конвекцией и излучением одновременно. Поэтому коэффициент теплопроводности пористых материалов является величиной, в достаточной степени условной. В этом случае имеет смысл коэффициента теплопроводности некоторого однородного тела, через которое при одинаковых форме, размерах и температуре на его границах проходит тоже количество тепла, что и через данное пористое тело.

Коэффициент теплопроводности пористых тел зависит от их объемной плотности, влажности, степени пористости, формы и размеров пор, температуры и многих других факторов. Определение коэффициента теплопроводности пористых тел в большинстве случаев носит эмпирический характер. Ниже приводятся эмпирические зависимости для расчета коэффициента теплопроводности некоторых пористых материалов.

Для расчета коэффициента теплопроводности **пенматериалов** можно использовать соотношение:

$$\lambda = \lambda_1 - (1,17 - \rho / \rho_1)(\lambda_1 - 0,0244), \quad (6.59)$$

где λ и ρ – коэффициенты теплопроводности и плотность пенматериала; λ_1 и ρ_1 – коэффициенты теплопроводности и плотность твердой массы.

Для расчета коэффициента теплопроводности **древесины** в общем случае может использоваться соотношение

$$\lambda = 1,73 \cdot 10^{-3} \rho (0,1159 + 0,00233 \varphi) + 0,0236, \quad (6.60)$$

где λ и ρ – коэффициенты теплопроводности и плотность древесины; φ – влажность древесины в %.

Коэффициент теплопроводности древесины и волокнистых материалов зависит от направления измерения. Так, если измерение идет:

перпендикулярно волокнам

$$\lambda = 0,0233 + 0,175\rho, \quad (6.61)$$

параллельно волокнам

$$\lambda = 0,0466 + 0,35\rho, \quad (6.62)$$

Для учета воздушных пустот (пор) значение λ плотного материала умножают на примерную величину $(1 - V^{2/3})$, где V – объемное содержание пустот. Повышение влаги в органических материалах на

1% (относительно массы сухого материала) увеличивает его теплопроводность на ~1%.

Для вычислений λ плотного вещества необходима оценка его пористости. Например, если плотность угля с 25%-ной пористостью равна 1200, то действительная плотность $\rho = 1200/0,75=1600 \text{ г/см}^3$.

6.1.3. Коэффициенты диффузии

Диффузия — это перенос вещества из одной области в другую в пределах одной фазы при отсутствии перемешивания (механическим способом или конвекцией). Эксперимент и теория показывают, что диффузия происходит при наличии градиента давления (диффузия под давлением), градиента температуры (термическая диффузия), полей внешних сил, а также градиента концентрации (молекулярная диффузия).

Коэффициент диффузии определяется из уравнения

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} dt,$$

где dm — масса диффундирующего вещества в направлении оси x через сечение S за время dt при градиенте концентрации — dc/dx ; $D = 1 / 3\bar{v}$ — коэффициент диффузии, определяемый потоком вещества, диффундирующего за время $t = 1$ сек через сечение $S=1$ при $dc/dx=1$, $\text{см}^2/\text{с}$ или $\text{м}^2/\text{с}$, \bar{v} — скорость молекул.

В тех случаях, когда нет экспериментальных данных о коэффициенте диффузии D , $\text{см}^2/\text{с}$, для качественной оценки его значения в диапазоне $0 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ можно воспользоваться уравнением.

$$D = \frac{0.00043T^{3/2}}{\rho(v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}},$$

где ρ — давление, МПа; v_A и v_B , m_A и m_B — соответственно молярные объёмы, $\text{см}^3/\text{моль}$, и молекулярные массы компонентов, участвующих в процессе.

Разработана теория, описывающая диффузию в бинарных смесях при давлениях от низких до умеренных. Теория основана на решении уравнения Больцмана и приписывается Чэпмену и Энскогу.

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \frac{[(\mu_A + \mu_B) / \mu_A \mu_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}, \quad (6.63)$$

где D_{AB} — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; T — температура, К; P — давление, атм; σ — характеристическое расстояние, Å ; Ω_D — интеграл

столкновений для диффузии; μ_A, μ_B – молекулярные массы компонент.

Ключом к использованию этого уравнения являются выбор закона межмолекулярных сил и численная оценка σ_{AB} и Ω_D .

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}; \quad \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2};$$

$$\Omega_D = \left(\frac{A}{T^*B}\right) + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} \quad (6.64)$$

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}}; \quad A = 1,06036; \quad B = 0,15610; \quad C = 0,19300; \quad D = 0,47635;$$

$$E = 1,03587; \quad F = 1,52996; \quad G = 1,76474; \quad H = 3,89411,$$

где T – температура, К; T^* – безразмерная температура; ε – характеристическая энергия (энергия при которой силы притяжения и отталкивания молекул равны). Значения ε/k_B и σ , необходимые для расчета коэффициента диффузии по уравнению (6.64) приведены для многих веществ в табл. П.6.1.

Так как уравнения для вязкости газа и коэффициент диффузии при низких давлениях основывается на одной и той же теории Чэмпмена-Энскога, они могут быть использованы для выяснения соотношения между этими двумя свойствами газа.

Коэффициент самодиффузии определяется следующим образом:

$$D_{AA} = 1,20 \frac{RT}{\mu_P} \frac{\Omega_U}{\Omega_D} \eta_A, \quad (6.65)$$

где вязкость η_A выражена в пуазах. Отношение интегралов столкновений Ω_U/Ω_D является слабой функцией kT/ε и приблизительно равно 1,1 при обычных температурах.

Брокау предложил альтернативный метод расчета коэффициентов диффузии в бинарных смесях, содержащих **полярные компоненты**. Используется уравнение (6.63), но интеграл столкновений рассчитывается по формуле:

$$\Omega_D = \Omega_D[\text{по уравнению (6.64)}] + \frac{0,19\delta_{AB}^2}{T^*} \quad (6.66)$$

$$\delta = \frac{1,94 \cdot 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b},$$

где μ_p – дипольный момент, дебай; V_b – мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения, см³/моль; T_b – нормальная температура кипения, К.

$$\varepsilon/k = 1,18(1 + 1,3\delta^2)T_b$$

$$\sigma = \left(\frac{1,585V_b}{1 + 1,3\delta^2} \right)^{1/3}$$

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2}; \quad \sigma_{AB} = (\sigma_A \sigma_B)^{1/2} \quad \frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k} \right)^{1/2}$$

Некоторые методы расчета коэффициента диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях сохраняют общую форму уравнения (6.63) с константами, определенными на основании экспериментальных данных. Метод Фуллера, Шеттлера и Гиддингса оказывается несколько более точным, чем другие перечисленные уравнения, вероятно потому, что он базируется на большем числе данных. Предложенная эмпирическая корреляция имеет форму уравнения:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} [(\mu_A + \mu_B) / \mu_A \mu_B]^{1/2}}{P [(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2}, \quad (6.67)$$

где T выражено в кельвинах, а P – в физических атмосферах. Чтобы вычислить $\sum v$, следует использовать значения составляющих атомных диффузионных объемов, приведенных в табл.6.7.

Поскольку молекулы в жидкости плотно упакованы и большое влияние на них оказывают силовые поля соседних молекул, значение коэффициента диффузии для жидкостей много меньше, чем для газов при низких давлениях, хотя это не обязательно означает, что скорости диффузии в жидкостях будут ниже, так как градиенты концентрации могут быть большими.

Теории жидкого состояния для расчета коэффициентов диффузии слишком идеализированы, и ни одна из них не обеспечивает удовлетворительного соотношения для вычисления D_{AB} . Однако иногда форма теоретического уравнения дает хорошую основу для методов предсказания коэффициентов диффузии. Рассматриваемый случай относится к сферическим молекулам большого размера, диффундирующим в разбавленных растворах. Гидродинамическая теория показывает, что при этом

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\eta_B r_A}, \quad (6.68)$$

где η_B – вязкость растворителя, сП; r_A – радиус сферической молекулы растворенного вещества.

Эта зависимость называется уравнением Стокса – Эйнштейна. Несмотря на то, что оно было выведено для очень частного случая, многие авторы используют формулу $D_{AB} \eta_B / T = f$ (размер молекулы растворенного вещества) как исходную точку разработки корреляции.

Таблица 6.7

<i>Атомные и структурные составляющие диффузионных объемов</i>			
С	16,5	(Cl)	(19,5)
Н	1,98	(S)	(17,0)
О	5,48	Ароматическое кольцо	—20,2
(N)	(5,69)	Гетероциклическое кольцо	—20,2
<i>Диффузионные объемы для простых молекул Σv</i>			
H ₂	7,07	CO	18,9
D ₂	6,70	CO ₂	26,9
He	2,88	N ₂ O	35,9
N ₂	17,9	NH ₃	14,9
O ₂	16,6	H ₂ O	12,7
Воздух	20,1	(CF ₂ Cl ₂)	(114,8)
Ar	16,1	(SF ₆)	(69,7)
Kr	22,8	(Cl ₂)	(37,7)
Xe	(37,9)	(Br ₂)	(67,2)
		(SO ₂)	(41,1)

¹⁾ В скобки заключены значения, основанные только на нескольких точках.

Для бинарной смеси растворенного вещества А в растворителе В коэффициент диффузии D_{AB}^0 компонента А, диффундирующего в бесконечно разбавленном растворе А в В, означает, что каждая молекула А находится в среде по существу чистого В. Далее рассмотрим несколько методов расчета D_{AB}^0 .

Широко используемая корреляция для D_{AB}^0 – метод Вильке-Ченга – является по существу эмпирической модификацией уравнения Стокса – Эйнштейна:

$$D_{AB}^0 = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Phi \mu_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0,6}}, \quad (6.69)$$

где D_{AB}^0 – коэффициент взаимной диффузии растворенного вещества А в растворителе В при очень низкой концентрации А, см²/с; μ_B – молекулярная масса растворителя; T – температура, К; η_B – вязкость растворителя, сП (1·10⁻³ Па·с); V_A – мольный объем растворенного вещества А при его нормальной температуре кипения, см³/моль; Φ – параметр ассоциации растворителя В.

Вильке и Ченг рекомендуют принимать значения Φ равным 2,6 для воды в качестве растворителя, 1,9 для метилового спирта, 1,5 для этилового спирта и 1 для неассоциированных растворителей.

Шайбель предложил модифицировать соотношение Вильке-Ченга исключением параметра ассоциации Φ :

$$D_{AB}^o = \frac{KT}{\eta_B V_A^{1/3}} \quad (6.70)$$

Значение K определяется по уравнению

$$K = (8,2 \cdot 10^{-8}) \left[1 + (3V_B / V_A)^{2/3} \right]$$

за исключением: воды как растворителя, если $V_A < V_B$, то $K=25,2 \cdot 10^{-8}$; бензола как растворителя, если $V_A < 2V_B$, то $K=18,9 \cdot 10^{-8}$, и других растворителей, если $V_A < 2,5V_B$, то $K=17,5 \cdot 10^{-8}$.

Для коэффициентов диффузии неэлектролитов при бесконечном разбавлении в воде Гайдук и Лоди разработали корреляцию:

$$D_{AB}^o = 13,26 \cdot 10^{-5} \eta_W^{-1,14} V_A^{-0,589}, \quad (6.71)$$

где η_W – вязкость воды, сП ($1 \cdot 10^{-3}$ Па·с); V_A – мольный объем растворенного вещества А при его нормальной температуре кипения, см³/моль.

6.2. Поверхностные свойства на границе раздела фаз

6.2.1. Поверхностное натяжение чистых жидкостей и их смесей

Пограничный слой между жидкой и газовой фазами можно рассматривать как третью фазу со свойствами, промежуточными между свойствами жидкости и газа. В результате исследований получено, что молекулы подвержены воздействию неравных сил. При низких плотностях газа на поверхностные молекулы жидкости действуют как поперечные, так и нормальные силы, направленные внутрь жидкости. Поверхностный слой находится в напряженном состоянии и стремится к уменьшению своей площади до минимума, определяемого массой вещества, размерами сосудами и внешними (гравитационными) силами.

Количественный показатель такого напряжения может быть выражен различными способами. Чаще всего для этого используется поверхностное натяжение σ , которое определяется как сила, действующая в плоскости поверхности, в расчете на единицу длины. Согласно этому определению, можно представить обратимый изотермический процесс, при котором площадь поверхности A жидкости увели-

чивается вследствие её растяжения и создаются условия для перехода молекул из объёма жидкости в пограничный слой. Дифференциальная обратимая работа будет равна σ/dA ; в этом случае σ - поверхностная энергия Гиббса в расчете на единицу площади поверхности. Поскольку равновесные системы стремятся обладать минимумом свободной энергии (при постоянных температуре и давлении), произведение σA также стремится к минимуму. При фиксированном значении σ равновесным является состояние, при котором площадь поверхности жидкости минимальна в соответствии с ограничениями системы. Этим стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии объясняется и шарообразная форма капель жидкости (из всех геометрических тел одинакового объёма шар имеет наименьшую поверхность), и самопроизвольное слияние капель при их контакте, а также поднятие жидкости в капиллярах и т.д.

По мере того как температура повышается, поверхностное натяжение жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, уменьшается и принимает нулевое значение в критической точке.

Поверхностное натяжение обычно измеряется в динах на сантиметр (дин/см); поверхностная энергия Гиббса, приходящаяся на единицу площади, выражается в эргах на квадратный сантиметр (эрг/см²). Эти единицы и численные значения σ идентичны. Соотношение с единицами СИ:

$$1 \text{ дин/см} = 1 \text{ эрг/см}^2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

В основном все приемлемые методы расчета поверхностного натяжения жидкости эмпирические. Сагден в 1923 г. предложил соотношение, связывающее поверхностное натяжение σ с плотностями жидкости $\rho^{(l)}$ и ее пара $\rho^{(v)}$

$$\sigma^{1/4} = [P](\rho^{(l)} - \rho^{(v)}) \quad (6.72)$$

Сагден назвал независящий от температуры параметр $[P]$ парахором. Квейл, используя экспериментальные данные о поверхностном натяжении и плотности многих соединений, вычислил их парахоры, представленные в табл.П.6.6.

При использовании $[P]$ из табл. П.6.6, поверхностное натяжение выражается в динах на сантиметр (дин/см), а плотности – в молях на кубический сантиметр (моль/см³).

Вместо экспериментальных данных о плотностях могут быть использованы значения, полученные по корреляциям, связывающим плотность с температурой, тогда уравнение (6.72) принимает вид:

$$\sigma = ([P]\rho_{\text{кип}}^{(l)}) \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r \text{ кип}}} \right)^{4n}, \quad (6.73)$$

$$T_r = T/T_{кр} ; T_{r \text{ кип}} = T_{кип}/T_{кр}$$

где $\rho_{кип}^{(l)}$ – мольная плотность жидкости при нормальной температуре кипения $T_{кип}$, моль/см. значения показателя степени n находятся в пределах 0,25 – 0,31, в зависимости от рода жидкости. Фиштайн приводит следующие значения n : спирты $n = 0,25$, углеводороды и простые эфиры $n = 0,29$, другие органические соединения $n = 0,31$.

Также для расчета поверхностного натяжения чистых жидкостей может быть использован принцип соответственных состояний. Уравнение для расчета поверхностного натяжения чистой жидкости может быть записано в следующем виде

$$\sigma = P_{кр}^{2/3} T_{кр}^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (6.74)$$

$$Q = 0,1207 \left(1 + \frac{T_{r \text{ кип}} \ln P_{кр}}{1 - T_{r \text{ кип}}} \right) - 0,281$$

Однако метод, основанный на использовании принципа соответственных состояний, неприменим для соединений с водородными связями (спирты, кислоты) и квантовых жидкостей (H_2 , He, Ne).

Для расчета поверхностного натяжения неводных смесей, на основе уравнения (6.72) было предложено следующее уравнение:

$$\sigma_m^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_m^{(l)} N_i^{(l)} - \rho_m^{(v)} N_i^{(v)}), \quad (6.75)$$

где σ_m – поверхностное натяжение смеси, дин/см; $[P_i]$ – парахор компонента i ; $N_i^{(l)}$, $N_i^{(v)}$ – мольные доли компонента i в жидкой и паровой фазе, соответственно; $\rho_m^{(l)}$ – плотность жидкой смеси, моль/см³; $\rho_m^{(v)}$ – плотность смеси паров, моль/см³.

Уравнение (6.75) может быть записано также в форме:

$$\sigma_m^{1/4} = \rho_m^{(l)} \sum_{i=1}^n N_i^{(l)} \sigma_i^{1/4} / \rho_i^{(l)} \quad (6.76)$$

Это уравнение имеет то преимущество по сравнению с уравнением (6.75), что при экстремумах состава смеси оно дает правильные значения.

Используя метод круговых процессов (циклов) была получена температурная зависимость для коэффициента поверхностного натяжения в виде

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_F = - \frac{q_f}{T} \quad (6.77)$$

где F – поверхность пленки; q_f – теплота изотермического образования единицы поверхности пленки.

С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, причем для многих жидкостей эта зависимость оказывается линейной вплоть до критической температуры, при которой $\sigma = 0$. Выше критической температуры соединение не может быть в жидком состоянии.

Зависимость σ от температуры описывается выражением:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_{кр}}\right)^n \quad (6.78)$$

где $T_{кр}$ – температура в критической точке; σ_0 и n – постоянные. Для неассоциированных жидкостей $n \approx 1,23$. Для предельных углеводородов нормального строения $n = 1,259$ и $\sigma_0 = 54,292$.

Сравнение значений поверхностного натяжения при двух температурах T_1 и T_2 позволяет записать:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{T_{кр} - T_2}{T_{кр} - T_1}\right)^{1,2} \quad (6.79)$$

Показатель степени в соотношении (6.79) равный 1,2 присущ неполярным жидкостям, а вообще его значение колеблется в интервале от 0,99 до 1,23; среднее значение $\approx 1,16$

6.2.2. Поверхностное натяжение водных растворов и ПАВ

Если для неводных смесей поверхностное натяжение часто аппроксимируется линейной зависимостью от мольной доли, то водные растворы обладают ярко выраженными нелинейными характеристиками.

Для расчета поверхностного натяжения водных бинарных смесей в широких интервалах концентраций растворенного органического вещества и водно-органических систем как с низкой, так и с высокой молекулярной массой может применяться метод Тамуры, Кураты и Одани. В качестве основы для расчета выбирается уравнение (6.75), но для плотностей и концентраций берутся значения, характерные для поверхностного слоя, т.е. $(V^\sigma)^{-1}$ заменяет $\rho_m^{(l)}$ (V^σ – гипотетический мольный объем поверхностного слоя). Значение V^σ определяется по уравнению

$$V^\sigma = \sum_i N_i^\sigma V_i, \quad (6.80)$$

где N_i^σ – мольная доля компонента i в поверхностном слое. Значение V_i выбирается как мольный объем чистого компонента i . Тогда принимая $\rho^{(l)} \gg \rho^{(v)}$, получаем уравнение

$$V^{\sigma} \sigma_m^{1/4} = N_W^{\sigma} [P_W] + N_O^{\sigma} [P_O], \quad (6.81)$$

где индекс *W* означает воду, а индекс *O* – органическое вещество.

Тамура и др. исключили парахор и уравнение для расчета поверхностного натяжения приняло вид

$$\sigma_m^{1/4} = \Psi_W^{\sigma} \sigma_W^{1/4} + \Psi_O^{\sigma} \sigma_O^{1/4} \quad (6.82)$$

$$\Psi_W^{\sigma} = \frac{N_W^{\sigma} V_W}{V^{\sigma}} ; \Psi_O^{\sigma} = \frac{N_O^{\sigma} V_O}{V^{\sigma}},$$

где Ψ_w^{σ} – объемная доля воды в поверхностном слое.

В жидких растворах поверхностное натяжение σ является функцией от концентрации растворенного вещества. Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение – поверхностно-инактивными (ПИАВ).

Поверхностно-активными веществами являются органические соединения, молекулы которых имеют дифильное строение, т.е. они содержат в молекулах одновременно гидрофобную и гидрофильную группы. В качестве гидрофобной группы обычно выступает углеводородный радикал, содержащий 10 – 18 углеродных атомов, чаще всего линейного строения. К гидрофильным группам могут относиться группы: $-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и др. Примером ПАВ в водных растворах могут служить многие органические соединения: жирные кислоты с достаточно длинными углеводородными радикалами, соли этих кислот, сульфокислоты и их соли, аминокислоты, высокомолекулярные спирты, амины.

Концентрируясь на поверхности раздела фаз, дифильные молекулы ПАВ, например молекулы этилового спирта, понижают поверхностное натяжение, так как этиловый спирт обладает меньшим поверхностным натяжением, чем вода.

Таким образом, самопроизвольное понижение поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активными веществами – следствие их концентрирования на поверхности раздела фаз, т.е. адсорбции.

Количественно связь между величиной адсорбции и изменением поверхностного натяжения $d\sigma$ с концентрацией раствора dC определяется адсорбционным уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (6.83)$$

где Γ – изотерма адсорбции Гиббса, моль/см²; C – концентрация ПАВ в растворе, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

При достаточно высокой концентрации растворенного вещества адсорбция достигает предела, т.е. $\Gamma = \Gamma_{\max}$

Из соотношения (6.83) вытекает уравнение Шишковского, устанавливающее зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ:

$$\sigma = \sigma_0 - A \ln(1 + KC), \quad A = \Gamma_{\max} RT \quad (6.84)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя (Н/м); C – концентрация поверхностно-активного вещества (ПАВ); A – постоянная для всего гомологического ряда, не зависящая от природы ПАВ; при температуре 20°C $A \approx 0$; K – постоянная, характеризующая увеличение поверхностной активности ($-\frac{d\sigma}{dC}$) при переходе к каждому последующему члену гомологического ряда. Значение постоянных A и K приводятся в специализированной литературе.

Уравнение Шишковского позволяет определить предел адсорбции (при $KC \gg 1$), так как в таком случае это уравнение принимает вид

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\max} RT \ln K + \Gamma_{\max} RT \ln C \quad (6.85)$$

Построив график, как показано на рис.6.2, по углу наклона (φ) можно определить предел адсорбции, а по отрезку, отсекаемому наклонной линией на оси ординат при $\ln C = 0$, рассчитать постоянную равновесия процесса адсорбции K .

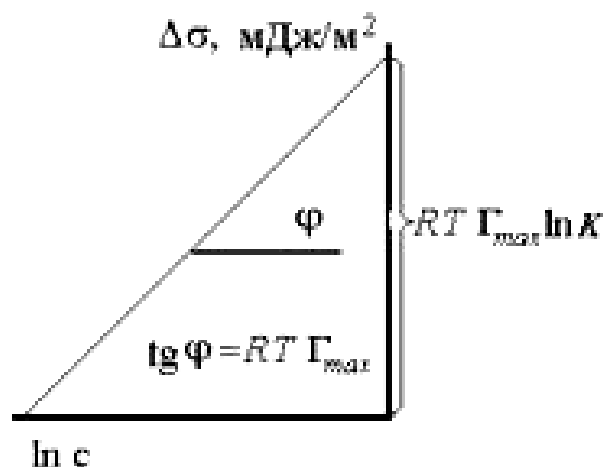


Рис. 6.2.

Понимание адсорбционных процессов имеет важное значение, так как они лежат в основе многих процессов, протекающих на границе раздела фаз.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.6.1

Параметры потенциала Леннарда-Джонса

Вещество		$\sigma_0^{2)}$, см ² /МОЛЬ	σ , Å	ε/k , К
Ar	Аргон	56,08	3,542	93,3
He	Гелий	20,95	2,551 ³⁾	10,22
Kr	Криптон	61,62	3,655	178,9
Ne	Неон	28,30	2,820	32,8
Xe	Ксенон	83,66	4,047	231,0
	Воздух	64,50	3,711	78,6
AsH ₃	Арсин	89,88	4,145	259,8
BCl ₃	Бора хлорид	170,1	5,127	337,7
BF ₃	Бора фторид	93,35	4,198	186,3
B(OCH ₃) ₃	Метилборат	210,3	5,503	396,7
Br ₂	Бром	100,1	4,296	507,9
CCl ₄	Углерода тетрахлорид	265,5	5,947	322,7
CF ₄	Углерода тетрафторид	127,9	4,662	134,0
CHCl ₃	Хлороформ	197,5	5,389	340,2
CH ₂ Cl ₂	Метиленхлорид	148,3	4,898	356,3
CH ₃ Br	Метилбромид	88,14	4,118	449,2
CH ₃ Cl	Метилхлорид	92,31	4,182	350
CH ₃ OH	Метанол	60,17	3,626	481,8
CH ₄	Метан	66,98	3,758	148,6
CO	Углерода монооксид	63,41	3,690	91,7
COS	Карбонилсульфид	88,91	4,130	336,0
CO ₂	Углерода диоксид	77,25	3,941	195,2
CS ₂	Углерода дисульфид	113,7	4,483	467
C ₂ H ₂	Ацетилен	82,79	4,033	231,8
C ₂ H ₄	Этилен	91,06	4,163	224,7
C ₂ H ₆	Этан	110,7	4,443	215,7
C ₂ H ₅ Cl	Этилхлорид	148,3	4,898	300
C ₂ H ₅ OH	Этанол	117,3	4,530	362,6
C ₂ N ₂	Дициан	104,7	4,361	348,6
CH ₃ OCH ₃	Диметиловый эфир	100,9	4,307	395,0
CH ₃ CHCH ₃	Пропилен	129,2	4,678	298,9
CH ₃ CCN	Метилацетилен	136,2	4,761	251,8
C ₃ H ₆	Циклопропан	140,2	4,807	248,9
C ₃ H ₈	Пропан	169,2	5,118	237,1
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	<i>n</i> -Пропиловый спирт	118,8	4,549	576,7
CH ₃ COCH ₃	Ацетон	122,8	4,600	560,2
CH ₃ COOCH ₃	Метилацетат	151,8	4,936	469,8
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -Бутан	130,0	4,687	531,4
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀	Изобутан	185,6	5,278	330,1
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Диэтиловый эфир	231,0	5,678	313,8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Этилацетат	178,0	5,205	521,3
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -Пентан	244,2	5,784	341,1
C(CH ₃) ₄	2,2-Диметилпропан	340,9	6,464	193,4
C ₆ H ₆	Бензол	193,2	5,349	412,3
C ₆ H ₁₂	Циклогексан	298,2	6,182	297,1
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -Гексан	265,7	5,949	399,3
Cl ₂	Хлор	94,65	4,217	316,0
F ₂	Фтор	47,75	3,357	112,6
HBr	Водорода бромид	47,58	3,353	449
HCN	Водорода цианид	60,37	3,630	569,1
HCl	Водорода хлорид	46,98	3,339	344,7
HF	Водорода фторид	39,37	3,148	330

Продолжение табл. П.6.1

Вещество	σ_0^{21} , см ² /моль	σ , Å	ϵ/k , К	
HI	Водорода иодид	94,24	4,211	288,7
H ₂	Водород	28,51	2,827	59,7
H ₂ O	Вода	23,25	2,641	809,1
H ₂ O ₂	Водорода перекись	93,24	4,196	289,3
H ₂ S	Водорода сульфид	60,02	3,623	301,1
Hg	Ртуть	33,03	2,969	750
HgBr ₂	Ртути бромид	165,5	5,080	686,2
HgCl ₂	Ртути хлорид	118,9	4,550	750
HgI ₂	Ртутит иодид	224,6	5,625	695,2
I ₂	Иод	173,4	5,160	474,2
NH ₃	Аммиак	30,78	2,900	558,3
NO	Азота оксид	53,74	3,492	116,7
NOCl	Нитрозилхлорид	87,75	4,112	395,3
N ₂	Азот	69,14	3,798	71,4
N ₂ O	Азота закись	70,80	3,828	232,4
O ₂	Кислород	52,60	3,467	106,7
PH ₃	Фосфин	79,63	3,981	251,5
SF ₆	Серы гексафторид	170,2	5,128	222,1
SO ₂	Серы диоксид	87,75	4,112	335,4
SiF ₄	Кремния тетрафторид	146,7	4,880	171,9
SiH ₄	Кремния гидрид	85,97	4,084	207,6
SnBr ₄	Олова бромид	329,0	6,388	563,7
UF ₆	Урана гексафторид	268,1	5,967	236,8

¹ R. A. Svehla, NASA Tech. R-132, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1962.

² $b_0 = 2/3 \pi N_0 \sigma^3$, где N_0 — число Авогадро.

³ Параметр σ определяется по формулам квантовой механики.

Таблица П.6.2

Параметры потенциала Штокмайера

	Дипольный момент μ_p , дебай	σ , Å	ϵ/k , К	δ
H ₂ O	1,85	2,52	775	1,0
NH ₃	1,47	3,15	358	0,7
HCl	1,08	3,36	328	0,34
HBr	0,80	3,41	417	0,14
HI	0,42	4,13	313	0,029
SO ₂	1,63	4,04	347	0,42
H ₂ S	0,92	3,49	343	0,21
NOCl	1,83	3,53	690	0,4
CHCl ₃	1,013	5,31	355	0,07
CH ₂ Cl ₂	1,57	4,52	483	0,2
CH ₃ Cl	1,87	3,94	414	0,5
CH ₃ Br	1,80	4,25	382	0,4
C ₂ H ₅ Cl	2,03	4,45	423	0,4
CH ₃ OH	1,70	3,69	417	0,5
C ₂ H ₅ OH	1,69	4,31	431	0,3
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	1,69	4,71	495	0,2
<i>iso</i> -C ₃ H ₇ OH	1,69	4,64	518	0,2
(CH ₃) ₂ O	1,30	4,21	432	0,19
(C ₂ H ₅) ₂ O	1,15	5,49	362	0,08
(CH ₃) ₂ CO	2,88	4,50	549	0,60
CH ₃ COOCH ₃	1,72	5,04	418	0,2
CH ₃ COOC ₂ H ₅	1,78	5,24	499	0,16
CH ₃ NO ₂	2,15	4,16	290	2,3

Таблица П.6.3
Групповые составляющие C_i для определения a^* (в мкП)

Группа	Составляющая C_i	Группа	Составляющая C_i
$-\text{CH}_3$	9,04	>C= (в кольце)	3,59
>CH_2 (вне кольца)	6,47	$-\text{F}$	4,46
>CH- (вне кольца)	2,67	$-\text{Cl}$	10,06
>C< (вне кольца)	-1,53	$-\text{Br}$	12,83
$=\text{CH}_2$	7,68	$-\text{OH}$ (спирты)	7,96
$=\text{CH-}$ (вне кольца)	5,53	>O (вне кольца)	3,59
>C= (вне кольца)	1,78	>C=O (вне кольца)	12,02
$\equiv\text{CH}$	7,41	$-\text{CHO}$ (альдегиды)	14,02
$\equiv\text{C-}$ (вне кольца)	5,24	$-\text{COOH}$ (кислоты)	18,65
>CH_2 (в кольце)	6,91	$-\text{COO-}$ (сложные эфиры)	13,41
>CH- (в кольце)	1,16	или HCOO (формиаты)	9,71
>C< (в кольце)	0,23	$-\text{NH}_2$	9,71
$=\text{C-}$ (в кольце)	5,90	>NH (вне кольца)	3,68
		$=\text{N-}$ (в кольце)	4,97
		$-\text{CN}$	18,13
		>S (в кольце)	8,86

Таблица П.6.4
Групповые составляющие для определения A и B по методу Оррика и Эрбара

Группа	A	B
Атомы углерода ¹⁾	$(-6,95 + 0,21n)$	$275 + 99n$
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	-0,15	0,35
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	-1,20	400
Двойная связь	0,24	-90
Пятичленное кольцо	0,10	32
Шестичленное кольцо	-0,45	250
Ароматическое кольцо	0	20
орто-замещение	-0,12	100
Мета-замещение	0,05	-34
Пара-замещение	-0,01	-5
Хлор	-0,61	220
Бром	-1,25	365
Иод	-1,75	400
$-\text{OH}$	-3,00	1600
$-\text{COO-}$	-1,00	420
$-\text{O-}$	-0,38	140
$\begin{array}{c} \\ -\text{C=O} \end{array}$	-0,50	350
$-\text{COOH}$	-0,90	770

¹⁾ n — число атомов углерода без включения тех, которые показаны в других группах.

Таблица П.6.5

Значения H и N для уравнения (6.51)

	Число групп	H ¹⁾
Неразветвленные углеводороды:		
насыщенные		0
ненасыщенные		0
циклические		0
Алкильные группы в разветвлениях угле- родной цепи:		
CH_3-	1	1
	2	2
	3	3
C_2H_5-	1	2
<i>изо</i> - C_3H_7-	1	2
C_4H_9-	1	2
Заместители		
$\text{eF}-$	1	1
	2	2
$\text{Cl}-$	1	1
	2	2
	3 или 4	3
$\text{Br}-$	1	4
	2	6
$\text{I}-$	1	5
$-\text{OH}$	1 (<i>изо</i> -)	1
	1	-1
	2	0
	1 (<i>трет</i> -)	5
Кислородные замещения:		
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$ (кетоны, альдегиды)		0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$ (кислоты, сложные эфиры)		0
$-\text{O}-$ (простые эфиры)		2
Замещение на $-\text{NH}_2$	1	1
Плотность жидкости, г/см^3 :		
<1		1
>1		0

¹⁾ Для соединений, содержащих несколько функциональных групп, величина H аддитивна.

Таблица П.6.6

Структурные составляющие для расчета парахора

Углерод—водород:	
C	9,0
H	15,5
CH ₃ —	55,5
—CH ₂ —	40,0 ²⁾
CH ₃ —CH(CH ₃)—	133,3
CH ₃ —CH ₂ —CH(CH ₃)—	171,9
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH(CH ₃)—	211,7
CH ₃ —CH(CH ₃)—CH ₂ —	173,3
CH ₃ —CH ₂ —CH(C ₂ H ₅)—	209,5
CH ₃ —C(CH ₃) ₂ —	170,4
CH ₃ —CH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	207,5
CH ₃ —CH(CH ₃)—CH(CH ₃)—	207,9
CH ₃ —CH(CH ₃)—C(CH ₃) ₂ —	243,5
C ₆ H ₅ —	189,6
Особые группы:	
—COO—	63,8
—COOH	73,8
—OH	29,8
—NH ₂	42,5
—O—	20,0
—NO ₂ (нитриты)	74
—NO ₃ (нитраты)	93
—CO(NH ₂)	91,7
=O (кетоны)	
три атома углерода	22,3
четыре атома углерода	20,0
пять атомов углерода	18,5
шесть атомов углерода	17,3
—CHO	66
O (кроме указанных выше случаев)	20
N (кроме указанных выше случаев)	17,5
S	49,1
P	40,5
F	26,1
Cl	55,2
Br	68,0
I	90,3
Двойная связь:	
конец цепи	19,1
в положении 2, 3	17,7
в положении 3, 4	16,3
Тройная связь	40,6
Замкнутые кольца:	
трехчленное	12,5
четырёхчленное	6,0
пятичленное	3,0
шестишленное	0,8

¹⁾ В модифицированном виде взято из работы [44].

²⁾ Если $n > 12$ в $(CH_2)_n$ увеличить значение составляющей до 40,3.

Библиографический список

1. Шпильрайн Э.Э., Кессельман М.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. - М.: Энергия, 1977.-196 с.
2. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. - М.: Энергия, 1980.-290 с.
3. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. - М.: Энергия, 1974.-477 с.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: -Л.: Химия, 1982.-592 с.
5. Базаров И.П. Термодинамика. - М.: Высшая школа, 1976 -447 с.
6. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. Справочник/ Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А. и др. -М.: Атомиздат,1980.-208 с.
7. Новиков И.И. Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984 -592 с.
8. Бэр Г.Д. Техническая термодинамика. - М.: Мир, 1977.- 518 с.
9. Присняков В.Ф. Кипение – Киев: Наук. Думка, 1988. – 240 с.
10. Справочник по физико – техническим основам криогеники./ М.П. Малков, И.Б. Данилов, А.Г. Зельдович и др. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 432 с.
11. Волков В.А. Коллоидная химия. – М.. МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2001, - 640с.
12. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л., «Химия», 1977 – 360 с..
13. Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М.: Наука, 1976.- 584 с.
14. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики и физической химии. - М.: Высш. школа, 1973.-480 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИНДЕКСЫ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	9
1.1. Общие понятия и соотношения	9
1.2. Основные соотношения для калорических свойств	15
1.2.1. Соотношения для энтальпии и внутренней энергии	15
1.2.2. Основные соотношения для теплоемкости	16
1.3. Условия равновесия термодинамической системы и критерии его устойчивости	18
1.3.1. Давление и температура при равновесии	19
1.3.2. Условия равновесия для неизолированных систем	20
1.3.3. Критерии устойчивости равновесия однородной системы	20
2. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА	24
2.1. Химический потенциал	24
2.2. Условия равновесия фаз	25
2.3. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса	26
2.4. Фазовые диаграммы	29
2.5. Уравнения пограничных кривых и свойства в области равновесия двух фаз	33
2.5.1. Равновесие жидкость - пар	33
2.5.2. Равновесие кристалл-пар	38
2.5.3. Равновесие кристалл – жидкость	38
2.5.4. Термодинамические свойства двухфазной смеси	40
2.6. Типы равновесия фаз. Бинодаль и спинодаль	41
2.7. Термодинамические свойства чистого вещества в околокритической области	45

2.8. Равновесие диспергированной фазы и фазовые переходы при неодинаковых давлениях фаз	52
2.9. Свойства чистого вещества в метастабильной области	55
2.9.1. Достижимый перегрев жидкости и ее термическое уравнение состояние в метастабильной области	58
2.9.2. Метастабильные состояния при конденсации и затвердевании	63
3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	68
3.1 Термодинамические поверхности и диаграммы чистого вещества	68
3.2 Термодинамические свойства чистых веществ в однофазном состоянии	78
3.2.1 Идеальный газ	81
3.2.2 Реальный газ	86
3.2.3. Уравнения состояния жидкости и твёрдого тела	94
3.3. Особенности поведения свойств на пограничных кривых	102
3.4. Свойства вещества в трехфазной области	103
3.5. Применение методов подобия в термодинамике	105
4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОДНОФАЗНЫХ СИСТЕМ	109
4.1. Общие соотношения для смесей	109
4.2. Смесь идеальных газов	110
4.3. Смесь реальных газов	112
4.4. Жидкие и твердые смеси (растворы)	120
5. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	122
5.1. Общие условия фазового равновесия многокомпонентных систем	122
5.2. Летучесть и её свойства	123
5.3. Вычисление летучести вещества	126
5.3.1. Летучесть газа	126
5.3.2. Летучесть жидкости и твердого тела	127

5.3.3. Летучесть и активность компонента смеси	129
5.3.4. Летучесть и устойчивость фазового равновесия многокомпонентных систем	134
5.4. Растворимость	135
5.4.1. Растворимость газа в жидкости	138
5.4.2. Растворимость твердого тела в жидкости	144
5.4.3. Растворимость жидкости и твердых тел в газах (парах)	147
5.4.4. Взаимная растворимость веществ находящихся в одинаковом агрегатном состоянии	149
5.5. Фазовое равновесие в бинарных растворах	153
5.5.1. Равновесие жидкость - пар в идеальных растворах	154
5.5.2. Равновесие жидкость - пар в растворе с нелетучим компонентом	157
5.5.3. Равновесие жидкость - пар в неидеальных растворах	158
5.5.4. Равновесие твёрдое тело – жидкость в бинарных системах	161
5.5.5. Критическая область в растворах	167
5.5.6. Калорические диаграммы для областей фазовых переходов	169
5.5.7. Тепловые эффекты при фазовых переходах	171
6. ПЕРЕНОСНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА	174
6.1. Переносные свойства жидкостей и газов	174
6.1.1. Вязкость	174
6.1.2. Теплопроводность	187
6.1.3. Коэффициенты диффузии	195
6.2. Поверхностные свойства на границе раздела фаз	199
6.2.1. Поверхностное натяжение чистых жидкостей и их смесей	199
6.2.2. Поверхностное натяжение водных растворов, ПАВ	202
ПРИЛОЖЕНИЕ	205
ЛИТЕРАТУРА	210