

5.1. Фазовые переходы

Во многих агрегатах теплоэнергетических и других промышленных установок применяемые в качестве теплоносителей и рабочих тел вещества находятся в таких состояниях, что свойства их невозможно описать, исходя из концепции идеального газа. Более того, при осуществлении рабочих процессов эти вещества могут изменять свое агрегатное состояние, переходя, например, из жидкого состояния в газообразное и наоборот. Наличие таких *фазовых переходов* является одной из существеннейших черт, отличающих свойства реальных веществ от идеального газа.

Каждое вещество в зависимости от параметров состояния может существовать в любом из трех агрегатных состояний – газообразном, жидком или твердом, в котором некоторые вещества имеют несколько кристаллических модификаций или различных фаз. Например, уран при температуре 669°C переходит из одной кристаллической модификации в другую с изменением объема, что надо учитывать при конструировании тепловыделяющих элементов АЭС.

При постоянном внешнем давлении переход вещества из одной фазы в другую происходит при вполне определенной неизменной температуре, так что для каждого вещества существует своя, присущая только ему, однозначная зависимость между давлением и температурой, при которой каждый из фазовых переходов осуществляется. Графическое изображение этих зависимостей в координатах p, T представляет собой фазовую p, T диаграмму. Пример такой диаграммы для диоксида углерода CO_2 приведен на рис.5.1. Подобный вид диаграммы имеют большинство веществ. Вместе с тем, существуют вещества (вода, висмут), у которых линия плавления в этой диаграмме имеет отрицательный наклон, т.е. у воды температура плавления с увеличением давления уменьшается (рис. 5.2). Такие вещества называются *аномальными*

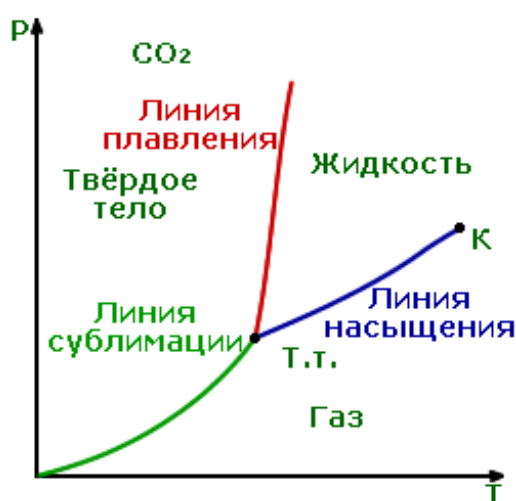


Рис. 5.1

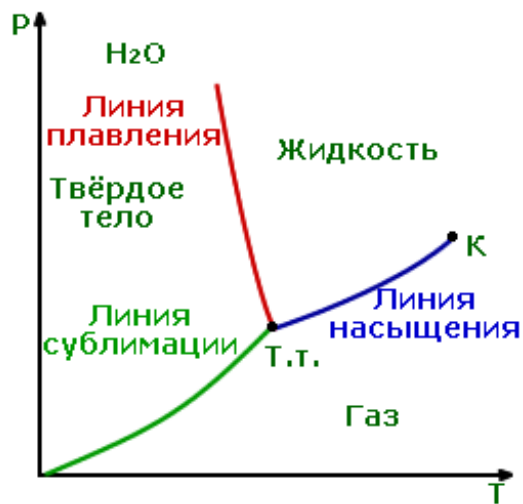


Рис. 5.2

Во время фазового перехода равновесно сосуществуют две фазы. Доля вновь образующейся фазы постепенно изменяется от 0 до 1. В диаграмме p, v для процесса парообразования (рис. 5.3) это соответствует изменению состояния от точки 1 до точки 2. Этот процесс может быть остановлен в любой промежуточной точке (например, в точке a на рис.5.3) и система может оставаться в таком состоянии сколь угодно долго. Поэтому каждая точка на линиях фазовых переходов в p, T диаграмме (рис. 5.1, 5.2) соответствует состоянию *фазового равновесия*.



Рис. 5.3

Для фазового перехода жидкость – пар с повышением давления свойства сосуществующих фаз сближаются (рис. 5.4) и при некотором давлении и, соответственно, температуре становятся тождественными. Это состояние вещества называется критическим, определяющие его давление и температура также называются критическими, а соответствующие ему точки во всех диаграммах – *критическими точками*. Выше *критического давления* при любой температуре не происходит разделения вещества на две фазы жидкости и пара, а выше *критической температуры* такого разделения не происходит при любом давлении.

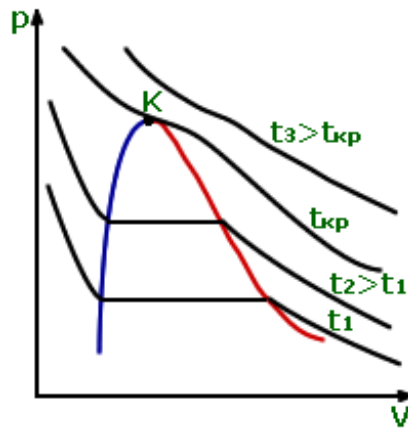


Рис. 5.4

Критическое состояние является предельным состоянием двухфазной области и изотерма фазового перехода здесь вырождается в точку, являющуюся точкой перегиба в p, v диаграмме. Поэтому условия, определяющие критическую точку, формулируются как

$$(\partial p / \partial v)_{T_c} = 0 \quad (\partial^2 p / \partial v^2)_{T_c} = 0 \quad (5.1)$$

Следует отметить некоторую условность понятий “жидкость” и “газ” для обозначения однофазных состояний вещества. Например, осуществить переход из состояния А в области, которую называют областью жидкости (рис. 5.5), к состоянию D, которое называется состоянием газа (пара) можно по изотерме. При этом в точке В на линии насыщения происходит разделение вещества на две фазы, свойства которых (удельный объем, удельная энтальпия и др.) различаются, причем изменение свойств происходит скачком. В процессе фазового перехода вещество постепенно переходит из одной фазы в другую и по окончании его свойства вещества существенно отличаются от тех, которыми оно обладало перед началом фазового перехода.

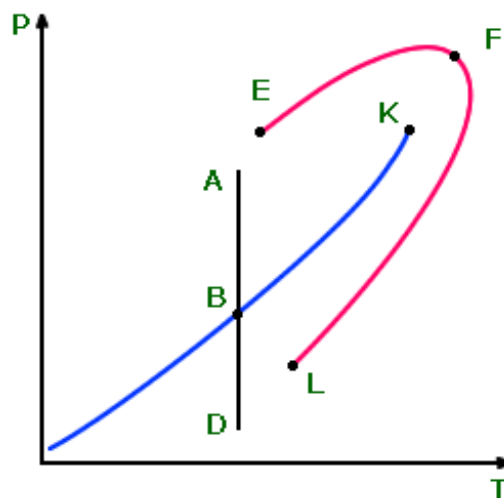


Рис. 5.5

Однако подобный же перевод вещества из области жидкости в область пара можно произвести и по линии EFL, огибающей критическую точку. При этом будет происходить непрерывный переход от жидкости к газу, так как линия EFL нигде не попадает в область сосуществования двух фаз. Следовательно, вещество не будет во время перехода распадаться на две фазы, а останется однофазным. Выше критической точки нет границы, на которой скачком изменялись бы свойства вещества. Этот факт свидетельствует о том, что взаимодействие молекул в жидкости и в газе подчиняется общим закономерностям, отличаясь лишь количественными соотношениями. Отсюда, в свою очередь, можно сделать вывод, что принципиально возможно существование уравнения состояния, которое бы описывало свойства обеих фаз. Имея в виду все эти обстоятельства, будем применять термин “реальный газ” как общий, объединяющий понятия “жидкость” и “газ (пар)”.

Для фазового перехода жидкость – твердое тело критической точки не существует и, следовательно, переход вещества из одного из этих состояний в другое всегда сопровождается разделением вещества на две сосуществующие фазы.

На диаграмме p, T (рис. 5.1, 5.2) видно, что при понижении температуры линия плавления стыкуется с линией насыщения. Это означает, что в этом состоянии сосуществуют три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Такое состояние называется *тройной точкой*. При температурах и давлениях более низких, чем их значения в тройной точке, вещество в жидком состоянии не существует. Характерным практическим примером использования этого обстоятельства является широкое применение “сухого льда” – твердого диоксида углерода CO_2 – для кратковременного поддержания пищевых продуктов в охлажденном состоянии. Параметры CO_2 в тройной точке равны: $p_T = 618$ кПа, $t_T = -56,6^\circ C$. Поэтому при атмосферном давлении $p_{ат} = 100$ кПа диоксид углерода в жидком состоянии не существует (рис. 5.1). Твердый диоксид углерода при этом давлении, отводя $570,8$ кДж/кг теплоты от охлаждаемых продуктов, *сублимируется* – переходит прямо в газообразное состояние – и при этом исключается возможность “подмочить” продукты.

Каждая точка линий фазового равновесия в диаграмме p, T в диаграмме p, v разворачивается в линию, как это было показано на примере процесса парообразования (рис. 5.3, 5.4). Эта линия ограничена точками, изображающими состояния фаз (точки 1 и 2 на рис. 5.3). Совокупности таких точек образуют *пограничные линии* и каждой линии фазового равновесия в p, T – диаграмме соответствует своя область сосуществования двух фаз в p, v – диаграмме. Пример такой диаграммы для нормального вещества показан на рис. 5.6. В этой диаграмме обозначены: K_e и K_f – левая и правая пограничные кривые двухфазной области жидкость – пар (линия насыщения, K – критическая точка). Для этого перехода все свойства жидкости на левой пограничной кривой обозначаются индексом $'$, а свойства пара на верхней пограничной кривой – индексом $''$;

ab и lf –левая и правая пограничные кривые двухфазной области твердое тело –пар (линия сублимации);

bc и ed –левая и правая пограничные кривые двухфазной области твердое тело –жидкость (линия плавления);

bef –состояние, соответствующее тройной точке.



Рис. 5.6

Каждый процесс фазового перехода совершается при подводе (или отводе при противоположном направлении процесса) определенного количества теплоты, называемого *теплотой фазового перехода*. Характер изменения *теплоты парообразования* водяного пара в зависимости от температуры показан на рис. 5.7

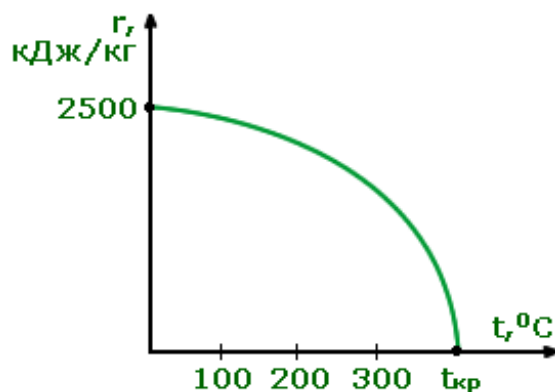


Рис. 5.7

Рассмотрев общую физическую картину осуществления фазовых переходов, выясним термодинамические закономерности, которым они подчиняются.

Теплоту фазового перехода, например процесса парообразования, можно выразить по уравнению первого закона термодинамики (1.17) как теплоту, подводимую в изобарном процессе 1–2 (рис.5.3) $q = h'' - h'$. Но этот процесс является и изотермическим и для него по уравнению второго закона (2.1) справедливо: $q = T(s'' - s')$. Сравнив эти выражения, получим

$$h' - Ts' = h'' - Ts'' \quad (5.2)$$

или

$$g' = g'' \quad (5.3)$$

где g по (4.17) есть химический потенциал. Это условие, полученное здесь на примере процесса парообразования, справедливо для любого фазового перехода. Таким образом, условия, при которых фазы сосуществуют в равновесии, состоят в равенстве температур, давлений и химических потенциалов фаз. Другими словами, фазовое равновесие существует, как мы видели ранее, при равенстве температур и давлений фаз, но не при любом произвольном сочетании этих параметров, а только при таких значениях температуры и давления, при которых химические потенциалы фаз равны. Это условие и определяет однозначную зависимость между температурой и давлением для каждого фазового перехода.

Рассмотрим, например, как можно найти *давление насыщения*, при котором происходит фазовый переход жидкость–пар при некоторой температуре T . Для этого построим график зависимости химического потенциала от давления (рис. 5.8) для жидкости (кривая 1–2) и для пара (кривая 3–4). Точка их пересечения (тч. S на рис. 5.8) определит давление насыщения.

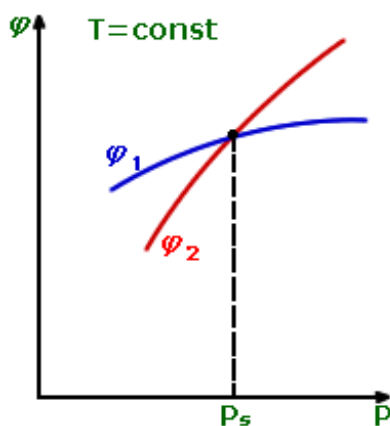


Рис. 5.8

Из условий существования фазового равновесия, следует правило, определяющее число фаз, которые могут одновременно существовать в равновесии в данной термодинамической системе.

$$N \leq K+2 \quad (5.4)$$

где K – число компонентов системы. Таким образом, в чистом веществе ($K = 1$) одновременно в равновесии могут находиться не более трех фаз, а в бинарном растворе – не более четырех. Если же число фаз в системе меньше, чем $K + 2$, то величина

$$f = K + 2 - N \quad (5.5)$$

определяет число независимых параметров, которые в некоторых пределах могут быть произвольно изменены без нарушения фазового состояния системы. Эта величина носит название *числа термодинамических степеней свободы* системы, а выражения (5.4) и (5.5) называются *правилом фаз Гиббса*.

Для однофазного чистого вещества ($N = 1$) число термодинамических степеней свободы $f = 2$. Такими независимыми переменными могут являться, например, давление и температура. Если произвольно задать значения давления и температуры, то все другие свойства вещества (удельный объем, удельная энтальпия, удельная энтропия и т.д.) будут определены однозначно. В то же время задаваемые значения давления и температуры могут варьироваться независимо друг от друга, а соответствующие им состояния вещества будут все так же относиться к однофазной области.

Если чистое вещество содержит две фазы, находящиеся в равновесии ($N = 2$), то число термодинамических степеней свободы $f = 1$ и независимой переменной может являться или давление, или температура. Заданная, например, температура однозначно определяет давление и другие термодинамические свойства каждой из фаз. Изменение ее вызовет и изменение всех этих величин.

Трехфазное состояние чистого вещества ($N = 3$) имеет нулевое число термодинамических степеней свободы. Тройная точка каждого вещества существует при строго определенных параметрах и отклонение любого из них приводит к исчезновению одной из фаз, что может быть обнаружено. Это позволяет воспроизводить системы со строго одинаковыми значениями параметров, прежде всего температуры, что используется в метрологии для воспроизведения реперных точек температурной шкалы. Так, основной реперной точкой Международной температурной шкалы 1990 г. (МТШ –90) является температура тройной точки воды, равная 273,16 К (0,01°C)

Условие (5.3) позволяет получить и аналитическую зависимость между давлением и свойствами находящихся в равновесии фаз. Действительно, так как это условие справедливо для любой точки двухфазного состояния вещества, то при изменении его в пределах двухфазной области изменения химических потенциалов фаз должны быть одинаковы, т.е., например, для парообразования $dg' = dg''$ или

$$(\partial g' / \partial p)_T dp + (\partial g' / \partial T)_p dT = (\partial g'' / \partial p)_T dp + (\partial g'' / \partial T)_p dT \quad (5.6)$$

Подставив сюда выражения для частных производных по (4.12) и (4.13), после некоторых преобразований получим

$$dp_s /dT_s =r/T_s(v'' -v') \quad (5.7)$$

Это уравнение получено для процесса парообразования. Обобщая его, для любого фазового перехода можно записать

$$dp/dT =\lambda/T(v_2 -v_1) \quad (5.8)$$

Здесь λ –теплота фазового перехода, v_1 и v_2 – удельные объемы исходной и получающейся фаз, dp/dT – производная по линии фазового равновесия, определяющая наклон этой линии в p,T – диаграмме. Подчеркнем, что эта производная является полной, поскольку в двухфазной области давление и температура однозначно определяют друг друга. Уравнение (5.8) и его частный вид для процесса парообразования (5.7) носят название *уравнения Клапейрона –Клаузиуса*.

Уравнение Клапейрона –Клаузиуса является одним из немногочисленных строгих теоретических уравнений, которыми мы располагаем для анализа свойств реальных газов, и широко применяется при вычислениях термодинамических свойств веществ в области фазовых переходов. Воспользовавшись им, можно проанализировать ход кривых фазового равновесия в p,T –диаграмме.

При переходе вещества из жидкого состояния в пар теплота парообразования положительна и удельный объем всегда увеличивается, т.е. $v_{п} -v_{ж} >0$. Тогда из (5.7) следует, что $dp_s/dT_s >0$, т.е. давление насыщенного пара с ростом температуры для всех веществ возрастает и кривая насыщения всегда образует острый угол с осью температур (рис.5.1, 5.2). Аналогичная зависимость будет и для перехода вещества из твердой фазы в пар (газ), так как теплота сублимации положительна, а удельный объем газа всегда намного больше объема твердого тела, т.е. $v_{г} -v_{тв} >0$ и из (5.8) следует, что $dp/dT >0$ (рис. 5.1, 5.2)

Подобной однозначной зависимости не наблюдается для перехода из твердой фазы в жидкую. Теплота плавления здесь также положительна, но объем при плавлении у одних веществ увеличивается, а у других уменьшается. У большинства веществ удельный объем увеличивается и $v_{ж} -v_{тв} >0$. Из уравнения (5.8) в этом случае следует $dp/dT >0$ и для этих *–нормальных* –веществ линия плавления в p,T –диаграмме имеет острый угол с осью температур. У них температура плавления с ростом давления увеличивается. У некоторых же *–аномальных* –веществ, таких как вода, висмут и др., удельный объем жидкости меньше удельного объема твердого тела, т.е. $v_{ж} -v_{тв} <0$, $dp/dT <0$ и линия плавления располагается в p,T –диаграмме так, как показано на рис. 5.2. Температура плавления у таких веществ понижается с ростом давления.

Из сказанного выше следует простой способ определения характера зависимости температуры плавления от давления. Если твердое тело плавает в своем расплаве, то с ростом

давления температура плавления его будет понижаться, а если твердое тело тонет в своем расплаве –то повышаться.