

Глава 6. Термодинамические свойства веществ

- 6.1. Термические и калорические свойства твердых тел
- 6.2. Термические и калорические свойства жидкостей
- 6.3. Опыт Эндрюса. Критическая точка. Уравнение Ван-дер-Ваальса
- 6.4. Термические и калорические свойства реальных газов. Уравнение состояния реальных газов.
- 6.5. Термодинамические свойства веществ на линии фазовых переходов. Двухфазные системы.
- 6.6. Свойства веществ в критической точке
- 6.7. Методы расчета энтропии вещества
- 6.8. Термодинамические диаграммы состояния вещества
- 6.9. Термодинамические свойства вещества в метастабильном состоянии

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Зная основные закономерности, присущие термодинамическим системам, и владея аппаратом дифференциальных уравнений термодинамики, мы можем приступить к рассмотрению термодинамических свойств веществ, обращая при этом главное внимание на анализ характера зависимостей, связывающих одни свойства вещества с другими. Предметом нашего рассмотрения будут термические и калорические свойства, такие как удельный объем, энтальпия, внутренняя энергия, энтропия, теплоемкость, термические коэффициенты в каждом из трех основных агрегатных состояний вещества и на кривых фазовых переходов.

к оглавлению главы 6

6.1. Термические и калорические свойства твердых тел

Одной из наиболее характерных особенностей твердых тел с точки зрения их термодинамических свойств является их чрезвычайно малая сжимаемость. Как показывает эксперимент, для большинства веществ в твердом состоянии коэффициент изотермической сжимаемости $\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ обычно не превышает $10^{-10}—10^{-12} \text{ Па}^{-1}$. Отсюда следует, что для большинства технических расчетов сжимаемостью твердых тел можно пренебречь.

Удельный объем твердых тел существенно изменяется лишь при сжатии до огромных давлений (порядка нескольких тысяч и десятков тысяч мегапаскалей). На рис. 6.1 приведена для различных веществ зависимость изменения объема от давления

$$\Delta v = \int_{100 \text{ кПа}}^p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$$

при комнатной температуре (на графике представлено относительное значение $\Delta v/v_0$, где v_0 — удельный объем при нормальном атмосферном давлении 100 кПа¹⁾). Интересно отметить аномально малую сжимаемость алмаза — при увеличении давления до 10 000 МПа ($\approx 100\,000 \text{ кгс/см}^2$) его удельный объем уменьшается всего примерно на 1,5 %.

При нагревании все твердые тела расширяются, и, следовательно, их температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ всегда положителен²⁾. Порядок величины α составляет примерно 10^{-5} 1/К^3 .

¹⁾ Поскольку при сжатии объем уменьшается, величина $\Delta v/v_0$ подобно величине β всегда отрицательна. Вертикальные линии на кривых $\Delta v/v_0 = f(p)$ соответствуют скачкообразному изменению объема твердого тела в точках фазовых превращений из одной кристаллической модификации в другую.

²⁾ Следует оговориться, что при нагревании сильно анизотропных кристаллов расширение в направлении одной кристаллической оси иногда сопровождается небольшим уменьшением размеров по направлениям других кристаллических осей.

³⁾ Эта закономерность не выполняется для тех твердых тел, в которых имеют место фазовые превращения (ферромагнетики, сегнетоэлектрики, сверхпроводники и т.п.) вблизи точек фазовых превращений.

Наряду с температурным коэффициентом объемного расширения, характеризующим изменение объема с температурой, для твердых тел часто пользуются так называемым температурным коэффициентом линейного расширения

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p, \quad (6.1)$$

который характеризует изменение линейных размеров (длины) тела с температурой. Нетрудно показать, что для изотропных тел

$$\alpha = 3\alpha_l. \quad (6.2)$$

Значения α_l для некоторых веществ в твердом состоянии (при 0 °С) приведены в табл. 6.1.

Следует отметить, что для некоторых твердых тел значение α очень мало. Это означает, что эти твердые вещества пренебрежимо мало изменяют свои размеры с изменением температуры (например, для инвара — одного из сплавов железа с никелем — при температурах от 0 до 150 °С $\alpha \approx 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что примерно в 20 раз меньше, чем для железа и никеля). Это свойство подобных материалов используют в технике при создании dilatометрических регуляторов, основанных на разности удлинений двух материалов, а также устройств, размеры которых по возможности должны сохраняться неизменными (например, инвар используется для изготовления эталонов длины, деталей часовых механизмов и т.п.).

Таблица 6.1. Температурные коэффициенты линейного расширения некоторых твердых веществ (при температуре 0 °С)

Вещество	$\alpha_l \cdot 10^6, 1/\text{K}$	Вещество	$\alpha_l \cdot 10^6, 1/\text{K}$	Вещество	$\alpha_l \cdot 10^6, 1/\text{K}$
Алюминий	23	Калий	84	Серебро	18,3
Медь	16,1	Натрий	72	Свинец	28,3
Золото	14,2	Германий	5,5	Вольфрам	4,3
Железо	11,7	Кремний	2,3	Алмаз	0,91
Никель	12,5				

Температурная зависимость α для твердых тел обычно весьма слаба, так что для разного рода технических расчетов можно в первом приближении считать температурный коэффициент объемного расширения величиной постоянной, не зависящей от температуры.

Если $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ не зависит от температуры ($\alpha = \text{const}$), то, учитывая, что

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln v}{\partial T} \right)_p, \quad (6.3)$$

получаем

$$v = v_0 e^{\alpha(T-T_0)}, \quad (6.4)$$

т.е. температурная зависимость удельного объема твердого тела, у которого $\alpha = \text{const}$, имеет экспоненциальный характер.

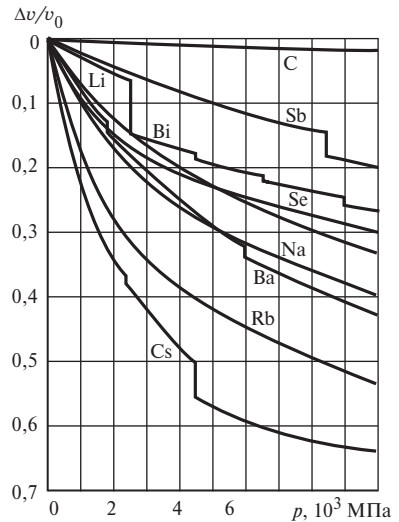


Рис. 6.1

Представление о действительном характере зависимости α от температуры можно получить из приводимой несколько ниже табл. 6.3 (см. с. 165).

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

$$c_v = 3R, \quad (6.5)$$

где R — газовая постоянная данного вещества. Соответственно мольная теплоемкость твердого тела равна

$$\mu c_v = 3\mu R. \quad (6.6)$$

Поскольку $\mu R = 8314$ Дж/(кмоль · К) [1,986 ккал/(кмоль · К)] (см. с. 14), то

$$\mu c_v = 25,0 \text{ кДж/(кмоль · К)} (5,96 \text{ ккал/(кмоль · К)}). \quad (6.7)$$

В отличие от химических соединений, химические элементы в твердой фазе находятся в атомарном состоянии (даже в тех случаях, когда в газовой фазе атомы этого элемента образуют молекулу, например водород, азот и др.). Поэтому при расчете R в этих случаях величину μR нужно делить не на молекулярную, а на атомную массу.

Соотношение (6.7), вначале установленное экспериментально, а затем полученное и методами молекулярно-кинетической теории вещества, носит название закона Дюлонга и Пти¹⁾.

Закон Дюлонга и Пти имеет приближенный характер. Для некоторых легких элементов (например, алмаза и бора) значение μc_v значительно ниже 25,0 кДж/(кмоль · К) [для перечисленных элементов μc_v составляет: для алмаза примерно 7,3 и для бора примерно 12 кДж/(кмоль · К)]. Кроме того, закон Дюлонга и Пти не учитывает температурную зависимость теплоемкости твердых тел. Правда, для большинства твердых тел при средних и высоких температурах температурная зависимость теплоемкости весьма слаба²⁾, однако в точных термодинамических расчетах ее необходимо учитывать. Отсюда следует, что закон Дюлонга и Пти может быть применен лишь при не очень точных расчетах.

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

Уравнение Дебая имеет вид:

$$c_v = 3R \mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right), \quad (6.8)$$

где $\mathcal{F}(T/\Theta)$ — сложная функция приведенной температуры (T/Θ), не зависящая от индивидуальных свойств того или иного вещества и одинаковая для всех веществ; индивидуальные свойства веществ в уравнении (6.8) проявляются в значениях R и Θ . Величина Θ носит название характеристической дебаевской температуры и является постоянной для данного вещества. Значения Θ для некоторых веществ приведены в табл. 6.2.

¹⁾ По имени французских ученых П. Дюлонга и А. Пти, установивших эту закономерность в 1819 г.

²⁾ За исключением тех уже упоминавшихся твердых тел, в которых происходят фазовые превращения — переход из одной кристаллической модификации в другую: из ферромагнетика в парамагнетик, из сверхпроводника в обычный проводник и т.д. При приближении к точкам фазовых переходов теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения резко возрастают.

Таблица 6.2. Характеристические дебаевские температуры Θ для некоторых твердых веществ

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

Функция Дебая $\mathcal{F}(T/\Theta)$ имеет следующий вид:

$$\mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 12\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3\Theta}{T}; \quad (6.9)$$

здесь $x = \frac{h\nu}{kT}$, где h — постоянная Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с); k — постоянная

Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹), а ν — частота колебаний атома в кристаллической решетке. Константа Θ представляет собой комплекс $\Theta = h\nu_{\max}/R$, где ν_{\max} — максимально возможная частота колебаний атомов данного вещества.

Для низких температур ($T \ll \Theta$) уравнение (6.8) может быть преобразовано к виду

$$c_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \quad (6.10)$$

или

$$c_v \approx 233R \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \quad (6.10a)$$

В соответствии с этим уравнением теплоемкость твердого тела при низких температурах пропорциональна в температуре третьей степени (это соотношение иногда называют кубическим законом Дебая).

При высоких температурах ($T \gg \Theta$)

$$\lim_{(T/\Theta) \rightarrow \infty} \mathcal{F}\left(\frac{T}{\Theta}\right) = 1,$$

и уравнение (6.8) преобразуется к виду

$$c_v = 3R,$$

что совпадает с уравнением закона Дюлонга и Пти (6.7). Таким образом, уравнение (6.7) можно рассматривать как предельный случай уравнения Дебая (6.8).

Уравнение (6.8) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Зависимость атомарной теплоемкости твердых тел от температуры, описываемая уравнением (6.8), представлена на рис. 6.2, где по оси абсцисс отложена приведенная температура T/Θ , а по оси ординат — приведенная теплоемкость c_v/R . Как видно из графика, при высоких значениях T/Θ кривая асимптотически приближается к значению $c_v = 3R$, соответствующему закону Дюлонга и Пти.

Из уравнения (6.8) следует, что зависимость $\mu c_v = f(T/\Theta)$, представленная на рис. 6.2, справедлива для всех твердых тел. Зная константу Θ для данного вещества и его атомную массу, с помощью графика на рис. 6.2 можно легко определить теплоемкость твердого вещества при температуре T .

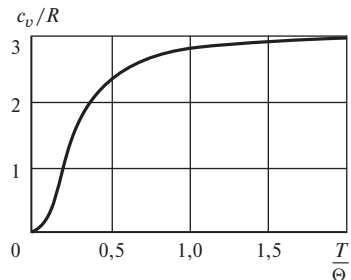


Рис. 6.2

Следует подчеркнуть, что уравнение Дебая не имеет всеобщего характера. Оно применимо лишь для твердых тел со сравнительно простой кристаллической структурой (главным образом, для элементов, а также для некоторых простейших соединений). Это уравнение оказывается несправедливым для твердых тел со сложной кристаллической структурой (в частности, для анизотропных кристаллов). Оно также не передает характера температурной зависимости теплоемкости тех твердых тел, в которых имеют место фазовые переходы (вблизи точек этих 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—Неймана¹⁾, в соответствии с которым мольная теплоемкость твердого химического соединения равна сумме атомарных теплоемкостей элементов, атомы которых входят в состав молекулы данного соединения (что касается атомарных теплоемкостей элементов, то они могут быть определены в соответствии с законом Дюлонга и Пти). Следует подчеркнуть, что правило Коппа—Неймана имеет весьма приближенный характер.

До сих пор речь шла лишь о теплоемкости c_v . Что касается теплоемкости c_p , то она связана с c_v уравнением (4.54):

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

или, что то же самое,

$$c_p - c_v = \alpha^2 v \frac{T}{\beta} = 9\alpha_l^2 v \frac{T}{\beta}. \quad (6.11)$$

Для твердых тел разность ($c_p - c_v$) обычно весьма мала — она составляет примерно 3—5 % значения c_v . Поэтому при не очень точных расчетах этой разницей можно пренебречь и считать, что $c_p \approx c_v$.

В 1908 г. немецким физиком Э. Грюнайzenом была экспериментально установлена для металлов зависимость между теплоемкостью c_p и температурным коэффициентом объемного расширения α . Им было найдено, что при любых температурах для металлов отношение температурного коэффициента объемного расширения к теплоемкости c_p есть величина постоянная:

$$\frac{\alpha}{c_p} = \Xi, \quad (6.12)$$

где Ξ — константа (индивидуальная для каждого вещества).

Это соотношение (оно носит название закона Грюнайзена), имеет приближенный характер. Представление о степени точности этого закона дает табл. 6.3²⁾.

Закон Грюнайзена, установленный чисто эмпирическим путем, был затем обоснован методами статистической физики. Следует подчеркнуть, что этот закон имеет совершенно ясный термодинамический смысл. В самом деле, в соответствии с уравнением (4.55)

$$c_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

¹⁾ По имени установивших в 1864 г. это правило немецких ученых Г. Коппа и Ф. Неймана.

²⁾ В табл. 6.3 приведены значения не температурного коэффициента объемного расширения α , а температурного коэффициента линейного расширения α_l . Пересчет от значений α_l к значениям α без труда может быть выполнен с помощью уравнения (6.2).

Таблица 6.3. Закон Грюнайзена

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_l \cdot 10^6$	$c_p, \frac{\text{кДж}}{\text{к} \cdot \text{К}}$	$\alpha_l \cdot 10^6/c_p, \frac{\text{кг/кДж}}{\text{кг/кДж}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_l \cdot 10^6$	$c_p, \frac{\text{кДж}}{\text{к} \cdot \text{К}}$	$\alpha_l \cdot 10^6/c_p, \frac{\text{кг/кДж}}{\text{кг/кДж}}$
Алюминий				Палладий			
-100	18,2	0,699	26,0	-150	9,2	0,201	45,9
0	23,0	0,879	26,3	-100	10,1	0,222	45,6
100	24,9	0,934	26,8	0	11,5	0,243	47,3
300	29,0	1,017	28,4	100	12,2	0,260	47,0
438	29,8	1,110	26,8	875	15,5	0,318	48,7
Железо				Серебро			
-87	9,0	0,360	25,1	-87	17,1	0,218	78,6
0	11,7	0,448	26,0	0	18,3	0,234	78,1
100	12,7	0,486	26,0	100	19,2	0,243	79,1
300	14,8	0,595	24,8	500	23,1	0,276	83,6
				800	26,0	0,318	81,7
Никель				Иридий			
-87	10,1	0,360	27,9	0	6,36	0,130	49,0
0	12,5	0,435	28,7	100	7,0	0,138	50,6
100	14,0	0,486	28,9	1200	9,50	0,193	49,4
300	16,0	0,586	27,2				
500	16,8	0,557	30,1				
Медь				Платина			
-87	14,1	0,339	41,6	-150	7,4	0,1151	64,3
0	16,1	0,381	42,3	-100	7,9	0,1235	64,0
100	16,9	0,394	43,0	0	8,9	0,1331	66,9
400	19,3	0,452	42,8	100	9,2	0,1390	66,2
600	20,9	0,481	43,5	875	11,2	0,1758	63,8

очевидна связь между теплоемкостью c_p вещества и термическим расширением $(\partial v/\partial T)_p$. Это уравнение может быть записано в виде

$$\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{vT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s}, \quad (6.13)$$

или, что то же самое,

$$\frac{\alpha}{c_p} = \frac{1}{vT \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s}. \quad (6.13a)$$

Это строгое термодинамическое соотношение, разумеется, справедливо для любого вещества в любом агрегатном состоянии.

Экспериментальные данные по значениям c_p и α для некоторых металлов (см., например, табл. 6.3) показывают, что для этих металлов $\alpha/c_p = \text{const}$; в

соответствии с уравнением (6.13а) это означает, что для данных металлов имеет место следующая зависимость:

$$vT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \text{const}, \quad (6.14)$$

т.е.

$$(\partial T/\partial p)_s = \Xi v T, \quad (6.14a)$$

где Ξ — константа для данного вещества [см. уравнение (6.12)]. Это уравнение показывает, что для металлов, в отношении которых выполняется уравнение (6.12), значение производной $(\partial T/\partial p)_s$ прямо пропорциональна удельному объему и температуре T . Величина $(\partial T/\partial p)_s$ показывает степень повышения температуры вещества при адиабатном сжатии.

Подставив в уравнение (6.14а) вместо v выражение для температурной зависимости удельного объема металла [например, в простейшем случае — из уравнения (6.4)], можно получить однозначную зависимость $(\partial T/\partial p)_s$ от температуры.

Например, для железа, у которого при 0°C $v = 1,27 \cdot 10^{-4}$ м³/кг и по данным табл. 6.3 $\Xi = 26 \cdot 10^{-6}$ кг/кДж, получаем с помощью уравнения (6.14а):

$$(\partial T/\partial p)_s = 26 \cdot 10^{-9} \cdot 1,27 \cdot 10^{-4} \cdot 273,15 = 9,02 \cdot 10^{-10} \text{ К/Па.}$$

Отсюда следует, что при мгновенном сжатии железа от атмосферного давления до 100000 кПа (1020 кгс/см²) повышение температуры составит [будем считать, что $(\partial T/\partial p)_s$ в этом интервале давлений примерно постоянно]:

$$\Delta T = (\partial T/\partial p)_s \Delta p = 9,02 \cdot 10^{-10} \cdot 10^8 \approx 0,09^\circ\text{C.}$$

Использование закона Грюнайзена позволяет установить любопытную зависимость между теплоемкостями c_p и c_v твердых тел. Заменяя в уравнении (6.11) значение α с помощью уравнения (6.12), получаем:

$$c_p - c_v = \frac{\Xi^2 v}{\beta} c_p^2 T. \quad (6.15)$$

Введем следующее обозначение:

$$Y = \frac{\Xi^2 v}{\beta}. \quad (6.16)$$

Экспериментально установлено, что величина Y связана с температурой плавления данного вещества $T_{\text{пл}}$ следующей зависимостью:

$$Y = \frac{0,00511}{T_{\text{пл}}}, \text{ кг/кДж.} \quad (6.17)$$

С учетом этого соотношения получаем из (6.15) следующее эмпирическое уравнение, связывающее теплоемкости c_p и c_v твердого тела ¹⁾:

$$c_p - c_v = 0,100 c_p^2 \frac{T}{T_{\text{пл}}}, \quad (6.18)$$

где c_p и c_v измеряются в кДж/(кг · К).

¹⁾ Поскольку закон Грюнайзена, использованный при выводе уравнения (6.18), справедлив лишь для металлов, это уравнение, строго говоря, также применимо лишь для металлов. Как показывают расчеты, это уравнение справедливо и для некоторых неметаллов, например NaCl, KCl и др.

Как и всякое эмпирическое соотношение, это уравнение имеет приближенный характер: оно оказывается полезным для оценки различий c_p и c_v твердого тела.

Точный расчет разности $c_p - c_v$ может быть выполнен лишь с помощью термодинамического соотношения (4.54) с использованием экспериментальных данных по α и β .

Энтальпия твердого тела при температуре T может быть либо определена экспериментально, либо вычислена на основе известного значения энтальпии при какой-либо одной температуре и известных данных по теплоемкости c_p с помощью соотношения

$$h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT, \quad (6.19)$$

которое с учетом того, что

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p$$

[см. уравнение (2.54)], преобразуется к следующему виду:

$$h(T) = h(T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT; \quad (6.19a)$$

здесь $h(T_0)$ — известное значение энтальпии при некоторой температуре T_0 . Если $T_0 = 0$ К, то увеличение энтальпии твердого тела при его нагреве от 0 К до температуры T составит:

$$h(T) = h(0 \text{ К}) + \int_{T_0}^T c_p dT. \quad (6.19б)$$

Значение h может быть определено с точностью до значения при температуре 0 К, т.е. может быть определена разность энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К. Значение h при 0 К в принципе не может быть определено, и, следовательно, постановка вопроса об определении абсолютного значения h лишена смысла¹⁾.

Теплоемкость c_p твердого тела, фигурирующая в этих соотношениях, может быть либо найдена экспериментальным путем, либо вычислена по уравнению Дебая (6.8).

Зависимость энтальпии твердого тела от давления настолько мала, что изменением энтальпии твердого тела при изменении внешнего давления, действующего на это твердое тело, практически можно пренебречь.

Как отмечалось в § 5.5, вещество в твердой фазе может существовать в виде различных аллотропических модификаций. Эти модификации отличаются друг от друга физическими свойствами (кристаллической структурой, удельным объемом, теплоемкостью и т.п.). При этом каждая модификация существует лишь в определенной области параметров состояния²⁾, и переход из одной области в другую (т.е. от одной модификации к другой) обладает всеми признаками обычного фазового перехода: при этом переходе, так же как в случае плавления, испарения или сублимации, скачкообразно меняются удельный объем

¹⁾ Хотя в принципе можно говорить о разности энтальпий различных веществ при температуре 0 К — применительно, например, к анализу тепловых эффектов химических реакций, протекающих при температуре абсолютного нуля.

²⁾ Вне этой области состояний данная модификация термодинамически неустойчива и превращается в модификацию, устойчивую в этой области состояний.

и энтропия (следовательно, существует и теплота перехода), хотя в обеих фазах вещество находится в твердом состоянии. Наклон пограничной кривой, разделяющей в p, T -диаграмме области существования этих модификаций, определяется обычным уравнением Клапейрона—Клаузиуса типа (5.107):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_I - v_{II})},$$

где v_I и v_{II} — удельные объемы модификаций I и II в данной точке пограничной кривой, а L — теплота перехода.

На рис. 6.3 представлена p, T -диаграмма воды. В твердой фазе вода (лед) имеет шесть различных кристаллических модификаций льда¹⁾. В практике мы обычно сталкиваемся лишь с одной из этих модификаций — обычным льдом (лед I), поскольку остальные модификации существуют, как видно из рис. 6.3, при давлениях, превышающих 200 МПа.

Некоторые аллотропические модификации льда характеризуются кривыми фазового перехода, имеющими обратный наклон по сравнению со льдом I.

Г. Тамман, открывший существование иных, кроме обычной, модификаций льда, выполнил интересный опыт: получив в экспериментальной установке под давлением примерно 200 МПа лед II, он охладил его до температуры жидкого воздуха (-193°C), а затем быстро уменьшил давление в установке до атмосферного и извлек брусок льда II на воздух. По мере повышения температуры этот брусок начал вздвигаться, его объем увеличился примерно на 20 % (вследствие различия удельных объемов льда I и льда II), и брусок распался, превратившись в порошок, который имел кристаллическую модификацию льда I.

На рис. 6.4 изображена фазовая диаграмма висмута, также имеющего довольно сложный характер — в твердом висмуте имеется восемь различных модификаций.

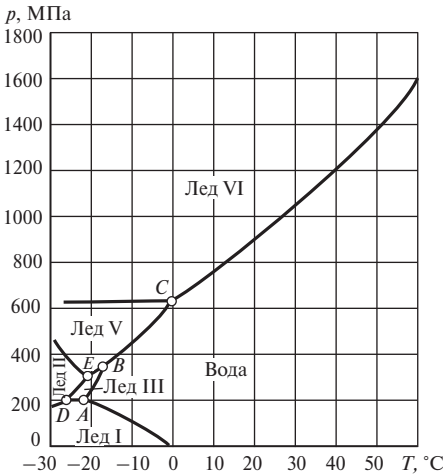


Рис. 6.3

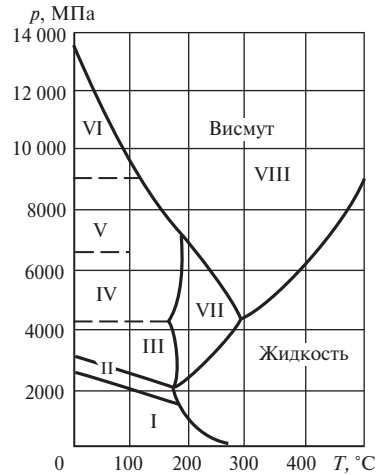


Рис. 6.4

¹⁾ На рис. 6.3 не изображена область льда VII, существующая при давлениях свыше 2000 МПа. Что касается льда IV, то область его существования отсутствует на рис. 6.3 по иной причине — после того как появилось сообщение о существовании этой модификации льда, повторные измерения не подтвердили существования льда IV. Таким образом, льда IV не существует, а нумерация льдов (семь номеров) является курьезным отражением этой ошибки.

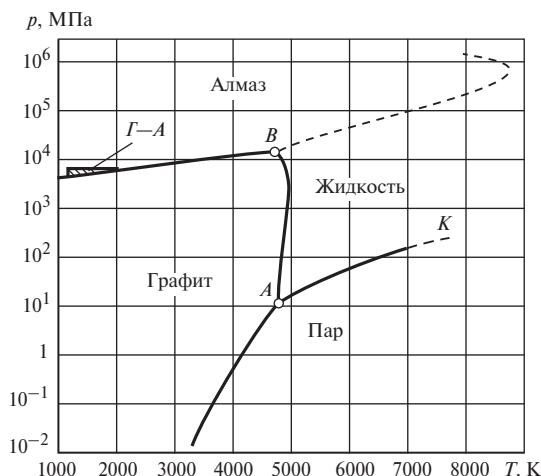


Рис. 6.5

На рис. 6.5 представлена p, T -диаграмма углерода — самого тугоплавкого элемента. Как известно, твердый углерод имеет две термодинамически стабильные кристаллические модификации — графит и алмаз, резко различающиеся по своим физическим свойствам¹⁾. Из рис. 6.5 видно, что при атмосферном давлении ($p = 10$ МПа) устойчивой модификацией является графит; алмаз же при обычных условиях находится в метастабильном состоянии и сравнительно легко превращается в графит при нагреве до достаточно высоких температур. При комнатной температуре процесс превращения алмаза в графит идет с ничтожно малой скоростью, так что практически алмаз сохраняет свою структуру сколь угодно долго. Как видно из рис. 6.5, алмаз устойчиво существует при давлениях выше $2 \cdot 10^9$ — $13 \cdot 10^{10}$ Па (в зависимости от температуры). Однако для того чтобы получить алмаз из графита, недостаточно просто повысить давление графита, так как в твердом состоянии процесс перестройки кристаллической решетки графита в алмаз идет чрезвычайно медленно (подобно переходу алмаза в графит при обычных условиях). Если же расплавить графит при давлении более высоком, чем давление в тройной точке алмаз—графит—жидкость (точка B на диаграмме), с последующим его охлаждением при том же давлении, то жидкий углерод закристаллизуется с образованием алмаза как термодинамически стабильной фазы при этом давлении. Однако такой способ получения искусственных алмазов является практически неосуществимым: требуемая температура составляет около 5000 К, а давление более $13 \cdot 10^9$ Па ($130\,000$ кгс/см²). Поэтому синтез алмаза из графита в искусственных условиях осуществляется при меньших давлениях и температурах (заштрихованная область $G-A$ на рис. 6.5) с использованием металлов-катализаторов, растворяющих графит и тем самым способствующих перестройке кристаллической решетки. Первые опыты по получению алмаза из графита были проведены в середине 50-х годов прошлого столетия, и в настоящее время промышленное производство алмазов хорошо освоено.

¹⁾ На этой диаграмме не показаны области существования некоторых других кристаллических модификаций твердого углерода, например фуллеренов и карбинов, поскольку эти модификации термодинамически неустойчивы.

6.2. Термические и калорические свойства жидкостей

Подобно твердым телам, жидкости в обычном состоянии¹⁾ весьма слабо сжимаемы, но их сжимаемость все же выше, чем большинства твердых тел. Так, для воды при температуре 20 °С величина коэффициента изотермической сжимаемости $\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 4,456 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$; это означает, что уменьшение удельного объема воды при увеличении давления, например, от 100 до 100 000 кПа (т.е. примерно от 1 до 1000 кгс/см²) составит 0,044 см³/г. Удельный объем воды при $T = 20 \text{ °С}$ и атмосферном давлении равен $v = 1,0018 \text{ см}^3/\text{г}$; следовательно, при увеличении давления до 100 000 кПа удельный объем воды уменьшится всего на 4,3 %.

Благодаря малому значению величины $(\partial v / \partial p)_T$ у жидкостей обычно (за исключением некоторых аномальных случаев, рассматриваемых ниже) весьма велико значение производной $(\partial p / \partial T)_v$, характеризующей интенсивность изменения давления с изменением температуры при постоянном объеме жидкости. Величина $(\partial p / \partial T)_v$ связана с $(\partial v / \partial p)_T$ уравнением

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

Например, для воды при $T = 50 \text{ °С}$ производная $(\partial p / \partial T)_v = 1,006 \cdot 10^6 \text{ Па/К}$; это означает, что при нагреве заполненного водой герметически закрытого сосуда постоянного объема на $\Delta T = 10 \text{ °С}$ давление воды в этом сосуде возрастает на

$$\begin{aligned} \Delta p &= \int_{50^\circ}^{60^\circ} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT \approx \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \Delta T = 1,006 \cdot 10^7 \text{ Па} = \\ &= 1,006 \cdot 10^4 \text{ кПа} (102,6 \text{ кгс/см}^2). \end{aligned}$$

[Величина $(\partial p / \partial T)_v$ у жидкостей обычно не очень сильно меняется с температурой, поэтому при оценочных расчетах вполне допустимо принять $(\partial p / \partial T)_v$ постоянным и вынести за интеграл.] Причиной столь сильного роста давления жидкости при сравнительно небольшом повышении температуры является малая сжимаемость жидкости.

Рассмотрим понятие о так называемом внутреннем давлении. Представление о внутреннем давлении вводится следующим образом. Работа расширения системы против сил внешнего давления определяется соотношением $dl = p dv$. Вместе с тем в гл. 2 мы установили, что внутренняя энергия вещества зависит не только от температуры, но и от удельного объема $u = f(T, v)$; тогда в соответствии с (2.42)

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

Отсюда следует, что в изотермическом процессе ($dT = 0$) изменение внутренней энергии вещества определяется соотношением

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (6.20)$$

¹⁾ То есть в состоянии, удаленном от критической точки (см. § 6.3 и 6.4).

Изменение внутренней энергии можно считать обусловленным затратой работы против сил внутреннего давления:

$$du = p_{\text{внутр}} dv. \quad (6.21)$$

Отсюда следует, что внутреннее давление можно определить следующим образом:

$$p_{\text{внутр}} = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T. \quad (6.22)$$

С учетом уравнения (4.25) получаем:

$$p_{\text{внутр}} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p. \quad (6.23)$$

В этом уравнении p — внешнее давление, действующее на рассматриваемое вещество. Из этого соотношения следует, что

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = p_{\text{внутр}} + p. \quad (6.23a)$$

Величину $T(\partial p/\partial T)_v$, которая в соответствии с этим уравнением равна сумме внутреннего и внешнего давлений, иногда называют полным (или термическим) давлением. Следует подчеркнуть, что в отличие от давления в газах внутреннее давление в жидкостях огромно. Например, для воды при $T = 50$ °С и внешнем давлении, равном 98 кПа (атмосферное давление), внутреннее давление в соответствии с (6.23) составляет:

$$p_{\text{внутр}} = (50 + 273,15) \cdot 1,006 \cdot 10^6 - 98 \cdot 10^3 = 325,0 \text{ МПа.}$$

Жидкости, как правило, заметно расширяются при нагревании; например, для азотной кислоты температурный коэффициент объемного расширения $\alpha = 1/v (\partial v/\partial T)_p$ при комнатной температуре равен $124 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, для ацетона $143 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, для бензола, этилового спирта $110 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, для ртути $18,1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

У некоторых веществ (например, у воды) имеет место характерная аномалия в значениях температурного коэффициента объемного расширения. Известно, что при температуре 3,98 °С плотность воды при атмосферном давлении проходит через максимум¹⁾; зависимость удельного объема воды от температуры при $p = 98 \text{ кПа}$ представлена на рис. 6.6. Как видно из этого графика, при температурах $T < 3,98$ °С для воды $(\partial v/\partial T)_p < 0$, т.е. в интервале температур от 0 до 3,98 °С нагревание воды приводит не к увеличению, а к уменьшению ее объема. В точке наибольшей плотности при температуре 3,98 °С для воды $(\partial v/\partial T)_p = 0$. Некоторые другие особенности свойств воды, обусловленные этой аномалией плотности, будут рассмотрены в § 7.1.

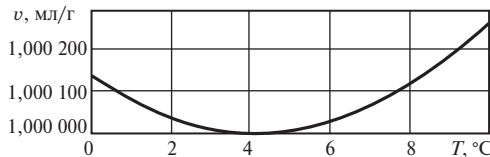


Рис. 6.6

¹⁾ Именно благодаря этому обстоятельству водоемы не вымерзают до дна при сильных морозах — более теплая вода, имеющая температуру 3,98 °С, находится у дна водоема; если же плотность воды монотонно уменьшалась бы с понижением температуры, то в водоемах происходила бы интенсивная естественная циркуляция воды, в результате которой водоем равномерно охлаждался бы по всему объему и в конце концов промерзал.

При температурах выше 3,98 °С для воды $(\partial v / \partial T)_p > 0$. Как правило, с повышением температуры величина $(\partial v / \partial T)_p$ для жидкостей увеличивается. В качестве примера в табл. 6.4 приведены данные по температурной зависимости $(\partial v / \partial T)_p$ для воды при атмосферном давлении.

Что касается теплоемкости жидкости, то вследствие того, что удовлетворительная статистическая теория жидкости до сих пор не создана, какие-либо теоретические оценки величин c_p и c_v для жидкости (подобные, например, расчетам теплоемкости твердого тела по уравнению Дебая) не могут быть сделаны даже приближенно. Поэтому значения теплоемкости жидкости определяют или экспериментально, или расчетным путем с помощью термодинамических соотношений по значениям других термических или калорических свойств — энтальпии, p, v, T -зависимости и т.п.

Теплоемкость жидкости мало изменяется с изменением давления. В табл. 6.5 представлена зависимость теплоемкости c_p воды от давления при температуре 20° С; как видно из этой таблицы, при увеличении давления от 0,1 до 100 МПа теплоемкость изменяется всего на 5 %.

Для большей части технических расчетов зависимостью теплоемкости от давления можно пренебречь, и только для расчетов, в которых требуется повышенная точность, эту зависимость следует учитывать. Однако и при этом обычно нет необходимости в прямом экспериментальном определении теплоемкости при высоком давлении p_2 , ибо она может быть рассчитана по известной теплоемкости c_p при давлении p_1 (обычно атмосферное давление) и той же температуре T с помощью соотношения

$$c_p(p_2, T) = c_p(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T dp . \quad (6.24)$$

Заменяя производную $(\partial c_p / \partial p)_T$ ее значением из уравнения (4.57), получаем:

$$c_p(p_2, T) = c_p(p_1, T) - T \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp . \quad (6.25)$$

Таблица 6.4. Температурная зависимость $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ для воды при атмосферном давлении

$T, ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot 10^7, \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$T, ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot 10^7, \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$T, ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot 10^7, \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{К})$
1	-0,3088	40	3,798	80	6,611
10	0,9389	50	4,569	90	7,241
20	2,002	60	5,284	100	7,865
30	2,950	70	5,962		

Таблица 6.5. Зависимость теплоемкости c_p воды от давления при температуре 20 °С

$p, \text{ МПа}$	$c_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$p, \text{ МПа}$	$c_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$p, \text{ МПа}$	$c_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0,1	4,183	40	4,074	80	4,007
20	4,128	60	4,040	100	3,973

Производная $(\partial^2 v / \partial T^2)_p$ в интервале давлений от p_1 до p_2 вычисляется или непосредственно из экспериментальных данных по зависимости удельного объема жидкости от температуры и давления (экспериментальное измерение удельных объемов является значительно более простой и точной операцией, чем измерение теплоемкостей), или по уравнению состояния жидкости (см. § 6.4). Вычисление интеграла, стоящего в правой части уравнения (6.25), по известным значениям $(\partial^2 v / \partial T^2)_p$ проводится графическими или численными методами. Хотя сама по себе операция двойного дифференцирования численными методами не особенно точна, тем не менее из-за малости изменения теплоемкости с давлением это не сказывается на точности получаемого в результате расчета значения c_p при высоком давлении.

Теплоемкость c_v при давлении p_2 и температуре T (удельный объем жидкости при этих параметрах обозначим v_2) может быть определена по известной теплоемкости c_v при давлении p_1 и температуре T (удельный объем жидкости при этих параметрах v_1) с помощью соотношения

$$c_v(v_2, T) = c_v(v_1, T) + \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T dv, \quad (6.26)$$

в котором производную $(\partial c_v / \partial v)_T$ можно заменить по уравнению (4.58):

$$c_v(v_2, T) = c_v(v_1, T) + T \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv; \quad (6.27)$$

производная $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$ определяется из экспериментальных данных по p, v, T -зависимости данного вещества или из уравнения состояния жидкости.

Теплоемкость c_p может и возрастать, и убывать с ростом температуры в зависимости от параметров состояния. При этом понижение c_p при возрастании температуры обычно сменяется ростом c_p при дальнейшем повышении температуры. В качестве иллюстрации на рис. 6.7 приведен график зависимости

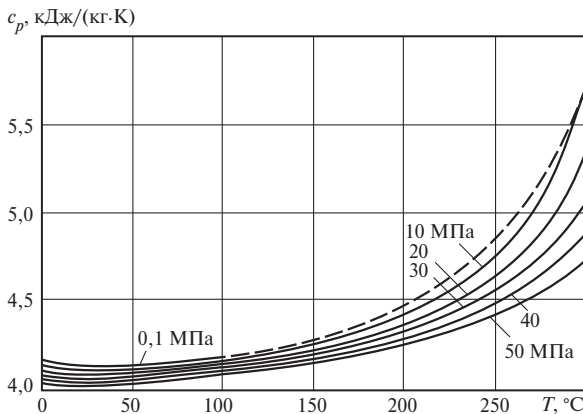


Рис. 6.7

Таблица 6.6. Теплоемкости воды при атмосферном давлении

$T, ^\circ\text{C}$	$c_p, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$c_v, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$c_p - c_v, \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$
0	4,220	4,220	~0
10	4,191	4,187	0,004
20	4,183	4,153	0,030
30	4,178	4,120	0,058
40	4,178	4,078	0,100
50	4,183	4,032	0,151
60	4,183	3,982	0,201
70	4,191	3,931	0,260
80	4,195	3,877	0,318
90	4,204	3,823	0,381
100	4,216	3,768	0,448

теплоемкости c_p воды от температуры при различных давлениях. Как видно из этого графика, теплоемкость c_p воды имеет минимум при температуре около 20°C . Из этого графика видно также, что с приближением к линии насыщения (значения c_p на изобарах в точках их пересечения с линией насыщения соединены пунктирной линией) теплоемкость c_p заметно возрастает.

Разница между теплоемкостями c_p и c_v для жидкостей обычно невелика; это видно, например, из табл. 6.6, в которой приведены значения теплоемкостей c_p и c_v воды при атмосферном давлении. Поскольку экспериментальное определение теплоемкости c_v является значительно более сложной задачей, чем определение теплоемкости c_p , а разность $c_p - c_v$ для жидкостей невелика, в большинстве случаев целесообразно определять теплоемкость c_v жидкости расчетным путем по известным значениям теплоемкости c_p , используя для этой цели уравнения (4.52), (4.53) или (4.54). Значения фигурирующих в этих уравнениях производных термических величин вычисляются из экспериментальных данных по p, v, T -зависимости жидкости или по уравнению состояния жидкости.

Интересно отметить, что для точки аномалии плотности воды ($3,98^\circ\text{C}$), где $(\partial v/\partial T)_p = 0$, из уравнения (4.52) следует, что $c_p = c_v$. Точки подобных аномалий плотности — это один из двух возможных типов точек на термодинамической поверхности состояния вещества, в которых изобарная и изохорная теплоемкости равны между собой (второй тип — тройные точки).

Энтальпия жидкости может быть либо определена экспериментально, либо вычислена на основе термодинамических соотношений в том случае, если известны данные по теплоемкости c_p .

Энтальпия при давлении p и температуре T_2 может быть вычислена на основе известного значения энтальпии при том же давлении p , но иной температуре T_1 с помощью соотношения, аналогичного рассмотренному в предыдущем параграфе уравнению (6.19а):

$$h(p, T_2) = h(p, T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT; \quad (6.28)$$

интеграл, стоящий в правой части этого уравнения, вычисляется по известным экспериментальным значениям теплоемкости c_p .

Изменение энтальпии жидкости с повышением давления при постоянной температуре T может быть найдено с помощью соотношения

$$h(p_2, T) - h(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp, \quad (6.29)$$

отсюда с учетом уравнения (4.31)

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

получаем:

$$h(p_2, T) - h(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (6.30)$$

Для расчета по этому уравнению нужно располагать данными об удельных объемах жидкости.

Из (6.29) и (6.30) следует, что значения энтальпии в двух произвольных состояниях 1 (давление p_1 , температура T_1) и 2 (давление p_2 , температура T_2) связаны между собой следующим соотношением:

$$h_2(p_2, T_2) - h_1(p_1, T_1) = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT. \quad (6.31)$$

Что касается вычисления интегралов, фигурирующих в правой части этого уравнения, то необходимо отметить следующее. Переход из состояния 1 в состояние 2 может быть осуществлен по бесконечно большому числу путей (рис. 6.8). Поскольку энтальпия является функцией состояния, очевидно, что разность энтальпий в состояниях 1 и 2 можно с помощью уравнения (6.31) рассчитать по любому пути; результат от этого, разумеется, не изменится. Однако удобнее всего в качестве такого пути выбрать комбинацию изотермы и изобары; в этом случае расчет оказывается весьма простым; он может быть выполнен двумя путями: если первый интеграл берется вдоль изотермы $T_1 = \text{const}$, то второй интеграл — вдоль изобары $p_2 = \text{const}$ (линия 1-а-2); если первый интеграл берется вдоль изотермы $T_2 = \text{const}$, то второй — вдоль изобары $p_1 = \text{const}$ (линия 1-б-2).

Энтальпия жидкости слабо зависит от давления; это иллюстрируется, например, приведенными в табл. 6.7 данными по зависимости энтальпии воды при температуре $T = 100^\circ\text{C}$ от давления.

Необходимо отметить следующее важное обстоятельство: при рассмотрении любой калорической величины (теплоемкости, энтальпии, внутренней энергии, энтропии) ее всегда можно расчленить на два слагаемых: зависящее только от температуры и зависящее только от давления (удельного объема). Эти составные части калорической величины определяются существенно различными методами. Слагаемое, зависящее только

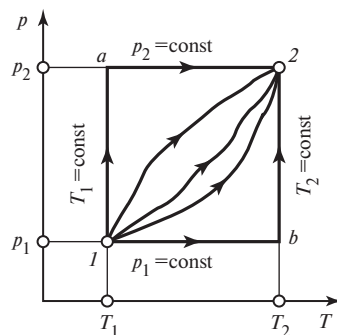


Рис. 6.8

Таблица 6.7. Энтальпия воды при температуре 100 °С

p , МПа	h , кДж/кг	p , МПа	h , кДж/кг	p , МПа	h , кДж/кг
0,1	417,51	40	449,2	80	479,7
20	434,0	60	464,4	100	495,1

от температуры, не может быть определено термодинамическими методами; его значение либо рассчитывают с помощью методов статистической физики, либо определяют экспериментально. Слагаемое, зависящее от давления (объема), может быть рассчитано на основе данных по другим термодинамическим свойствам с помощью дифференциальных уравнений термодинамики.

В уравнении (6.31) для разности энтальпий в двух состояниях первое слагаемое правой части уравнения представляет собой часть этой разности, зависящую только от давления, а второе слагаемое — часть, зависящая от температуры.

В предыдущем параграфе был затронут вопрос об абсолютном значении энтальпии. Следует еще раз подчеркнуть, что абсолютное значение энтальпии (так же как и абсолютное значение внутренней энергии) не может быть ни измерено, ни вычислено термодинамическими методами; эксперимент и термодинамический расчет позволяют определить лишь изменение энтальпии или внутренней энергии вещества. Именно эта разность и представляет интерес для теплотехнических расчетов. Для расчета изменения энтальпии безразлично, какое состояние вещества выбрано за начало отсчета.

Для различных веществ точка начала отсчета энтальпии (или внутренней энергии) выбирается произвольно. Так, как уже отмечалось в гл. 2, для воды и водяного пара в соответствии с решением VI Международной конференции по свойствам водяного пара (1963 г.) за нуль принимается значение внутренней энергии воды в тройной точке ($T = 273,16$ К, $p = 610,8$ Па). Очевидно, что значение энтальпии воды в этой точке отлично от нуля; из соотношения

$$h = u + pv$$

следует, что при $u = 0$

$$h = pv;$$

поскольку у воды в тройной точке $v = 1,0002$ см³/г, в этой точке $h = 610,8 \cdot 1,0002 \cdot 10^{-3} = 0,611$ Дж/кг.

Для диоксида углерода, например, за нуль обычно принимается значение h при температуре 0 °С и атмосферном давлении.

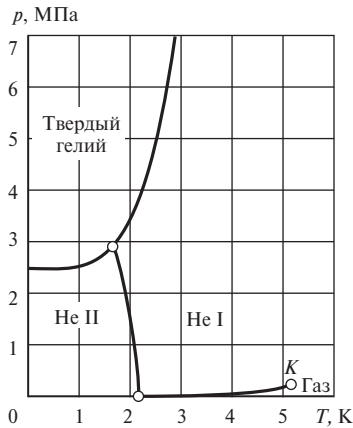


Рис. 6.9

Говоря о термодинамических свойствах жидкостей, следует упомянуть о жидкости, обладающей уникальными физическими свойствами, — о жидком гелии. Среди всех известных газов гелий сжижается при самой низкой температуре; температура кипения гелия при атмосферном давлении равна 4,2 К. При невысоких давлениях (примерно до 2500 кПа) гелий остается жидким вплоть до 0 К; твердый гелий может существовать лишь при повышенных давлениях (см. фазовую диаграмму гелия, изображенную на рис. 6.9). При охлаждении ниже 2,17 К при атмосферном давлении или близком к нему (с повышением давления эта температура несколько понижается) жидкий гелий переходит в новую модификацию, обладающую рядом удивительных свойств, главное из которых — сверхтекучесть. Эта модификация гелия носит название гелий II (в отличие от обычного жидкого гелия, называемого гелием I). Точка перехода

гелия I в гелий II носит название λ -точки; линия, соединяющая λ -точки при разных давлениях, носит название λ -линии. Одной из удивительных особенностей гелия является то, что у него, как видно из рис. 6.9, линия фазового перехода жидкость — пар и линия фазового перехода твердая фаза — жидкость нигде не пересекаются и, следовательно, тройная точка твердая фаза—жидкость—пар у гелия отсутствует.

К оглавлению главы 6

6.3. Опыт Эндрюса. Критическая точка. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уже давно было известно, что некоторые вещества, находящиеся при комнатных температурах в газообразном состоянии, удается перевести в жидкое состояние путем повышения давления, т.е. сжатия, при постоянной температуре. Физика этого изотермического ($T = \text{const}$) процесса ясна: вначале газ сжимается; после того как давление газа достигнет p_s , равного давлению насыщения этого газа при данной температуре T , начинается конденсация газа. После того как процесс конденсации закончится (т.е. весь газ превратится в жидкость), дальнейшее сжатие будет приводить к увеличению давления жидкости; при этом из-за малой сжимаемости жидкости значительное увеличение давления будет приводить к весьма малому уменьшению удельного объема.

Таким способом можно, например, при комнатной температуре оживить диоксид углерода. На рис. 6.10 представлена зависимость, связывающая удельный объем v и давление p для диоксида углерода при температуре $T = 20^\circ\text{C}$ ¹⁾. Удельный объем диоксида углерода при температуре 20°C и давлении 98 кПа (1 кгс/см^2) равен $561,8 \text{ см}^3/\text{г}$ (точка 1 на рис. 6.10). В процессе сжатия удельный объем сильно уменьшается. После того как давление станет равным 5733 кПа, т.е. давлению насыщения диоксида углерода при температуре 20°C (точка 2 на рис. 6.10), начинается процесс конденсации диоксида углерода, при этом удельный объем последней равен $v'' = 5,258 \text{ см}^3/\text{г}$. Как известно (см. § 5.5), этот изотермический процесс является в то же время и изобарным, поэтому участок изотермы, соответствующий фазовому переходу, расположен в p, v -диаграмме горизонтально. После того как процесс конденсации завершится, удельный объем насыщенной жидкости v' (точка 3 на рис. 6.10) будет равен $1,258 \text{ см}^3/\text{г}$. При дальнейшем сжатии жидкой фазы ее объем, как уже отмечалось выше, изменяется весьма слабо: например, при давлении 9800 кПа удельный объем жидкого диоксида углерода v составит $1,18 \text{ см}^3/\text{г}$ (точка 4 на рис. 6.10).

При уменьшении давления, действующего на жидкость, вещество пройдет те же состояния в обратном порядке; оно расширится до точки кипения, произойдет испарение, а затем получившийся пар расширится до атмосферного давления.

Из этого примера видно, что сжатый при температуре около 20°C диоксид углерода в баллонах (давление в баллоне около 6000 кПа) находится в жидком состоянии.

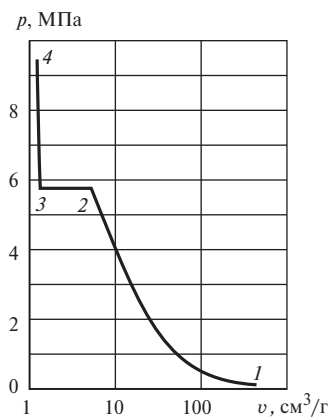


Рис. 6.10

¹⁾ Поскольку при сжатии от атмосферного давления до 10 000 кПа при $T = 20^\circ\text{C}$ удельный объем диоксида углерода изменяется примерно в 470 раз, для сокращения размеров графика на рис. 6.10 удельный объем v по оси абсцисс отложен в логарифмическом масштабе.

Вместе с тем давно уже было известно, что большое число газов не удается превратить в жидкость путем простого сжатия при комнатной температуре — при повышении давления удельный объем этих газов уменьшался монотонно, без характерного горизонтального участка в p, v -диаграмме (2—3 на рис. 6.10). Причина этого явления в течение долгого времени оставалась неясной.

В этой связи следует подчеркнуть, что до 1869 г. жидкости и их пары считались столь же существенно различными фазами, как, например, твердое тело и жидкость. Эта точка зрения претерпела существенные изменения после известных опытов, выполненных английским физиком Т. Эндрюсом в 1857—1869 гг.

Проведя эксперименты по изучению p, v, T -диаграммы диоксида углерода и измеряя зависимость v от p на разных изотермах, Эндрюс установил, что чем выше температура, при которой измеряется зависимость v от p , тем меньше разница между удельными объемами газообразной и жидкой фаз: с повышением температуры удельный объем сухого насыщенного пара v'' быстро уменьшается, а удельный объем насыщенной жидкости, т.е. жидкости, имеющей температуру кипения v' , увеличивается. Следовательно, чем выше температура на изотерме, тем меньше разность $v'' - v'$; иными словами, с повышением температуры уменьшается разница между плотностями жидкой и газовой фаз.

Характер зависимости v от p по изотермам схематически показан на рис. 6.11. Здесь пунктиром соединены точки начала и конца процесса фазового перехода (т.е. значения v' и v'' на разных изотермах — так называемая пограничная кривая). Как видно из этого рисунка, с повышением температуры (и, следовательно, с повышением давления насыщения¹⁾) длина горизонтального участка изотермы между точками v' и v'' уменьшается.

Как показали дальнейшие исследования, с повышением температуры (давления) насыщения уменьшается и значение теплоты парообразования r .

Уменьшение разности $v'' - v'$ с повышением температуры продолжается до тех пор, пока, наконец, при некоторой температуре (обозначим ее $T_{кр}$) эта разность не станет равной нулю. Следовательно, в этом состоянии исчезает различие плотностей между жидкой и газовой фазами, т.е. с повышением давления на изотерме $T_{кр} = \text{const}$ и на изотермах, соответствующих более высоким температурам, удельный объем вещества будет монотонно уменьшаться без скачкообразного изменения от v'' до v' , характерного для фазового перехода.

Точка на линии насыщения, в которой исчезает различие между жидкой и газовой фазами, называется критической точкой. Давление и температура, которые имеет вещество в критической точке, называют критическим давлением $p_{кр}$ и критической температурой $T_{кр}$. Состояние вещества при $p = p_{кр}$ и $T = T_{кр}$ называют критическим состоянием.

Критическая точка является конечной точкой линии фазового перехода жидкость — пар, начинающейся в тройной точке. Критические давление и температура являются максимальными для области двухфазного состояния жидкость — пар.

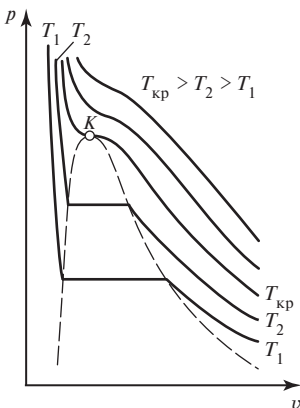


Рис. 6.11

¹⁾ Поскольку, как показано в § 5.6, на линии фазового перехода жидкость — пар для любого вещества всегда $dp/dT > 0$.

В соответствии с изложенным выше в критической точке

$$v'' - v' = 0 \tag{6.32}$$

и, следовательно,

$$v'' = v' = v_{кр}. \tag{6.33}$$

Как показывает эксперимент, в критической точке обращается в нуль и теплота парообразования r . Это очевидно и из уравнения Клапейрона—Клаузиуса (5.107); переписав это уравнение в виде

$$r = T(v'' - v') \frac{dp}{dT}$$

и имея в виду, что dp/dT не может быть бесконечно большим, приходим к выводу, что в критической точке $r = 0$.

Как видно из рис. 6.11, в критической точке изотерма $T_{кр} = \text{const}$ имеет горизонтальную касательную и перегиб, т.е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{кр} = 0; \tag{6.34}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^{кр} = 0. \tag{6.35}$$

Некоторые специфические термодинамические особенности, присущие критической точке, будут более подробно рассмотрены в § 6.6.

Критические параметры для различных веществ различны; для некоторых веществ значения критических параметров приведены в табл. 6.8.

Изотермы $T > T_{кр}$ (сверхкритические изотермы) в p, v -диаграмме не имеют горизонтальной касательной — на этих изотермах всюду $(\partial p / \partial v)_T < 0$; характерной особенностью изотерм, близких к критической, является наличие у них перегиба, постепенно исчезающего по мере перехода к изотермам более высоких температур.

Из сказанного выше следует, что при сверхкритических температурах газ не может быть оживлен путем изотермического сжатия.

Таким образом, в опытах Эндрюса была установлена непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества.

На рис. 6.12 изображена область газообразного и жидкого состояний вещества в v, T -диаграмме, в которой нанесены изобары и пограничная кривая. Рассмотрим докритическую (aa) и сверхкритическую (bb) изобары. При повышении температуры жидкости на докритической изобаре (т.е. при постоянном

Таблица 6.8. Критические параметры некоторых веществ

Вещество	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$p_{кр}, \text{МПа}$	Вещество	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$p_{кр}, \text{МПа}$
Гелий	-267,96	0,22746	Аммиак	132,3	11,28
Водород	-239,9	1,29	Вода	373,946	22,064
Азот	-146,95	3,400	Ртуть	1478	167,3
Диоксид углерода	31,04	7,412	Этиловый спирт	243,1	6,38
Кислород	-118,57	5,043	Углерод ¹⁾	$\approx 8000 \div 10\ 000$	$\approx 260 \div 800$

¹⁾ В настоящее время можно указать лишь приблизительные границы области температур и давления, внутри которой находится критическая точка углерода, — поскольку при столь высоких параметрах состояния прямой эксперимент пока еще невозможен.

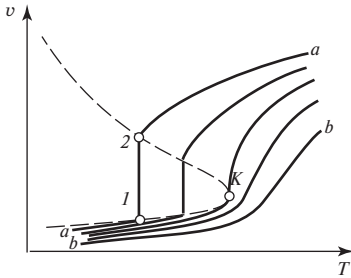


Рис. 6.12

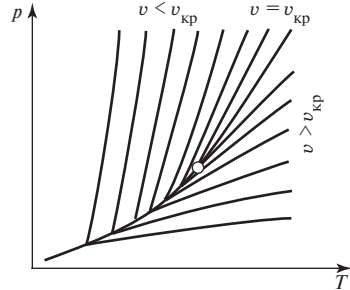


Рис. 6.13

давлении $p < p_{кр}$) ее удельный объем вследствие термического расширения увеличивается (линия $a-1$). Затем, после того как жидкость будет нагрета до температуры кипения при данном давлении, начинается превращение жидкости в пар. Изобарно-изотермический процесс парообразования изображается на этой диаграмме вертикальной прямой $1-2$, заключенной между пограничными кривыми. Полученный пар при дальнейшем подводе теплоты перегревается, и его удельный объем увеличивается (линия $2-a$). Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным, а пар, имеющий температуру более высокую, чем температура кипения при данном давлении, перегретым.

При повышении температуры на сверхкритической изобаре (bb) удельный объем вещества увеличивается непрерывно, без скачка, характерного для фазового перехода.

На рис. 6.13 область газообразного и жидкого состояний вещества изображена в p, T -диаграмме. В этой диаграмме нанесены изохоры и линия фазового перехода жидкость — пар (линия насыщения). Слева от линии насыщения находится область жидкости (изохоры $v < v_{кр}$), справа — область газообразного состояния (изохоры $v > v_{кр}$). Изохору, соответствующую удельному объему $v = v_{кр}$, называют критической изохорой; она имеет общую касательную с линией насыщения в критической точке.

Ранее, в § 1.3, были рассмотрены p, v -, v, T - и p, T -диаграммы идеального газа, подчиняющегося уравнению Клапейрона. Как видно из рис. 6.11—6.13, диаграммы состояния реального вещества в газообразной и жидкой фазах сильно отличаются от диаграмм состояния идеального газа. Это определяется различием физической природы реального и идеального газов: если в идеальном газе, как отмечено на с. 17, молекулы считаются невзаимодействующими и не имеющими собственного объема, то в реальном веществе молекулы обладают собственным объемом и испытывают взаимодействие, в результате чего уравнение состояния реального газа отличается от уравнения Клапейрона (1.23).

Уравнение Ван-дер-Ваальса. Несомненный интерес представляет вопрос об уравнении состояния реального газа. Одной из первых известных попыток в этой области была разработка голландским физиком Я. Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. уравнения состояния реального газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса, полученное на основе, главным образом, умозрительных качественных заключений, имеет следующий вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \tag{6.36}$$

где a и b — константы, которые наряду с газовой постоянной характеризуют индивидуальные свойства вещества.

Уравнение Ван-дер-Ваальса отличается от уравнения Клапейрона тем, что, во-первых, вместо величины p в нем фигурируют сумма p и величины a/v^2 ; во-вторых, вместо удельного объема v здесь стоит разность $(v - b)$.

Согласно уравнению Клапейрона, при $p \rightarrow \infty$ и при постоянной температуре удельный объем идеального газа стремится к нулю. Из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что при $p \rightarrow \infty$ $v \rightarrow b$. Следовательно, величину b можно интерпретировать как объем, занимаемый собственно молекулами. Величина b считается постоянной, не зависящей от внешнего давления, а изменяющаяся часть удельного объема равна $(v - b)$.

Ван-дер-Ваальс на основе несложных качественных молекулярно-кинетических соображений показал, что силы взаимного притяжения, действующие между молекулами, обратно пропорциональны квадрату удельного объема v ; следовательно, член a/v^2 учитывает взаимодействие молекул газа. Как известно из физики, силы взаимного притяжения молекул приводят к появлению внутреннего давления в газах и жидкостях; следовательно, величину a/v^2 можно рассматривать как внутреннее давление в газе

$$p_{\text{внутр}} = \frac{a}{v^2}, \quad (6.37)$$

обусловленное силами взаимодействия его молекул.

Справедливость этого вывода может быть подтверждена следующим образом. Из уравнения Ван-дер-Ваальса, записанного в виде

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (6.36a)$$

получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{RT}{v - b}. \quad (6.38)$$

Подставляя полученное значение производной $(\partial p/\partial T)_v$ в уравнение (6.23) для внутреннего давления, имеем

$$p_{\text{внутр}} = \frac{RT}{v - b} - p; \quad (6.39)$$

отсюда с учетом (6.36a) получаем уравнение (6.37).

В соответствии со сказанным в § 6.2 сумма внешнего p и внутреннего a/v^2 давлений представляет собой полное (термическое) давление.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса учитывает реальные свойства газа — наличие межмолекулярного взаимодействия в газах и собственный объем молекул. Изотермы ван-дер-ваальсова газа в p, v -диаграмме имеют вид, изображенный на рис. 6.14.

Уравнение Ван-дер-Ваальса — кубическое уравнение относительно v ; следовательно, это уравнение имеет три корня, причем возможны три случая:

- 1) из трех корней уравнения один действительный и два мнимых;
- 2) все три корня действительные и различные;
- 3) все три корня действительные и равные между собой.

Случай трех действительных равных между собой значений при данном p соответствует критическому давлению. Случай одного действительного и двух мнимых корней соответствует сверхкритическим давлениям, так как при заданных p и T возможно единственное значение v , а мнимые корни не имеют физического смысла. Три действительных и различных корня (рис. 6.14) соответствуют докритическим давлениям.

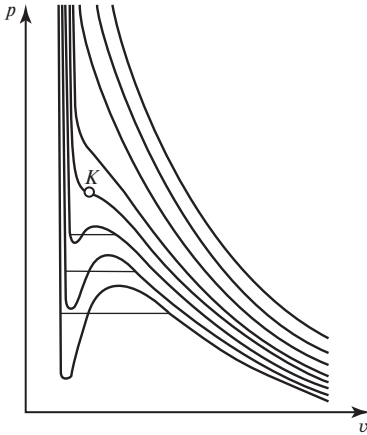


Рис. 6.14

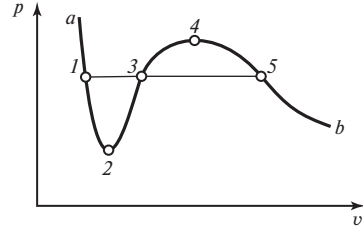


Рис. 6.15

Сверхкритические изотермы ван-дер-ваальсова газа качественно соответствуют изотермам реального газа (см. рис. 6.11). Докритические изотермы вместо горизонтального участка, соответствующего фазовому переходу жидкость — пар, имеют волнообразный участок (рис. 6.15). Этот волнообразный участок можно рассматривать следующим образом. Участок 1-2 соответствует метастабильному состоянию жидкости (перегретая жидкость), а участок 5-4 — метастабильному состоянию пара (переохлажденный пар). Здесь горизонтальной прямой 1-3-5 соединены точки, соответствующие на данной изотерме состояниям кипящей насыщенной жидкости (1) и сухого насыщенного пара (5); следовательно, 1-3-5 — участок изотермы, соответствующий фазовому переходу жидкость — пар; в отличие от участков 1-2 и 5-4 эта прямая соответствует стабильным состояниям вещества. Что касается участка 2-3-4 волнообразной кривой, то, поскольку на этом участке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0,$$

он соответствует физически нереализуемым состояниям и лишен физического смысла.

Каким образом выбрано положение горизонтальной прямой 1-3-5 на изотерме $a-1-2-3-4-5-b$ ван-дер-ваальсова газа? Почему эта прямая проведена именно так, как изображено на рис. 6.15, а не выше и не ниже?

Положение этой прямой может быть определено с помощью так называемого правила Максвелла, суть которого состоит в следующем. Если считать, что рассматриваемая изотерма может быть реализована и линией $a-1-2-3-4-5-b$, и линией $a-1-3-5-b$, то можно представить себе, что данное вещество осуществляет обратимый цикл, в котором состояние вещества изменяется вдоль замкнутого пути $1-2-3-4-5-3-1$. Для всякого обратимого цикла

$$\oint \frac{dq}{T} = 0.$$

Поскольку вдоль всего пути $1-2-3-4-5-3-1$ температура вещества остается неизменной (ибо этот путь составлен из участков двух возможных вариантов одной и той же изотермы), последнее уравнение может быть записано в виде

$$\oint dq = 0. \tag{6.40}$$

Подставляя в это соотношение значение dq из уравнения первого закона термодинамики (2.36)

$$dq = du + pdv$$

и учитывая при этом, что, поскольку внутренняя энергия является функцией состояния

$$\oint du = 0, \quad (6.41)$$

получаем для рассматриваемого цикла

$$\oint pdv = 0. \quad (6.42)$$

Как видно из рис. 6.15, полученное соотношение показывает, что положение прямой 1-3-5 относительно волнообразной ван-дер-ваальсовой изотермы должно быть выбрано таким образом, чтобы площадь 1-2-3-1 была равна площади 3-4-5-3 [поскольку при контурном интегрировании эти площади будут иметь разные знаки, то для выполнения условия (6.42) требуется равенство этих площадей].

Постоянные a и b уравнения Ван-дер-Ваальса вычисляются с помощью уравнений (6.34) и (6.35), справедливых для критической точки: вычислив по уравнению Ван-дер-Ваальса производные $(\partial p / \partial v)_T$ и $(\partial^2 p / \partial v^2)_T$ и приравняв их нулю, нетрудно получить:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{кр}^2}{p_{кр}}; \quad (6.43)$$

$$b = \frac{v_{кр}}{3}. \quad (6.44)$$

Наоборот, критические давление, температура и удельный объем могут быть выражены через a и b следующим образом:

$$p_{кр} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; \quad (6.45)$$

$$T_{кр} = \frac{8a}{27bR}; \quad (6.46)$$

$$v_{кр} = 3b. \quad (6.47)$$

Обозначим отношения давления, температуры и удельного объема газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, к значениям этих величин в критической точке следующим образом:

$$\pi = \frac{p}{p_{кр}}; \quad \tau = \frac{T}{T_{кр}}; \quad \omega = \frac{v}{v_{кр}}. \quad (6.48)$$

Безразмерные значения π , τ и ω называют приведенными давлением, температурой и удельным объемом. Подставляя p , T и v , выраженные через приведенные значения, в уравнение Ван-дер-Ваальса (6.36) и учитывая при этом (6.45)—(6.47), получаем

$$(\pi + 3/\omega^2)(3\omega - 1) = 8\tau, \quad (6.49)$$

т.е. уравнение Ван-дер-Ваальса в безразмерном или, как иногда говорят, в приведенном виде. Уравнение (6.49) обладает интересной особенностью: оно не содержит ни одной константы, которая была бы связана с индивидуальными свойствами вещества [подобно a , b и R в уравнении (6.36)]. Следовательно, безразмерное уравнение Ван-дер-Ваальса (6.49) справедливо для *любо*х ван-дер-ваальсовых газов. Это обстоятельство будет использовано в следующем параграфе при обосновании метода термодинамического подобия вещества.

Методами статистической физики можно показать, что соотношение типа уравнения Ван-дер-Ваальса может быть получено лишь в случае, если ограни-

читься рассмотрением только парных взаимодействий между молекулами (и не учитывать тройных, четверных и т.д. взаимодействий), считая энергии этого взаимодействия достаточно малыми. Очевидно, что уравнение, полученное при таких исходных условиях, не будет учитывать наличия молекулярных ассоциаций, так как ассоциации могут образоваться в результате взаимодействия не менее чем трех молекул¹⁾. Следовательно, это уравнение применимо лишь в области малых плотностей газов (т.е. области низких давлений и высоких температур), где число ассоциаций весьма мало. Таким образом, ван-дер-ваальсов газ можно вслед за идеальным газом рассматривать как второе приближение к реальному газу²⁾.

В этой связи интересно отметить следующее. Из полученного нами ранее для ван-дер-ваальсова газа уравнения

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

следует, что для этого газа

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0. \quad (6.50)$$

С учетом уравнения (4.58) отсюда следует, что

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

т.е. у ван-дер-ваальсова газа теплоемкость c_v , так же как и у идеального газа, не меняется с изменением удельного объема и, следовательно, зависит только от температуры. Подставляя значение $(\partial p/\partial T)_v$ из соотношения (6.38) в уравнение (4.25), получаем:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}, \quad (6.51)$$

т.е. внутренняя энергия ван-дер-ваальсова газа зависит от объема³⁾ (тогда как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры). У реальных газов, как отмечено в гл. 2, и внутренняя энергия, и теплоемкость c_v зависят от удельного объема. Этот несложный анализ подтверждает вывод о том, что ван-дер-ваальсов газ занимает промежуточное положение между идеальным и реальным газами.

Что касается несколько странного, на первый взгляд, вывода о том, что внутренняя энергия ван-дер-ваальсова газа зависит от объема, тогда как теплоемкость c_v этого же газа не зависит от объема, то это объясняется следующим образом. Как видно из уравнения (6.50), изохоры ван-дер-ваальсова газа в p, T -диаграмме являются прямыми линиями, так же как и изохоры идеального газа. Однако в отличие от изохор идеального газа, у которых $(\partial p/\partial T)_v = p/T$, для изохор ван-дер-ваальсова газа эта

¹⁾ Результатом парного взаимодействия молекул является лишь обмен энергией между молекулами при их соударении. Для того чтобы образовалась простейшая ассоциация, состоящая из двух молекул, нужно, чтобы произошло одновременное столкновение не менее чем трех молекул, в результате которого две молекулы могут образовать ассоциацию (т.е. скорость этих молекул относительно друг друга станет равной нулю и они будут двигаться как единое целое), а избыток энергии унесет с собой третья молекула.

²⁾ При этом константы a и b в уравнении вычисляются из экспериментальных данных по p, v, T -зависимости газа в этой области состояний; их значения в этом случае не имеют ничего общего со значениями, определяемыми соотношениями (6.43) и (6.44).

³⁾ Аналогичными методами можно показать, что энтальпия и теплоемкость c_p ван-дер-ваальсова газа меняются с изменением давления.

производная, как видно из уравнения (6.38), равна $R/(v-b)$. Отсюда следует, что в соответствии с уравнением (4.25) для ван-дер-ваальсова газа $(\partial u/\partial v)_T \neq 0$.

Из сказанного следует, что уравнение Ван-дер-Ваальса в принципе неприменимо к областям, где вещество обладает резко выраженными свойствами реального газа (область вблизи линии насыщения, околоскритическая область), и тем более к области жидкости. Действительно, как показывают расчеты, попытки применения уравнения Ван-дер-Ваальса для описания указанных областей состояния вещества приводят к большим отклонениям от реальных значений термодинамических свойств веществ. Эти отклонения можно проиллюстрировать следующим примером. Введем понятие о так называемом критическом коэффициенте

$$z_{\text{кр}} = \frac{p_{\text{кр}} v_{\text{кр}}}{RT_{\text{кр}}}. \quad (6.52)$$

С учетом соотношений (6.45)—(6.47) получаем отсюда, что для веществ, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса, критический коэффициент

$$z_{\text{кр}} = \frac{3}{8} = 0,375.$$

Значения $z_{\text{кр}}$ для различных реальных веществ приведены в табл. 6.9. Как видно из этой таблицы, критические коэффициенты реальных веществ отличаются от ван-дер-ваальсова значения $z_{\text{кр}} = 0,375$ весьма существенно.

В свете сказанного очевидно, в частности, что совершенно бессмысленно (хотя это, к сожалению, иногда и делается) количественно сравнивать экспериментальные данные по термодинамическим свойствам веществ в области состояний, где вещество заведомо обладает ярко выраженными свойствами реального газа, с результатами расчета по уравнению Ван-дер-Ваальса. Можно говорить лишь о качественном сходстве p, v -диаграмм ван-дер-ваальсова и реального газов в двухфазной, околоскритической и жидкой областях состояния.

Вместе с тем следует заметить, что, несмотря на ограниченность области применимости уравнения Ван-дер-Ваальса, оно имеет несомненную ценность, во-первых, в методическом отношении как способ качественной оценки, как простая и наглядная иллюстрация влияния простейших признаков реальности газа на его термодинамические свойства; во-вторых, это уравнение ценно как основа метода термодинамического подобия веществ, рассматриваемого в следующем параграфе.

Таблица 6.9. Критические коэффициенты веществ

Вещество	$z_{\text{кр}}$	Вещество	$z_{\text{кр}}$
Гелий	0,320	Ксенон	0,278
Водород	0,330	Вода	0,229
Азот	0,293	Бензин	0,267
Аргон	0,292	Уксусная кислота	0,200
Кислород	0,293	Метиловый спирт	0,219
Диоксид углерода	0,288		

6.4. Термические и калорические свойства реальных газов. Уравнения состояния реальных газов

Термические свойства реальных газов. Закономерности изменения термических свойств реальных газов в основном рассмотрены нами в предыдущем параграфе. В частности, эти закономерности очевидны из p, v -; v, T - и p, T -диаграмм, приведенных на рис. 6.11—6.13. Как видно из рис. 6.11, докритические изотермы в газовой фазе идут значительно более полого, чем в жидкой фазе; это неудивительно — газ имеет значительно бóльшую (по абсолютной величине) изотермическую сжимаемость $(\partial v / \partial p)_T$, чем жидкость. Аналогичный характер имеют и сверхкритические изотермы: по тем же причинам в области удельных объемов $v < v_{кр}$ изотермы идут гораздо круче, чем в области удельных объемов $v > v_{кр}$.

Докритические изобары в v, T -диаграмме (см. рис. 6.12) в области газа идут гораздо круче, чем в области жидкости, благодаря тому, что степень термического расширения газа $(\partial v / \partial T)_p$ значительно выше, чем жидкости. Чем меньше давление, тем больше (при одной и той же температуре) значение $(\partial v / \partial T)_p$. На сверхкритических изобарах наблюдается такая же закономерность — слабый наклон в области малых значений v сменяется с увеличением v все более и более заметным наклоном. Следует отметить, что в области газовой фазы наклон изобары $(\partial v / \partial T)_p$ убывает с ростом температуры.

Как видно из p, T -диаграммы (см. рис. 6.13), в области жидкости изохоры идут значительно более круто, чем в области газа. Это объясняется уже упоминавшейся малой сжимаемостью жидкости по сравнению со сжимаемостью газа. Заметим, что изохоры реального газа и жидкости криволинейны, причем их кривизна имеет разные знаки — на изохорах $v < v_{кр}$ значение $(\partial^2 p / \partial T^2)_v > 0$, а на изохорах $v > v_{кр}$ значение $(\partial^2 p / \partial T^2)_v < 0$. Как видно из рис. 6.13, кривизна изохор жидкости значительно меньше, чем в области газа. С приближением к критической точке кривизна изохор уменьшается, и знак кривизны изменяется при переходе через $v = v_{кр}$; следует отметить, что критическая изохора близка к прямой (во всяком случае, вблизи критической точки). С ростом температуры кривизна изохор газовой фазы уменьшается.

На рис. 6.16 изображена температурная зависимость величины $(\partial v / \partial T)_p$ на докритических (рис. 6.16, а) и сверхкритических (рис. 6.16, б) изобарах, построенная с помощью v, T -диаграммы (см. рис. 6.12). Как видно из этого графика, на докритических изобарах величина $(\partial v / \partial T)_p$ в области жидкости ($T < T_s$) растет с приближением к температуре кипения T_s при данном давлении. В самой точке T_s зависимость $(\partial v / \partial T)_p = f(T)$ испытывает разрыв; как видно из рис. 6.12, при этой температуре величина $(\partial v / \partial T)_p$ скачком возрастает до бесконечно большого значения, соответствующего вертикальному изобарно-изотермическому участку в v, T -диаграмме. Затем эта величина скачком уменьшается до конечного значения, соответствующего сухому насыщенному пару. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению значения $(\partial v / \partial T)_p$.

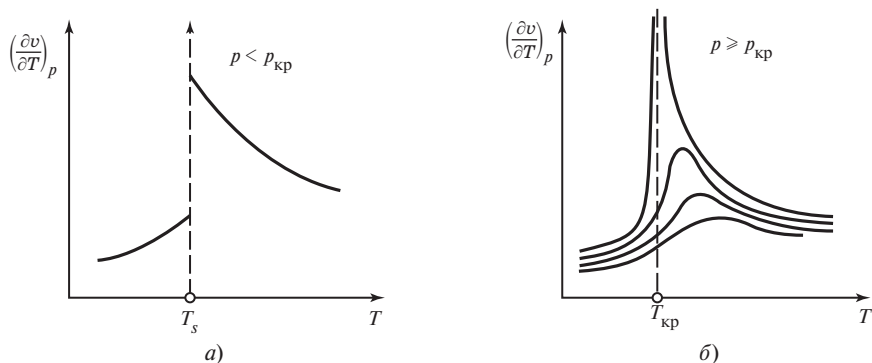


Рис. 6.16

Зависимость $(\partial v / \partial T)_p = f(T)$ для сверхкритических изобар имеет вид кривых, проходящих через максимум. При этом максимум тем острее, чем ближе данная изобара к критической. В критической точке, как видно из рис. 6.12,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^{\text{кр}} = \infty. \quad (6.53)$$

Точки максимумов на изобарах $(\partial v / \partial T)_p = f(T)$ соответствуют точкам перегиба изобар в v, T -диаграмме. В этих точках

$$\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = 0. \quad (6.54)$$

Нетрудно установить, что область перегибов сверхкритических изобар в v, T -диаграмме является областью наиболее интенсивного изменения удельного объема вещества с температурой. Для сверхкритических изобар эта область в известной степени аналогична линии насыщения: при переходе через линию насыщения резкое изменение v происходит скачкообразно при определенной температуре T_s , а на сверхкритических изобарах столь же резкое изменение оказывается растянутым в некотором интервале температур.

Calorические свойства реальных газов. Рассмотрим теперь calorические свойства реального газа. Характер зависимости энтальпии реального газа от давления и температуры ясен из изображенных на рис. 6.17 и 6.18 h, T - и h, p -диаграмм (в этих диаграммах нанесена также и область жидкости). Как видно из диаграмм, вид зависимости энтальпии от p и T во многом напоминает

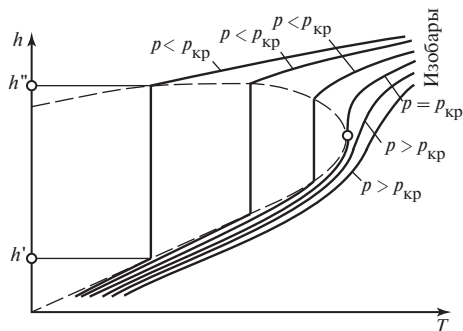


Рис. 6.17

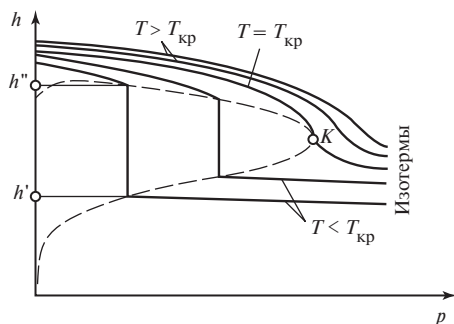


Рис. 6.18

вид зависимости удельного объема от p и T (см. рис. 6.11 и 6.12). На докритических изобарах энтальпия при переходе через линию насыщения меняется скачком от значения h' (энтальпия насыщенной жидкости) до значения h'' (энтальпия сухого насыщенного пара). Этому изменению соответствует вертикальный участок изобары (изотермы), заключенный между пограничными кривыми; длина этого участка равна теплоте парообразования

$$r = h'' - h'.$$

Из рис. 6.17 очевидно, что теплоемкость $c_p = (\partial h / \partial T)_p$ внутри двухфазной области имеет бесконечно большое значение.

Сверхкритические изобары и изотермы энтальпии в этих диаграммах имеют перегиб. В критической точке, как видно из рис. 6.17,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p^{\text{кр}} = \infty \tag{6.55}$$

или

$$c_p^{\text{кр}} = \infty. \tag{6.56}$$

На рис. 6.19 изображена зависимость теплоемкости c_p реального газа (водяного пара) от температуры при докритических давлениях (пунктиром соединены точки на различных изобарах, соответствующие значению c_p на этих изобарах при температуре насыщения). Как видно из этого графика, при одной и той же температуре теплоемкость c_p увеличивается с ростом давления. Вблизи линии насыщения величина c_p вдоль изобары убывает при повышении температуры, затем проходит минимум, и дальнейший рост температуры сопровождается увеличением c_p . Повышенное значение теплоемкости вблизи линии насыщения объясняется наличием в перегретом паре у линии насыщения крупных ассоциаций молекул.

На рис. 6.20 на примере водяного пара приведена характерная для реальных газов зависимость теплоемкости c_p от температуры на сверхкритических изобарах. Как видно из этого рисунка, изобары теплоемкости c_p имеют вид кривых с максимумом, причем максимумы тем выше и острее, чем ближе данная изобара к критической изобаре. Характер зависимости c_p от T на сверхкритических изобарах аналогичен рассмотренной ранее зависимости величины $(\partial v / \partial T)_p$ от T на

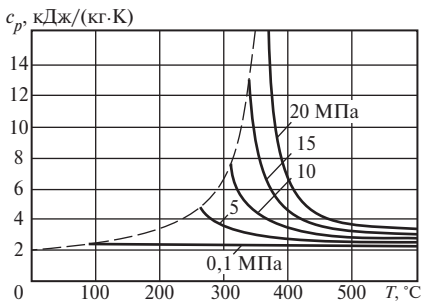


Рис. 6.19

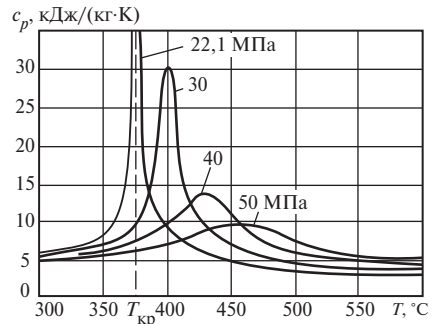


Рис. 6.20

этих же изобарах. Как отмечено выше, однозначная связь значений c_p и $(\partial v / \partial T)_p$ следует из уравнения (4.55):

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

Несколько слов о физическом смысле пиков теплоемкости c_p на сверхкритических изобарах. Наличие максимумов на сверхкритических изобарах теплоемкости c_p объясняется причинами того же характера, что и наличие максимумов на изобарах $(\partial v / \partial T)_p = = f(T)$. Увеличение теплоемкости вещества свидетельствует о том, что в веществе происходят процессы, на осуществление которых расходуется значительное количество теплоты. Пики теплоемкости на сверхкритических изобарах реального газа имеют место в той области температур, где происходит интенсивный распад крупных молекулярных ассоциаций на более мелкие. Если при докритических давлениях этот распад происходит главным образом в состоянии насыщения, то в сверхкритической области он происходит непрерывно, будучи растянутым в некотором интервале температур; как видно из рис. 6.20, температурный интервал распада тем более растянут, чем выше давление. Отмеченное ранее интенсивное изменение удельного объема вещества, происходящее в этом же районе сверхкритических изобар, объясняется той же причиной — увеличением удельного объема жидкостей и газов, обусловленным дроблением молекулярных ассоциаций.

Теплоемкость c_p реального газа определяется либо экспериментально, либо расчетным путем по известным значениям энтальпии или p , v , T -зависимости вещества. Если известны экспериментальные данные по энтальпии вещества, то теплоемкость c_p может быть вычислена по соотношению

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p.$$

Если же мы располагаем данными по p , v , T -зависимости, то теплоемкость c_p при давлении p и температуре T может быть вычислена с помощью соотношения

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) + \int_0^p \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T dp, \quad (6.57)$$

которое с учетом (4.57) можно представить в виде

$$c_p(p, T) = c_{p_0}(T) - T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp. \quad (6.58)$$

Здесь через $c_{p_0}(T)$ обозначена теплоемкость вещества при $p \rightarrow 0$, т.е. в идеально-газовом состоянии. Первое слагаемое правой части этого уравнения представляет собой часть величины теплоемкости реального газа, зависящую только от температуры (теплоемкость идеального газа) и, следовательно, не меняющуюся с давлением, а второе слагаемое — часть, зависящую от давления. На основе данных по p , v , T -зависимости с помощью уравнения (6.58) вычисляется не абсолютное значение теплоемкости $c_p(p, T)$, а только разность $[c_p(p, T) - c_{p_0}(T)]$.

Читатель помнит, что, как показано в гл. 2, в идеально-газовом состоянии теплоемкости c_p и c_v , энтальпия h и внутренняя энергия u зависят только от температуры. К значениям h , u и c_p вещества в идеально-газовом состоянии (реализуемом лишь при $p \rightarrow 0$) условимся в дальнейшем добавлять индекс 0 (нулевая

плотность), а к значениям c_v — индекс ∞ (бесконечно большой удельный объем). Современные методы квантовой статистики позволяют с высокой степенью точности рассчитать значения $c_{p_0}(T)$ и $c_{v\infty}^1$ на основе сведений о структуре молекул данного вещества.

Энтальпия реального газа может быть определена либо экспериментально, либо на основе известных значений c_p или данных по p, v, T -зависимости. Если на интересующей нас изобаре известно значение энтальпии при температуре T_0 и мы располагаем данными по теплоемкости c_p на этой изобаре, то энтальпия при температуре T может быть определена с помощью уравнения, аналогичного уравнению (6.28):

$$h(p, T) = h(p, T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT.$$

В частности, если для рассматриваемого давления известно значение энтальпии пара на линии насыщения h'' , то

$$h(p, T) = h''(T_s) + \int_{T_s}^T c_p dT. \quad (6.61)$$

Из данных по p, v, T -зависимости энтальпия может быть определена с помощью соотношения

$$h(p, T) = h_0(T) + \int_0^p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp, \quad (6.62)$$

которое с учетом (4.31) преобразуется к следующему виду:

$$h(p, T) = h_0(T) + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (6.63)$$

[Это соотношение аналогично уравнению (6.30).]

Подобным образом нетрудно получить соотношения для теплоемкости c_v и внутренней энергии u :

$$c_v(v, T) = c_{v\infty}(T) + T \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv; \quad (6.64)$$

это соотношение аналогично уравнению (6.27) (здесь интегрирование проводится от v_{∞} ; это значение соответствует идеально-газовому состоянию, поскольку при $p \rightarrow 0$ v и стремится к бесконечно большому значению

$$u(v, T) = u(v, T_0) + \int_{T_0}^T c_v dT \quad (6.65)$$

¹⁾ Следовательно, и значения h_0 и u_0 , поскольку

$$h_0(T) = h_0(T_0) + \int_{T_0}^T c_{p_0} dT; \quad (6.59)$$

$$u_0(T) = u_0(T_0) + \int_{T_0}^T c_{v\infty} dT. \quad (6.60)$$

и

$$u(v, T) = u_0(T) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (6.66)$$

Теплоемкость c_v , экспериментальное определение которой сопряжено с некоторыми трудностями, может быть также вычислена по известным значениям теплоемкости c_p с помощью уравнения (4.52), а внутренняя энергия — по известному значению энтальпии по уравнению (2.54).

Вычисление производных термических величин и их интегралов, фигурирующих в уравнениях (6.63)—(6.66), может быть выполнено как численными методами непосредственно по экспериментальным p, v, T -данным, так и с помощью уравнения состояния реального газа.

Уравнение состояния реального газа. Важность задачи получения уравнения состояния, адекватно описывающего термодинамические свойства реального газа, очевидна. Уравнение состояния может считаться удовлетворительным лишь в том случае, если оно не только достаточно точно описывает p, v, T -зависимость реального газа, но и позволяет с помощью дифференциальных уравнений термодинамики вычислить с достаточной степенью точности такие калорические величины, как энтальпия и теплоемкости c_p и c_v реального газа.

Известно большое число попыток вывода теоретически обоснованного уравнения состояния, справедливого в достаточно широкой области состояний реального газа. Большой шаг вперед в этом направлении был сделан в 1937—1946 гг. в работах американского физика Дж. Майера и советского математика Н.Н. Боголюбова. Майер и Боголюбов с помощью методов статистической физики показали, что уравнение состояния реального газа в наиболее общем виде выглядит следующим образом:

$$pv = RT \left(1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k}{v^k} \right); \quad (6.67)$$

здесь β_k — коэффициенты, являющиеся функциями только температуры (так называемые вириальные коэффициенты). Выражение в круглых скобках в правой части уравнения Майера—Боголюбова представляет собой разложение в ряд по степеням $1/v$. Очевидно, что чем больше значение удельного объема газа v , тем меньшее число членов ряда следует учитывать для получения достаточно точного результата. Из уравнения (6.67) следует, что при $v \rightarrow \infty$ все члены степенного ряда обращаются в нуль и это уравнение приобретает вид

$$pv = RT,$$

т.е., как и следовало ожидать, для области малых плотностей уравнение Майера—Боголюбова превращается в уравнение Клапейрона. Вириальные коэффициенты β_k не могут быть вычислены чисто теоретическими методами и поэтому должны определяться с помощью экспериментальных данных. Эта задача часто оказывается настолько сложной, что более целесообразным путем является получение уравнения состояния просто в виде интерполяционной формулы, описывающей экспериментальные данные.

В настоящее время известно много уравнений состояния такого рода для различных веществ в различных областях состояния (в том числе и для области жидкости). Все они имеют эмпирический или полуэмпирический характер.

Уравнения такого типа представляют собой степенные ряды, обычно в виде $v = f(p, T)$, в которых численные коэффициенты у членов ряда подбираются на основе экспериментальных данных.

pv , p -диаграмма. Точка Бойля. Отклонение свойств реального газа от идеально-газовых законов проявляется особенно наглядно, если данные по p, v, T -зависимости газа представлены в диаграмме $pv = f(p)$. Такая диаграмма изображена на рис. 6.21. В этой диаграмме сплошные линии — изотермы; заштрихованный участок соответствует двухфазной области.

Из уравнения Клапейрона следует, что изотермы идеального газа в pv, p -диаграмме являются горизонтальными прямыми.

Для анализа этой диаграммы удобно воспользоваться уравнением состояния реального газа в вириальной форме, в виде так называемого вириального ряда

$$pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots; \quad (6.68)$$

здесь A, B, C, D и т.д. — вириальные коэффициенты, зависящие только от температуры. Первый вириальный коэффициент A равен просто RT .

Из уравнения (6.68) следует, что в pv, p -диаграмме ось ординат соответствует идеально-газовому состоянию вещества: при $p = 0$ уравнение (6.68) превращается в уравнение Клапейрона и, следовательно, положения точек пересечения изо терм с ординатой в рассматриваемой диаграмме соответствуют значениям RT для каждой из изо терм. Далее, из уравнения (6.68) следует, что

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_{T, p=0} = B. \quad (6.69)$$

Следовательно, в рассматриваемой системе координат наклон изо термы реального газа в точке пересечения этой изо термы с осью ординат ($p = 0$) дает значение второго вириального коэффициента.

Как видно из рис. 6.21, в pv, p -диаграмме изо термы, соответствующие температурам $T < T_B$, имеют минимум. В точке минимума

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_T = 0; \quad (6.70)$$

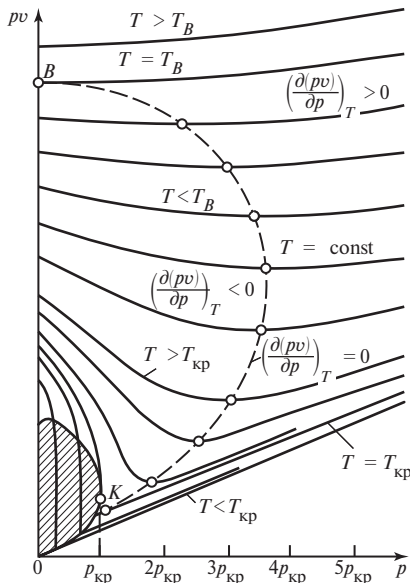


Рис. 6.21

напомним, что это соотношение всегда справедливо для идеального газа (горизонтальные изо термы в pv, p -диаграмме). Кривую, являющуюся геометрическим местом точек минимумов изо терм в pv, p -диаграмме, называют кривой Бойля; на рис. 6.21 — это штриховая линия.

Изо терма $T = T_B$ характеризуется тем, что у нее, как видно из рис. 6.21, точка минимума сливается с осью ординат (точка B). Иными словами, на этой изо терме

$$\left(\frac{\partial(pv)}{\partial p}\right)_{T, p=0} = 0.$$

Это означает, что при температуре T_B второй вириальный коэффициент (B) обращается в нуль. При $T < T_B$ второй вириальный коэффициент отрицателен, при $T > T_B$ — положителен. Температуру T_B , при которой $B = 0$

для данного газа, называют температурой Бойля, а точку B — точкой Бойля. Как показывает опыт, для многих веществ примерное значение температуры Бойля можно оценить с помощью следующего эмпирического соотношения:

$$T_B/T_{кр} \approx 2,75.$$

Как видно из pV , p -диаграммы, начальный участок изотермы $T_B = \text{const}$, соответствующий сравнительно невысоким давлениям, достаточно близок к горизонтальной прямой. Это весьма интересное обстоятельство; оно показывает, что при $T = T_B$ реальный газ обладает свойствами, близкими к свойствам идеального газа.

Метод термодинамического подобия. Рассмотрим теперь вопрос об описании термодинамических свойств реальных газов и жидкостей с помощью метода термодинамического подобия.

Как показано в предыдущем параграфе, уравнение Ван-дер-Ваальса, записанное в безразмерном (приведенном) виде, не содержит каких-либо констант, характеризующих индивидуальные свойства того или иного вещества. Отсюда следует так называемый закон соответственных состояний: если два вещества, подчиняющихся уравнению Ван-дер-Ваальса или какому-либо уравнению состояния в безразмерной форме, имеют одинаковые значения двух из трех приведенных параметров состояния (π , τ или ω), то значение третьего приведенного параметра будет для них также одинаковым. Состояния двух веществ, в которых они имеют одинаковые значения π , τ и ω , принято называть соответственными. Нетрудно показать, что закон соответственных состояний относится не только к p , v , T -зависимости, но может быть распространен и на калорические величины (исключая величины в идеально-газовом состоянии).

Вещества, подчиняющиеся закону соответственных состояний, называют термодинамически подобными.

Возможность использования метода термодинамического подобия представляется заманчивой. В самом деле, если два вещества термодинамически подобны и если известны данные по термодинамическим свойствам одного из этих веществ, то нет необходимости в детальном экспериментальном исследовании свойств другого вещества, достаточно лишь определить его критические параметры; например, вычислив значения π и τ для интересующих нас значений p и T этого второго вещества и найдя для этих π и τ значение ω по известным данным для первого вещества, по известному значению $v_{кр}$ для второго вещества легко найти значение $v = \omega v_{кр}$ для второго вещества в интересующем нас состоянии p и T .

К сожалению, вопрос о термодинамическом подобии веществ не так прост, как это может показаться на первый взгляд. Причина этого состоит в следующем. В математике показывается, что к безразмерному виду могут быть приведены только такие системы уравнений, в которых число констант не больше числа независимых уравнений, описывающих свойства данной поверхности. Применительно к термодинамической поверхности состояния такими независимыми уравнениями являются уравнение состояния и два уравнения — (6.34) и (6.35), выражающие условия в критической точке, т.е. всего, следовательно, три уравнения. В случае уравнения Ван-дер-Ваальса число констант (их три — a , b и R) равно числу этих уравнений; напомним, что постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса определялись именно с помощью условий в критической точке (6.34) и (6.35). В уравнении состояния Майера—Боголюбова для реальных газов (6.67) число констант значительно больше трех. Отсюда следует, что уравнение состояния для реального газа в общем виде не может быть приведено к безразмерному виду. Поэтому закон соответственных состояний, строго выполняющийся только для веществ, описываемых приведенными уравнениями состояния, недействителен для реальных веществ (т.е., строго говоря, термодинамически подобных веществ не существует).

Однако опыт показывает, что закон соответственных состояний приближенно выполняется и для некоторых реальных веществ, не подчиняющихся приведенным уравнениям состояния.

Для применения закона соответственных состояний к реальным веществам используется метод расчета по так называемым обобщенным данным. Существо метода состоит в следующем. Установлено, что закон соответственных состояний для веществ выполняется тем точнее, чем ближе эти вещества друг к другу по своим физико-химическим свойствам. Можно найти критерии, определяющие степень близости этих свойств веществ. В качестве таких критериев обычно выбирают более или менее одинаковый химический состав вещества (например, углеводороды, галогены, инертные газы и т.д.), близкие значения критических коэффициентов ($z_{кр} = p_{кр}v_{кр}/(RT_{кр})$) и др.

Реальные вещества могут быть объединены в несколько групп по признаку постоянства того или иного критерия подобия, например значения $z_{кр}$.

Величины $\omega = f(\pi, \tau)$ для каждой такой группы веществ рассчитываются путем определенного усреднения (или, как говорят, обобщения) реальных π , ω , τ -данных по тем веществам группы, для которых такие данные имеются. Что же касается других веществ, по которым такие данные отсутствуют, то значение ω этого вещества для заданных значений π и τ без труда может быть найдено из обобщенных данных для этой группы¹⁾.

Следует еще раз подчеркнуть, что описанный метод является приближенным. Он удобен для некоторых оценочных расчетов по тем веществам, для которых отсутствуют экспериментальные данные по термодинамическим свойствам.

Термодинамические свойства водяного пара. Водяной пар является основным рабочим телом современной теплоэнергетики. Он используется также и во многих технологических процессах. Поэтому большое значение имеют исследования термодинамических свойств воды и водяного пара. Данные по свойствам воды и водяного пара, предназначенные для практического использования в различного рода расчетах, обычно суммируются в виде подробных таблиц термодинамических свойств. Эти таблицы рассчитываются, как правило, по уравнениям состояния, коэффициенты которых определены на основе экспериментальных данных. При этом внимание исследователей сосредоточено на разработке уравнений состояния, пригодных для расчета на компьютерах.

к оглавлению главы 6

6.5. Термодинамические свойства веществ на линии фазовых переходов. Двухфазные системы

Рассмотрим основные закономерности изменения термодинамических свойств веществ на линии насыщения. Будем рассматривать главным образом линию фазового перехода жидкость—пар, однако все соотношения, которые будут при этом получены, справедливы и для других фазовых переходов.

Как уже отмечалось, линии, соединяющие в диаграммах состояния точки начала и конца фазового перехода, называют пограничными кривыми. Область в диаграмме состояния между пограничными кривыми называется двухфазной областью. Внутри двухфазной области вещество находится в виде смеси, состоящей из двух сосуществующих фаз (например, из жидкости и ее пара); такую смесь называют *двухфазной*.

Пограничную кривую, отделяющую двухфазную область от области газообразного состояния (области перегретого пара), называют верхней пограничной кривой, а пограничную кривую, отделяющую двухфазную область от области жидкости, — нижней пограничной кривой.

¹⁾ Во избежание недоразумений следует подчеркнуть, что при этом значение ω по заданным значениям π и τ определяется не из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса, а из обобщенной π , ω , τ -зависимости для данной группы веществ; эта зависимость может быть представлена или в виде графика $\omega = f(\pi, \tau)$ или в виде таблицы.

Значения термодинамических величин на пограничных кривых являются функцией только одной переменной: например, значение удельного объема кипящей жидкости v' однозначно определяется значением температуры или давления насыщения.

На рис. 6.22 изображена температурная зависимость разности удельных объемов сосуществующих фаз $v'' - v'$ для воды и водяного пара, а на рис. 6.23 — температурная зависимость теплоты парообразования воды. Как видно из этих графиков, величины $r = f(T)$ и $(v'' - v') = f(T)$ с повышением температуры монотонно убывают, обращаясь в нуль в критической точке. Аналогичный характер имеет температурная зависимость этих величин и для других веществ.

Как показывают экспериментальные данные для всех веществ, кривые $r = f(T)$ и $(v'' - v') = f(T)$ имеют в критической точке вертикальную касательную, а поскольку, как видно из рис. 6.22 и 6.23, значения dr/dT и $d(v'' - v')/dT$ отрицательны, то, следовательно,

$$\left(\frac{dr}{dT}\right)_{\text{кр}} = -\infty \tag{6.71}$$

и

$$\left[\frac{d(v'' - v')}{dT}\right]_{\text{кр}} = -\infty. \tag{6.72}$$

Следует упомянуть о некоторых полезных эмпирических соотношениях, которые иногда оказываются удобными для приближенных численных оценок.

Как было установлено французскими физиками Л. Кальете и Э. Матиасом, зависимость температуры от полусуммы плотностей на пограничных кривых $\rho_{\text{ср}} = (\rho' + \rho'')/2$ оказывается линейной. Иными словами, в системе координат $\rho = f(T)$ линия $(\rho' + \rho'')/2$ является прямой (см., например, рис. 6.24, построенный по опытным данным для диоксида углерода). Эта закономерность (обычно называемая правилом прямолинейного диаметра Кальете—Матиаса) имеет чисто эмпирический характер.

С помощью правила прямолинейного диаметра можно, например, найти значения $v''(T)$ для всех температур, при которых известны значения v' ; при этом мы должны иметь значения v'' лишь в двух точках.

Если прямой ход прямолинейного диаметра известен из значений v' и v'' для температур, далеких от критической точки, и если известна критическая температура, то правило прямолинейного диаметра может быть использовано для отыскания значения удельного объема вещества в критической точке $v_{\text{кр}}^{(1)}$. Для этого надо провести в ρ, T -диаграмме прямую прямолинейного диаметра до пересечения с вертикалью $T_{\text{кр}} = \text{const}$;

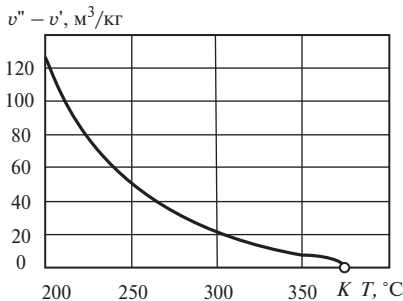


Рис. 6.22

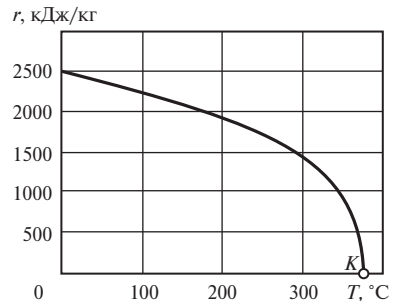


Рис. 6.23

¹⁾ Экспериментальное определение значения $v_{\text{кр}}$ представляет собой несравненно более трудную задачу, чем определение критической температуры $T_{\text{кр}}$.

ордината точки пересечения будет равна $\rho_{кр} = 1/v_{кр}$. Следует, однако, подчеркнуть, что, как показывает детальный анализ, этот способ определения $v_{кр}$ не может претендовать на высокую точность, ибо для многих веществ прямолинейный характер зависимости $(\rho' + \rho'')/2 = f(T)$ вблизи критической точки нарушается и линия, соответствующая этой зависимости, искривляется.

Для оценки величины теплоты парообразования r при нормальном давлении ($101,325 \text{ кПа} = 1,033 \text{ кгс/см}^2 = 760 \text{ мм рт. ст.}$) может быть использовано эмпирическое соотношение, известное под названием правила Трутона, в соответствии с которым

$$\Theta = \frac{\mu r}{T_n} = 84 \div 92, \quad (6.73)$$

где μr — мольная теплота парообразования при нормальном давлении, кДж/моль, а T_n — температура кипения жидкости при этом давлении, К.

Теплота парообразования многих веществ сильно отклоняется от значений, полученных с использованием правила Трутона: например, для воды $\Theta = 109 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}$. Лучшие результаты дают слабо ассоциированные вещества.

Аналогично для определения значений мольной теплоты плавления твердых веществ могут быть использованы следующие эмпирические соотношения:

для элементов

$$\frac{\mu r}{T_{пл}} = 8 \div 13 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}; \quad (6.74)$$

для неорганических соединений

$$\frac{\mu r}{T_{пл}} = 21 \div 29 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}; \quad (6.75)$$

для органических соединений

$$\frac{\mu r}{T_{пл}} = 42 \div 67 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}. \quad (6.76)$$

Как видно из v, T -диаграммы на рис. 6.25, в процессе фазового перехода вещество проходит ряд состояний, находящихся на отрезке изобары (изотермы), заключенном между пограничными кривыми (участок 1-2). Для того чтобы убедиться в этом, рассмотрим схему процесса фазового перехода жидкость — пар, изображенную на рис. 6.26. К жидкости, залитой в цилиндрический сосуд со свободно перемещающимся поршнем, непрерывно подводится теплота от внешнего источника. Из рис. 6.26 очевидно, что вещество в сосуде находится под постоянным внешним давлением; следовательно, процесс фазового перехода в сосуде будет происходить по изобаре, которая в этом случае совпадает с изотермой. На рис. 6.26, а изображено состояние системы в тот момент, когда жидкость уже нагрета до температуры кипения при данном давлении, однако процесс парообразования еще не начался; очевидно, что в v, T -диаграмме (см. рис. 6.25) этому состоянию соответствует точка 1. Дальнейший подвод теплоты к этой системе будет приводить к испарению жидкости. Поскольку удель-

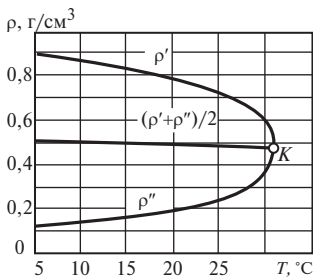


Рис. 6.24

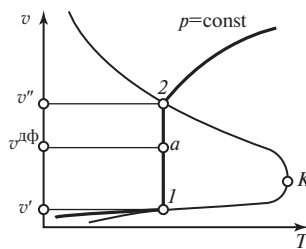


Рис. 6.25

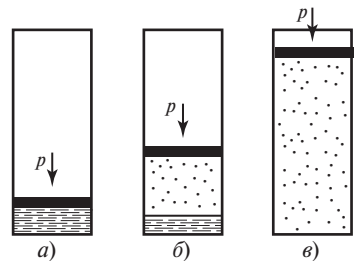


Рис. 6.26

ный объем пара v'' значительно больше удельного объема жидкости v' , то по мере испарения жидкости поршень в цилиндре будет подниматься. Так как масса вещества G , заключенного в сосуде, в процессе парообразования сохраняется неизменной, а объем, занимаемый веществом V , по мере парообразования увеличивается, то, следовательно, удельный объем вещества в сосуде $v = V/G$ возрастает вдоль изобары, причем количество жидкости убывает, а количество пара увеличивается. Состояние системы, соответствующее положению внутри двухфазной области, изображено на рис. 6.26, б. В этом состоянии система представляет собой двухфазную смесь, состоящую из $G_{\text{ж}}$ кг насыщенной жидкости (ее удельный объем v') и $G_{\text{п}}$ кг насыщенного пара (его удельный объем v''). Суммарная масса вещества в сосуде неизменна и равна:

$$G = G_{\text{ж}} + G_{\text{п}} = \text{const.} \quad (6.77)$$

Удельный объем двухфазной смеси $v^{\text{дф}}$ больше удельного объема кипящей жидкости и меньше удельного объема насыщенного пара:

$$v' \leq v^{\text{дф}} \leq v''.$$

В тот момент, когда вся жидкость в сосуде полностью испарится, состояние в сосуде (рис. 6.26, в) будет соответствовать точке 2 на v, T -диаграмме (см. рис. 6.25).

Дальнейший подвод теплоты будет приводить к перегреву пара.

Принята следующая терминология: двухфазная смесь жидкость — пар называется *влажным паром*¹⁾; насыщенный пар, не содержащий влаги, — *сухим насыщенным паром*. Таким образом, влажный пар — это смесь насыщенной жидкости и сухого насыщенного пара. Пар, температура которого превышает температуру насыщения при данном давлении, называют *перегретым паром*.

Очевидно, что для того чтобы иметь возможность однозначно определить состояние двухфазной системы, необходимо знать соотношение масс жидкости и ее пара. Степенью сухости x двухфазной смеси называют отношение массы сухого насыщенного пара, содержащегося в смеси $G_{\text{п}}$, к общей массе смеси G :

$$x = \frac{G_{\text{п}}}{G}, \quad (6.78)$$

или

$$x = \frac{G_{\text{п}}}{G_{\text{ж}} + G_{\text{п}}}. \quad (6.78a)$$

Отсюда следует, что содержание жидкости в смеси определяется соотношением

$$1 - x = \frac{G_{\text{ж}}}{G_{\text{п}} + G_{\text{ж}}}. \quad (6.78б)$$

Величину $(1 - x)$ называют степенью влажности двухфазной смеси.

Состояние $x = 1$ соответствует сухому насыщенному пару (верхняя пограничная кривая), а $x = 0$ — насыщенной жидкости (нижняя пограничная кривая).

Поскольку объем, энтальпия, внутренняя энергия и энтропия являются, как отмечалось ранее, экстенсивными величинами и, следовательно, обладают

¹⁾ Строго говоря, влажным паром является двухфазная смесь, представляющая собой пар со взвешенными в нем капельками жидкости. Однако зачастую это название условно распространяют и на такие двухфазные системы, в которых насыщенный пар находится над уровнем жидкости (подобно тому, как это изображено на рис. 6.26, б).

свойствами аддитивности, то для удельных значений этих величин в двухфазной области справедливы следующие соотношения:

$$v^{\text{дф}} = v'(1 - x) + v''x; \quad (6.79)$$

$$h^{\text{дф}} = h'(1 - x) + h''x; \quad (6.80)$$

$$u^{\text{дф}} = u'(1 - x) + u''x; \quad (6.81)$$

$$s^{\text{дф}} = s'(1 - x) + s''x. \quad (6.82)$$

Температура (или однозначно связанное с ней давление насыщения) и степень сухости определяют состояние двухфазной системы. Однако для определения состояния каждой из фаз достаточно знать лишь температуру и давление. Все остальные термические параметры и калорические функции для обеих фаз будут однозначно определены. Поэтому с позиций правила фаз в рассматриваемом случае система имеет одну степень свободы.

Из уравнений (6.79)—(6.82) следует, что степень сухости может быть выражена таким образом:

$$x = \frac{v^{\text{дф}} - v'}{v'' - v'} = \frac{h^{\text{дф}} - h'}{h'' - h'} = \frac{u^{\text{дф}} - u'}{u'' - u'} = \frac{s^{\text{дф}} - s'}{s'' - s'}. \quad (6.83)$$

Это соотношение позволяет, в частности, определить ход линий постоянной степени сухости x в любой диаграмме состояния. В качестве примера на рис. 6.27 линии $x = \text{const}$ в двухфазной области изображены в T, v -диаграмме диоксида углерода. В этой диаграмме нанесены линии $x = 0,2$; $x = 0,4$; $x = 0,6$; $x = 0,8$; понятно, что линии постоянной степени сухости могут быть построены для любых значений $0 \leq x \leq 1$. В соответствии со сказанным выше линия $x = 1$ совпадает с верхней, а линия $x = 0$ — с нижней пограничными кривыми. Все линии $x = \text{const}$ сливаются в критической точке. Наличие в диаграммах состояния линий постоянной степени сухости облегчает выполнение различных расчетов с помощью этих диаграмм.

Говоря о свойствах двухфазной смеси, следует отметить, что в двухфазной области

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{дф}} = 0; \quad (6.84)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{дф}} = 0; \quad (6.85)$$

$$c_p^{\text{дф}} = \infty. \quad (6.86)$$

Эти соотношения, справедливость которых ясна из p, v -; v, T - и h, T -диаграмм (см. рис. 6.11, 6.12 и 6.17), могут быть получены также из уравнений (6.79) и (6.80).

Рассмотрим теперь некоторые характерные особенности, присущие термодинамическим величинам на обеих пограничных кривых.

Как показывают прецизионные экспериментальные данные, при переходе через пограничную кривую изобары в v, T -диаграмме, изотермы в p, T -диаграмме и изохоры в p, T -диаграмме имеют излом. Это отчетливо видно из диаграмм состояния, изображенных на рис. 6.11—6.13. Отсюда следует, что значение производной, например $(\partial p / \partial v)_T$, в точке пересечения изотермы с пограничной кривой оказывается различным при подходе к этой точке со стороны однофазной и двухфазной областей (рис. 6.28); в первом случае это значение, как видно из рисунка, является конечным, а во втором случае в соответствии с уравнением (6.84) это значение равно нулю. На рис. 6.29 изображены

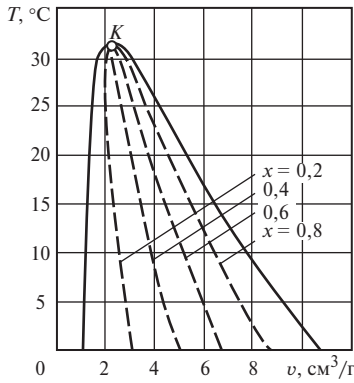


Рис. 6.27

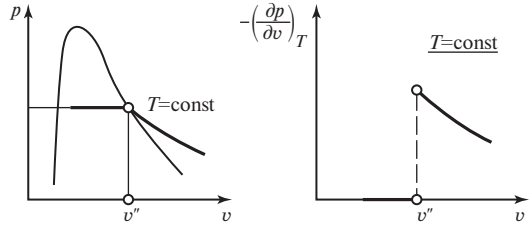


Рис. 6.28

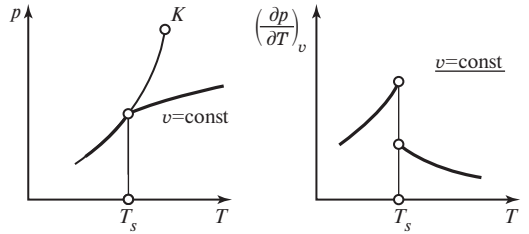


Рис. 6.29

излом изохоры в p, T -диаграмме при переходе через пограничную кривую и различные значения производной $(\partial p / \partial T)_v$ при подходе с разных сторон пограничной кривой. Аналогичная картина имеет место и в других диаграммах состояния. Иными словами, при переходе через пограничную кривую производные термических величины $(\partial T / \partial v)_p$, $(\partial p / \partial v)_T$, $(\partial p / \partial T)_v$, а также некоторые другие термодинамические величины испытывают разрыв.

Как видно из h, T -диаграммы на рис. 6.17, аналогичным образом на пограничной кривой испытывает излом изобара в h, T -диаграмме; следовательно, при переходе через пограничную кривую скачком меняется значение производной $(\partial h / \partial T)_p$, т.е. теплоемкость c_p .

к оглавлению главы 6

6.6. Свойства вещества в критической точке

Как установлено в § 6.3, критическая точка — это такая точка на линии насыщения, в которой исчезает различие между жидкой и газовой фазами. Как уже отмечалось, в критической точке справедливы следующие соотношения:

$$v'' = v' = v_{\text{кр}}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T^{\text{кр}} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T^{\text{кр}} = 0$$

— они показывают, что критическая изотерма в p, v -диаграмме имеет в критической точке горизонтальную касательную и перегиб;

$$c_p^{\text{кр}} = \infty, \tag{6.55a}$$

т.е. теплоемкость c_p в критической точке (так же как и в любой точке внутри двухфазной области) имеет бесконечно большое значение.

Наконец, в § 6.5 отмечено, что

$$\left(\frac{dr}{dT}\right)_{\text{кр}} = -\infty;$$

$$\left[\frac{d(v'' - v')}{dT}\right]_{\text{кр}} = -\infty.$$

Анализ диаграмм состояния позволяет сделать и другие заключения о значениях некоторых термодинамических величин в критической точке. Из рассмотрения характера критической изобары в v, T -диаграмме (см. рис. 6.12) следует, что в критической точке справедливы следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p^{\text{кр}} = 0; \quad (6.87)$$

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_p^{\text{кр}} = 0. \quad (6.88)$$

Из (6.56) следует, что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{\text{кр}} = 0. \quad (6.89)$$

Как видно из v, T -диаграммы (см. рис. 6.12), в критической точке полная производная от удельного объема на линии насыщения по температуре dv_s/dT приобретает бесконечно большое значение. При этом очевидно, что

$$\lim_{T_s \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{dv'}{dT} = \infty; \quad (6.90)$$

$$\lim_{T_s \rightarrow T_{\text{кр}}} \frac{dv''}{dT} = -\infty. \quad (6.91)$$

Говоря о характере пограничной кривой в v, T -диаграмме вблизи критической точки, следует упомянуть о так называемом правиле параболы, установленном Э. Матигасом. В соответствии с этим эмпирическим правилом вблизи критической точки удельный объем v_s и на левой, и на правой пограничных кривых изменяется по следующему закону:

$$v_s - v_{\text{кр}} = D\sqrt{T_{\text{кр}} - T}, \quad (6.92)$$

где D — постоянная. Таким образом, согласно этому правилу пограничная кривая вблизи критической точки имеет в v, T -диаграмме характер симметричной параболы. Это эмпирическое правило оказывается полезным при экстраполяции до критической температуры данных по v_s, T_s -зависимости, полученных для более низких температур, с помощью рассмотренного ранее правила прямолинейного диаметра.

Как показывает детальный анализ, для критической точки справедливо следующее соотношение:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_{\text{кр}}}^s. \quad (6.93)$$

Это уравнение, называемое уравнением Планка—Гиббса, показывает, что в критической точке линия насыщения плавно сопрягается с критической изохорой $v_{\text{кр}} = \text{const}$ (см., например, p, T -диаграмму воды, изображенную на рис. 6.30).

Можно показать, что для критической точки справедливо и соотношение

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{h_{\text{кр}}}^s = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{s_{\text{кр}}}^s = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{u_{\text{кр}}}^s. \quad (6.94)$$

Это соотношение показывает, что в критической точке линии $s = \text{const}$, $h = \text{const}$ и $u = \text{const}$ имеют, так же как и критическая изохора, общую касательную с линией насыщения (рис. 6.30).

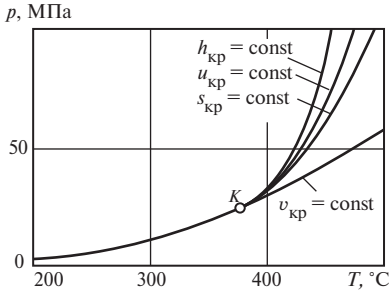


Рис. 6.30

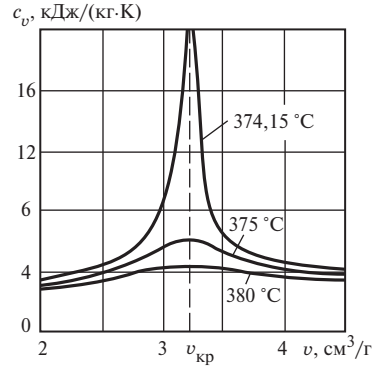


Рис. 6.31

Как показывают экспериментальные данные по p, v, T -зависимости, критическая изохора вблизи критической точки является практически прямой линией. Это подтверждается и экспериментальными данными по теплоемкости c_v : значение c_v на критической изотерме в системе координат $c_v = f(v)$ проходит при $v = v_{кр}$ через максимум (рис. 6.31 иллюстрирует это явление на примере опытных данных для воды); следовательно, в критической точке

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_{T_{кр}} = 0,$$

а поскольку в соответствии с (4.58)

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

то получаем отсюда, что

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v^{кр} = 0.$$

Это соотношение показывает, что в критической точке кривизна критической изохоры равна нулю, т.е. в этой точке изохора прямолинейна. Что же касается более высоких температур, то, по-видимому, с повышением температуры критическая изохора искривляется. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что на сверхкритических изотермах с повышением температуры точки максимумов c_v смещаются в сторону больших, чем $v_{кр}$, значений v , следовательно, при этих температурах на изохоре $v = v_{кр}$ значения $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$ уже отличны от нуля. Но при температурах, близких к $T_{кр}$, максимумы лежат практически на изохоре $v = v_{кр}$ (см. рис. 6.31); следовательно, вблизи критической точки критическая изохора прямолинейна.

Говоря о свойствах вещества в критической точке, следует отметить, что часть вопросов до настоящего времени не получила однозначного решения. Среди них вопросы о том, равны нулю или конечны третья $(\partial^3 p / \partial T^3)_T^{кр}$ и последующие производные от p и v в критической точке, равно нулю или конечно значение скачка теплоемкости c_v в критической точке и др. Отсутствие однозначных ответов на эти вопросы объясняется тем, что, как показывает анализ, критическая точка является совершенно особой точкой на термодинамической поверхности состояния вещества. Дело в том, что при попытке применить к критической точке обычные соотношения, справедливые для всех других точек пограничных кривых и двухфазной области, во многих из этих соотношений появляются нераскрываемые неопределенности. Положение

усложняется тем, что экспериментальные исследования термодинамических свойств веществ в критической точке сопряжены с огромными трудностями; неизбежно большая погрешность измерения некоторых величин (обусловленная не столько несовершенством применяемых приборов, сколько трудностями принципиального характера) не позволяет на основе только экспериментальных данных сделать однозначные заключения по упомянутым вопросам.

к оглавлению главы 6

6.7. Методы расчета энтропии вещества

Одной из важнейших термодинамических величин, играющих большую роль в расчетах различных термодинамических процессов, является энтропия.

Непосредственно измерить энтропию невозможно. Ее можно определить только расчетным путем с помощью дифференциальных уравнений термодинамики по известным значениям других термодинамических величин.

Как и в других случаях, для расчета различных термодинамических процессов представляет интерес не абсолютное значение энтропии¹⁾, а ее изменение в этих процессах. Поэтому обычно пользуются относительным значением энтропии вещества, отсчитанным от произвольно выбранной точки начала отсчета. Как правило, значение энтропии вещества принимают равным нулю в том же состоянии, которое принято за нуль отсчета энтальпии или внутренней энергии. Так, для воды и водяного пара принимается равной нулю энтропия воды в тройной точке ($p = 611,7$ кПа, $T = 0,01$ °C).

Если известна энтропия в некотором состоянии с параметрами p_0 и T_0 (например, нулевое значение энтропии в выбранной точке начала отсчета), то энтропия в состоянии с иными параметрами p и T может быть определена с помощью следующего соотношения:

$$s(p, T) = s_0(p_0, T_0) + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT. \quad (6.95)$$

Первый интеграл в правой части этого соотношения представляет собой изменение энтропии при изменении давления от p_0 до p , а второй интеграл — изменение энтропии при изменении температуры от T_0 до T . Поскольку [см. (4.22) и (4.45)]

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

а

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T},$$

то уравнение (6.95) приобретает следующий вид:

$$s - s_0 = - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (6.96)$$

¹⁾ Как будет показано в гл. 15, расчет абсолютного значения энтропии представляет собой несравненно более простую задачу, чем расчет абсолютных значений h или u . Расчет абсолютного значения s выполняется чисто термодинамическими методами.

С помощью этого уравнения относительное (т.е. отсчитанное от значения s_0) значение энтропии определяется на основе данных о производной $(\partial v/\partial T)_p$ и теплоемкости c_p . Расчет по этому уравнению может быть выполнен либо непосредственно по экспериментальным данным для p, v, T -зависимости и теплоемкости c_p (численными методами), либо, если известно уравнение состояния вещества, с помощью этого уравнения.

Следует заметить, что вычисление интегралов в правой части уравнения (6.96) может быть проведено двумя путями (рис. 6.32, а): из точки начала отсчета (точка O на рис. 6.32, а) в точку, для которой нужно определить значение s (точка A), можно попасть либо по пути $O-1-A$ (т.е. вначале по изобаре $p_0 = \text{const}$ от точки O до точки с температурой T , а затем по изотерме $T = \text{const}$ до точки A), либо по пути $O-2-A$ (т.е. вначале по изотерме $T_0 = \text{const}$ от точки O до точки с давлением p , а затем по изобаре $p = \text{const}$ до точки A). В первом из этих случаев вначале вычисляется интеграл при $p_0 = \text{const}$ и затем интеграл при $T = \text{const}$, а во втором случае — вначале интеграл при $T_0 = \text{const}$ и затем интеграл при $p = \text{const}$. Поскольку энтропия является функцией состояния, результат расчета в обоих случаях будет один и тот же.

Уравнение (6.96) может быть непосредственно использовано для расчета значения $s - s_0$ лишь в том случае, когда оба состояния, разность энтропий в которых вычисляется (точки O и A на рис. 6.32, а), находятся в одной и той же фазе. Если же эти точки принадлежат разным фазам, то это соотношение должно быть соответствующим образом видоизменено. Рассмотрим, как будет выглядеть это соотношение в том случае, когда, например, точка O (параметры p_0 и T_0) соответствует состоянию жидкости в тройной точке, а точка A (параметры p и T) находится в области газообразного состояния вещества (рис. 6.32, б).

В этой связи напомним, что при переходе через линию насыщения энтропия вещества меняется на величину $s'' - s'$, определяемую соотношением

$$s'' - s' = r/T,$$

где r — теплота парообразования при температуре T ; s'' — энтропия сухого насыщенного пара; s' — энтропия насыщенной жидкости.

С учетом этого обстоятельства очевидно, что при расчете по пути $O-1-A$ (см. рис. 6.32, б)

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{c_p^r}{T} dT - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp, \quad (6.97)$$

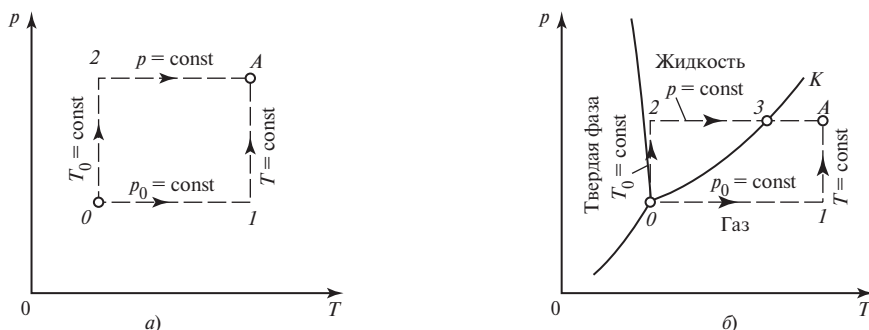


Рис. 6.32

а при расчете по пути *O-2-3-A*

$$s - s_0 = - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^{\text{ж}} dp + \int_{T_0}^{T_s} \frac{c_p^{\text{ж}}}{T} dT + \frac{r}{T_s} + \int_{T_s}^T \frac{c_p^{\text{г}}}{T} dT, \quad (6.98)$$

где r_0 — теплота парообразования в тройной точке; T_s — температура кипения при давлении p ; r — теплота парообразования при температуре T_s .

Эти соотношения не являются принципиально новыми; они представляют собой конкретные частные формы записи общего уравнения (6.96).

Описанный способ расчета энтропии (вдоль изобары и изотермы) не является единственно возможным. Очевидно, что расчет значения $s - s_0$ между теми же состояниями может быть выполнен по следующим соотношениям:

$$s(v, T) - s_0(v_0, T_0) = \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT \quad (6.99)$$

или, например,

$$s(h, p) - s_0(h_0, p_0) = \int_{h_0}^h \left(\frac{\partial s}{\partial h} \right)_p dh + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_h dp. \quad (6.100)$$

Для такого рода расчетов изменений функций состояния между точками 1 и 2 в принципе существует бесконечное множество возможных путей расчета. При этом выбор того или иного конкретного пути определяется прежде всего удобством и наглядностью расчета.

Поскольку [см. формулы (4.47), (4.23), (4.42), (4.43)]

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v; \quad \left(\frac{\partial s}{\partial h} \right)_p = \frac{1}{T};$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_h = - \frac{v}{T},$$

соотношения (6.99) и (6.100) могут быть записаны соответственно следующим образом:

$$s - s_0 = \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T} dT; \quad (6.101)$$

$$s - s_0 = \int_{h_0}^h \frac{dh}{T} - \int_{p_0}^p \frac{v}{T} dp; \quad (6.102)$$

для расчета с помощью первого из этих соотношений нужно располагать данными по p , v , T -зависимости и теплоемкости c_v , а с помощью второго — данными по p , v , T -зависимости и энтальпии.

Рассмотрим теперь вопрос о вычислении энтропии идеального газа. Поскольку для идеального газа

$$pv = RT,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v},$$

а теплоемкость зависит только от температуры, то из уравнений (6.96) и (6.101) следует соответственно:

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_{p_0}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0}; \quad (6.103)$$

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_{v_\infty}}{T} dT + R \ln \frac{v}{v_0}. \quad (6.104)$$

Для не слишком больших интервалов $T - T_0$ уравнения (6.103) и (6.104) могут быть представлены в следующем виде:

$$s - s_0 = c_{p_0} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}; \quad (6.105)$$

$$s - s_0 = c_{v_\infty} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{v}{v_0}. \quad (6.106)$$

В этих уравнениях первое слагаемое в правой части дает изменение энтропии с температурой, а второе слагаемое — изменение энтропии с давлением (с объемом).

Поскольку для многих веществ (например, для воды) давление в тройной точке настолько мало, что сухой насыщенный пар в состоянии, соответствующем тройной точке, может рассматриваться как идеальный газ, уравнение (6.97) для расчета $s - s_0$ может быть записано следующим образом¹⁾:

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{c_{p_0}}{T} dT - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp, \quad (6.107)$$

или для малых разностей температур

$$s - s_0 = \frac{r_0}{T_0} + c_{p_0} \ln \frac{T}{T_0} - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp. \quad (6.108)$$

Для расчета энтропии газа по этому соотношению необходимо располагать кроме значений r_0 и c_{p_0} лишь данными по p, v, T -зависимости в газовой фазе. Соотношения именно этого типа обычно используются при расчете энтропии газов.

Располагая значениями s , можно построить такие диаграммы состояния веществ, в которых по одной из координатных осей откладывается энтропия. Эти диаграммы состояния (их иногда называют энтропийными диаграммами) находят широкое применение в расчетах термодинамических процессов.

¹⁾ Поскольку при давлении p газ в общем случае не может считаться идеальным, второй интеграл этого уравнения не может быть заменен величиной $-R \ln(p/p_0)$ подобно тому, как это было сделано в уравнении (6.103) для идеального газа.

На рис. 6.33 приведены T, s - и p, s -диаграммы для областей жидкого и газообразного состояний вещества (включая двухфазную и сверхкритическую области).

Характер хода изобар в T, s -диаграмме (рис. 6.33, а) ясен из анализа h, T -диаграммы (рис. 6.18); в самом деле, поскольку

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p, \quad (6.109)$$

наклоны изобар в h, T - и T, s -диаграммах однозначно связаны.

С повышением температуры энтропия вещества при неизменном давлении увеличивается. Поэтому всегда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p \geq 0 \quad (6.110)$$

[знак равенства соответствует критической точке и изобарам внутри двухфазной области, где $c_p = T(\partial s/\partial T)_p = \infty$].

Так как

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p^{\text{кр}} = 0,$$

нетрудно показать также, что

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial s^2}\right)_p^{\text{кр}} = 0, \quad (6.111)$$

т.е. критическая изобара, проходящая в T, s -диаграмме через критическую точку с горизонтальной касательной, имеет в этой точке перегиб. Докритические изобары в двухфазной области располагаются в T, s -диаграмме горизонтально (поскольку в двухфазной области изобары совпадают с изотермами), а сверхкритические имеют перегиб. В соответствии с уравнением (5.106) в T, s -диаграмме площадь под горизонтальным участком докритической изобары, равная $T(s'' - s')$, представляет собой теплоту парообразования r при данном давлении.

Характер изотерм в p, s -диаграмме (рис. 6.33, б) также очевиден из анализа v, T -диаграммы (см. рис. 6.12), поскольку в соответствии с уравнением Максвелла (4.22)

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

Для критической точки в p, s -диаграмме в соответствии с (6.87) и (4.22)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T^{\text{кр}} = 0; \quad (6.112)$$

нетрудно показать также, что

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial s^2}\right)_T^{\text{кр}} = 0. \quad (6.113)$$

Следует отметить характерную особенность энтропийных диаграмм: если в p, v - и v, T -диаграммах левая пограничная кривая идет значительно круче, чем правая (так как вдоль пограничной кривой величина v' изменяется гораздо слабее, чем v'), то в T, s - и p, s -диаграммах для многих веществ (в том числе для воды) левая и правая пограничные кривые примерно симметричны.

Вместе с тем следует отметить, что для некоторых веществ (для ряда углеводородов) верхняя пограничная кривая в T, s -диаграмме имеет обратный наклон (рис. 6.34).

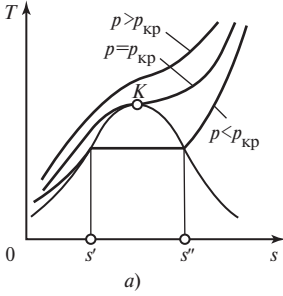


Рис. 6.33

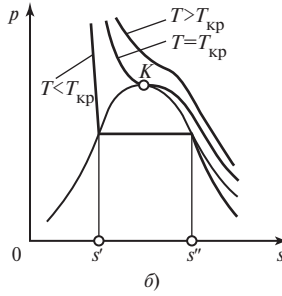
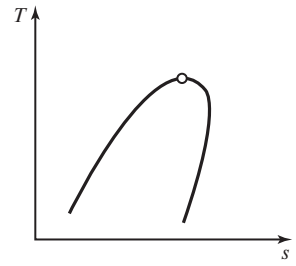


Рис. 6.34



При анализе процессов, происходящих в двухфазных системах, иногда оказывается полезным понятие о так называемой теплоемкости вдоль пограничной кривой c_s , определяемой уравнением

$$c_s = T \frac{ds_s}{dT}, \quad (6.114)$$

где ds_s/dT — полная производная от энтропии по температуре на пограничной кривой.

Что касается физического смысла, то теплоемкость c_s — это количество теплоты, которое нужно подвести к веществу, находящемуся в состоянии на пограничной кривой (или отвести от него), для того чтобы увеличить температуру на один градус так, чтобы при этом состоянии рассматриваемого вещества после нагрева оставалось на пограничной кривой. Как видно из T, s -диаграммы на рис. 6.33, а, теплоемкость на нижней пограничной кривой c'_s всегда положительна ($ds' > 0$ при $dT > 0$), а теплоемкость на верхней пограничной кривой c''_s отрицательна ($ds'' < 0$ при $dT > 0$)¹⁾.

к оглавлению главы 6

6.8. Термодинамические диаграммы состояния вещества

Наряду с таблицами термодинамических свойств диаграммы состояния оказываются очень удобными для выполнения расчетов различных термодинамических процессов. Следует отметить, что важное преимущество диаграмм перед таблицами заключается в наглядности диаграмм, позволяющей широко использовать их и для качественного анализа процессов²⁾.

В предыдущих параграфах мы уже рассмотрели основные диаграммы состояния, отметив при этом характерные особенности каждой из них.

Следует, однако, заметить, что за исключением p, T -диаграммы во всех остальных диаграммах ранее были рассмотрены лишь области жидкого и газообразного состояния вещества, поскольку диаграммы состояния именно этих областей чаще всего необходимы для технических расчетов. Для того чтобы дать представление о том, как изображаются в этих диаграммах области иных агрегатных состояний вещества (твердая фаза, линия плавления, линия сублимации, тройная точка), на рис. 6.35 схематично изображены пограничные кри-

¹⁾ Для веществ, у которых T, s -диаграмма имеет вид, показанный на рис. 6.34, величина c''_s меняет знак.

²⁾ Правда, вследствие ограниченности размеров диаграммы численные значения величин, которые можно получить из диаграмм, по точности обычно уступают значениям, содержащимся в таблицах.

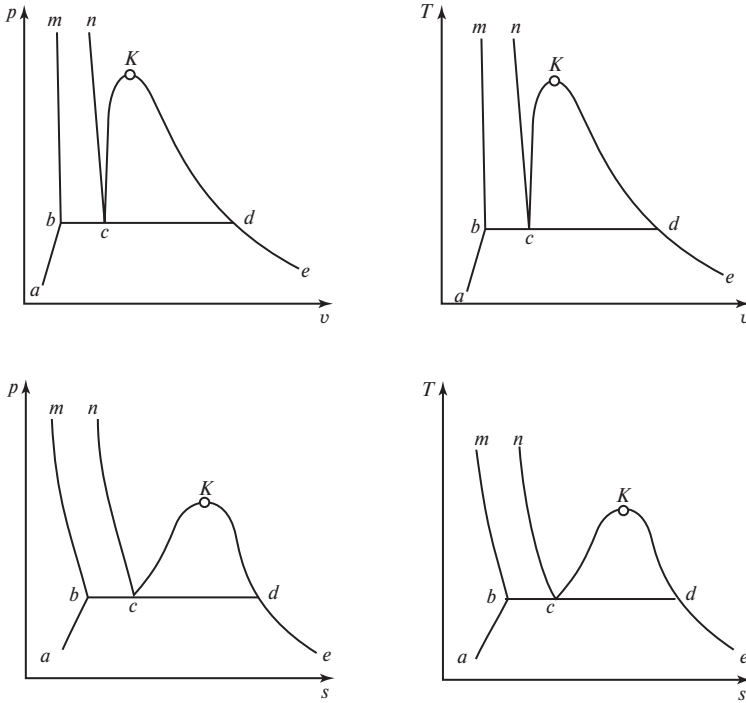


Рис. 6.35

вые, разделяющие двухфазные области всех трех агрегатных состояний вещества в p, v -; T, v^{-1} ; T, s - и p, s -диаграммах. В каждой из этих диаграмм:

Kc и Kd — левая и правая пограничные кривые двухфазной области жидкость — пар (K — критическая точка);

ba и de — левая и правая пограничные кривые двухфазной области твердая фаза — пар (линия сублимации);

mb и nc — левая и правая пограничные кривые двухфазной области твердое тело — жидкость (линия плавления);

bcd — состояние, соответствующее тройной точке (в каждой из этих диаграмм тройная точка оказывается развернутой в линию).

Слева от линии mba расположена область твердой фазы, между линиями nc и Kc — область жидкого состояния, а справа от линии Kde — область газообразного состояния вещества.

Следует подчеркнуть, что плоские диаграммы являются проекциями трехмерной термодинамической поверхности состояния на одну из трех координатных плоскостей. В качестве примера на рис. 6.36 изображена термодинамическая поверхность состояния в системе координат p, v, T^2). Из рис. 6.36 видно, что проекции этой поверхности на плоскости p, T ; p, v и T, v действительно имеют такой вид, как показано на рис. 5.2 и 6.35. Термодинамическая поверх-

¹⁾ Изображенная на рис. 6.35 T, v -диаграмма представляет собой обращенную v, T -диаграмму; это сделано для того, чтобы подчеркнуть определенное сходство между T, v - и T, s -, а также между p, v - и p, s -диаграммами.

²⁾ Значения удельных объемов по оси v отложены в логарифмическом масштабе (для сокращения размеров по оси v).

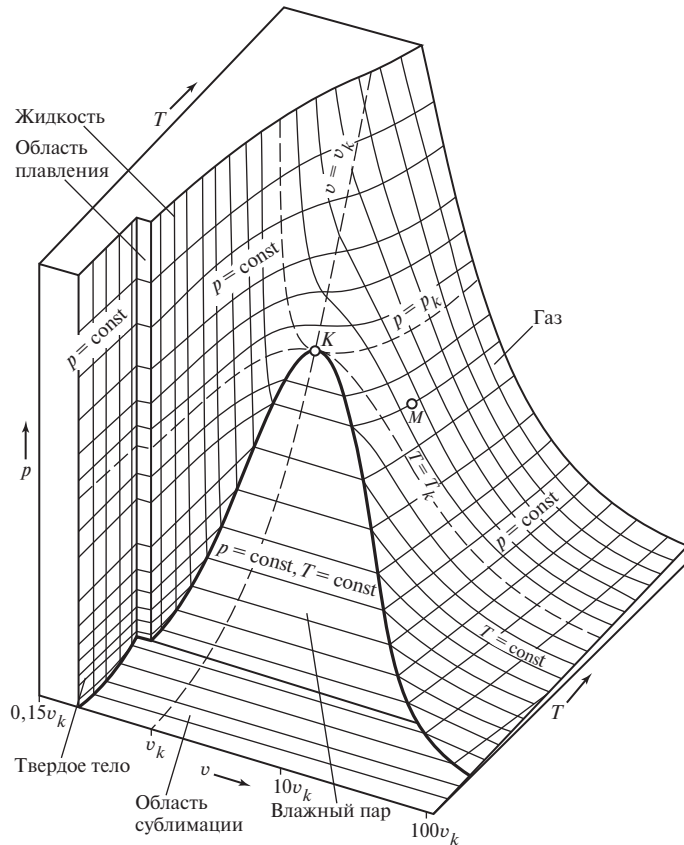


Рис. 6.36

ность состояния в пространственной диаграмме p, v, T для каждого вещества имеет свой, индивидуальный характер.

Рассмотрим теперь еще одну диаграмму состояния, которая находит широкое применение в теплотехнических расчетах (в первую очередь в расчетах теплосиловых и холодильных установок), — h, s -диаграмму. Эта диаграмма была впервые предложена в 1904 г. немецким теплотехником Р. Молье. h, s -диаграмма изображена на рис. 6.37. В этой диаграмме показаны лишь области газообразного и жидкого состояний вещества, представляющие, как мы уже отметили, наибольший интерес для теплотехнических расчетов.

Рассмотрим основные особенности этой диаграммы. Как видно из рис. 6.37, в h, s -диаграмме несколько необычно положение критической точки на пограничной кривой: критическая точка расположена значительно левее максимума пограничной кривой. Это объясняется следующим: из уравнения (4.29)

$$dh = Tds + vdp$$

получаем для полной производной от энтальпии по энтропии вдоль пограничной кривой:

$$\frac{dh}{ds} = T + v \frac{dp}{ds} . \tag{6.115}$$

Поскольку, как видно из p, s -диаграммы, в критической точке

$$\left(\frac{dp}{ds} \right)_{\text{кр}} = 0 , \tag{6.116}$$

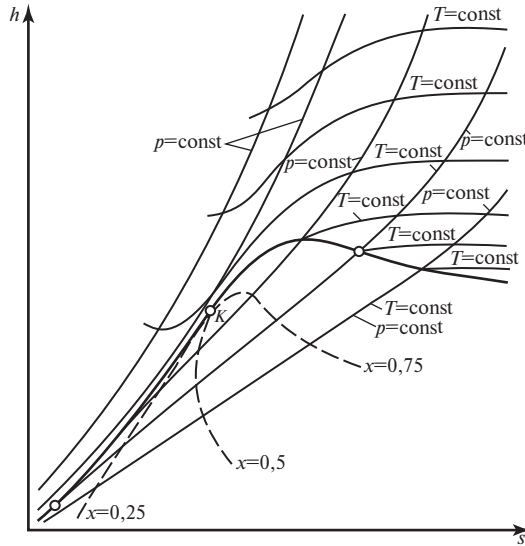


Рис. 6.37

из (6.115) следует, что

$$\left(\frac{dh}{ds}\right)_{кр} = T. \tag{6.117}$$

Следовательно, тангенс угла наклона касательной и пограничной кривой в h, s -диаграмме в критической точке равен величине $T_{кр}$.

Далее следует отметить, что, поскольку в соответствии с уравнением (4.42)

$$\left(\frac{dh}{ds}\right)_p = T,$$

изобары в h, s -диаграмме всегда имеют положительный наклон, т.е. с ростом энтропии на изобаре энтальпия всегда возрастает.

Из этого уравнения следует, что

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p, \tag{6.118}$$

отсюда с учетом (4.45) получаем:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial s^2}\right)_p = \frac{T}{c_p}. \tag{6.119}$$

В области насыщения в соответствии с уравнением (4.42) изобары являются прямыми, тангенс угла наклона которых равен абсолютной температуре. Из этого соотношения очевидно, что кривизна изобары в h, s -диаграмме всегда положительна и, следовательно, изобары (в том числе и сверхкритические) не имеют перегиба.

Что касается двухфазной области, где изобара совпадает с изотермой, то в соответствии с уравнением (4.42) наклон изобары в двухфазной области постоянен вдоль изобары (поскольку на этих изобарах $T = \text{const}$). Следовательно, внутри двухфазной области в h, s -диаграмме изобары прямолинейны. Из (4.42) следует, что чем выше давление насыщения (и, следовательно, чем выше темпе-

ратура), тем круче идет изобара в двухфазной области h, s -диаграммы. Именно этим объясняется характерный веерообразный ход изобар в двухфазной области (см. рис. 6.37).

Поскольку в соответствии с (4.42) тангенс угла наклона изобары в h, s -диаграмме равен температуре, очевидно, что в этой диаграмме изобары пересекают пограничные кривые без излома. Теплота парообразования на данной изобаре $r = h'' - h'$ равна разности ординат точек пересечения изобары с правой и левой пограничными кривыми.

Что касается изотерм, то поскольку

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T, \quad (6.120)$$

с учетом (4.31) и (4.22) следует, что

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p, \quad (6.121)$$

а величина $(\partial T/\partial v)_p$, как показано в § 6.5, изменяется скачком, изотермы пересекают пограничные кривые в h, s -диаграмме с изломом и по мере удаления от верхней пограничной кривой асимптотически приближаются к горизонтали $h = \text{const}$, ибо в идеально-газовой области энтальпия однозначно определяется температурой.

В h, s -диаграмме всегда наносятся линии постоянной сухости ($x = \text{const}$) в двухфазной области, а иногда также и изохоры.

к оглавлению главы 6

6.9. Термодинамические свойства вещества в метастабильном состоянии

Как уже неоднократно отмечалось, из опыта известно, что при данном давлении фазовый переход происходит при одной, строго определенной температуре. Значения давлений и температур в точках перехода связаны однозначной зависимостью, описываемой уравнением Клапейрона—Клаузиуса (5.107). Наряду с этим было экспериментально обнаружено следующее явление. Оказалось, что если медленно и осторожно (оберегая сосуд от толчков, не допуская попадания в жидкость извне посторонних частиц, пузырьков газа и т.д.) нагревать чистую, практически не содержащую растворенных газов жидкость в сосуде с гладкими стенками, то удастся нагреть жидкость значительно выше температуры кипения при данном давлении (как говорят, перегреть жидкость). Например, известны опыты, в которых вода при атмосферном давлении перегревалась на десятки градусов. Казалось бы, что при этой температуре вода давно должна была бы превратиться в перегретый пар, но этого не происходило — вода сохраняла все свойства жидкости. Однако если подвергнуть эту систему какому-либо возмущению (например, встряхнуть сосуд), то вода в сосуде мгновенно вскипает и превращается в перегретый пар. Таким образом, очевидно, что состояние перегретой жидкости в соответствии с классификацией, принятой в § 5.2, является метастабильным.

Помимо рассмотренного случая перегрева жидкости существуют и другие типы метастабильных состояний вещества — переохлажденный пар (когда температура пара оказывается ниже температуры насыщения при данном давлении) и переохлажденная жидкость (когда температура жидкости оказывается ниже температуры затвердевания при данном давлении).

Следует подчеркнуть, что одно и то же метастабильное состояние вещества может быть получено различными способами. Так, переохлажденный пар

можно получить не только плавным охлаждением при постоянном внешнем давлении (рис. 6.38, *а*, кривая *II-b*), но и медленным сжатием пара в изотермических условиях (рис. 6.38, *б*, кривая *II-n*), и путем изоэнтропного расширения. Аналогичным образом перегретую жидкость можно получить не только плавным нагревом при $p = \text{const}$ (кривая *I-a*), но и снижением давления жидкости при $T = \text{const}$ (кривая *I-m*), и путем изоэнтропного расширения жидкости (резкий сброс давления).

С метастабильными состояниями вещества приходится иметь дело довольно часто. Так, может сохраняться в жидком состоянии вода в облаках при температуре ниже 0°C ; различные типы стекол представляют собой переохлажденные жидкости, не перешедшие в кристаллическое состояние; в результате изоэнтропного расширения в различного рода процессах истечения паров эти пары оказываются переохлажденными и т.д. Метастабильные состояния вещества успешно используются в важнейших инструментах экспериментальной ядерной физики — в камере Вильсона и в пузырьковой камере. В камере Вильсона, заполненной смесью воздуха с парами воды, переохлажденный водяной пар получают посредством резкого сброса давления этой смеси (изоэнтропное расширение). Заряженная элементарная частица высокой энергии (например, α -частица или электрон), двигаясь через газовую (воздух и водяной пар) смесь, заполняющую камеру, соударяясь с молекулами газа, ионизирует их. В результате этого процесса вдоль пути движения элементарной частицы образуется цепочка ионов, которые играют роль центров конденсации для переохлажденного пара, заполняющего камеру; в результате конденсации пара на этих ионах образуются мельчайшие капельки воды, фотографируя которые, можно получить фотоснимок траектории движения элементарной частицы. Аналогичный принцип положен в основу устройства пузырьковой камеры, в которой, однако, используется не переохлажденный пар, а перегретая жидкость. Метастабильное состояние жидкости в пузырьковой камере достигается, как и в камере Вильсона, резким сбросом давления. Вдоль пути движения элементарной частицы возникает цепочка пузырьков пара: ионы, образовавшиеся при прохождении частицы высокой энергии через жидкость, служат центрами образования устойчивой фазы (пара).

На рис. 6.38, *а* и *б* показан характер изобар (в T, v -диаграмме) и изотерм (в p, v -диаграмме) пара при его переохлаждении и жидкости при ее перегреве¹⁾. Пунктиром на этих диаграммах показан обычный ход изобары (изотермы) внутри двухфазной области, соответствующий стабильному состоянию вещества. Как видно из этих диаграмм, изобары (или изотермы) вещества в метаста-

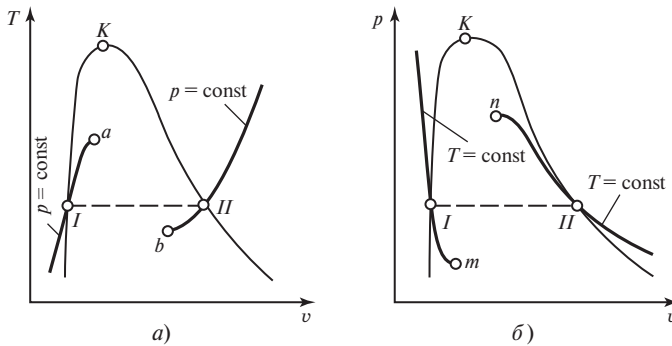


Рис. 6.38

¹⁾ Как видно из рис. 6.38, характер изотермы реального газа в области метастабильных состояний качественно сходен с характером изотерм ван-дер-ваальсова газа внутри двухфазной области.

бильном состоянии с удалением от пограничной кривой постепенно становятся все более пологими, до тех пор пока касательная к ним не станет горизонтальной; понятно, что это состояние соответствует равенствам $(\partial T/\partial v)_p = 0$ или $(\partial p/\partial v)_T = 0$. Точки метастабильных изобар и изотерм, в которых эти производные обращаются в нуль, являются предельными точками указанных метастабильных состояний. Как показывается в статистической физике, в тех случаях, когда состояние вещества характеризуется равенством $(\partial p/\partial v)_T = 0$, местные самопроизвольные сгущения или разрежения вещества (так называемые флуктуации плотности), которые могут играть роль центров образования устойчивой фазы, становятся бесконечно большими. Если флуктуации плотности бесконечно велики, то метастабильное состояние дальше существовать не может — вещество обязательно (со 100 %-й вероятностью) перейдет в стабильное состояние. Следовательно, существование перегретой жидкости в состоянии правее точки a и существование переохлажденного пара в состоянии левее точки b (см. T, v -диаграмму на рис. 6.38, a) невозможно.

Линию в диаграмме состояния, соединяющую те точки на изобарах (или изотермах) в метастабильном состоянии, в которых производная $(\partial p/\partial v)_T$ обращается в нуль (т.е. предельные точки существования метастабильных состояний), называют спинодалью. Соответственно пограничную кривую, отделяющую двухфазную область состояний от однофазной области, иногда называют бинодалью. Бинодаль и спинодаль в T, v -; p, v - и p, T -диаграммах изображены на рис. 6.39 (бинодаль — сплошная линия, спинодаль — пунктирная). Очевидно, что спинодаль можно также определить как границу области состояний, внутри которой невозможно существование вещества в однофазном состоянии; в самом деле, внутри области cKd на рис. 6.39, a и b существование метастабильного однофазного состояния вещества невозможно. Вместе с тем бинодаль можно определить как границу области состояний, вне которой невозможно существование вещества в двухфазном состоянии. Заштрихованные участки на рис. 6.39 соответствуют области возможного существования метастабильных состояний.

В критической точке бинодаль и спинодаль сливаются. Две ветви спинодали, соответствующие перегретой жидкости и переохлажденному пару, к критической точке подходят с общей касательной. Уравнение спинодали определяется совместным решением уравнения состояния $p = f(v, T)$ и уравнения $(\partial p/\partial v)_T = 0$. Из курса математики известно, что решением таких уравнений является уравнение огибающей семейства однопараметрических кривых в координатах p, T , параметром которых является v , т.е. спинодаль в координатах p, T является огибающей изохор, продолженных в область метастабильных состояний. Это важное свойство спинодали используется как при ее построении по опытным p, v, T -данным, так и при составлении эмпирических уравнений состояния.

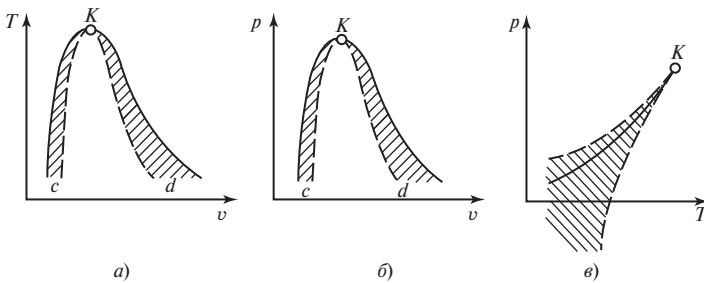


Рис. 6.39

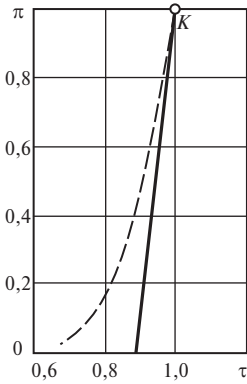


Рис. 6.40

Метастабильное состояние принято характеризовать следующими критериями: для переохлажденного пара — степень пересыщения пара, под которой понимается отношение плотности пара в данном состоянии к плотности насыщенного пара при той же температуре, а для перегретой жидкости — перегревом, под которым понимается разность между температурой жидкости в данном состоянии и температурой кипения жидкости при том же давлении.

Достижимые в тех или иных условиях значения степени пересыщения пара или перегрева жидкости зависят от разнообразных причин, таких как степень шероховатости поверхности сосуда, в котором реализуется метастабильное состояние, степень загрязненности вещества, наличие внешних возмущений и т.д. В наиболее тщательно поставленных экспериментах удается доста-

точно глубоко проникнуть в область метастабильных состояний и приблизиться к спинодали. На рис. 6.40 в приведенных координатах p, τ нанесено положение левой ветви спинодали (границы предельного перегрева жидкости) по результатам экспериментов с некоторыми углеводородами (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, этиловый эфир). Штриховой линией на этой p, τ -диаграмме нанесена линия насыщения. Как видно из этой диаграммы, при давлениях, далеких от критического, возможный перегрев жидкости может достигать большого значения. Так, для *n*-пентана при атмосферном давлении (температура насыщения $t_s = 36^\circ\text{C}$) температура предельного перегрева $t_n = 144^\circ\text{C}$ и, следовательно, достижимый перегрев жидкого *n*-пентана $\Delta t = t_n - t_s$ равен 108°C . С приближением к критической точке величина Δt , естественно, уменьшается.

[предыдущая глава](#)

[к оглавлению](#)

[следующая глава](#)