

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА

М.К.Жоховский

Приведены универсальные уравнения общей закономерности и p - T кривой равновесия с двумя эмпирическими константами, хорошо описывающие опытные данные по основным видам (парообразование, сублимация, плавление) фазовых переходов первого рода для различных веществ.

Фазовые переходы первого рода описываются уравнением Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{\Delta v} \frac{1}{T} = \frac{\Delta s}{\Delta v}, \quad (1)$$

где в общем случае r – тепловая энергия, Δv – разность объемов фаз, Δs – разность энтропий.

При исследовании фазового перехода жидкость – пар величина $r/\Delta v$ рассматривается в качестве обобщенного параметра, названного удельной энергией парообразования [1]. Физически параметр $r/\Delta v$ представляет собой величину энергии, затрачиваемую на образование единицы разности объема фаз. Опираясь на опытные данные, ищется зависимость $r/\Delta v$ от температуры и давления на линии равновесия. Применение двух параметров, вместо одной температуры, подсказано большими возможностями, хотя при этом искомая зависимость окажется неявной функцией температуры. Оказалось [2], что

$$\frac{r}{\Delta v} = \frac{r_0}{\Delta v_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \left(\frac{p}{p_0} \right)^c, \quad (2)$$

где $r/\Delta v$, p , T и $r^0/\Delta v_0$, p_0 , T_0 — удельная энергия, давление и температура на линии насыщения и в тройной точке, n и c — эмпирические константы индивидуального вещества.

Из (1) и (2) имеем

$$p = \left\{ p_0^{1-c} + \frac{1-c}{n} \frac{r_0}{\Delta v_0} \frac{1}{p_0^c} \left[1 - \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \right] \right\}^{\frac{1}{1-c}}. \quad (3)$$

Для критической точки из (3) находим

$$\frac{1-c}{n} \frac{r_0}{\Delta v_0} \frac{1}{p_0^c} = \frac{p_{\text{кр}}^{1-c} - p_0^{1-c}}{[1 - (T_0/T_{\text{кр}})^n]}$$

и, следовательно,

$$p = \left\{ p_0^{1-c} + \frac{(p_{\text{кр}}^{1-c} - p_0^{1-c}) [1 - (T_0/T)^n]}{[1 - (T_0/T_{\text{кр}})^n]} \right\}^{\frac{1}{1-c}}. \quad (4)$$

Константы n и c наиболее надежно вычисляются из (4) по опытным данным p и T с помощью ЭВМ. Значения констант n и c для фазового перехода жидкость — пар по экспериментам для 98 веществ (включая еще не опубликованные данные) лежат в узких границах: для c от 0,6 до 1,1 для n от -2,8 до 2,8. Между константами всех веществ существует определенная связь (в первом приближении зависимость c от n близка к линейной [3]) и в принципе (2) и (4) могут быть выражены через одну константу.

Обобщенным параметром является также $\Delta s/\Delta v$ с прежним видом зависимости (2). Действительно, если

$$\frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta s_0}{\Delta v_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^m \left(\frac{p}{p_0} \right)^k, \quad (5)$$

то из (5) и (1) получаем уравнение,

$$p = \left\{ p_0^{1-k} + \left(\frac{1-k}{1-m} \right) \frac{\Delta s_0}{\Delta v_0} \frac{T_0}{p_0^k} \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{m-1} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{1-k}},$$

которое совпадает с (3) при $k = c$, $m-1 = n$ и очевидном равенстве $r_0 = \Delta s_0 T_0$.

Как показали расчеты, уравнение (4) способно хорошо отражать опытные p - T кривые жидкость — пар самых разнообразных веществ (элементы, простые и сложные неорганические и органические соединения) при огромном изменении давления на линии насыщения ($p_{\text{кр}}/p_0$ составляет $10^6 - 10^9$) и с тем большей точностью (до сотых долей %), чем точнее эксперимент. Последняя особенность уравнения (4) позволила показать [4], что у He^4 имеются две p - T кривые жидкость — пар, разграниченные λ -переходом.

Используя (3) или (4), выражение удельной энергии парообразования (2) теперь может быть представлено в функции только температуры.

Уравнение (4) (в соответствующей записи) также хорошо аппроксимирует опытные p - T -кривые сублимации [4], плавления (37 веществ, включая аномальное) [3] и, по-видимому, полиморфных переходов в твердой фазе. Для каждого упомянутого процесса и взятого вещества характерны собственные значения c и n и собственные зависимости между ними. Точность аппроксимации, пределы изменения давления на линии насыщения и характеристика примененных веществ такие же, как и для фазового перехода жидкость – пар.

Таким образом, уравнение p - T -кривой жидкость – пар (3) или (4), а, следовательно, и выражения общей закономерности (2) и (5) оказались универсальным решением для основных видов фазовых переходов первого рода. Индивидуальные особенности вещества в этих уравнениях отражены термодинамическими параметрами в тройной точке (дополнительно в критической) и двумя эмпирическими взаимосвязанными константами.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
метрологической службы

Поступила в редакцию
8 июля 1976 г.

Литература

- [1] М.К.Жоховский. Ж. "Известия ТСХА", вып. 4, 1967.
 - [2] М.К.Жоховский. Ж. "Измерительная техника", №10, 1975.
 - [3] М.К.Жоховский. Ж., "Измерительная техника", №4, 1976.
 - [4] М.К.Жоховский. Ж., "Измерительная техника", №11, 1974.
-