Что такое фаза?

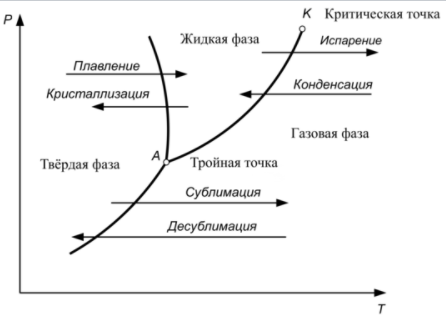
**Фаза** – любое физическое однородное тело. В «физике» под «телом» понимается и воздух, и ртуть, и вода, и твердое тело, в общем все то, что имеет объем.

Пусть в закрытом сосуде имеется вода, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Эта система является двухфазной, она состоит из двух фаз: жидкой (вода) и газообразной (смесь воздуха с водяными парами). Если бы воздуха не было, то система все равно была бы двухфазной: жидкая фаза – вода и газообразная фаза – водяные пары. Бросим в воду кусочки льда. Система станет трехфазной: твердая фаза – лед, жидкая фаза – вода, газообразная фаза – смесь воздуха с водяными парами. Добавим к воде ртуть, в системе будут уже две жидкие фазы: ртуть и вода. Газообразная фаза по-прежнему одна, она состоит из смеси воздуха, паров воды и паров ртути. Итак, в системе может быть несколько жидких или твердых фаз. Но система не может содержать более одной газообразной фазы, так как все газы смешиваются между собой.

**Что такое фазовое превращение / фазовый переход?**

**Фазовый переход** – переход из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних воздействий.

Плоскость ТР с указанными тремя кривыми равновесия называется **диаграммой состояния.**

Диаграмма фазовых состояний.

Все это фазовые переходы ***первого рода***.

Перечислим их характерные особенности.

1) Скачкообразность. Например, нагреваем лед, при достижении температуры, равной 0С, лед внезапно начинает превращаться в воду, обладающую совершенно другими свойствами, чем лед.

2) Переход из одной фазы в другую при заданном давлении происходит при определенной температуре. Так при атмосферном давлении лед начинает плавиться при 0 С, и эта температура остается неизменной вплоть до момента, когда весь лед превратится в воду. До этого момента лед и вода существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом. Конечно, при изменении давления меняется и температура фазового перехода.

3) Переход вещества из одной фазы в другую всегда связан с поглощением или выделением некоторого количества тепла, называемого скрытой теплотой или теплотой фазового перехода. Например, подводя тепло к жидкости, доводим ее до температуры кипения. Дальше тепло продолжаем подводить, но температура жидкости не повышается. Подводимое тепло идет на то, чтобы жидкость превратить в пар. В этом переходе скрытой теплотой является теплота парообразования, в данном случае она поглощается.

**Фазовые переходы второго рода** – это фазовые превращения, происходящие без поглощения или выделения скрытой теплоты перехода и без изменения удельного объема. К фазовым переходам второго рода относятся:

1) явление сверхтекучести, а именно переход гелия I в гелий II;

2) переход металлов в сверхпроводящее состояние;

3) переход вещества при определенной температуре из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Для понимания таких явлений недостаточно представлений классической физики. Понять их можно только на основе квантовых представлений.

**Уравнения фазовых состояний.**

Зависимость вида , существующая между основными параметрами газа при его равновесном состоянии, называется уравнение состояния газа.

В течение многих десятилетий во всем мире проводятся интенсивные исследования, направленные на развитие методов описания фазового равновесия систем природных углеводородов. В значительной степени направленность этих исследований определяется потребностями практики: необходимостью повышения качества проектирования и эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождений.

Метод расчета фазового равновесия по уравнению состояния наиболее удобен, так как уравнение в компактной аналитической форме содержит максимальную информацию о данной системе.

Следует подчеркнуть, что к уравнениям состояния, используемым для расчета парожидкостного равновесия, предъявляются специфические требования. В состав природных смесей входят углеводороды различного строения (парафиновые, нафтеновые, ароматические) и неуглеводородные вещества (сероводород, диоксид углерода, азот и др.). Следовательно, уравнение состояния должно достоверно описывать свойства разнообразных смесей, состоящих из перечисленных компонентов. При этом давление может принимать значения от десятых долей до многих десятков единиц МПа, а температура - от менее чем 200 К до 400 К и выше. Указанные пределы отражают термобарические условия, в которых могут находиться многокомпонентные системы в залежах, в скважинах при их добыче на дневную поверхность, в технологических сооружениях при транспортировке, промысловой обработке и заводской переработке добываемого сырья.

Уравнение состояния Ван – дер – Ваальса (УС ВдВ) и в наши дни считается эталоном, хотя оно было предложено еще в 1873 г. для описания свойств реального флюида в диссертации Ван – дер – Ваальса «О непрерывности газообразного и жидкого состояния». В то время молекулярная теория только создавалась, и многие ученые заменяли понятие «молекула» некими центрами сил. В отличие от них Ван – дер – Ваальс был уверен в том, что молекула – это существующий микроскопический объект, у которого есть свой объем. Более того, он предположил, что между молекулами есть силы взаимного притяжения. Именно эти два факта и были отражены в предложенном им уравнении, которое имеет вид ().

где – параметр, отвечающий за притяжение молекул, – поправка на объем молекул. Также последний определяют как исключенный (запрещенный объем) или эффективный объем молекулы [2].

Стоит отметить два факта:

1. В уравнении () отсутствует вклад, связанный с силами отталкивания, т. к. Ван – дер – Ваальс не догадывался об их существовании;
2. Ван – дер – Ваальс считал силы притяжения настолько слабыми, что они не влияют на расстояние между молекулами.

Значит, уравнение состояния Ван – дер – Ваальс моделирует молекулы как жесткие сферы без отталкивания со слабыми центральными притяжениями.

Отталкиваясь от УС ВдВ, многие ученые на протяжении всего прошедшего времени модифицировали данное уравнение для получения более точного количественного описания термодинамических свойств веществ и их смесей.

Уравнение состояния Редлиха – Квонга (УС РК) (1), опубликованное в 1949г., было большим шагом вперед в моделировании свойств газов. Авторами была предложена зависимость давления от молярного объема (т. е. эмпирическая модификация УС ВдВ). УС РК ненамного отличалось от оригинального уравнения УС ВдВ, но гораздо точнее описывала *PVT* – свойства флюидов:

Здесь коэффициенты уравнения и получены из условий в критической точке. Если же речь идет о многокомпонентной системе, то коэффициенты лучше вычислять по следующим формулам:

где – коэффициенты чистого *i-го* компоненты, – мольная доля *i-го* компонента в смеси, *N* – общее число компонентов в смеси.

Введение в знаменатель температурной зависимости позволило существенно улучшить определение второго вириального коэффициента, а значит повысить точность описания *PVT* – свойств газов, что приводит к более точному расчету коэффициента летучести газов.

Однако и это улучшение не помогло удовлетворительно описывать смеси веществ, состоящие из молекул различного строения, а также возрастает погрешность результатов при описании свойств жидкой фазы. С другой стороны, математические методы расчета УС РК достаточно просты, поэтому его продолжают использовать и сейчас, например для расчета свойств газовой фазы чистых веществ или смесей парафиновых углеводородов.

Данное уравнение усовершенствовали многие ученые такие как Алани, Кеннеди, Багиа, Вильсон и др., но большую известность получило уравнение, модифицированное Соаве.

Уравнение состояние Соаве – Редлиха – Квонга (УС СРК) представимо в следующем виде:

где – коэффициенты, которые показывают силы межмолекулярного притяжения и объем, занимаемый самими молекулами, соответственно.

Функция была введена вместо слагаемого, зависящего от температуры и имеет вид:

Данная функция, как уже отмечено выше, зависит от приведенной температуры и ацентрического фактора Питцера , который зависит от шаровой симметрии молекулы.

Цель параметра состоит в том, чтобы обеспечить соответствие результатов, полученных с помощью уравнения, с экспериментальными данными о давлении паров углеводородов.

Несмотря на простоту модификации, УС СРК является эффективным и позволяет улучшить моделирование свойств не только газовой фазы, но и газированной жидкой фазы. Но всё же анализ расчетов показал, что УС СРК моделирует свойства газовой фазы значительно точнее, чем свойства жидкой фазы.

Брусиловский А. И. предложил свое четырехкоэффициентное уравнение состояния (УС Б), описывающее свойства смесей при температурах до 200 °С и при давлениях до 100 МПа. Данное уравнение записывается в виде (3):

где – коэффициенты уравнения, значения которых приведены в таблице 1.

К важным особенностям УС Б можно отнести то, что коэффициенты парного взаимодействия зависят от температуры.

Брусиловский А. И. также ввел дополнительные величины – независимые параметры УС Б, которые, как и величина , выводятся из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных данных. Для легких углеводородов (С1 – С4) оптимальные значения указанных параметров были определены Брусиловским А. И., а для тяжелых выведены зависимости от ацентрического фактора Питцера. Поиск оптимальных значений этих параметров позволяет использовать УС Б для описания поведения полярных веществ без учета дополнительных поправок.

|  |  |
| --- | --- |
| Уравнение состояние | Преимущества и недостатки |
| *Ван – дер – Ваальса (ВдВ)*: | 1. Содержит только безразмерные величины, постоянные для всех веществ; 2. Нет величин, характеризующих природу вещества; 3. Неправильно отражается температурная зависимость термодинамических величин; 4. Справедлива лишь для молекул с шаровой симметрией (неполярных веществ); 5. Отсутствует вклад, связанный с силами отталкивания. |
| *Редлиха – Квонга (РК)*:  стандартная форма:  каноническая форма: | 1. Нет теоретического обоснования; 2. Введение темпер зависимости позволило существенно улучшить описание *pVT* – свойств газов; 3. Более точный расчет коэффициента летучести газа; 4. Дает удовлетворительные результаты только, когда выполняется условие      1. Для смесей и при описании свойств жидкой фазы погрешность возрастает; 2. Справедливо лишь для молекул с шаровой симметрией (неполярных веществ). |
| Уравнение состояние | Преимущества и недостатки |
| *Соаве – Редлиха – Квонга (СРК)*:  стандартная форма:  каноническая форма: | 1. Не может применяться при температурах ниже –143°С и давлениях выше 35 МПа; 2. Для повышения точности расчета составов равновесных фаз необходимо использовать коэффициенты парного взаимодействия, если в состав смеси входят неуглеводородные компоненты или нафтеновые, ароматические углеводороды; 3. Свойства газовой фазы моделируются более точно, чем свойства жидкой фазы; 4. Нельзя применять для описания систем с гликолями и метанолом, а также для расчета равновесия пар – жидкость – жидкость |
| *Брусиловского А.И. (Б)*:  стандартная форма:  каноническая форма: | 1. Описывает свойства смесей при температурах до 200 °С и при давлениях до 100 МПа; 2. Для веществ с температурой плавления ниже -73 °С ошибка расчета будет возрастать; 3. Ввод дополнительных параметров, которые выведены из экспериментальных данных, помогает уменьшить погрешность расчетов; 4. Можно использовать для смесей с полярными веществами без учета дополнительных параметров. |