

УДК 536

Прикладные аспекты классической термодинамики

Часть I. Вычисление теплоты перехода фазовых превращений первого рода

А. А. Собко

Рассмотрен ряд ранее не решенных задач классической термодинамики. Получено точное выражение для теплоты перехода фазовых превращений первого рода, а также получены выражения, связывающие теплоту испарения и теплоту плавления с другими термодинамическими параметрами процессов. Предложен новый метод определения эффективных объемов молекул. Проведен анализ некоторых "модельных" газов, а именно газа Ван-дер-Ваальса и газа Бертло. Показано, что обобщенное уравнение газа Ван-дер-Ваальса—Бертло не только качественно, но и количественно описывает реальные газы.

PACS: 64.60.Bd, 64.60.F, 64.70.F, 51.30.+i.

Ключевые слова: фазовые переходы первого рода, теплота испарения, теплота плавления, объемы молекул, коэффициент поверхностного натяжения, газ Ван-дер-Ваальса, газ Бертло.

Введение

Фазовые переходы как первого, так и второго рода — это обширная область исследований, в основном экспериментальных. В тридцатые годы XX столетия Л. Д. Ландау создал феноменологическую теорию фазовых переходов второго рода, дальнейшее развитие которой привело к созданию аппарата ренормгруппы и ϵ -разложения. В то же время, если сравнивать главы, посвященные фазовым переходам первого рода в первом издании "Статистической физики" 1938 г. [1] и в издании 1976 г. [2], то можно отметить, что они практически не изменились. Подобное же сходство можно отметить, сравнивая [1, 2] с недавно изданной работой И. Пригожина и Д. Кондепуди "Современная термодинамика" [3]. Другими словами, разделы, посвященные фазовым переходам первого рода, в этих работах практически идентичны. Можно, видимо, утверждать, что за последние 60—70 лет не наблюдалось существенного прогресса в теории фазовых переходов первого рода. Значительный прогресс наблюдается только в исследовании критических точек, но это связано с тем, что в критической точке $\Delta V = 0$, $\Delta S = 0$, т. е. переход становится переходом второго рода, теория которого, как уже отмечалось выше, хорошо развита.

Теплота перехода является важнейшей характеристикой фазовых переходов первого рода. Еще в 1762 г. Дж. Блэк [4] обнаружил, что при переходе воды в пар поглощается некоторое количество теплоты, названное им латентной теплотой испарения.

Несмотря на более чем двухсотлетний период существования понятия теплоты перехода, отсутствуют какие-либо аналитические выражения (кроме полученных эмпирически), связывающие теплоту перехода с другими параметрами фазовых превращений. Так, например, в фундаментальной "Физической энциклопедии" [5] статьи, посвященные теплоте испарения, теплоте плавления и т. п., вообще не содержат каких-либо формул, а содержат только таблицы экспериментальных данных. То же можно сказать и о других монографиях, в которых, кроме общепринятого определения теплоты перехода $\lambda = T\Delta S$, никаких других соотношений не приводится. Поэтому получение выражений, связывающих теплоту перехода с другими измеряемыми параметрами фазового превращения первого рода, явилось бы существенным вкладом в теорию фазовых превращений первого рода.

В предлагаемой работе из первого начала термодинамики получено общее выражение для теплоты фазовых переходов первого рода, а затем предлагаются микроскопические модели, позволяющие вычислить статистическую энтропию для различных фаз вещества и, следовательно, рассчитать теплоту перехода. Расчеты сделаны для теплоты испарения и теплоты плавления и сравнены с экспериментальными данными.

Используя выражение для теплоты испарения, получено соотношение между термодинамиче-

Собко Александр Александрович, исполнительный директор. Академия инженерных наук им. А. М. Прохорова. Россия, 123557, Москва, ул. Пресненский вал, 19. Тел./факс 937-12-84. E-mail: ainrf@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25 января 2010 г.

скими параметрами в критической точке. На основании этого соотношения предложен принципиально новый метод определения эффективных объемов атомов (молекул, ионов). Также предложен новый метод определения коэффициента поверхностного натяжения.

Во многих учебниках и монографиях приводится уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, а также правило площадей (правило Максвелла) для построения изотермы-изобары, по которой происходит испарение газа Ван-дер-Ваальса. Несмотря на то, что уравнение Ван-дер-Ваальса известно почти 150 лет (с 1870 г.) и известен метод расчета термодинамических параметров испарения, ни в одном учебнике или монографии не приводится никаких результатов расчета.

Ниже приводится полный термодинамический расчет всех параметров процесса испарения для двух "модельных" газов: газа Ван-дер-Ваальса и газа Бертло. Также показано, что эти два уравнения состояния являются частными случаями более общего уравнения состояния, которое не только качественно, но и количественно описывает линию испарения реальных газов.

Термодинамика фазовых переходов первого рода

Первое начало термодинамики в общепринятых обозначениях имеет вид закона сохранения энергии:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A,$$

причем изменение внутренней энергии в общем случае равно

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Поскольку фазовые переходы первого рода — изотермические процессы, то член $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ равен нулю, и, следовательно, имеем:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \end{aligned}$$

так как $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ по определению.

Таким образом, теплота перехода фазовых превращений первого рода имеет вид:

$$\lambda = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \Delta A \quad (1)$$

или
$$\lambda = T \Delta_T S + \Delta A, \quad (2)$$

где T — температура перехода, К;

$\Delta_T S$ — скачок энтропии при постоянной температуре при фазовом переходе;

ΔA — работа, совершаемая системой.

Для численных расчетов необходимо найти зависимость $S(V)$ низкотемпературной и высокотемпературной фазы. Энтропия вычисляется из общего определения [3]:

$$S = k \ln \frac{V_{ph}}{(2\pi\hbar)^s}, \quad \text{и тогда} \quad \Delta S = k \ln \frac{(V_{ph})_n}{(V_{ph})_o},$$

где k — постоянная Больцмана;

V_{ph} — объем фазового пространства, занимаемого системой;

s — число степеней свободы;

ΔS — скачок энтропии при фазовом переходе;

$(V_{ph})_n$ — фазовый объем новой фазы;

$(V_{ph})_o$ — фазовый объем старой фазы.

Таким образом, теплота фазового перехода первого рода имеет вид:

$$\lambda = kT \ln \frac{(V_{ph})_n}{(V_{ph})_o} + \Delta A. \quad (3)$$

Объемы фазовых пространств и выражения для работы конкретизируются для каждого фазового перехода. В настоящей работе все вычисления делаются для одного моля вещества, следовательно, все экстенсивные величины относятся к одному молю.

Вычисление объемов фазовых пространств различных состояний вещества

Для жидкого и газообразного состояния энергия системы имеет вид:

$$E = \frac{p_{x1}^2}{2m_1} + \frac{p_{y1}^2}{2m_1} + \frac{p_{z1}^2}{2m_1} + \dots + \frac{p_{zN}^2}{2m_N} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4)$$

Поскольку рассматривается 1 моль однокомпонентного вещества, то все массы одинаковы, а $N = N_A$ (число Авогадро). Объем фазового пространства равен:

$$V_{ph} = \int \int \prod_{n=1}^{3N} d^3 p_n d^3 r_n.$$

Выражение (4) можно переписать так:

$$\sum_{in} p_{in}^2 = (2m(E - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N))),$$

что представляет собой уравнение $3N$ -мерной сферы в p -пространстве. Поэтому $3N$ -мерный интеграл по импульсам \mathbf{p} равен объему этой сферы радиуса $(2m(E - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)))^{1/2}$, и выражение для объема фазового пространства приобретает вид:

$$\iint \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2m(E - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)))^{3N/2} \prod_1^{3N} d^3 r_n.$$

В результате интегрирования размерность интеграла изменилась с $6N$ до $3N$. Тем не менее, взять оставшийся интеграл без каких-либо приближений невозможно.

Для приближенного вычисления искомого $3N$ -мерного интеграла рассмотрим поведение функции распределения кинетической энергии вблизи точки фазового перехода. Не конкретизируя явный вид функции распределения, считаем, что она имеет колоколообразную форму с максимумом, который смещается с ростом температуры вправо. Вблизи точки фазового перехода такая эволюция функции распределения невозможна, так как температура системы не меняется, а поступление энергии в систему продолжается. Поэтому единственно возможным изменением функции распределения может быть ее сужение и, в пределе, превращение в δ -функцию. При этом наиболее вероятное и среднее значения кинетической энергии совпадут. Это рассуждение не является строгим доказательством сужения функции распределения, но позволяет сделать основное предположение данной работы, справедливость которого подтверждается удовлетворительным совпадением экспериментальных данных и результатов расчетов. Итак, принимаем, что **вблизи точки фазового перехода первого рода подавляющее число атомов (молекул, ионов) находятся в состоянии со средней кинетической энергией.**

Так как $(E - U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N))$ есть кинетическая энергия системы, то согласно теореме о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы [6], заменим ее на среднее значение $3N_A kT / 2 = 3RT / 2$, где $R = kN_A$ — универсальная газовая постоянная.

Тогда

$$V_{ph} = \iint \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(\frac{3}{2} 2mRT \right)^{3N/2} \times \prod_1^{3N} d^3 r_n = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (3mRT)^{3N/2} V^N.$$

Таким образом, объем фазового пространства для жидкости и газа имеет вид:

$$V_{phL} = \frac{(3\pi mRT)^{3N/2}}{(3N/2)!} V_L^N; \quad (5)$$

$$V_{phG} = \frac{(3\pi mRT)^{3N/2}}{(3N/2)!} V_G^N, \quad (6)$$

где V_L и V_G — объемы жидкости и газа, соответственно.

Для расчета объема фазового пространства твердого тела воспользуемся следующей моделью: **полагаем, что каждый атом (молекула, ион) твердого тела колеблется вокруг положения равновесия и обладает энергией $e_n(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ в самосогласованном периодическом поле. Раскладывая энергию по степеням импульса \mathbf{p} до второго порядка, получим: $e_n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = e_n(\mathbf{r}) + \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 e_n}{\partial p_i \partial p_j} \times p_i p_j$, где $e_n(\mathbf{r})$ — можно трактовать как эффективную потенциальную энергию $U_n(\mathbf{r})$, $\partial e_n / \partial p_i |_{0,0} = 0$.**

Приводя квадратичную форму к диагональному виду стандартным методом, получим:

$$\frac{p_x^2}{2m_{xx}} + \frac{p_y^2}{2m_{yy}} + \frac{p_z^2}{2m_{zz}} = e_n - U(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где m_{xx}, m_{yy}, m_{zz} — компоненты тензора эффективных масс $1/m_{ij} = \partial^2 e_n / \partial p_i \partial p_j |_{0,0}$.

Такой подход применяется в физике твердого тела. Уравнение (7) — это уравнение эллипсоида с осями: $(2m_{xx}(e_n - U_n(\mathbf{r})))^{1/2}$, $(2m_{yy}(e_n - U_n(\mathbf{r})))^{1/2}$, $(2m_{zz}(e_n - U_n(\mathbf{r})))^{1/2}$.

Его объем равен $\frac{4\pi}{3} (8m_{xx}m_{yy}m_{zz})^{1/2} (e_n - U_n(\mathbf{r}))^{3/2}$.

Интегрируя в фазовом пространстве по \mathbf{p}_n , получим:

$$V_{ph} = \iint \prod_1^{3N} \frac{4\pi}{3} (8m_{xx}m_{yy}m_{zz})^{1/2} (e_n - U(\mathbf{r}))^{3/2} d^3 r.$$

Как уже было сделано ранее, с учетом основного предположения и теоремы о равнораспределении заменим $(e_n - U_n(\mathbf{r}))$ на $3kT/2$ и окончательно получим объем фазового пространства твердого тела V_{phS}

$$V_{phS} = \left(\frac{4\pi}{3} (8m_{xx}m_{yy}m_{zz} (3kT/2)^3)^{1/2} V_S \right)^N = \left(\frac{4\pi}{3} (m_{xx}m_{yy}m_{zz} (3kT)^3)^{1/2} V_S \right)^N. \quad (8)$$

Расчет теплоты испарения

Используя общее выражение (3) для теплоты фазового перехода, найдем выражение для теплоты испарения на кривой насыщения. Так как объемы фазовых пространств жидкости и газа извест-

ны по выражениям (5) и (6), то несложно вычислить энтропию, а следовательно и производную

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}.$$

Тогда

$$T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = RT \int_{V_L}^{V_G} \frac{dV}{V} = RT \ln\left(\frac{V_G}{V_L}\right) = RT \ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V_L}\right),$$

где ΔV — скачок объема;

V_L — объем жидкости;

V_G — объем газа.

Работа по увеличению объема $A_1 = P\Delta V$. При переходе жидкость—газ (пар) кроме работы по увеличению объема производится работа против сил поверхностного натяжения $A_2 = \sigma FN_1$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения, F — площадь поверхности жидкости, $N_1 = V_a/Fd$ — число мономолекулярных слоев, V_a — объем, занимаемый атомами (ионами, молекулами), d — толщина мономолекулярного слоя, принимаемая в данной работе за αr , где r — радиус атома (иона, молекулы), $\alpha = 1,717$ — коэффициент упаковки. Соответственно, имеем

$$A_2 = \sigma FN_1 = \sigma FV_a/Fd = \sigma V_a/d = \sigma V_a/\alpha r.$$

Таким образом, выражение для теплоты испарения на кривой насыщения имеет вид:

$$\lambda = RT \ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V_L}\right) + P\Delta V + \frac{\sigma V_a}{\alpha r}. \quad (9)$$

Как видно из выражений (5), (6) и (8), в фазовые объемы систем входит объем, занимаемый системой. Прежде чем делать расчеты теплоты испарения, необходимо определиться, какую величину надо использовать в качестве объема: геометрический (экспериментальный) объем или так называемый "свободный объем", равный геометрическому объему за вычетом объема, занимаемого атомами (молекулами, ионами):

$$V_f = V - N_A V_0, \quad (10)$$

где N_A — число Авогадро;

V_0 — объем атома (молекулы, иона).

Понятие свободного объема восходит еще к Ван-дер-Ваальсу. В своем знаменитом уравнении

$$(V - b)\left(P + \frac{a}{V^2}\right) = RT$$

он вводит свободный объем $(V - b)$, что позволяет более реалистично описывать поведение газов.

Расчет теплоты испарения делается как с использованием геометрического объема жидкости V_L , так и "свободного объема" жидкости V_{Lf} . Экспериментальные данные на кривой насыщения взяты из работы [7], радиусы атомов — из работы [8]. За радиусы двухатомных молекул приняты половины расстояний между центрами ядер [9] плюс Ван-дер-Ваальсовские радиусы [8]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчет теплоты парообразования

Вещество	T	P	V_L	ΔV	r_a	V_a	V_L	σ	λ_{ex}	λ_{T1}	δ_1	λ_{T2}	δ_2
Ne	25	0,51	1,63	394	1,60	1,03	0,60	5,5	1790	1549	13,5	1756	1,87
Ne	28	1,32	1,70	164	1,60	1,03	0,67	4,45	1711	1449	15,3	1665	2,67
Ar	84	0,71	2,82	961	1,92	1,78	1,04	11,5	6459	5377	16,7	6075	5,95
Ar	90	1,34	2,90	533	1,92	1,78	1,12	10,5	6307	5186	17,8	5897	6,49
Kr	116	0,74	3,42	1259	1,98	1,96	1,46	16,1	9176	7556	17,7	8373	8,75
Kr	150	6,56	3,87	164	1,98	1,96	1,91	10,0	7886	6350	19,5	7214	8,52
Xe	170	1,34	4,50	1013	2,18	2,61	1,89	18,0	12446	10271	17,5	11494	7,65
Xe	216	9,19	5,10	164	2,18	2,61	2,49	10,0	10642	8489	20,2	9749	8,39
H ₂	25	3,21	3,10	48,82	1,44	0,75	2,35	1,13	836	777	7,1	831	0,56
H ₂	32	11,0	4,25	7,88	1,44	0,75	3,50	0,11	419	369	11,9	404	3,65
N ₂	68	0,29	3,31	1940	2,09	2,30	1,01	11,0	5822	4870	16,3	5541	4,83
N ₂	90	3,60	3,75	182	2,09	2,30	1,45	6,16	5057	3969	21,5	4671	7,64
O ₂	90	0,99	2,82	724	2,00	2,02	0,80	10,0	6800	5456	19,8	6393	5,99
O ₂	100	2,55	2,92	303	2,00	2,02	0,90	7,0	6490	5049	22,2	6018	7,27
F ₂	95	2,78	2,65	261	2,07	2,24	0,41	10,7	6775	5030	25,8	6488	4,24
Cl ₂	194	0,08	4,23	19377	2,47	3,80	0,43	34,0	22161	18185	17,9	21863	1,34
CH ₄	100	0,34	3,64	2404	2,30	3,07	0,57	15,2	8518	7395	13,2	8929	-4,83
CH ₄	150	10,3	4,44	95,4	2,30	3,07	1,37	5,0	6656	5251	21,1	6675	-0,28

Примечание. T — температура испарения, К; $P \cdot 10^5$ — давление, Па; $V_L \cdot 10^5$ — молярный объем жидкости, м³/моль; $\Delta V \cdot 10^5$ — скачок объема при испарении, м³/моль; $r \cdot 10^{10}$ — радиус атома (молекулы), м; $\sigma \cdot 10^3$ — коэффициент поверхностного натяжения, Дж/м²; λ_{ex} — экспериментальное значение молярной теплоты испарения, Дж/моль; λ_{T1} — вычисленная молярная теплота испарения с использованием геометрического объема, Дж/моль; $V_{Lf} \cdot 10^5$ — "свободный объем" жидкости, м³/моль; λ_{T2} — вычисленная молярная теплота испарения с использованием "свободного объема", Дж/моль; δ_1 и δ_2 — погрешности для λ_{T1} и λ_{T2} , соответственно, %.

Для водорода имеются данные о коэффициенте поверхностного натяжения вдоль кривой насыщения [7]. На рис. 1 приведены графики зависимости расчетной и экспериментальной теплоты испарения от температуры. Небольшие различия между экспериментальными и расчетными значениями теплоты испарения водорода в области низких температур обусловлены тем, что водород при этих температурах является квантовым объектом, и при вычислении фазового объема необходимо учитывать квантовые поправки.

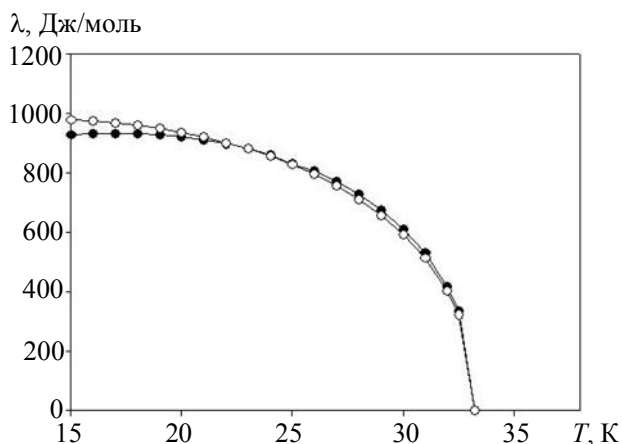


Рис. 1. График зависимости экспериментальной и расчетной теплоты испарения водорода от температуры:

- — расчетные значения молярной теплоты испарения;
- — экспериментальные значения молярной теплоты испарения

Как видно из табл. 1 и графика на рис. 1, использование "свободного объема" при расчете теплоты парообразования дает существенно лучшее

совпадение расчетных и экспериментальных величин, чем при использовании геометрического объема.

Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных при использовании "свободного объема" позволяет в дальнейших расчетах использовать только "свободный объем".

Особенности испарения металлов

При расчете теплоты испарения металлов нельзя однозначно ответить, какой именно радиус ионов (металлический или ионный) надо использовать при вычислении "свободного объема". Поэтому расчеты сделаны с использованием как ионного, так и металлического радиусов.

Как видно из табл. 2, использование ионных радиусов [8] при вычислении "свободных объемов" жидкости дает хорошее согласие с экспериментальными данными. Наличие в жидкости свободных электронов и экранировка ионов позволяют предположить, что более реалистичными радиусами ионов металлов будут металлические радиусы.

Результаты расчетов, использующие металлические радиусы ионов [8], представлены в табл. 3. Нетрудно заметить, что расчетные значения теплоты испарения систематически оказываются больше экспериментальных значений. Это объясняется тем, что при испарении металлов кроме эндотермических процессов, существуют и экзотермические процессы.

Таблица 2

Результаты расчета теплоты испарения на кривой насыщения для металлов с использованием ионных радиусов ионов

Элемент	T	P	V_L	ΔV	σ	r_i	V_i	V_f	λ_{ex}	λ_T	δ
Li	1600	0,91	1,73	13058	273	0,78	0,12	1,61	134720	133995	0,5
Na	1150	0,96	3,09	8760	120	0,99	0,24	2,84	89590	86899	3,0
K	1000	0,73	5,82	10516	65	1,33	0,59	5,23	75994	72581	4,5
Rb	950	0,92	7,25	7893	50,7	1,49	0,83	6,42	69742	65089	6,7
Cs	800	0,20	8,56	31264	47,5	1,69	1,22	7,34	65126	63799	2,0
Hg	613	0,75	1,57	6820	384	1,12	0,35	1,22	59275	56159	5,3

Примечание. T — температура испарения, К; $P \cdot 10^{-5}$ — давление, Па; $V_L \cdot 10^5$ — объем жидкой фазы, м³/моль; $\Delta V \cdot 10^5$ — скачок объема при испарении, м³/моль; $r_i \cdot 10^{10}$ — ионный радиус, м; $\sigma \cdot 10^3$ — коэффициент поверхностного натяжения, Дж/м²; λ_{ex} — экспериментальное значение теплоты испарения, Дж/моль; $V_f \cdot 10^5$ — "свободный объем" жидкого металла, м³/моль; λ_T — расчетное значение теплоты испарения, Дж/моль; δ — относительная погрешность расчета λ , %.

Таблица 3

Результаты расчета теплоты испарения на кривой насыщения с использованием металлических радиусов ионов

Элемент	T	P	V_L	ΔV	σ	r_m	V_m	V_f	λ_{ex}	λ_T	δ
Li	1600	0,91	1,73	13058	273	1,57	0,97	0,75	134720	151512	-12,5
Na	1150	0,96	3,09	8760	120	1,89	1,70	1,39	89590	98320	-9,7
K	1000	0,73	5,82	10516	65	2,36	3,31	2,51	75994	82311	-8,3
Rb	950	0,92	7,25	7893	50,7	2,53	4,08	3,17	69742	73767	-5,8
Cs	800	0,20	8,56	31264	47,5	2,74	5,18	3,37	65126	72209	-10,9
Hg	613	0,75	1,57	6820	384	1,60	1,03	0,54	59275	67675	-14,2

Примечание. T — температура испарения, К; $P \cdot 10^{-5}$ — давление, Па; $V_L \cdot 10^5$ — объем жидкой фазы, м³/моль; $\Delta V \cdot 10^5$ — скачок объема при испарении, м³/моль; $r_m \cdot 10^{10}$ — ионный радиус, м; $\sigma \cdot 10^3$ — коэффициент поверхностного натяжения, Дж/м²; λ_{ex} — экспериментальное значение теплоты испарения, Дж/моль; $V_f \cdot 10^5$ — "свободный объем" жидкого металла, м³/моль; λ_T — расчетное значение теплоты испарения, Дж/моль; δ — относительная погрешность λ_T , %.

Для всех металлов на поверхности раздела жидкость—газ (пар) происходит рекомбинация ионов и электронов с образованием нейтральных атомов. При этом выделяется энергия, которая целиком или частично принимает участие в процессе испарения. Кроме того, атомы щелочных металлов в газообразном состоянии образуют двухатомные молекулы [7], и при этом также выделяется энергия. Таким образом, $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_{ex}$ — есть теплота испарения, получаемая системой за счет экзотермических процессов, рассмотренных выше. Энергия, выделяемая за счет образования двухатомных молекул, пропорциональна доле двухатомных молекул в газе, а энергия, выделяемая при рекомбинации ионов, постоянна и не зависит от термодинамических параметров. Таким образом, $\Delta\lambda = \beta C + Q_0$, где C — доля двухатомных молекул в газе; β — энергия, выделяющаяся при образовании 0,5 моля двухатомных молекул; Q_0 — теплота, выделяемая при рекомбинации одного моля ионов металла.

Используя данные о концентрации двухатомных молекул в газе щелочных металлов [7] и используя расчетные и экспериментальные значения теплоты испарения [7], построены графики зависимости $\Delta\lambda = f(C)$ для щелочных металлов, представленные на рис. 2.

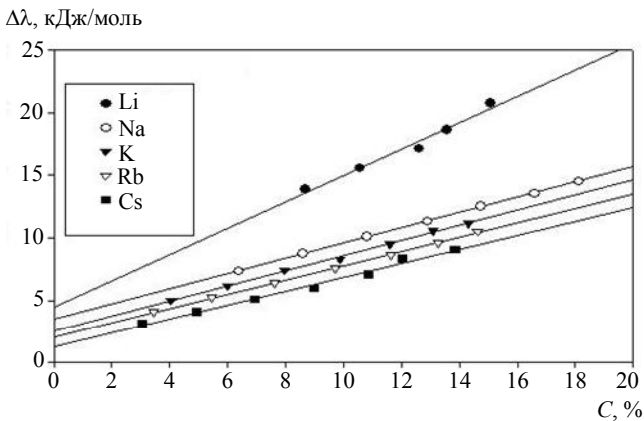


Рис. 2. График зависимости $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_{ex}$ от концентрации двухатомных молекул в газе для щелочных металлов

Как видно из этого рисунка, предположение о линейной зависимости $\Delta\lambda$ от C выполняется с хорошей степенью точности. Однако это не значит, что линейная зависимость будет существовать и при очень высоких температурах, близких к критической, так как λ_{ex} и λ_T стремятся к нулю при приближении к критической температуре, и следовательно, $\Delta\lambda$ также стремится к нулю. Механизм уменьшения λ_{ex} при высоких температурах, вероятно, связан с тем, что начинается экзотермический процесс диссоциации двухатомных молекул. Но, к сожалению, отсутствуют эксперимен-

тальные данные для расчета λ_T , а также данные о поведении λ_{ex} и доле двухатомных молекул в газе при температурах, близких к критической.

На рис. 3 изображен график зависимости $\Delta\lambda$ от температуры для ртути. Линейная экстраполяция графика $\Delta\lambda = f(T)$ дает обращения $\Delta\lambda$ в ноль в точке, сравнительно близко лежащей от T_c .

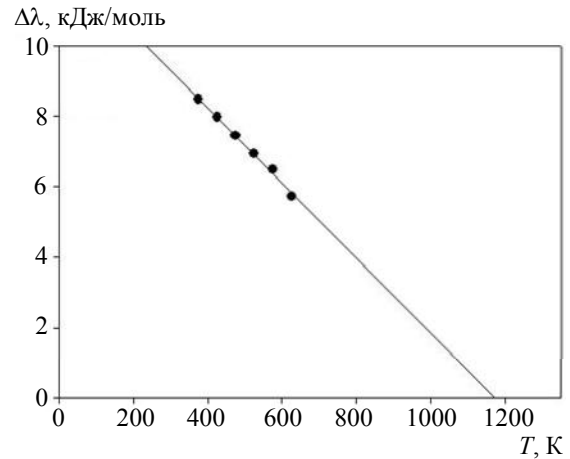


Рис. 3. График зависимости $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_{ex}$ от температуры для ртути

Расчет теплоты плавления

Общее выражение для теплоты фазового перехода первого рода согласно (2) имеет вид: $\lambda = T\Delta_T S + \Delta A$ или $\lambda = T\Delta_T S + P\Delta V$.

При плавлении член $P\Delta V$ при нормальных давлениях имеет значение порядка $\sim 10^5 \cdot 10^{-6} = \sim 10^{-1}$, а первый член имеет значение порядка $\sim 10^4$, поэтому до давлений $\sim 10^{10}$ Па членом $P\Delta V$ можно пренебречь. Выражение для теплоты плавления при нормальных давлениях принимает вид $\lambda = T\Delta_T S$.

Как было показано выше (8), объем фазового пространства для твердого тела имеет вид

$$V_{phS} = \left(\frac{4\pi}{3} \left(m_{xx} m_{yy} m_{zz} (3kT)^{\frac{3}{2}} V_{Sf} \right) \right)^{N_A}$$

а объем фазового пространства жидкости равен, соответственно (5):

$$V_{phL} = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (3mRT)^{3N/2} V_L^N$$

Тогда логарифм отношения V_{phL} / V_{phS} равен:

$$\ln \left(\frac{(3\pi mRT)^{3N/2} V_L^N}{(3N/2)!} \right) - \ln \left(4\pi \left((m_{xx} m_{yy} m_{zz}) (3kT)^3 \right)^{1/2} V_S / 3 \right)^N$$

Используя формулу Стирлинга $\ln((3N/2)!) = 3N(\ln(3N/2))/2 - 3N/2$ и учитывая, что $R = kN_A$, получим:

$$\Delta S = \frac{R}{2} \left(\ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{m^3}{m_{xx} m_{yy} m_{zz}} \right) + R \ln \frac{V_L}{V_S}.$$

Таким образом, выражение для теплоты плавления имеет вид:

$$\lambda = \frac{RT}{2} \left(\ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{m^3}{m_{xx} m_{yy} m_{zz}} \right) + RT \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right)$$

или
$$\lambda = RT \left(S_0 + \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right) \right), \quad (11)$$

где
$$S_0 = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{m^3}{m_{xx} m_{yy} m_{zz}} \right). \quad (12)$$

Отметим, что S_0 — постоянная, первый член которой определяется существенным различием между жидкостью и твердым телом, а второй член определяется симметрией кристалла и силами взаимодействия. Назовем ее структурной константой плавления.

Согласно (10) $V_{Sf} = V_S - N_A V_0$ — "свободный объем" твердой фазы, причем V_S — геометрический объем, N_A — число Авогадро, V_0 — эффективный объем атома (иона, молекулы), а ΔV — скачок объема при плавлении. Как показано выше, использование "свободного объема" дает значительно лучшее согласие между экспериментальными и расчетными значениями теплоты испарения, чем использование геометрического объема.

В задачу работы не входит вычисление эффективных масс, так как это большая вычислительная работа для каждого вещества. Эффективные массы можно также определить из анализа фононных спектров, но это также цель отдельной работы. В настоящей работе при вычислении теплоты плавления учитываются только геометрические факторы в выражениях эффективных масс трех решеток: гранецентрированной кубической (ГЦК), объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ).

Данные о скачке объема при плавлении для многих веществ отсутствуют, поэтому используем уравнение Клаузиуса—Клапейрона $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ и определение $\Delta S = \frac{\lambda}{T}$, получим $\Delta V = \frac{\lambda}{T} \frac{dT}{dP}$, где $\frac{dT}{dP}$ — тангенс угла наклона на линии плавления $T = f(P)$ при $P = 0$.

Подставляя полученное выражение для ΔV в выражение для теплоты испарения, получим трансцендентное уравнение для определения λ :

$$\lambda = RT \left(S_0 + \ln \left(1 + \frac{\lambda}{TV_{Sf}} \frac{dT}{dP} \right) \right), \quad (13)$$

которое легко решается численно методом итераций.

В силу малости члена $\frac{\lambda}{TV_{Sf}} \frac{dT}{dP} \sim 10^{-2}$ выражение

(13) можно последовательно представить в виде:

$$\lambda = RT \left(S_0 + \frac{\lambda}{TV_{Sf}} \frac{dT}{dP} \right), \quad \lambda \left(1 - \frac{R}{V_{Sf}} \frac{dT}{dP} \right) = RS_0 T,$$

$$\lambda = \frac{RS_0}{\left(1 - \frac{R}{V_{Sf}} \frac{dT}{dP} \right)} T, \quad \lambda = RS_0 \left(1 + \frac{R}{V_{Sf}} \frac{dT}{dP} \right) T. \quad (14)$$

Таким образом, для каждой кристаллической решетки экспериментальные значения теплоты плавления должны находиться вблизи прямой

$$\lambda = RS_0 T \quad (15)$$

с небольшими отклонениями, определяемыми индивидуальными значениями малых величин V_{Sf} и dT/dP .

Теплота плавления ГЦК-решетки

В p -пространстве ГЦК-решетке соответствует ОЦК-решетка. Для ОЦК-решетки с учетом ее симметрии примем: $m_{xx} = m_{yy} = m_{zz} = m$. Учитывая выражения для эффективных масс ГЦК-решетки, теплоту плавления можно представить в виде:

$$\lambda = \frac{1}{2} RT \ln \frac{\pi e^3}{6} + RT \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right) \quad (16)$$

или
$$\lambda = RT \left(S_0 + \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right) \right). \quad (17)$$

Теплоту плавления ГЦК-решетки можно вычислить, решая трансцендентное уравнение (13). Из выражения (15) видно, что λ/R есть линейная функция температуры с тангенсом угла наклона приближенно равным константе плавления S_0 . Для ГЦК-решетки структурная константа плавления

$$S_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{\pi e^3}{6} = 1,1765.$$

На рис. 4 представлены экспериментальные значения теплоты плавления, а также линия линейной регрессии. Тангенс угла наклона линии линейной регрессии равен 1,1670 и с хорошей точностью ($\sim 0,8\%$) совпадает с константой плавления ГЦК-решетки S_0 , что следует из выражения (15).

Результаты расчетов теплоты плавления для элементов с ГЦК-решетками приведены в табл. 4.

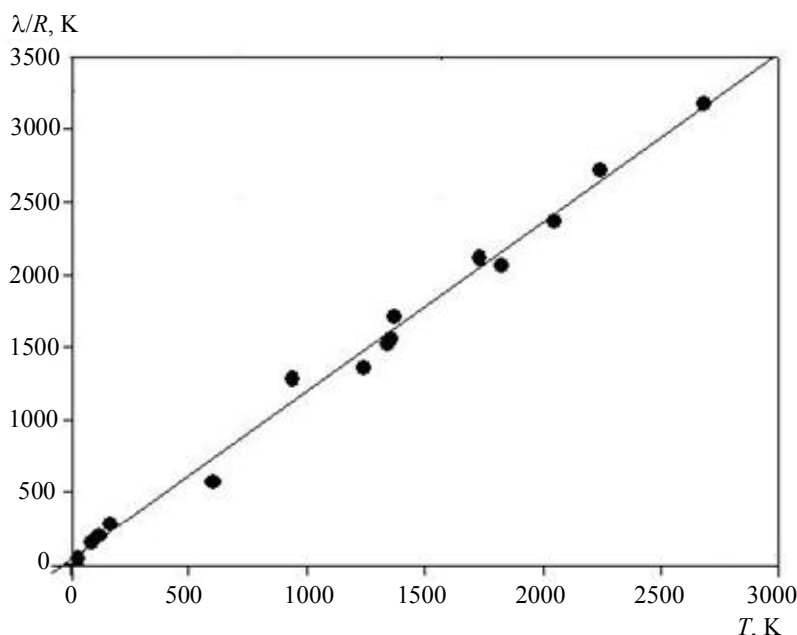


Рис 4. Экспериментальные значения приведенной теплоты плавления элементов с ГЦК-решеткой и линия линейной регрессии:
 • — λ_{ex}/R ; — — λ_{reg}/R

Таблица 4

Теплота плавления элементов с ГЦК-решеткой

Элементы	T	λ_{ex}	V_S	ΔV	r_a	V_{Sf}	λ_{T1}	δ_1	dT/dP	λ_{T2}	δ_2
Ne	24,48	324	1,397	0,22	1,60	0,365	335,4	-3,5	13,16	317	2,0
Ar	83,87	1210	2,412	0,35	1,91	0,656	1118	7,6	24,89	1102	8,9
Kr	116,6	1640	2,968	0,45	1,98	1,012	1497	8,7	30,13	1444	11,9
Xe	161,3	2290	3,709	0,56	2,18	1,098	2129	7,0	38,9	2082	9,1
Pb	600,7	4770	1,826	0,07	1,32	1,246	6146	-28,8	7,73	6182	-30,0
Al	933,5	10670	1,000	0,07	0,57	0,953	9676	9,3	6,41	9648	9,6
Ag	1235	11300	1,027	0,06	0,89	0,849	12775	-13,1	4,9	12664	-12,1
Au	1338	12700	1,019	0,05	0,91	0,829	13732	-8,1	6,2	13914	-9,6
Cu	1357	13000	0,709	0,04	0,72	0,615	13978	-7,5	4,69	14129	-8,7
As	1370	14200	2,260	...	1,18	1,846	19,4	14603	-2,8
Ni	1726	17600	0,659	0,05	0,78	0,539	18146	-3,1	3,7	17858	-1,5
Pd	1825	17200	0,885	...	0,64	0,819	6,4	19030	-10,6
Pt	2045	19700	0,910	0,06	0,70	0,824	21188	-7,6	6,2	21275	-8,0
Rh	2239	22600	0,829	...	0,86	0,669	5,9	23540	-4,2
Ir	2683	26400	0,857	...	0,89	0,679	6,2	28280	-7,1

Примечания: 1. T — температура испарения, К; λ_{ex} — экспериментальное значение теплоты плавления, Дж/моль; $P \cdot 10^5$ — давление, Па; $V_S \cdot 10^5$ — геометрический объем, м³/моль; $\Delta V \cdot 10^5$ — скачок объема при плавлении, м³/моль; $r_a \cdot 10^{10}$ — радиус атома (иона), м; $V_{Tf} \cdot 10^5$ — "свободный объем", м³/моль; λ_T — расчетное значение теплоты плавления, вычисленное по формуле (12), Дж/моль; δ_1 — относительная погрешность вычисления λ_{T1} , %; $(dT/dP) \cdot 10^8$ — тангенс начального угла наклона на линии плавления; λ_{T2} — значение теплоты плавления, вычисленное из уравнения (13); δ_2 — относительная погрешность вычисления λ_{T2} , %.

2. Экспериментальные значения теплоты плавления, молярных объемов и радиусов атомов взяты из [8], скачки объемов — из [11], а производные dT/dP — из [12], см. также табл. 6.

Теплота плавления ОЦК-решетки

В p -пространстве ОЦК-решетке соответствует ГЦК-решетка, поэтому с учетом только геометрических факторов примем $m_{xx} = m_{yy} = m$, $m_{zz} = \sqrt{2}m$. Выражение для теплоты плавления ОЦК-решетки примет вид

$$\lambda = \frac{1}{2} RT \left(\ln \frac{\pi e^3}{6\sqrt{2}} + \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right) \right)$$

или
$$\lambda = RT \left(S_0 + \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right) \right). \quad (18)$$

Теплоту плавления ОЦК-решетки также можно вычислить, решая трансцендентное уравнение (13). Из выражения (15) видно, что λ/R есть линейная функция температуры с тангенсом угла наклона, приближенно равным константе плавления.

ния S_0 . Для ОЦК-решетки структурная константа плавления $S_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{\pi e^3}{6\sqrt{2}} = 1,003$.

На рис. 5 представлены экспериментальные значения теплоты плавления, а также линия линейной регрессии для наиболее легкоплавких элементов. Были выбраны первые семь металлов с наименьшей температурой плавления, для кото-

рых экспериментальные значения температуры и теплоты плавления наиболее достоверны. Тангенс угла наклона линии линейной регрессии равен 0,967 и с хорошей точностью (~3,6 %) совпадает со структурной константой плавления ОЦК-решетки S_0 , что следует из выражения (15).

Результаты расчетов теплоты плавления элементов с ОЦК-решеткой приведены в табл. 5.

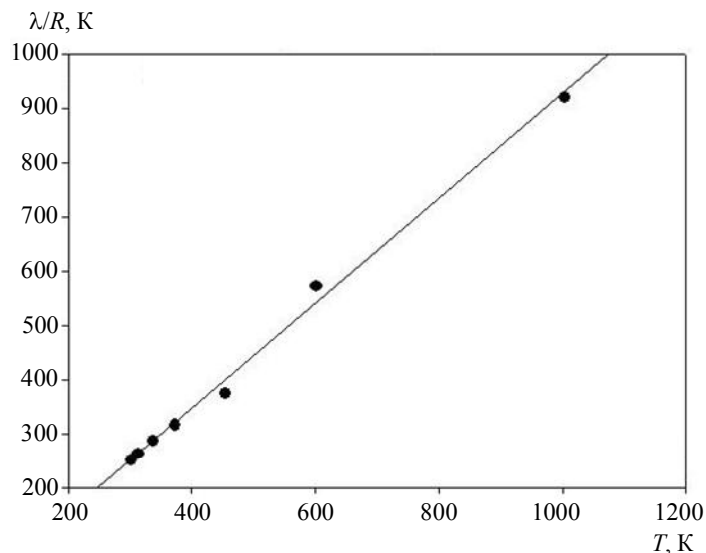


Рис. 5. Экспериментальные значения приведенной теплоты плавления и линия линейной регрессии наиболее легкоплавких элементов с ОЦК-решеткой:

• — λ_{ex}/R ; — — λ_{reg}/R

Таблица 5

Теплота плавления элементов с ОЦК-решеткой

Элемент	T	λ_{ex}	V_S	ΔV	r_a	V_{Sf}	λ_{T1}	δ_1	dT/dP	λ_{T2}	δ_2
Cs	301,5	2090	7,096	0,169	1,65	5,964	2150	-2,8	25,9	2156	-3,2
Rb	312,2	2200	5,579	0,193	1,49	4,745	2257	-2,6	21,1	2234	-1,6
K	336,8	2400	4,536	0,117	1,33	3,943	2405	-0,2	17,7	2411	-0,5
Na	371	2640	2,368	0,064	0,98	2,131	2650	-0,4	8,77	2648	-0,3
Li	453,7	3130	1,300	0,032	0,78	1,180	3230	-3,2	3,41	3205	-2,4
Pb	600,7	4770	1,826	0,070	1,32	1,246	4416	7,4	7,73	4363	8,5
Ba	983	7530	3,821	0,030	1,43	3,084	6859	8,9	4,3	6990	8,7
Sr**	1042	8000	3,450	0,177	1,27	2,934	7694	3,8	16,5	7531	5,9
Eu	1095	9200	2,898	0,140	1,12	2,544	8040	12,6	12,8	7875	14,4
Yb*	1097	7700	2,484	0,100	1,07	2,175	7976	-3,6	17,0	8075	-4,9
La**	1194	10040	2,260	0,012	1,14	1,887	8298	17,3	2,5	8325	17,1
Pr*	1204	8200	2,080		1,06	1,780			2,2	8389	-2,3
Nd*	1294	10680	2,059	0,019	0,99	1,814	9037	15,4	2,6	9031	15,4
Sm*	1350	10900	2,000	0,072	1,20	1,564	9816	9,9	6,0	9612	11,8
UJ**	1405	9200	1,256	0,029	0,97	1,026	10016	-8,9	2,8	9920	-7,8
Mn***	1517	12070	0,738	0,042	0,91	0,548	11392	5,6	3,3	11000	8,8
Be*	1551	13000	0,488	0,056	0,35	0,477	12128	6,7	5,0	11675	10,2
Gd*	1586	10200	1,990	0,041	0,97	1,760	11243	-10,2	5,7	11237	-10,2
Tb*	1629	10800	1,931	0,061	0,89	1,753	11699	-8,3	7,4	11636	-7,7
Dy*	1685	10900	1,900	0,093	0,89	1,722	12358	-13,4	12,0	12316	-13,0
Ho*	1747	14160	1,875	0,140	0,95	1,659	13226	6,6	14,3	12947	8,5
Y*	1795	11390	1,989		1,06	1,689			16,5	13432	-17,9
Er*	1802	17200	1,844	0,166	0,93	1,641	13872	19,3	15,0	13413	22,0
Fe**	1808	13800	0,709	0,030	0,83	0,565	13248	4,0	3,0	13033	5,5
Sc*	1814	15900	1,504		0,83	1,360			15,1	13726	13,7
Ti*	1933	15000	1,055		0,90	0,871			15,4	15454	-3,0
Th*	2023	15600	1,980		1,11	1,635			18,6	15342	1,6
Cr	2110	21000	0,723		0,84	0,574			15,9	18336	12,7
Zr*	2125	20000	1,402		1,09	1,076			16,3	16635	16,8
V	2160	23100	0,834		0,88	0,662			15,7	18158	21,4
Hf*	2503	20935	1,341		0,84	1,192			17,3	19489	6,9
Nb	2741	27200	1,084		0,77	0,969			16,2	21739	20,1
Mo	2890	27600	0,939	0,010	0,92	0,743	20254	26,6	0,96	20146	27,0
Ta	3269	31400	1,087	0,056	0,77	0,972	24069	23,3	5,4	23613	24,8
W	3680	35200	0,953	0,125	0,77	0,838	29634	15,8	7,8	27430	22,1

Примечание. См. табл. 4. Звездочками * отмечено количество полиморфных фазовых переходов до плавления.

Теплота плавления ГПУ-решетки

В **p**-пространстве ГПУ-решетке соответствует также ГПУ-решетка. Тщательный анализ геометрического фактора приводит к следующим значениям эффективных масс ГПУ-решетки: $m_{xx} = m_{yy} = m$, $m_{zz} = 2 \frac{a}{c} m$. Для ГПУ-решеток

отношение $\frac{c}{a}$ близко к идеальному $\left(\frac{c}{a}\right)_{id} = \sqrt{\frac{8}{3}}$, поэтому в выражении для эффективных масс заменим отношение $\frac{c}{a}$ на идеальное $\sqrt{\frac{8}{3}}$. Структурная константа плавления для ГПУ-решетки:

$$S_0 = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{m^3}{m_{xx} m_{yy} m_{zz}} \right) = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{m^3}{2 \frac{a}{c} m^3} \right) = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{1}{2} \frac{c}{a} \right) = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8}{3}} \right) = \frac{1}{2} \ln \frac{\pi e^3}{6 \sqrt{1,5}} = 1,075.$$

Тангенс угла наклона линии регрессии, приведенной на рис. 6, равен 1,1186 и с точностью 4 % совпадает со значением S_0 для ГПУ-решетки. Таким образом, теплота плавления элементов с ГПУ-решеткой описывается выражением:

$$\lambda = \frac{1}{2} RT \ln \frac{\pi e^3}{6 \sqrt{1,5}} + RT \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{sf}} \right). \quad (19)$$

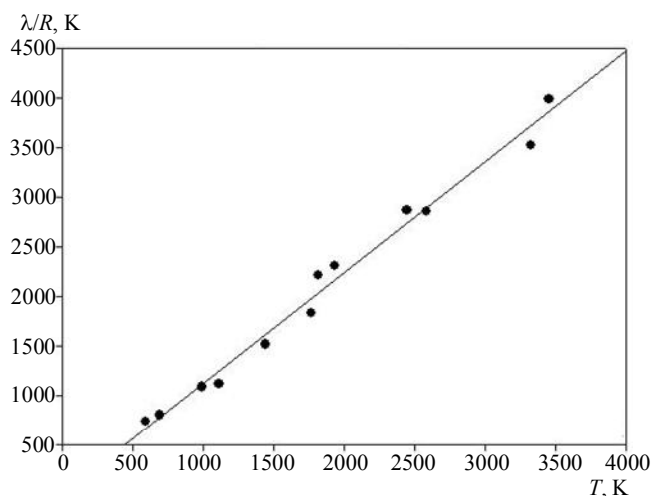


Рис. 6. Экспериментальные значения приведенной теплоты плавления элементов с ГПУ-решеткой и линия линейной регрессии: ● — λ_{ex}/R ; — — λ_{reg}/R

Результаты расчетов теплоты плавления элементов с ГПУ-решеткой по формуле (19), а также вычисленные из уравнения (13), приведены в табл. 6.

Расчет теплоты плавления свинца с учетом ГЦК-решетки дает результат, существенно отличающийся от экспериментального значения. В то же время, если считать, что вблизи точки плавления у свинца существует полиморфный переход ГЦК→ОЦК, то расчет теплоты плавления существенно лучше согласуется с экспериментальным значением (см. табл. 4, 5).

Таблица 6

Теплота плавления элементов с ГПУ-решеткой

Элемент	T	λ_{ex}	V_S	ΔV	r_a	V_{sf}	λ_{T1}	δ_1	dT/dP	λ_{T2}	δ_2
Cd	594,1	6110	1,300	0,04	1,14	0,927	5516	9,7	5,3	5565	8,9
Zn	692,7	6670	0,917	0,04	0,83	0,773	6479	2,9	4,8	6516	2,3
Mg	992	9040	1,398	0,04	0,78	1,278	9116	-0,8	7,5	9303	-2,9
Ca**	1112	9330	2,586	0,13	1,06	2,286	10445	-11,9	14,9	10485	-12,4
Pm	1441	12600	2,010		1,06	1,710			31,3	14956	-18,7
Co*	1768	15200	0,662	0,01	0,82	0,523	15014	1,2	3,5	15578	-2,5
Tm	1818	18400	1,812	0,13	0,87	1,646	17389	5,5	12,0	17251	6,2
Lu	1936	19200	1,778	0,06	0,85	1,623	17879	6,9	15,9	18753	2,3
Tc	2445	23810	0,860		0,95	0,644			5,5	23441	1,5
Ru	2583	23700	0,814		0,77	0,699			6,1	24802	-4,6
Os	3327	29300	0,843		0,89	0,665			6,5	32220	-10,0
Re	3453	33100	0,886	0,03	0,72	0,792	31913	3,6	3,2	31898	3,6

Примечание. См. табл. 4 и 5.

Как показано в работе [13], в результате обработки многочисленных результатов экспериментов, теплота плавления даже для хорошо исследованных металлов различается на 30—70 % (табл. 7). Заметно различаются и справочные значения температур плавления. Поэтому требовать очень хорошего совпадения расчетных и экспериментальных результатов для теплоты плавления нельзя.

Таблица 7
Разброс экспериментальных значений температуры и теплоты плавления

Элемент	T_{\min}	T_{\max}	λ_{\min}	λ_{\max}
Al	930	933,74	7928,93	11300,9
Cu	1356	1357,8	7968,67	13453,3
Ni	1721	1744	15984,2	18663,4
Ti	1878	2093	15474,3	20923,6
Nb	2523	2773	26756,9	26849,8
Mo	2853	2901	20051,5	41254,2
Ta	3053	3275	24699,4	32027,8
W	3523	3683	33782,4	54971,1

Заключение

В данной работе из первого начала термодинамики получено общее выражение для теплоты фазовых переходов первого рода, а затем предлагаются микроскопические модели, позволяющие вычислить статистическую энтропию для различных фаз вещества и, следовательно, рассчитать теплоту перехода. Расчеты сделаны для теплоты испарения и теплоты плавления и сравнены с экспериментальными данными.

Используя выражение для теплоты испарения, получено соотношение между термодинамиче-

скими параметрами в критической точке. На основании этого соотношения предложен принципиально новый метод определения эффективных объемов атомов (молекул, ионов). Также предложен новый метод определения коэффициента поверхностного натяжения.

Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: ОНТИ, 1938.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1976. Т. 1.
3. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. — М.: Мир, 2002.
4. Black J. Lectures on the Elements of Chemistry (Edinburgh). 1803.V. 1. P. 116.
5. Физическая энциклопедия. Т. 5. Главный редактор Прохоров А. М. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.
6. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966.
7. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1972.
8. Эмсли Дж. Элементы. Спр. изд. — М.: Мир, 1993.
9. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Ревдел А. А., Пономаревой А. М. — Л.: Химия, 1983.
10. Анисимов М. А., Рабинович В. А., Сычев В. В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
11. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. Спр. изд. — М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1979.
12. Физические величины. Спр. изд./Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
13. Столович Н. Н., Миницкая Н. С. Температурные зависимости свойств некоторых металлов. — Мн.: Наука и техника, 1975.

Applied aspects of the classical thermodynamics

Part I. Calculation of a transition heat for first-order phase transitions

A. A. Sobko

A. M. Prokhorov Academy of Engineering Sciences, 19 Presnensky Val, Moscow, 123557, Russia
E-mail ainrf@mail.ru

Obtained is the exact expression of a transition heat for first-order phase transitions. It is shown that the generalized equation for the Van-der-Vaals—Berthelot gas describes a real gas quantitatively and qualitatively.

PACS: 64.60.Bd, 64.60.F, 64.70.F, 51.30.+i

Keywords: first-order phase transitions, transition heat, melting heat, molecule volumes, surface tension coefficient, Berthelot gas.