

УДК 536.652:539.89

Вычисление теплоты кипения системы жидкость—пар (газ)

А. А. Собко

Академия инженерных наук им. А. М. Прохорова, Москва, Россия

Из общих принципов статистической механики получены выражения для вычисления теплоты перехода системы жидкость—газ и определения объемов молекул по значениям критических параметров.

Модель. Основные предположения

В статье из единых предположений вычисляется теплота испарения. Предполагается, что теплота, полученная от внешнего источника, при фазовом переходе расходуется на изменение энтропии системы и работу против внешних сил:

$$\lambda = T\Delta S + A.$$

Все вычисления ведутся для молярной теплоты испарения. Энтропия системы вычисляется согласно [1] как логарифм фазового объема под поверхностью постоянной энергии:

$$S = k_B \ln \frac{V_p V_r}{(2\pi\hbar)^s},$$

где k_B — постоянная Больцмана;
 V_p и V_r — объемы системы в p - и r -пространстве;
 s — число степеней свободы.

При этом, согласно теореме о равномерном распределении [2], кинетическая энергия заменяется на среднее значение, равное для одной степени свободы $k_B T/2$. Так как в формулу для вычисления энтропии входит объем V , занимаемый системой, возникает вопрос, какую величину брать в качестве объема: геометрический объем, занимаемый системой, или так называемый "свободный объем", который равен геометрическому объему за вычетом объема,

занимаемого атомами (молекулами). При расчете теплоты испарения использовался как геометрический, так и "свободный объем". Сравнение с экспериментальными данными показывает, что для расчетов необходимо использовать "свободный объем". Результаты приведены в табл. 1.

Вычисление теплоты перехода жидкость—пар (газ)

При переходе жидкость—пар (газ) работа состоит из работы по увеличению объема $P\Delta V$ и работы против сил поверхностного натяжения $\sigma f N_1$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения; f — площадь поверхности жидкости; $N_1 = H/d$, где H — высота объема; $d = r\sqrt{3}$ — толщина мономолекулярного слоя жидкости; r — эффективный размер молекулы (атома).

Таким образом, работа против сил поверхностного натяжения равна $\sigma f N_1 = \frac{\sigma f H}{\sqrt{3}r} = \frac{\sigma V_L}{\sqrt{3}r}$, где

V_L — молярный объем жидкости.

Таким образом, работа при испарении равна

$$A = P\Delta V + \frac{\sigma V_L}{\sqrt{3}r}.$$

Таблица 1

ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ

Вещество	T, К	P, 10 ⁵ Па	V _m , 10 ⁻⁵ м ³ /моль	ΔV, 10 ⁻³ м ³ /моль	r, 10 ⁻¹⁰ м	σ, 10 ⁻³ н/м	λ, кДж/моль			σ, %
							λ _{ex}	λ _{T1}	λ _{T2}	
Ne	28	1,321	1,698	1,638	1,60	4,45	1,711	1,519	1,757	2,6
	35	6,462	1,935	0,341	1,60	2,90	1,417	1,247	1,461	3,1
Ar	84	0,705	2,826	9,606	1,92	11,5	6,459	5,594	6,290	2,6
	100	3,243	3,048	2,334	1,92	9,0	5,992	5,089	5,815	2,9
F ₂	95	2,775	2,775	2,648	2,05	10,6	6,772	5,043	6,392	5,6
Li	1800	3,191	1,820	46,91	1,57	22,0	149	145	146	2,0
Na	1500	11,01	3,490	11,35	1,92	85,3	98	92	101	3,0
CH ₄	100	0,34	3,586	24,04	2,14	15,8	8,545	7,553	8,524	0,3

Примечание. λ_{T1} — теплота испарения, вычисленная с учетом геометрического объема; λ_{T2} — теплота испарения, вычисленная с учетом "свободного объема"; δ — относительная ошибка.

Для вычисления объема фазового пространства для жидкости и пара используем уравнение постоянной энергии:

$$\frac{p_{x1}^2}{2m_1} + \frac{p_{y1}^2}{2m_1} + \frac{p_{z1}^2}{2m_1} + \dots + \frac{p_{in}^2}{2m_n} + U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = E,$$

$1 \leq i \leq 3, 1 \leq n \leq N$. Так как для однокомпонентной жидкости $m_1 = m_2 = m_n = m$,

$\sum_{i,n} \frac{p_{in}^2}{2m} = E - U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$. Это уравнение сферы в

$3N$ -мерном пространстве импульсов с радиусом $(2m(E - U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)))^{1/2}$. Объем фазового пространства под поверхностью постоянной энергии E есть $6N$ -мерный интеграл: $V_{ph} = \int_{\mathbb{R}^{6N}} d^3 p_n d^3 r_n$, интегрируя по $d^3 p_n$, получим объем $3N$ -мерной сферы:

$$V_{Ph} = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2m(E - U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)))^{3N/2} d^3 r_n.$$

Так как расчеты ведутся для молярных величин, то $N = N_A$, где N_A — число Авогадро. Согласно теореме о равномерности, кинетическую энергию $E - U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$ заменим на $3k_B N_A T/2 = 3RT/2$.

Таким образом,

$$V_{Ph} = \int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \left(2m \frac{3}{2} RT\right)^{3N/2};$$

$$d^3 r_n = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (3mRT)^{3N/2} V_N.$$

Соответственно, фазовый объем для жидкости и газа равен:

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

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

а изменение энтропии

$$\begin{aligned} \Delta S &= R_B \left(\ln(V_{PhG} / (2\pi\hbar)^s) - \ln(V_{PhL} / (2\pi\hbar)^s) \right) = \\ &= k_B \ln \left(\frac{V_G}{V_L} \right)^N = k_B N \ln \frac{V_G}{V_L} = R \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_L} \right). \end{aligned}$$

Таким образом, молярная теплота испарения равна:

$$\lambda = RT \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_L} \right) + P\Delta V + \frac{\sigma V_L}{\sqrt{3}r},$$

где V_L и V_G — молярные объемы жидкой и газовой фаз.

Используя экспериментальные данные из [3] и размеры молекул (атомов) из [4] была рассчитана молярная теплота испарения ряда веществ, причем расчеты велись как для геометрического объема тела, так и для "свободного объема". Как видно из табл. 1, использование "свободного объема" дает значительно лучшее совпадение между экспериментальными и расчетными значениями молярной теплоты испарения. Некоторые расхождения между экспериментальной и расчетными значениями можно объяснить недостаточной точностью экспериментальных данных, в частности недостаточно точным определением эффективных размеров молекул (атомов). Заметим, что часть теплоты испарения, связанная с изменением энтропии системы, составляет порядка 70 %, а члены, связанные с работой, составляют по 15 %.

Следствия из выражения для молярной теплоты испарения

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона имеет вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\lambda}{T\Delta V} = \frac{R \ln(1 + \Delta V/V_L)}{\Delta V} + \frac{P}{T} + \frac{\sigma V_L}{\sqrt{3}rT\Delta V}.$$

Перейдя к пределу $\Delta V \rightarrow 0$, т. е. исследуем выражение в критической точке:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{dR}{dT} &= R \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\ln(1 + \Delta V/V_L)}{\Delta V} + \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P}{T} + \\ &+ \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sigma V_L}{\sqrt{3}rT\Delta V}; \end{aligned}$$

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\ln(1 + \Delta V/V_L)}{\Delta V} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{V_L \Delta V} = \frac{1}{V_{Lc}};$$

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P}{T} = \frac{P_c}{T_c}; \quad \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sigma}{\Delta V} \rightarrow 0,$$

что можно показать графически, анализируя экспериментальные данные. Таким образом,

$$\left(\frac{dR}{dT} \right)_c = \frac{R}{V_{Lc}} + \frac{P_c}{T_c},$$

индекс "с" означает, что величины берутся в критической точке. Расчеты по этому выражению приведены в табл. 2. Как было показано выше, лучшее совпадение с экспериментом получается при использовании свободного объема. Таким образом, можно получить эффективный объем молекулы (атома):

$$V_0 = \left(V_{Lc} - \frac{R}{\left(\frac{dR}{dT} \right)_c - \frac{P_c}{T_c}} \right) \frac{1}{N_A},$$

Таблица 2

ПРОИЗВОДНЫЕ dP/dT В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

Вещество	T_c , К	P_c , 10^5 Па	V_{mc} , 10^{-5} м ³ /моль	$(dP/dT)_e$	$(dP/dT)_r$	σ , %
Ne	44,4	26,54	4,179	3,31	3,24	2,1
Ar	150,86	48,98	7,458	1,85	1,79	3,2
Kr	209,39	54,97	9,198	1,48	1,41	4,7
Xe	289,74	58,26	11,94	1,13	1,09	3,3
F ₂	144,00	53,25	7,116	2,25	2,05	8,8
Cl ₂	417,17	77,09	12,37	1,12	1,04	6,8
Li	3800	970	6,94	1,72	1,65	4,1
Na	2500	370	17,52	0,71	0,67	5,6
K	2250	160	31,18	0,29	0,37	21
Rb	2100	160	31,26	0,33	0,38	15
Cs	2050	117	39,70	0,29	0,30	3,4
Hg	1763	1510	3,647	3,56	3,93	10
CO	133,00	34,98	9,306	1,49	1,38	7,4
CO ₂	304,19	73,82	9,404	1,64	1,36	7,6

а при некоторых предположениях и геометрические размеры молекулы (атома), V_c — критический геометрический объем системы.

Заключение

В настоящей работе предложен приближенный способ вычисления энтропии системы, который позволяет вычислять экспериментальные величины, в частности теплоту перехода в предположении, что она состоит из двух членов: $T\Delta S$ и работы A . Хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов позволяет полагать, что оправданы приближения, примененные в этой работе.

Результаты:

показана применимость предполагаемой модели для расчетов параметров фазовых переходов первого рода;

получены выражения для теплоты кипения;

получено выражение, связывающее критические параметры системы между собой;

получено выражение для определения объемов атомов (молекул) по значениям критических параметров.

Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Т. 1. — М.: Наука, 1976. — 40 с.
2. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966. — 168 с.
3. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
4. Свойства элементов. Т. 1. Спр. изд. В 2-х т./Под ред. Самсонова Г. В. — М.: Металлургия, 1976.

Хотелось бы поблагодарить проф. В. И. Хвессюка, А. П. Кочкина, Э. Н. Муравьева за поддержку данной работы, участников семинара проф. А. А. Рухадзе за жесткое, но благожелательное обсуждение, а также моего сына А. А. Собко за большую техническую помощь.

Calculating the heat of liquid-gas transition

A. A. Sobko

Prokhorov Engineering Science Academy, Moscow, Russia

The expression for heat of liquid-gas transition is obtained, basing on general principles of the statistical mechanics. Expression for calculating the volume of molecules, using critical parameters, is obtained.