

УДК 536

## Термодинамика фазовых переходов первого рода

А. А. Собко

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

**Рассмотрены ранее нерешенные задачи термодинамики: расчет теплоты фазовых переходов первого рода, численный анализ уравнения Клаузиуса—Клапейрона.**

### Введение

В работе [1] классическая термодинамика делится на две части: феноменологическую и статистическую.

"Феноменологическая термодинамика исходит из ряда твердо установленных экспериментальных фактов, формулируемых как основные законы термодинамики. Феноменологическая термодинамика рассматривает любую среду как сплошную, не учитывая дискретную атомистическую природу вещества...".

"Статистическая термодинамика исходит из представления о макроскопической системе как совокупности большого количества ( $\approx 10^{20}$  и более) микрочастиц. Статистическая термодинамика устанавливает связь между свойствами макроскопической системы и свойствами микрочастиц, составляющих эту систему...".

Феноменологическая термодинамика оперирует ненаблюдаемыми термодинамическими потенциалами. Даже внутренняя энергии системы не может быть измерена. В лучшем случае косвенно можно измерять ее изменение, пользуясь первым началом термодинамики. В рамках феноменологической термодинамики можно экспериментально получить уравнение состояния  $P = f(T, V)$ , но даже уравнение состояния идеального газа невозможно вывести, так как вывод предполагает наличие модели точечных невзаимодействующих атомов, обладающих массой, импульсом и кинетической энергией.

Один из немногих результатов, полученных в рамках феноменологической термодинамики, который можно проверить экспериментально, — это уравнение Клаузиуса—Клапейрона.

Статистическая термодинамика обладает несравненно большими возможностями для получения соотношений, которые можно проверить экспериментально. При этом за феноменологической термодинамикой остается роль "надзирательницы", и результаты, полученные в рамках статистической термодинамики, не должны противоречить выводам феноменологической термодинамики.

Фазовые переходы как первого, так и второго родов — это обширная область исследований, в основном экспериментальных. В 30-е годы XX столетия Л. Д. Ландау создал феноменологическую теорию фазовых переходов второго рода, дальнейшее развитие которой привело к созданию аппарата ренормгруппы и  $\epsilon$ -разложения. В то же время, если сравнивать главы, посвященные фазовым переходам первого рода, то в первом издании "Статистической физики" 1938 г. [2] и в издании 1976 г. [3] можно отметить, что они практически не изменились. То же самое можно заметить, сравнивая работу [2] с недавно изданной монографией И. Пригожина и Д. Кондепуди "Современная термодинамика" [4], причем разделы, посвященные фазовым переходам первого рода, в обеих монографиях практически идентичны.

Можно утверждать, что за последние 60—70 лет в теории фазовых переходов первого рода не наблюдалось существенного прогресса. 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 отмечалось выше, хорошо развита.

Теплота перехода — важнейшая характеристика фазовых переходов первого рода. Впервые в 1762 г. Дж. Блэк [5] обнаружил, что при переходе воды в пар поглощается некоторое количество теплоты, названное им "латентной теплотой испарения". Впоследствии Блэк проводил калориметрические исследования таяния льда.

Несмотря на более чем 200-летний период существования понятия "теплота перехода", отсутствуют какие-либо аналитические выражения, кроме полученных эмпирически, связывающие теплоту перехода с другими параметрами фазовых превращений. Так, например, в фундаментальной "Физической энциклопедии" [6] статьи, посвященные теплоте испарения, теплоте плавления и т. д., не содержат каких-либо формул, а содержат только таблицы экспериментальных данных. То же можно сказать и о других монографиях, в кото-

рых, 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, 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.

Далее, используя выражение для теплоты испарения, получено соотношение между термодинамическими параметрами в критической точке, на основании которого предложен принципиально новый метод определения эффективных объемов атомов (молекул, ионов). Также предложен новый метод определения коэффициента поверхностного натяжения.

В работе проделан также численный анализ уравнения Клаузиуса–Клапейрона с использованием экспериментальных данных реальных газов на линии испарения.

### Термодинамика фазовых переходов первого рода

#### Общее выражение для теплоты фазовых переходов первого рода

Первое начало термодинамики имеет вид

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

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

так как фазовые переходы первого рода являются изотермическими процессами, то член

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \text{ равен нулю и } \Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV =$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV, \text{ так как}$$

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

Таким образом, теплота перехода фазовых превращений первого рода имеет вид

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

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

где  $T$  — температура перехода, К;

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

$\Delta A$  — работа, совершаемая системой.

Для численных расчетов необходимо найти зависимость  $S(V)$  низко- и высокотемпературной фаз. Энтропия вычисляется из общего определения [3], т. е.

$$S = k \ln \frac{V_{ph}}{2\pi h^s} \quad \text{и} \quad \Delta S = k \ln \frac{V_{ph}^n}{V_{ph}^o},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;

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

$s$  — число степеней свободы;

$\Delta S$  — скачок энтропии при фазовом переходе;

$(V_{ph})_n, (V_{ph})_o$  — фазовый объем новой и старой фаз.

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 сделаны для одного моля вещества, следовательно, все экстенсивные величины относятся к одному молю.

#### Вычисление объемов фазовых пространств различных состояний вещества

Для жидкого и газообразного состояний энергии системы имеет вид

$$\frac{p_{x1}^2}{2m_1} + \frac{p_{y1}^2}{2m_1} + \frac{p_{z1}^2}{2m_1} + \dots + \frac{p_{zN}^2}{2m_N} + U(r_1, \dots, r_N) = E, \quad (4)$$

так как рассматривается один моль однокомпонентного вещества, то все массы одинаковы, а  $N = N_A$  — число Авогадро.

Объем фазового пространства равен

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

Уравнение (4) можно переписать как

$$\sum_{in} p_{in}^2 = (2m(E - U(r_1, \dots, r_N))),$$

что представляет собой уравнение  $3N$ -мерной сферы в  $p$ -пространстве, поэтому  $3N$ -мерный интеграл по импульсам  $p$  равен объему этой сферы радиуса  $(2m(E-U(r_1, \dots, r_N)))^{1/2}$ , и выражение для объема фазового пространства приобретает вид

$$\iint_{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{3N/2!} (2m(E-U(r_1, \dots, r_N)))^{3N/2} \prod_1^{3N} d^3r_n.$$

В результате интегрирования размерность интеграла изменилась с  $6N$  до  $3N$ , но 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, можно утверждать, 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 единственное изменение функции распределения, может быть ее сужение и в пределе превращение в  $\delta$ -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.

*Вблизи точки фазового перехода первого рода подавляющее число атомов (молекул, ионов) находятся в состоянии со средней кинетической энергией.*

Так как  $(E - U(r_1, \dots, r_N))$  есть кинетическая энергия системы, то согласно теореме о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы [7] заменим ее на среднее значение  $3N_A kT/2 = 3RT/2$ , где  $R = kN_A$  — универсальная газовая постоянная, тогда:

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

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

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

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

где  $V_L$  и  $V_G$  — объем 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  $e_n(r, p)$  в самосогласованном периодическом поле.*

Раскладывая энергию по степеням  $p$  до второго порядка, получим

$$e_n(r, p) = e_n(r) + \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 e_n}{\partial p_i \partial p_j} p_i p_j,$$

где  $e_n(r)$  можно трактовать как эффективную потенциальную энергию  $U_n(r)$ ,  $\partial e_n / \partial p_i|_0 = 0$ .

Приводя квадратичную форму к диагональному виду стандартным методом, получим

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

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:  $(2m_{xx}(e_n - U_n(r)))^{1/2}$ ;  $(2m_{yy}(e_n - U_n(r)))^{1/2}$ ;  $(2m_{zz}(e_n - U_n(r)))^{1/2}$ . Его объем равен

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

Интегрируя в фазовом пространстве по  $p_n$ , получим

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

Как было сказано выше, согласно основному предположению и теореме о равнораспределении заменим  $(e_n - U_n(r))$  на  $3kT/2$  и окончательно получим объем фазового пространства твердого тела  $V_{phS}$

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

### Расчет теплоты испарения

Используя выражение (3) для теплоты фазового перехода, найдем выражение для теплоты испарения на кривой насыщения. Так как объемы фазовых пространств жидкости и газа известны (5), (6), то несложно вычислить энтропию, а следовательно, и производную  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}$ ,

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

где  $\Delta V$  — 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  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения;

$F$  — площадь поверхности жидкости;

$N_1 = V_a/Fd$  — число мономолекулярных слоев;

$V_a$  — объем, занимаемый атомами (молекулами, ионами);

$d$  — толщина мономолекулярного слоя, принимаемая в данной работе за  $\alpha r$ , где  $r$  — радиус атома (молекулы, иона);

$\alpha = 1,717$  — коэффициент упаковки.

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

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), (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 назы-

ваемый свободный объем, равный геометрическому объему минус объем, занимаемый атомами (молекулами, ионами)

$$V_f = V - N_A V_0,$$

где  $N_A$  — число Авогадро;

$V_0$  — объем атома (молекулы, иона).

Понятие свободного объема пытался еще определить Ван-дер-Ваальс. В своем знаменитом урав-

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

объем  $(V - b)$ , что позволяет более реалистично описывать поведение газов. Расчет теплоты испарения делается с использованием как геометрического объема жидкости  $V_L$ , так и свободного ее объема  $V_{Lf}$ .

Экспериментальные данные на кривой насыщения взяты из работы [8], радиусы атомов — из [9]. За радиусы двухатомных молекул приняты половины расстояний между центрами ядер [10] плюс Ван-дер-Ваальсовские радиусы [8]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Для водорода имеются данные о коэффициенте поверхностного натяжения вдоль кривой насыщения. 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. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что 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 дает возможность 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 (табл. 2), так и металлического (табл. 3) радиусов.

Таблица 1

Расчет теплоты парообразования

Элементы	$T$	$P$	$V_L$	$\Delta V$	$r_a$	$V_a$	$V_{Lf}$	$\sigma$	$\lambda_{ex}$	$\lambda_{T1}$	$\delta_1$	$\lambda_{T2}$	$\delta_2$
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 <sub>2</sub>	25	3,21	3,10	48,82	1,44	0,75	2,35	1,13	836	777	7,1	831	0,56
H <sub>2</sub>	32	11,0	4,25	7,88	1,44	0,75	3,50	0,11	419	369	11,9	404	3,65
N <sub>2</sub>	68	0,29	3,31	1940	2,09	2,30	1,01	11,0	5822	4870	16,3	5541	4,83
N <sub>2</sub>	90	3,60	3,75	182	2,09	2,30	1,45	6,16	5057	3969	21,5	4671	7,64
O <sub>2</sub>	90	0,99	2,82	724	2,00	2,02	0,80	10,0	6800	5456	19,8	6393	5,99
O <sub>2</sub>	100	2,55	2,92	303	2,00	2,02	0,90	7,0	6490	5049	22,2	6018	7,27
F <sub>2</sub>	95	2,78	2,65	261	2,07	2,24	0,41	10,7	6775	5030	25,8	6488	4,24
Cl <sub>2</sub>	194	0,08	4,23	19377	2,47	3,80	0,43	34,0	22161	18185	17,9	21863	1,34
CH <sub>4</sub>	100	0,34	3,64	2404	2,30	3,07	0,57	15,2	8518	7395	13,2	8929	-4,83
CH <sub>4</sub>	150	10,3	4,44	95,4	2,30	3,07	1,37	5,0	6656	5251	21,1	6675	-0,28

Примечание.  $T, K$  — температура испарения;  $P \cdot 10^5, Pa$  — давление;  $V_L \cdot 10^5, m^3/моль$  — молярный объем жидкости;  $\Delta V \cdot 10^5, m^3/моль$  — скачок объема при испарении;  $r_a \cdot 10^{10}, m$  — радиус атома (молекулы);  $\sigma \cdot 10^3, N/m$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $\lambda_{ex}, Дж/моль$  — экспериментальное значение молярной теплоты испарения;  $\lambda_{T1}, Дж/моль$  — вычисленная молярная теплота испарения с использованием геометрического объема;  $V_{Lf} \cdot 10^5, m^3/моль$  — свободный объем жидкости;  $\lambda_{T2}, Дж/моль$  — вычисленная молярная теплота испарения с использованием свободного объема;  $\delta_1$  и  $\delta_2, \%$  — погрешности для  $\lambda_{T1}$  и  $\lambda_{T2}$ , соответственно.

Рис. 1. График зависимости экспериментальной и расчетной теплоты испарения водорода от температуры:  
 o — расчетные значения молярной теплоты испарения;  
 ● — экспериментальные значения

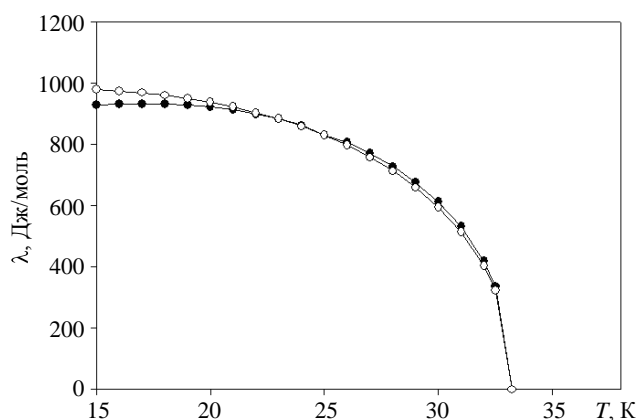


Таблица 2

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

Элементы	$T$	$P$	$V_L$	$\Delta V$	$\sigma$	$r_i$	$V_i$	$V_f$	$\lambda_{ex}$	$\lambda_T$	$\delta$
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. Обозначения  $T, P, V_L, \Delta V, \sigma$  — такие же, как в табл. 1;  $r_i \cdot 10^{10}, m$  — ионный радиус;  $\lambda_{ex}, Дж/моль$  — экспериментальное значение теплоты испарения  $V_{Lf} \cdot 10^5, m^3/моль$ ;  $\lambda_T, Дж/моль$  — расчетное значение теплоты испарения;  $\delta, \%$  — относительная погрешность  $\lambda_T$ .

Таблица 3

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

Элементы	$T$	$P$	$V_L$	$\Delta V$	$\sigma$	$r_m$	$V_m$	$V_f$	$\lambda_{ex}$	$\lambda_T$	$\delta$
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. Обозначения  $T, P, V_L, \Delta V, \sigma, \lambda_{ex}, \lambda_T, \delta$  — такие же, как в табл. 2;  $r_m \cdot 10^{10}$ , м — металлический радиус ионов.

Как видно из табл. 2, использование ионных радиусов 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 являются металлические радиусы.

Результаты расчетов, использующие металлические радиусы ионов, 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.

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 [8] и при этом 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. Итак,  $\Delta\lambda = \beta C + Q_0$ , где  $C$  — доля двухатомных молекул в газе;  $\beta$  — 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 [8], а также расчетные и экспериментальные значения теплоты испарения, были построены графики зависимости  $\Delta\lambda = f(C)$  для щелочных металлов, представленные на рис. 2, а.

Как видно из рис. 2, а 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  $\lambda_{ex}$  и  $\lambda_T$  стремятся к нулю при приближении к критической температуре и, следовательно,  $\Delta\lambda$  также стремится к нулю.

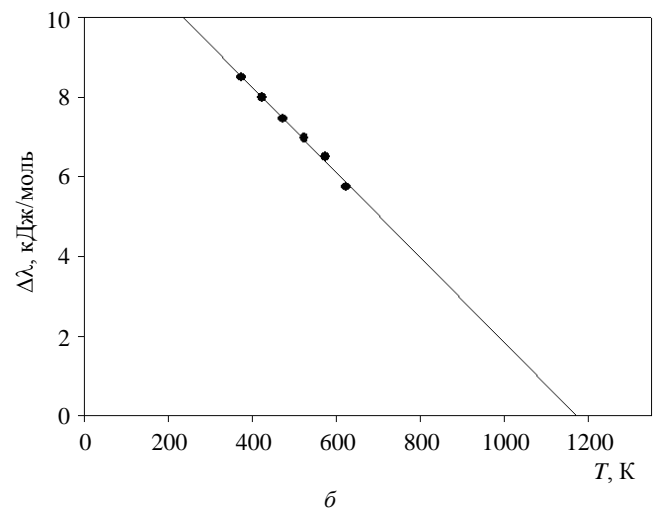
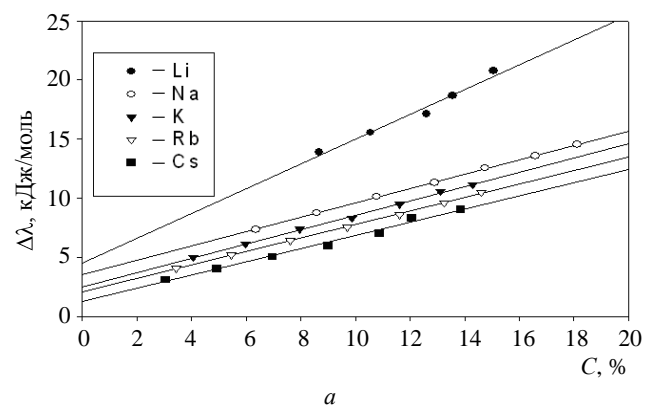


Рис. 2. График зависимости  $\Delta\lambda = \lambda_T - \lambda_{ex}$  от: а — концентрации двухатомных молекул в газе для щелочных металлов; б — температуры для ртути

Механизм уменьшения  $\lambda_{ex}$  при высоких температурах, вероятно, связан с тем, что начинается экзотермический процесс диссоциации двухатомных молекул. Но, к сожалению, отсутствуют экспериментальные данные для расчета  $\lambda_T$ , а также

данные о поведении  $\lambda_{ex}$  и доле двухатомных молекул в газе при температурах, близких к критической.

На рис. 2, б изображен график зависимости  $\Delta\lambda$  от температуры для ртути. Линейная экстраполяция графика  $\Delta\lambda = f(T)$  дает обращения  $\Delta\lambda$  в ноль в точке, близко лежащей от  $T_c$ .

**Расчет теплоты плавления**

Общее выражение для теплоты фазового перехода первого рода согласно (1) и (2) имеет вид

$$\lambda = T\Delta_T S + \Delta A \quad \text{или} \quad \lambda = T\Delta_T S + P\Delta V.$$

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

$$\lambda = T\Delta_T S.$$

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

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

и объем фазового пространства жидкости соответственно (5):

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

Логарифм отношения  $V_{phL}/V_{phS}$  равен

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

Используя формулу Стирлинга,  $\ln 3N/2! = 3N \ln 3N/2 - 3N/2$  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

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

где

$$S_0 = \frac{1}{2} \left( \ln \frac{\pi e^3}{6} + \ln \frac{m^3}{m_{xx} m_{yy} m_{zz}} \right), \quad (10)$$

$S_0$  — 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;

$V_{Sf} = V_S - N_A V_0$  — "свободный объем" твердой фазы;

$V_S$  — геометрический объем;

$N_A$  — число Авогадро;

$V_0$  — эффективный объем атома (молекулы, иона);

$\Delta V$  — скачок объема при плавлении.

Как показано выше, использование "свободного объема" дает значительно лучшее согласие между экспериментальными и расчетными значениями теплоты испарения.

В задачу работы не входит вычисление эффективных масс, так как это большая вычислительная работа для каждого вещества. Эффективные массы можно определить из анализа фононных спектров, но это — также цель отдельной работы.

В данной работе при вычислении теплоты плавления учитываются только геометрические факторы в выражениях эффективных масс трех решеток: гранецентрированной (ГЦК), объемноцентрированной (ОЦК) и гексагональной плотноупакованной (ГПУ).

Данные о скачке объема при плавлении для многих веществ отсутствуют, поэтому, используя 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  $\Delta V$  в выражение для теплоты испарения, получим трансцендентное уравнение для определения  $\lambda$

$$\lambda = RT \left( S_0 + \ln \left( 1 + \frac{\lambda}{TV_{Sf}} \frac{dT}{dP} \right) \right), \quad (11)$$

которое легко решается численно методом итераций.

В силу малости члена  $\frac{\lambda}{TV_{Sf}} \frac{dT}{dP} \sim 10^{-2}$  выражение (11) можно представить в виде

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

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

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

$$\lambda = RS_0 T \quad (12)$$

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

#### Теплота плавления ГЦК-решетки

Гранецентрированной решетке в  $p$ -пространстве соответствует ОЦК-решетка. Для ОЦК-решетки с учетом ее симметрии примем:  $m_{xx} = m_{yy} = m_{zz} = m$ .

С учетом выражения для эффективных масс ГЦК-решетки теплота плавления имеет вид

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

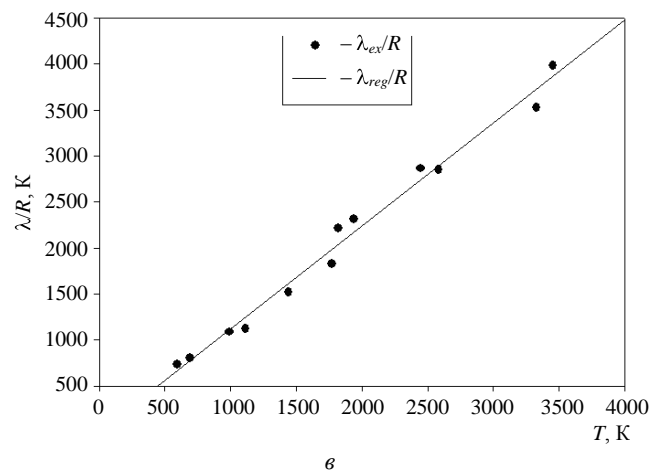
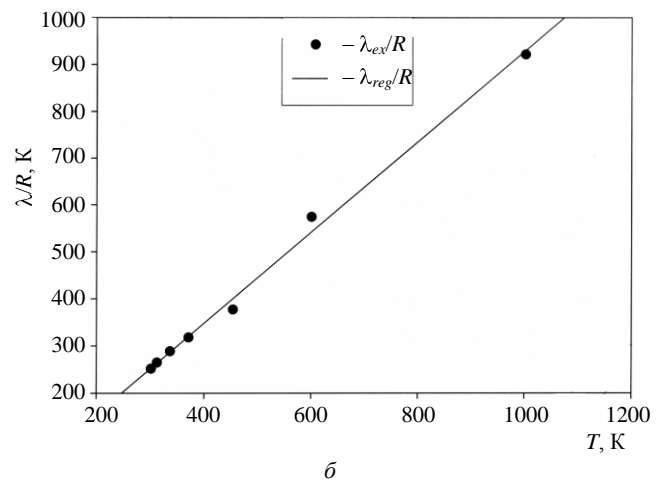
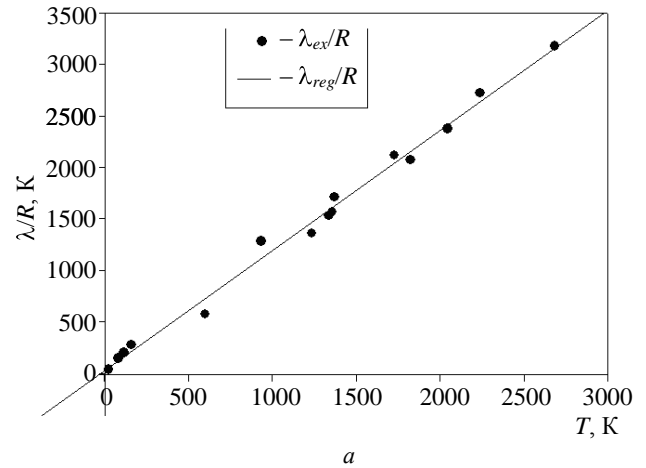
или

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

Теплоту плавления ГЦК-решетки также можно вычислить, решая трансцендентное уравнение (11). Из выражения (12) видно, что  $\lambda/R$  — линейная функция температуры с тангенсом угла наклона, приближенно равного 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. 3, *a* представлены экспериментальные значения теплоты плавления и 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 (12).



**Рис. 3. Экспериментальные значения:**  
*a* — приведенной теплоты плавления элементов с ГЦК-решеткой и линия линейной регрессии;  
*б* — приведенной теплоты плавления и линия линейной регрессии наиболее легкоплавких элементов с ОЦК-решеткой; *в* — приведенной теплоты плавления элементов с ГПУ-решеткой и линия линейной регрессии

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

Таблица 4

Теплота плавления элементов с ГЦК-решеткой

Элементы	$T$	$\lambda_{ex}$	$V_S$	$\Delta V$	$r_a$	$V_{Sf}$	$\lambda_{T1}$	$\delta_1$	$dT/dP$	$\lambda_{T2}$	$\delta_2$
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
Ac	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

Примечание.  $T$ , К — температура плавления;  $\lambda_{ex}$ , Дж/моль — экспериментальное значение теплоты плавления;  $V_S \cdot 10^5$ , м<sup>3</sup>/моль — геометрический объем;  $\Delta V \cdot 10^5$ , Дж/моль — скачок объема при плавлении;  $r_a \cdot 10^{10}$ , м — радиус атома (иона);  $V_{Sf} \cdot 10^5$ , Дж/моль — "свободный" объем;  $\lambda_{T1}$ , Дж/моль — расчетное значение теплоты плавления, вычисленное по формуле (10);  $\delta_1$ , % — относительная погрешность вычисления  $\lambda_{T1}$ ;  $(dT/dP) \cdot 10^8$  — тангенс начального угла наклона на линии плавления;  $\lambda_{T2}$  — значение теплоты плавления, вычисленное из уравнения (11);  $\delta_2$ , % — относительная погрешность вычисления  $\lambda_{T2}$ .

Экспериментальные значения теплоты плавления, молярных объемов и радиусов атомов взяты из [9], скачки объемов — из [11], а производные  $dT/dP$  — из [12].

Теплота плавления ОЦК-решетки

Объемно-центрированной решетке в  $p$ -пространстве соответствует ГЦК-решетка, поэтому с учетом только геометрических факторов примем  $m_{xx} = m_{yy} = m$ ,  $m_{zz} = \sqrt{2}m$ . И 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

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

Теплоту плавления ОЦК-решетки также можно вычислить, решая трансцендентное уравнение (11).

Из выражения (12) видно, что  $\lambda/R$  — линейная функция температуры с тангенсом угла наклона, приближенно равного константе плавления  $S_0$ .

Для ОЦК-решетки структурная константа плавления  $S_0 = \frac{1}{2} \ln \frac{\pi e^3}{6\sqrt{2}} = 1,003$ . На рис. 3, б представлены экспериментальные значения теплоты плавления и линия линейной регрессии для наиболее легкоплавких элементов.

Были выбраны первые семь металлов с наименьшей температурой плавления, для которых 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 (12).

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

Таблица 5

Теплота плавления элементов с ОЦК-решеткой

Элементы	$T$	$\lambda_{ex}$	$V_S$	$\Delta V$	$r_a$	$V_{Sf}$	$\lambda_{T1}$	$\delta_1$	$dT/dP$	$\lambda_{T2}$	$\Delta_2$
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

Окончание табл. 5

Элементы	$T$	$\lambda_{ex}$	$V_S$	$\Delta V$	$r_a$	$V_{sf}$	$\lambda_{T1}$	$\delta_1$	$dT/dP$	$\lambda_{T2}$	$\Delta_2$
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
U**	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. Обозначения такие же, как в табл. 4. \*, \*\*, \*\*\* — количество полиморфных фазовых переходов плавления.

### Теплота плавления ГПУ-решетки

Гексальной плотно упакованной решетке в  $p$ -пространстве 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. 3, в, 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

$$\lambda = \frac{1}{2} RT \ln \frac{\pi e^3}{6\sqrt{1,5}} + RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{sf}} \right). \quad (13)$$

Результаты расчетов теплоты плавления элементов с ГПУ-решеткой по формуле (13), а также вычисленные из уравнения (11) приведены в табл. 6.

Таблица 6

Теплота плавления элементов с ГПУ-решеткой

Элементы	$T$	$\lambda_{ex}$	$V_S$	$\Delta V$	$r_a$	$V_{Sf}$	$\lambda_{T1}$	$\delta_1$	$dT/dP$	$\lambda_{T2}$	$\delta_2$
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. Обозначения — такие же, как в табл. 5.

### Приложения модели

#### Поведение линии плавления при высоких температурах и давлениях

Выражение для теплоты плавления имеет вид

$$\lambda = RTS_0 + RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right) + P\Delta V.$$

Подставим его в уравнение Клаузиуса–Клапейрона и переходя к пределу  $\Delta V \rightarrow 0$ , что соответствует высоким температурам и давлениям, получим

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{dP}{dT} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{RS_0}{\Delta V} + \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{R}{V_{Sf}} + \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P}{T} \rightarrow \infty,$$

что является прямым доказательством отсутствия критической точки в рамках предлагаемой модели на линии плавления в отличие от линии испарения, на которой этот предел конечен, как будет показано ниже.

#### Связь термодинамических параметров в критической точке

Выражение для теплоты испарения имеет вид (9)

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

Подставляя это выражение в уравнение Клаузиуса–Клапейрона  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\lambda}{T\Delta V}$ ,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right)}{T\Delta V} + \frac{P\Delta V}{T\Delta V} + \frac{\sigma V_a}{\alpha r T \Delta V}$$

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{R \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Sf}} \right)}{\Delta V} + \frac{P}{T} + \frac{\sigma V_a}{\alpha r T \Delta V}$$

и переходя к пределу  $\Delta V \rightarrow 0$ , т. е. к критической точке, получаем

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{dP}{dT} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{R \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Lf}} \right)}{\Delta V} + \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P}{T} + \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sigma V_a}{\alpha r T \Delta V};$$

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{R \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Lf}} \right)}{\Delta V} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{R\Delta V}{V_{Lf}\Delta V} = \frac{R}{V_{cf}};$$

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P}{T} = \frac{P_c}{T_c}; \quad \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sigma V_a}{\alpha r T \Delta V} \rightarrow 0.$$

Предел  $\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sigma V_a}{\alpha r T \Delta V} \rightarrow 0$  можно обосновать таким образом, как показано в работе [4],  $\Delta V \sim (T_c - T)^\beta$ , где  $\beta = \frac{1}{2}$  — в классической теории критической точки и  $\beta = 0,3-0,4$  — согласно экспериментальным данным.

Как показано в [13], коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  вблизи критической точки ведет себя как  $\sigma \sim (T_c - T)^{3/2}$  и отношение  $\frac{\sigma}{\Delta V} \sim (T_c - T)^{3/2-\beta}$ , следовательно, при приближении к критической точке это выражение стремится к нулю.

Справедливость последнего утверждения видна из графика на рис. 4, на котором представлена зависимость величины  $\frac{\sigma}{T\Delta V}$  от температуры для водорода, для которого известны значения коэффициента поверхностного натяжения вдоль кривой насыщения. Следовательно, в критической точке имеем

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_c = \frac{R}{V_{cf}} + \frac{P_c}{T_c}. \quad (14)$$

Результаты расчета приведены в табл. 7, из которой видно, что  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{c,ex}$  и  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{c,T}$  совпадают с хорошей степенью точности.

денных в табл. 7, содержит в качестве одного из параметров свободный критический объем  $V_{cf} = V_c - N_A V_0$ . Поэтому выражение (14) можно использовать для определения объемов атомов (молекул, ионов).

В самом деле  $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{cT} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{cex} = \frac{R}{V_{cf}} + \frac{P_c}{T_c}$ , откуда следует, что  $V_{cf} = \frac{R}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{cex} - \frac{P_c}{T_c}}$  или объем атома (молекулы) равен

$$V_0 = \left( V_c - \frac{R}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{cex} - \frac{P_c}{T_c}} \right) / N_A, \quad (15)$$

Таблица 7

Результаты экспериментальных и расчетных значений производной

Элементы	$T_c$	$P_c$	$V_c$	$r_a$	$V_{cf}$	$(dP/dT)_{ex}$	$(dP/dT)_T$	$\Delta$
Ne	44,40	27,60	4,18	1,60	3,15	3,31	3,26	1,46
Ar	150,86	48,98	7,49	1,92	5,71	1,85	1,78	3,73
Kr	209,39	54,97	9,20	1,98	7,24	1,48	1,41	4,75
Xe	289,74	58,28	11,94	2,18	9,33	1,13	1,09	3,37
H <sub>2</sub>	33,23	13,16	6,39	1,44	5,64	1,87	1,87	-0,06
N <sub>2</sub>	126,25	33,96	8,95	2,09	6,65	1,56	1,52	2,64
O <sub>2</sub>	154,77	50,87	7,34	2,00	5,32	1,92	1,89	1,58
F <sub>2</sub>	144,00	52,20	7,10	2,07	4,88	2,25	2,07	8,01
Cl <sub>2</sub>	417,17	77,09	12,38	2,47	8,58	1,12	1,15	-3,00
CH <sub>4</sub>	190,55	46,41	9,88	2,30	6,81	1,62	1,46	9,68
NH <sub>3</sub>	405,60	113,00	7,25	1,88	5,57	1,82	1,77	2,80
CO	132,94	34,98	9,36	2,16	6,82	1,50	1,48	1,23

Примечание.  $T_c$ , К;  $P_c \cdot 10^{-5}$ , Па;  $V_c \cdot 10^5$ , м<sup>3</sup>/моль — критические значения температуры, давления и объема, соответственно;  $r_a \cdot 10^{10}$ , м — радиус атома (молекулы);  $V_{cf} \cdot 10^5$ , м<sup>3</sup>/моль — свободный критический объем;  $(dP/dT)_{ex} \cdot 10^{-5}$ ,  $(dP/dT)_T \cdot 10^{-5}$ , Па/К — экспериментальное и расчетное значения производных;  $\delta$ , % — относительная погрешность.

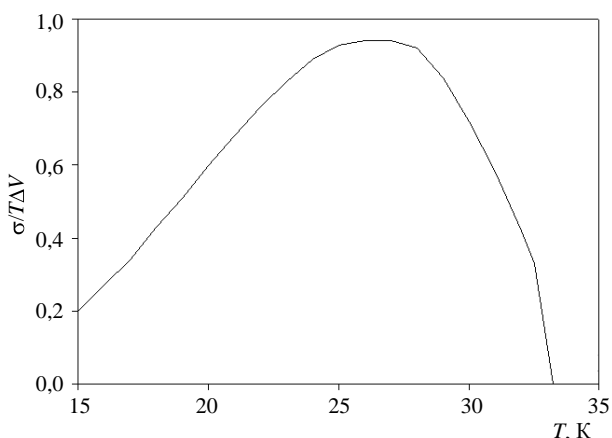


Рис. 4. График зависимости  $\sigma / T\Delta V$  от температуры для водорода

### Вычисление объемов и линейных размеров атомов (молекул, ионов)

Выражение (14), справедливость которого подтверждена анализом результатов расчетов, приве-

где  $V_c$  — критический геометрический (экспериментальный) объем.

Выражение (15) позволяет по экспериментальным данным в критической точке определять эффективный (недоступный) объем атома (молекулы). Это принципиально новый метод определения объемов атомов (молекул, ионов), использующий только термодинамические, хорошо измеряемые макроскопические величины. Результаты расчетов объемов атомов и простых симметричных молекул приведены в табл. 8, 9.

Для определения параметров атомов и молекул необходимо задаться их геометрическими моделями. Для атомов инертных газов такой моделью будет сфера, а для симметричных двухатомных молекул — эллипсоид вращения с заданным расстоянием между ядрами [10].

Таблица 8

Объемы и радиусы атомов и молекул в сферической модели

Элементы	$T_c$	$P_c$	$V_c$	$(dP/dT)_{ex}$	$r_a$	$V_0$	$r_T$	$\delta$	$r_w$	$\delta_1$
Ne	44,40	26,54	4,18	3,31	1,60	18,54	1,64	-2,6	1,77	-10,5
Ar	150,86	48,98	7,49	1,85	1,92	33,92	2,01	-4,6	2,14	-11,7
Kr	209,39	54,97	9,20	1,48	1,98	39,44	2,11	-6,7	2,30	-16,2
Xe	289,74	58,28	11,83	1,13	2,18	47,90	2,25	-3,4	2,50	-14,7
CH <sub>4</sub>	190,55	46,41	9,90	1,62	2,55	64,16	2,48	1,8	2,36	-18,0
NH <sub>3</sub>	405,60	113,0	7,25	1,82	1,88	30,88	1,95	-3,5	2,12	-41,6

Примечание.  $T_c, P_c, V_c, (dP/dT)_{ex}$  — обозначения такие же, как в табл. 7;  $r_a \cdot 10^{10}$ , м — табличное значение радиуса атома;  $V_0 \cdot 10^{30}$ , м<sup>3</sup> — объем атома (молекулы);  $r_T$  — расчетный радиус атома (молекулы);  $\delta$  — относительная погрешность вычисления  $r_T$ ;  $r_w \cdot 10^{10}$ , м — радиусы атомов (молекул), вычисленные в предположении, что "b" в уравнении Ван-дер-Ваальса — есть объем, занимаемый атомами (молекулами);  $\delta_1$  — относительная погрешность вычисления  $r_w$ .

Таблица 9

Объемы и параметры симметричных молекул в эллипсоидальной модели

Элементы	$T_c$	$P_c$	$V_c$	$(dP/dT)_{ex}$	$2c$	$V_0$	$a$	$b$	$a_w$	$b_w$
H <sub>2</sub>	33,23	13,16	6,39	1,87	0,74	12,49	1,47	1,43	2,06	2,03
N <sub>2</sub>	126,25	33,96	8,95	1,56	1,10	41,75	2,20	2,13	2,32	2,26
O <sub>2</sub>	154,77	50,87	7,34	1,92	1,21	35,18	2,09	2,01	2,19	2,11
F <sub>2</sub>	144,00	52,20	6,62	2,25	1,42	36,83	2,15	2,03	2,14	2,02
Cl <sub>2</sub>	417,17	77,09	12,38	1,12	1,99	58,04	2,54	2,34	2,67	2,48
CO	132,94	34,98	9,36	1,50	1,13	43,88	2,24	2,17	2,36	2,29

Примечание.  $T_c, P_c, V_c, (dP/dT)_{ex}$  — обозначения такие же, как в табл. 7;  $2c \cdot 10^{10}$ , м — расстояние между центрами атомов;  $V_0 \cdot 10^{30}$ , м<sup>3</sup> — объем молекулы;  $a, b \cdot 10^{10}$ , м — большая и малая полуоси эллипсоида, вычисленные в рамках предлагаемой модели;  $a_w, b_w \cdot 10^{10}$ , м — большая и малая полуоси эллипса, вычисленные в предположении, что "b" в уравнении Ван-дер-Ваальса — есть объем, занимаемый молекулами.

**Вычисление коэффициента поверхностного натяжения жидкостей**

Коэффициент поверхностного натяжения — важная величина, которая входит во многие уравнения физики, физической и коллоидной химии, электрохимии. Но, как отмечено в обзоре Б. Д. Сума [13], измерения коэффициента поверхностного натяжения — весьма сложная задача, и измерения разных авторов даже одним методом обычно дают неодинаковые значения  $\sigma$  для одних и тех же веществ. Используя хорошо описывающее теплоту испарения выражение  $\lambda = RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_L} \right) + P\Delta V + \frac{\sigma V_a}{\alpha r}$ , можно получить выражение для коэффициента поверхностного натяжения на кривой насыщения:  $\sigma = \frac{\alpha r}{V_a} \left\{ \lambda - RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Lf}} \right) - P\Delta V \right\}$ .

На рис. 5, а, б представлены результаты расчетов для некоторых жидких газов с использованием литературных данных параметров атомов и молекул, а также данных, полученных выше. Там же представлены и экспериментальные точки.

Для других щелочных металлов температурные зависимости коэффициентов поверхностного на-

тяжения имеют аналогичный характер (см. рис. 5, в). Поведение графиков зависимости коэффициентов поверхностного натяжения от температуры позволяет сделать окончательное заключение о применимости в расчетах металлических радиусов ионов. Следовательно, окончательно доказывается частично экзотермический характер испарения металлов.

**Анализ уравнения Клаузиуса–Клапейрона**

Используя экспериментальные данные [8], проведен численный анализ на линии испарения уравнения Клаузиуса–Клапейрона. Для этого вычислялись производная  $dP/dT_i = (P_i - P_{i-1}) / (T_i - T_{i-1})$ , а также отношение  $\Delta S_i / \Delta V_i = \lambda_i / T_i \Delta V_i$ .

Расчеты велись для Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Результаты расчетов для Kr и N<sub>2</sub> представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, численные значения левых и правых частей уравнения Клаузиуса–Клапейрона совпадают с хорошей степенью точности. То же самое можно сказать и о расчетах других газов, не представленных в данной работе. Надо отметить, что линия  $(\Delta S/\Delta V)$  для всех газов проходит

выше линии ( $dP/dT$ ), это объясняется тем, что вычисление производной в линейном приближении дает всегда заниженное значение.

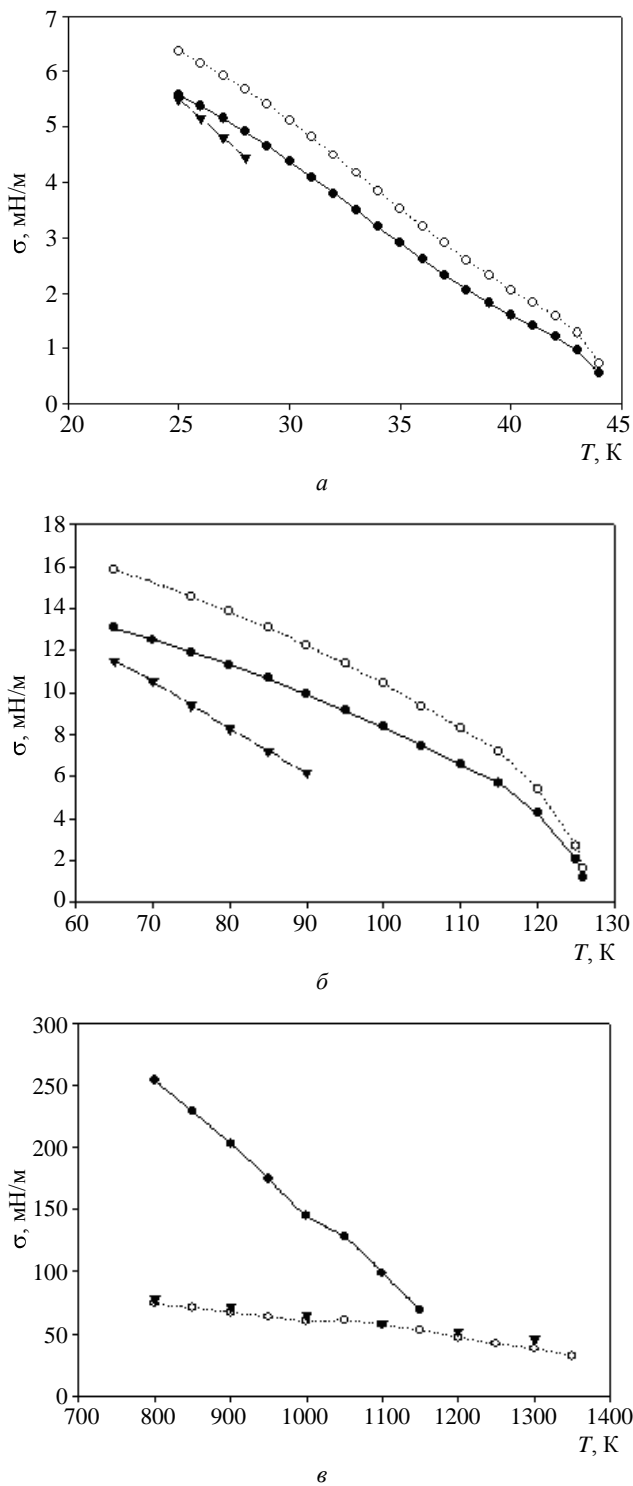


Рис. 5. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры на линии насыщения для: а — неона; б — азота; в — калия;

а, б — значения коэффициента поверхностного натяжения: о — вычисленного с использованием справочных данных о размерах атомов (молекул); ● — то же, полученных из формулы (15); ▲ — экспериментальные значения;

в: о — то же, вычисленного с использованием металлических радиусов ионов; ● — то же, вычисленного с использованием ионных радиусов; ▲ — экспериментальные значения

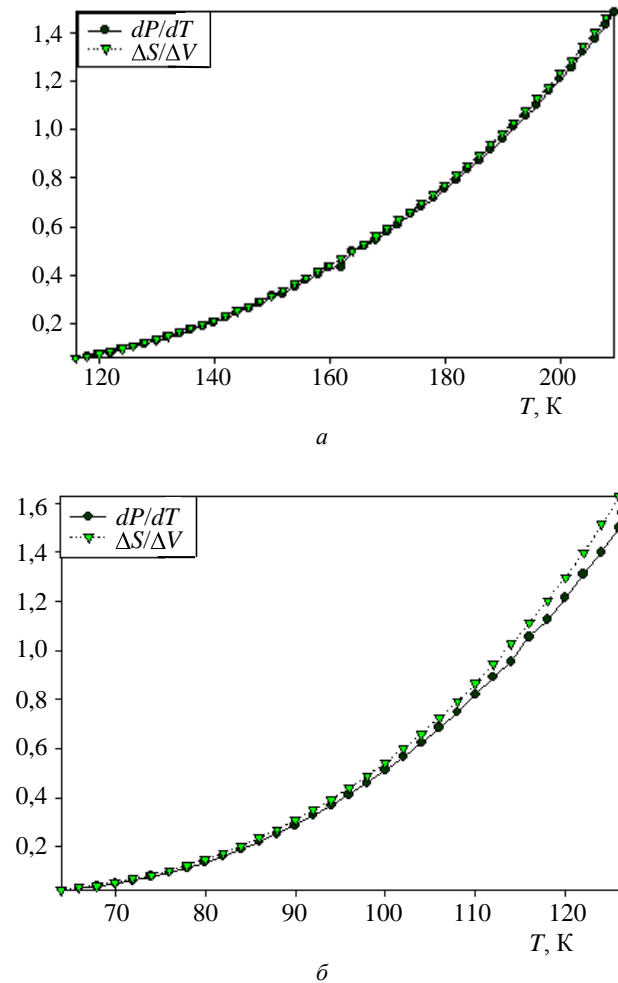


Рис. 6. Зависимость ( $dP/dT$ ) и ( $\Delta S/\Delta V$ ) от температуры: а — для криптона; б — для азота

Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона выполнены в [12] для вычисления скачка объема при плавлении, при этом точность расчетов составляет 10—20 %.

### Заключение

Сравнение экспериментальных величин и величин, рассчитанных в рамках предлагаемой модели, позволяет сделать следующие выводы.

1. Разработана принципиально новая модель расчетов теплоты перехода фазовых превращений первого рода, связывающая теплоту перехода и другие термодинамические измеряемые параметры процесса. В рамках этой модели получены выражения для расчета теплоты испарения

$$\lambda = RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Lf}} \right) + P\Delta V + \frac{\sigma V_a}{\alpha r}$$

и теплоты плав-

ления  $\lambda = RTS_0 + RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{sf}} \right) + P\Delta V$ , где  $S_0$  —

структурная константа плавления, равная для ГЦК-решетки 1,1765, для ОЦК-решетки 0,1003, для ГПУ-решетки 1,075.

Проведены расчеты по этим формулам и показано хорошее согласие между расчетными результатами и экспериментальными данными.

2. Использование полученных выражений для расчета теплоты плавления позволило показать, что в рамках предложенной модели на линии плавления отсутствует точка, аналогичная критической точке на линии насыщения. Использование выражения для теплоты испарения позволило установить новую связь между термодинамическими параметрами в критической точке

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_c = \frac{R}{V_{cf}} + \frac{P_c}{T_c}$$

ния проверена на экспериментальных данных.

3. Предложен принципиально новый способ определения эффективных объемов атомов и молекул по измерениям термодинамических параметров в критической точке:

$$V_0 = \left[ V_c - \frac{R}{\left( \left( \frac{dP}{dT} \right)_c - \frac{P_c}{T_c} \right)} \right] / N_A$$

а также рассмотрены модели, позволяющие определять геометрические параметры атомов и молекул.

4. Предложен новый метод расчета важной характеристики — коэффициента поверхностного натяжения, использующий измерения на линии насыщения,  $\sigma = \frac{\alpha r}{V_a} \left( \lambda - RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_{Lf}} \right) - P\Delta V \right)$ , что

позволяет определять коэффициент поверхностного натяжения в широком диапазоне давлений и температур. Сделанные расчеты и проведенное сравнение с экспериментальными данными для ряда веществ говорят в пользу предложенного метода.

5. В рамках предложенной модели показано, что процесс испарения металлов является не только эндотермическим, но и частично экзотермическим процессом. Анализ экспериментальных данных и расчетных результатов подтверждает этот вывод.

6. Анализ теплоты плавления свинца позволяет предположить наличие полиморфного перехода из ГЦК-решетки в ОЦК-решетку с теплотой перехода  $\approx 1700$ — $1800$  Дж/моль. Экспериментальное обнаружение этого перехода было бы хорошим подтверждением предлагаемой модели.

7. Показано, что уравнение Клаузиуса—Клапейрона на линии испарения выполняется с хорошей степенью точности.

### Л и т е р а т у р а

1. Хвесьюк В. И. Статистическая термодинамика. — М.: НИЦ "Инженер", 2002.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: ОНТИ, 1938.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Т. 1. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1976.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. — М.: Мир, 2002.
5. Black J. Lectures on the Elements of Chemistry (Edinburgh), 1803. № 1. P. 116.
6. Физическая энциклопедия. Т. 5/ Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.
7. Хуанг К. Статистическая механика. — М.: Мир, 1966.
8. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1972.
9. Эмсли Дж. Элементы: Спр. изд. — М.: Мир, 1993.
10. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. А. А. Ревдедя, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983.
11. Анисимов М. А., Рабинович В. А., Сычев В. В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. — М.: Энергоатомиздат, 1990.
12. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении: Спр. изд. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1979.
13. Физические величины: Спр. изд./ Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.

Статья поступила в редакцию 11 октября 2007 г.

## Thermodynamics of phase transfers of the first sort

A. A. Sobko

Prokhorov's Academy of Engineering Sciences, Moscow, Russia

Consideration is made to not solved problems of thermodynamics, including the calculation of heat of phase transfers of the first sort and the numerical analysis of Klausis—Klaapeiron equation.