

УДК 536

Прикладные аспекты классической термодинамики

Часть II*. Некоторые следствия из выражений для теплоты перехода фазовых переходов первого рода

А. А. Собко

Проведено рассмотрение ряда 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.

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 это выражение 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 на линии плавления в рамках предлагаемой модели в отличие от линии испарения, на которой этот предел конечен (как будет показано ниже).

Собко Александр Александрович, исполнительный директор. Академия инженерных наук им. А. М. Прохорова. Россия, 123557, Москва, ул. Пресненский вал, 19. Тел./факс (499) 702-83-79. E-mail ainrf@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25 января 2010 г.

* Первая часть статьи ("Вычисление теплоты перехода фазовых превращений первого рода") была опубликована в журнале "Прикладная физика" № 1 за 2011 г. Нумерация формул и рисунков в части II является продолжением этих позиций в части I.

© Собко А. А., 2011

Связь термодинамических параметров в критической точке

Выражение для теплоты испарения имеет вид:

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

Подставляя это выражение в уравнение Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\lambda}{T\Delta V},$$

имеем:

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

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

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 так, как показано в [1], $\Delta V \sim (T_c - T)^\beta$, где $\beta = \frac{1}{2}$ в классической теории критической точки и $\beta = 0,3-0,4$ согласно экспериментальным данным. Как показано в работе [2], коэффициент поверхностного натяжения σ вблизи критической точки ведет себя как $\sigma \sim (T_c - T)^{3/2}$, а 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. 7. На этом графике пред-

ставлена 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:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_c = \frac{R}{V_{fc}} + \frac{P_c}{T_c}. \quad (20)$$

Результаты расчета приведены в табл. 8, из которой видно, что $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{c,ex}$ и $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{c,T}$ совпадают с хорошей степенью точности.

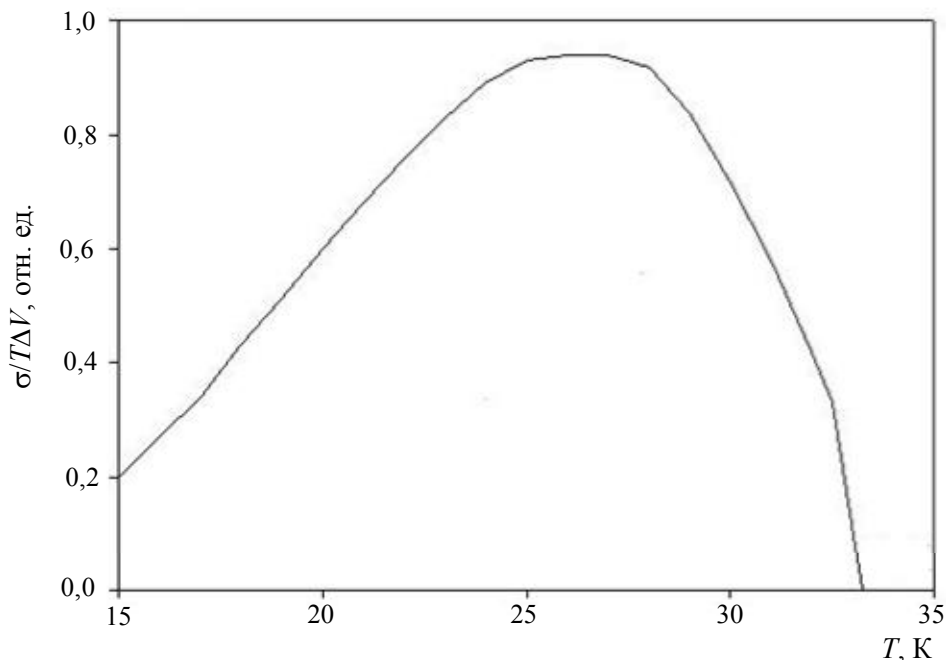


Рис. 7. График зависимости $\sigma/\Delta V$ от температуры для водорода

Таблица 8

Результаты экспериментальных и расчетных значений производной

Вещество	T_c	P_c	V_c	r_a	V_{cf}	$(dP/dT)_{ex}$	$(dP/dT)_T$	δ
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 ₂	33,23	13,16	6,39	1,44	5,64	1,87	1,87	-0,06
N ₂	126,25	33,96	8,95	2,09	6,65	1,56	1,52	2,64
O ₂	154,77	50,87	7,34	2,00	5,32	1,92	1,89	1,58
F ₂	144,00	52,20	7,10	2,07	4,88	2,25	2,07	8,01
Cl ₂	417,17	77,09	12,38	2,47	8,58	1,12	1,15	-3,00
CH ₄	190,55	46,41	9,88	2,30	6,81	1,62	1,46	9,68
NH ₃	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. $T_c, P_c \cdot 10^{-5}, V_c \cdot 10^5$ — критические значения температуры, К, давления, Па и объема, м³/моль, соответственно; $r_a \cdot 10^{10}$ — радиус атома (молекулы), м; $V_{cf} \cdot 10^5$ — свободный критический объем, м³/моль; $(dP/dT)_{ex} \cdot 10^{-5}, (dP/dT)_T \cdot 10^{-5}$ — экспериментальное и расчетное значение производных, Па/К; δ — относительная погрешность %.

Вычисление объемов и линейных размеров атомов (молекул, ионов)

Выражение (20), справедливость которого подтверждена анализом результатов расчетов, приведенных в табл. 8, содержит в качестве одного из параметров "свободный критический объем" $V_{cf} = V_c - N_A V_0$, поэтому выражение (20) 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

$$V_{cf} = \frac{R}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{ex} - \frac{P_c}{T_c}},$$

или объем атома (молекулы) равен:

$$V_0 = \left(V_c - \frac{R}{\left(\left(\frac{dP}{dT}\right)_{cex} - \frac{P_c}{T_c}\right)} \right) / N_A, \quad (21)$$

где V_c — критический геометрический (экспериментальный) объем.

Выражение (21) 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, т. е. хорошо измеряемые макроскопические величины.

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 [3]. Результаты расчетов объемов атомов и простых симметричных молекул приведены в табл. 9 и 10.

Таблица 9

Объемы и радиусы атомов и молекул в сферической модели

Вещество	T_c	P_c	V_c	$(dP/dT)_{ex}$	r_a	V_0	r_T	δ	r_w	δ_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 ₄	190,55	46,41	9,90	1,62	2,55	64,16	2,48	1,8	2,36	-18,0
NH ₃	405,60	113,0	7,25	1,82	1,88	30,88	1,95	-3,5	2,12	-41,6

Примечание. $T_c, P_c \cdot 10^{-5}, V_c \cdot 10^5$ — критические значения температуры, K , давления, Па и объема, м³/моль, соответственно; $(dP/dT)_{ex} \cdot 10^{-5}$ — экспериментальное значение производной в критической точке, Па/К; $r_a \cdot 10^{10}$ — табличное значение радиуса атома, м; $V_0 \cdot 10^{30}$ — объем атома (молекулы), м³; r_T — расчетный радиус атома (молекулы); δ — относительная погрешность вычисления r_T ; $r_w \cdot 10^{10}$ — радиусы атомов (молекул), вычисленные в предположении, что "b" в уравнении Ван-дер-Ваальса есть объем, занимаемый атомами (молекулами), м; δ_1 — относительная погрешность вычисления r_w .

Таблица 10

Объемы и параметры симметричных молекул в эллипсоидальной модели

Вещество	T_c	P_c	V_c	$(dP/dT)_{ex}$	$2c$	V_0	a	b	a_w	b_w
H ₂	33,23	13,16	6,39	1,87	0,74	12,49	1,47	1,43	2,06	2,03
N ₂	126,25	33,96	8,95	1,56	1,10	41,75	2,20	2,13	2,32	2,26
O ₂	154,77	50,87	7,34	1,92	1,21	35,18	2,09	2,01	2,19	2,11
F ₂	144,00	52,20	6,62	2,25	1,42	36,83	2,15	2,03	2,14	2,02
Cl ₂	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. $T_c, P_c \cdot 10^{-5}, V_c \cdot 10^5$ — критические значения температуры, K , давления, Па и объема, м³/моль, соответственно; $(dP/dT)_{ex} \cdot 10^{-5}$ — экспериментальное значение производной в критической точке, Па/К; $2c \cdot 10^{10}$ — расстояние между центрами атомов, м; $V_0 \cdot 10^{30}$ — объем молекулы, м³; $(a, b) \cdot 10^{10}$ — большая и малая полуоси эллипсоида, вычисленные в рамках предлагаемой модели, м; $a_w, b_w \cdot 10^{10}$ — большая и малая полуоси эллипса, вычисленные в предположении, что "b" в уравнении Ван-дер-Ваальса есть объем, занимаемый молекулами, м.

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 [4], измерение коэффициента поверхностного натяжения — весьма сложная задача и "измерения разных авторов даже одним методом обычно дают неодинаковые значения σ 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:

$$\sigma = \frac{\alpha r}{V_a} \left\{ \lambda - RT \ln \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Lf}} \right) - P\Delta V \right\}. \quad (22)$$

На рис. 8—10 представлены результаты расчетов коэффициентов поверхностного натяжения некоторых жидких газов с использованием литературных данных параметров атомов и молекул, а также данных, полученных выше. Там же представлены и экспериментальные точки.

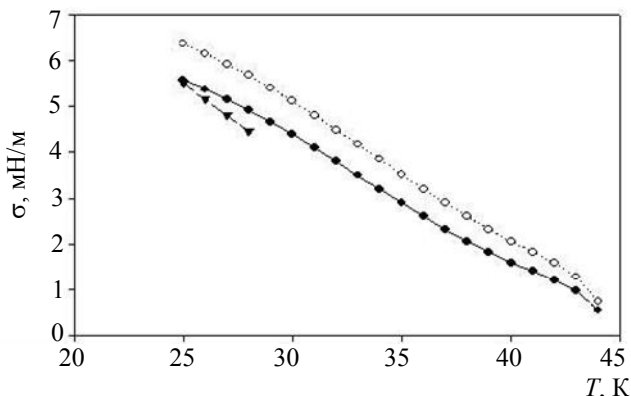


Рис. 8. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры для неона на линии насыщения:

○ — значения коэффициента поверхностного натяжения, вычисленного с использованием справочных данных о размерах атомов (молекул); ● — значения коэффициента поверхностного натяжения, вычисленного с использованием данных о размерах атомов (молекул), полученных из формулы (21); ▲ — экспериментальные значения коэффициента поверхностного натяжения

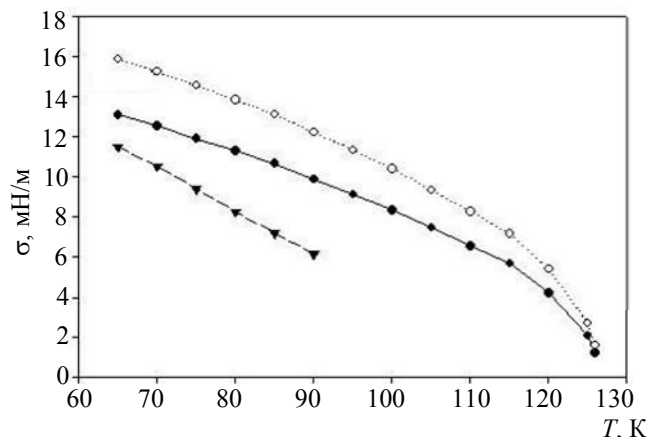


Рис. 9. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры для азота на линии насыщения:

○ — значения коэффициента поверхностного натяжения, вычисленного с использованием справочных данных о размерах атомов (молекул); ● — значения коэффициента поверхностного натяжения, вычисленного с использованием данных о размерах атомов (молекул), полученных из формулы (21); ▲ — экспериментальные значения коэффициента поверхностного натяжения

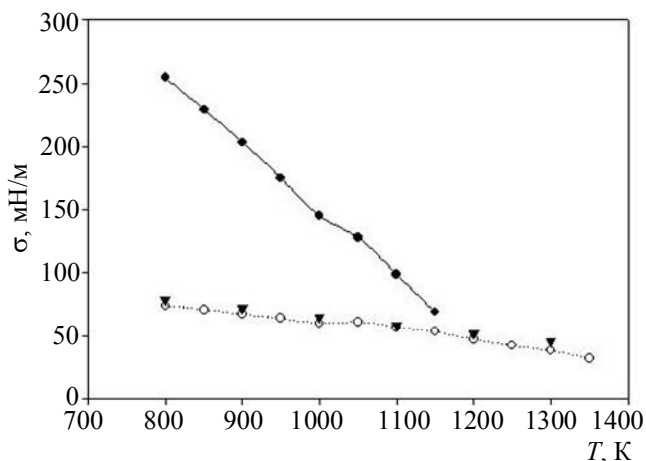


Рис. 10. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры на линии насыщения для калия:

○ — значения коэффициента поверхностного натяжения, вычисленного с использованием металлических радиусов ионов; ● — значения коэффициента поверхностного натяжения, вычисленного с использованием ионных радиусов; ▲ — экспериментальные значения коэффициента поверхностного натяжения

Заключение

Анализируя результаты, представленные в этой части статьи, можно утверждать, что:

значения коэффициента поверхностного натяжения, вычисленного с использованием размеров атомов (молекул), полученных в данной статье, лучше согласуются с экспериментальными данными, чем вычисленные с использованием данных, приводимых в справочниках;

при расчетах испарения металлов надо использовать металлические радиусы ионов; следовательно, при испарении металлов кроме поглоще-

ния тепла протекают также процессы с выделением тепла.

Используемая литература

1. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. — М.: Мир, 2002.

2. Анисимов М. А., Рабинович В. А., Сычев В. В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. — М.: Энергоатомиздат, 1990.

3. Краткий справочник физико-химических величин./Под ред. А. А. Ревдел, А. М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983.

4. Физические величины: Спр. изд./Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.

Applied aspects of the classical thermodynamics

*Part II**. Certain consequences out of expressions of a transition heat for first-order phase transition

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.

* Part I of this article (Calculation of a transition heat for first-order phase transitions) has been published in No. 1, 2011.

Bibliography — 4 references.

Received January 25, 2010

* * *