

О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

О ТЕПЛОЕМКОСТИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

При термодинамическом рассмотрении процесса перехода вещества из жидкого или твердого состояния в газообразное (насыщенный пар) приходится отказаться от использования для пара привычных понятий «теплоемкость при постоянном объеме» (C_v) и «теплоемкость при постоянном давлении» (C_p), поскольку оба эти условия не выполняются вдоль кривой насыщенного пара [1, 2]. Вместо них вводится «равновесная» теплоемкость:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{равн}} = C', \quad (1)$$

т. е. теплоемкость при условии равновесия конденсированной и газовой фазы (для конденсированной фазы теплоемкость мало зависит от давления, и, как правило, можно пользоваться обычным понятием C_p).

Понятие «теплоемкость насыщенного пара» и связанные с ней соотношения были подробно проанализированы в работах Н. А. Колосовского [1]. Однако в дальнейшем оно не получило широкого распространения и в большинстве учебников по химической термодинамике не упоминается совсем, либо ему уделяется незаслуженно малое место [3—8]. Между тем введение нового условия — «равновесности» теплоемкости пара — приводит к качественно новым и весьма необычным результатам. Расчеты показывают, что C' очень часто оказывается отрицательной величиной, т. е. приходится делать парадоксальный вывод о том, что для повышения температуры насыщенного пара от него необходимо отнять тепло. Причину этого кажущегося противоречия и смысл отрицательной теплоемкости удобнее всего, как нам кажется, понять, выводя выражение для расчета C' из первого начала термодинамики, а не из второго, как это делает, например, Карапетьянц [2].

Поскольку большинство экспериментальных исследований процессов испарения производится в области сравнительно малых давлений (порядка 1 атм. и ниже), когда неидеальностью насыщенного пара можно практически пренебречь, представляется целесообразным для упрощения расчетов и большей наглядности результатов пользоваться для пара законами идеальных газов. Нами использованы многие результаты, полученные Н. А. Колосовским [1], так что данная статья носит в значительной степени обзорный характер.

Для насыщенного пара имеем:

$$(\delta Q)_{\text{равн}} = (du)_{\text{равн}} + (pdV)_{\text{равн}}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{\text{равн}} = \left(\frac{du}{dT} \right)_{\text{равн}} + \left(p \frac{dV}{dT} \right)_{\text{равн}}. \quad (3)$$

Предполагая, что насыщенный пар подчиняется законам идеальных газов, получаем

$$\left(\frac{du}{dT} \right)_{\text{равн}} = \frac{du}{dT} = C_v \quad (4)$$

и

$$C' = C_v + P_{\text{насыщ}} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{насыщ}}, \quad (5)$$

где индекс, указывающий на «равновесность», заменен эквивалентным ему индексом, показывающим, что характеристики относятся к насыщенному пару.

Итак, теплоемкость насыщенного пара отличается от C_v на величину $P_{\text{насыщ}} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{насыщ}}$, т. е. на величину работы расширения (сжатия) (точнее — на величину ее производной по T). Необходимо отметить, что уравнение (5) относится к постоянной массе насыщенного пара, тогда как в реальном процессе испарения масса пара непрерывно изменяется. Для 1 г-моля насыщенного пара имеем:

$$V_{\text{насыщ}} = \frac{RT}{P_{\text{насыщ}}}. \quad (6)$$

Поскольку давление насыщенного пара растет при увеличении температуры экспоненциально, $V_{\text{насыщ}}$ уменьшается с ростом T , т. е. происходит сжатие насыщенного пара с выделением соответствующего количества тепла. В уравнении (5) первый член (C_v) всегда положителен, а второй — работа сжатия насыщенного пара — всегда отрицателен. Поэтому знак результирующей величины C' может быть в общем случае любым и зависит от конкретных условий опыта.

Выражение (5) может быть упрощено, если воспользоваться интегральным уравнением Клаузиуса — Клапейрона:

$$P_{\text{насыщ}} = \exp \left\{ \frac{\Delta S^\circ}{R} \right\} \exp \left\{ - \frac{\Delta H}{RT} \right\}, \quad (7)$$

где ΔS° и ΔH — характеристики процесса испарения вещества, которые будем считать постоянными в интересующем нас нешироком интервале температур.

Подставляя (7) в (6) и дифференцируя полученное выражение по T , получим:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{насыщ}} = R \exp \left\{ - \frac{\Delta S^\circ}{R} \right\} \exp \left\{ \frac{\Delta H}{RT} \right\} \left(1 - \frac{\Delta H}{RT} \right). \quad (8)$$

Тогда из уравнений (5), (7) и (8) следует, что

$$C' = C_v + R - \frac{\Delta H}{T} = C_v - \frac{\Delta U}{T} \quad (9)$$

или

$$C' = C_p - \frac{\Delta H}{T}. \quad (10)$$

Таким образом, получаем обычные соотношения для теплоемкости насыщенного пара [1, 2], но теперь правые части этих уравнений приобрели реальный физический смысл:

$$\left(R - \frac{\Delta H}{T}\right) dT$$

есть работа расширения (сжатия) насыщенного пара, в результате которой поглощается (выделяется) соответствующее количество тепла. Величина работы сжатия и выделяющегося количества тепла возрастает по абсолютной величине с уменьшением температуры, так что при достаточно низких температурах C' всегда отрицательна, а по мере повышения температуры проходит через нуль и делается положительной.

Возникает вопрос: за счет какой энергии производится работа сжатия насыщенного пара и происходит выделение тепла в паровой фазе? Источник этой энергии, очевидно, один — тепло, которое подводится к системе (к конденсированной фазе) и вызывает испарение вещества. Таким образом, некоторая часть затраченного на испарение вещества количества теплоты возвращается системой обратно, но уже через посредство паровой фазы, что и приводит к кажущемуся парадоксу отрицательной равновесной теплоемкости.

Представляется интересным рассмотреть некоторые соотношения для расчета термодинамических характеристик насыщенного пара. Из определения (1) следует, что

$$\delta Q_{\text{равн}} = T dS_{\text{равн}} = C' dT \quad (11)$$

$$\text{и} \quad dS_{\text{равн}} = C' d \ln T. \quad (12)$$

Тогда расчет энтропии насыщенного пара должен производиться через посредство «равновесной» теплоемкости C' :

$$S_T = S_{298 \text{ насыщ}} = \int_{298}^T C' d \ln T. \quad (13)$$

Однако обычно на практике пользуются не абсолютной энтропией S , а значениями S° в гипотетическом стандартном состоянии при $p = 1$ атм. В этом случае условие «насыщенный пар» снимается и, естественно, расчет S_T° необходимо производить с использованием обычных значений C_p . Между S_T и S_T° пара существует простое соотношение:

$$S_T = S_T^\circ - 4,576 \lg P_{\text{насыщ}}. \quad (14)$$

Интересно, что энтропия S_T насыщенного пара в области температур, где «равновесная» теплоемкость отрицательна, уменьшается с увеличением температуры (минимум при $C' = 0$). Естественно, этот процесс не идет самопроизвольно и оказывается возможным только благодаря самому процессу испарения, сопровождающемуся большим увеличением энтропии.

При расчете энтальпии насыщенного пара введение C' вообще не требуется, поскольку энтальпия идеального газа не зависит от давления ($\Delta H^\circ = \Delta H$). Это же можно показать и более строгим путем:

$$\delta Q_{\text{равн}} = C' dT = dH_{\text{насыщ}} - V_{\text{насыщ}} dP_{\text{насыщ}}. \quad (15)$$

Используя уравнение Клаузиуса—Клапейрона (6) и (10), получаем

$$dH_{\text{насыщ}} = C_p dT \text{ и } (H_T - H_{298})_{\text{насыщ}} = \int_{288}^T C_p dT. \quad (16)$$

Знак C' определяет поведение насыщенного пара при его адиабатическом расширении или сжатии [1]. При совершении полезной работы адиабатическое расширение насыщенного пара всегда приводит к его охлаждению, но в зависимости от конкретных свойств вещества могут иметь место три случая: понижение температуры недостаточно для того, чтобы расширившийся пар достиг нового состояния насыщения; понижение температуры в точности соответствует увеличению его объема, и пар остается насыщенным; образуется пересыщенный пар.

Из основного уравнения для I начала термодинамики следует, что при адиабатическом процессе

$$\frac{dV}{dT} = - \frac{C_V}{P}. \quad (17)$$

С другой стороны, из (7), (8), (10) можно получить уравнение для кривой насыщенного пара:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{насыщ}} = \frac{C' - C_V}{P_{\text{насыщ}}}. \quad (18)$$

Тогда перечисленные выше 3 случая имеют место при следующих соотношениях:

$$\text{а) } \frac{dV}{dT} < \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{насыщ}}, \quad C' > 0;$$

$$\text{б) } \frac{dV}{dT} = \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{насыщ}}, \quad C' = 0;$$

$$\text{в) } \frac{dV}{dT} > \left(\frac{dV}{dT} \right)_{\text{насыщ}}, \quad C' < 0.$$

Последний случай наблюдается, например, для водяного пара, и это явление используется в камере Вильсона для регистрации микрочастиц. В принципе может быть построена камера Вильсона, работающая не на расширении насыщенного пара, а на его сжатии, если воспользоваться для этого веществами, имеющими при температуре опыта $C' > 0$.

Температура, при которой $C' = 0$ (температура инверсии T_i^*), пред-

* Эта температура отличается от температуры инверсии газа для эффекта Джоуля — Томсона, основанного на неидеальности газа.

ставляет большой интерес. В точке инверсии уравнение (10) обращается в нуль, т. е.

$$T_i = \frac{\Delta H_T}{C_p^{\text{газ}}} \quad (19)$$

или

$$T_i = \frac{\Delta H_{298}^{\circ} - \Delta C_p \cdot 298}{C_p^{\text{конд}}} \quad (20)$$

где ΔH_{298}° — стандартная энтальпия испарения вещества;
 $C_p^{\text{конд}}$ — теплоемкость конденсированной фазы, а ΔC_p испарения принято постоянным.

Из уравнений (19) и (20) следует, что сравнительно низкие значения T_i могут наблюдаться в случае легко летучих (малые ΔH) и в особенности сложных соединений (большие значения молярной теплоемкости). Для более простых веществ, например для воды, $\Delta C_p < 0$ во всем интервале температур существования конденсированной фазы. Результаты расчета T_i для некоторых веществ (по данным [9, 10]) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики испарения и температуры инверсии некоторых веществ

| Вещество | ΔH_{298}° , кал/моль | $C_p^{\text{газ}}$, кал/моль × град | $C_p^{\text{конд}}$, кал/моль × град | ΔC_p , кал/моль × град | T_i , °C | $T_{\text{кип}}$, °C |
|-----------------|--|--|---|--------------------------------------|------------|-----------------------|
| C_6H_6 | 8100 | 19,5 | 32,5 | -13,0 | 95 | 80,1 |
| $H-C_5H_{11}OH$ | 12680 | — | 50,0 | (-12) | 52 | 137,8 |
| $CHCl_3$ | 7500 | 15,7 | 27,8 | -12,0 | 115 | 62 |
| CCl_4 | 7800 | 19,9 | 31,5 | -11,6 | 84 | 76,5 |
| $H-C_7H_{16}$ | 8740 | 40,8 | 53,7 | -12,9 | -39 | 98,4 |

Выводы

1. «Равновесная» теплоемкость насыщенного пара является важным с научной и практической точки зрения понятием, так как в ней находят отражение те необычные свойства, которыми могут обладать фазы, находящиеся в равновесии.

2. Выведены основные соотношения для теплоемкости насыщенного пара на основании I начала термодинамики с использованием идеальных газовых законов.

Литература

- [1] Н. А. Колосовский. Химическая термодинамика. Л., 1932. [2] М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика. Изд. 2-е. М.—Л., 1953. [3] Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин. Курс физической химии. Т. 1. М., 1963. [4] А. Н. Крестовников, В. Н. Вигдорович. Химическая термодинамика. М., 1961. [5] А. А. Аюпян. Химическая термодинамика. М., 1963. [6] Э. А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия. Т. 1. М., 1962. [7] А. И. Бродский. Физическая химия. Изд. 6-е. Т. 1. М., 1948. [8] И. П. Базаров. Термодинамика. М., 1961. [9] Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 5-е. Л., 1967. [10] Справочник химика. Изд. 2-е. Т. 1. Л.—М. 1962.