

УДК 536.44;536.65;536.71;544.344

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСНОГО ДВУХФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ

© 2019 г. А. И. Витвицкий*

ЛТИ им. Ленсовета, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: avitvitskiy@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2018 г.

После доработки 22.03.2019 г.

Принята к публикации 16.05.2019 г.

Для описания равновесного состояния веществ в системах кристалл–газ и жидкость–газ в исследованных и неисследованных условиях на примере серебра, азота и диоксида углерода использовано уравнение с двумя коэффициентами–параметрами. Для теплоты фазового перехода веществ из конденсированного состояния в газообразное показана зависимость от температуры с одним коэффициентом. Оценена точность расчета равновесного давления и теплоты перехода веществ из конденсированных состояний в газообразное.

DOI: 10.1134/S004036441905020X

ВВЕДЕНИЕ

Фазовое равновесие химических веществ в закрытых системах кристалл–газ (КГ) и жидкость–газ (ЖГ) в присутствии инертного газа при давлении P характеризуется зависимостью от температуры его равновесного парциального давления $P_p = x_p P$ (где x_p – мольная или объемная доля исследуемого вещества в газовой фазе), традиционно называемого давлением насыщенного пара. В открытых системах нагревание вещества при P до температуры фазового перехода $T_{\text{фп}}$ (кристалл \rightarrow газ и жидкость \rightarrow газ) приводит к возрастанию равновесного парциального давления до величины $P_p = P$ при $x_p = 1$. Результаты исследований равновесного двухфазного состояния веществ представлены [1–3] в виде таблиц, так как термодинамика не позволяет описать одним уравнением зависимость P_p от T (или $T_{\text{фп}}$ от P_p) во всем исследованном интервале температур.

Цель работы – показать уравнение для описания равновесного двухфазного состояния веществ в исследованных и неисследованных условиях на примере серебра (Ag), азота (N_2) и диоксида углерода (CO_2) в системах КГ и ЖГ.

ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если параметры равновесного состояния веществ в системах КГ или ЖГ представить графически в координатах $\lg(P_p T) - 1/T$, получается [4–6] логарифмическая прямая. Наклон данной прямой определяется индивидуальной температурой

T_m – параметром предельной точки m с координатами $T = T_m$ и $P_p = P_m$, что показано (рис. 1) на примере диоксида углерода по данным [2, 5]. Логарифмическим прямым соответствует экспоненциальное уравнение

$$P_p = \frac{P_m T_m}{T} e^{(1-T_m/T)}. \quad (1)$$

Коэффициенты-параметры T_m и P_m уравнения (1) можно определить графически или ана-

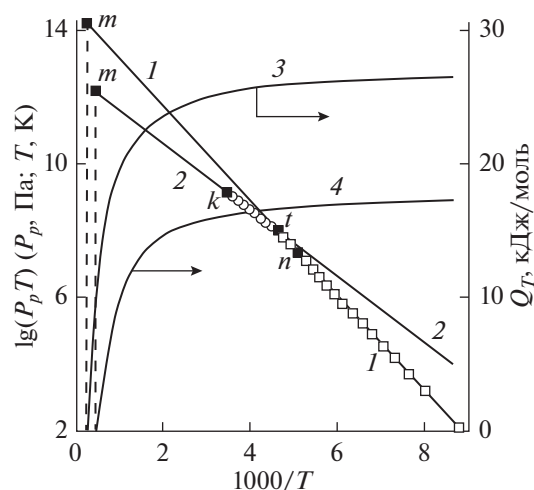


Рис. 1. Параметры равновесного состояния CO_2 [2, 5] для КГ (1) и ЖГ (2); характерные точки: k – критическая, t – тройная, n – нормальная (при $P_p = P_n$), m – предельная; теплоты фазовых переходов, рассчитанные по (3): 3 – кристалл \rightarrow газ, 4 – жидкость \rightarrow газ.

Таблица 1. Равновесное состояние Ag в системах КГ и ЖГ

По данным [1]		P_p , Па, по (1)	Δ , %	Q_T , кДж/моль по (3)
T , К	P_p , Па			
КГ				
800.15	1.33×10^{-7}	1.318×10^{-7}	-0.9	291.7
846.15	1.33×10^{-6}	1.316×10^{-6}	-1.1	281.3
898.15	1.33×10^{-5}	1.330×10^{-5}	0.0	280.9
957.15	1.33×10^{-4}	1.349×10^{-4}	1.4	280.4
1027.15	1.33×10^{-3}	1.350×10^{-3}	1.5	279.9
1101.15	0.0133	0.01341	0.8	279.2
1191.15	0.133	0.133	0.7	278.5
1235.05 _t * [7]	0.364 _t [7]	0.3640 _t	0.0	278.1 _t
34685 _m	—	7.491×10^9 _m	—	0
Среднее значение			± 0.8	—
ЖГ				
1235.05 _t [7]	0.364 _t [7]	0.3640 _t	0.0	265.0 _t
1301.15	1.33	1.347	1.3	264.4
1436.15	13.3	13.35	0.3	263.3
1603.15	133	132.0	-0.8	261.9
1816.15	1.33×10^3	1.313×10^3	-1.3	260.2
2093.15	1.33×10^4	1.317×10^4	-1.0	257.8
2436.15 _n *	1.013×10^5	1.0129×10^5	0.0	255.0 _n
4668.15 _k * [8]	3.36×10^7 _k [8]	3.508×10^7 _k	4.2	236.4 _k
33108 _m	—	2.189×10^9 _m	—	0
Среднее значение			± 1.1	—

* Индексы для параметров точек: t – тройной, k – критической, n – нормальной, m – предельной.

литически, используя параметры равновесного состояния двух произвольных точек (P_{p1} при T_1 и P_{p2} при T_2), по уравнениям

$$T_m = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)^{-1} \ln \left(\frac{P_{p2} T_2}{P_{p1} T_1} \right),$$

$$P_m = \frac{P_{p1} T_1}{T_m} \exp \left(\frac{T_m}{T_1} - 1 \right).$$

В табл. 1 и 2 для Ag и N₂ в системах КГ и ЖГ показана точность расчета P_p по уравнению (1) с использованием приведенных в табл. 1 и 2 значений T_m и P_m . При изменении P_p в системах КГ и ЖГ на 14 порядков для Ag и на 9 для N₂ среднее отклонение (Δ , %) справочных величин P_p от рассчитанных по (1) не превышает $\pm 2.2\%$ при максимальном отклонении 4.3% (для N₂). Для использованных условий равновесного состояния CO₂ (рис. 1, светлые точки) получены [5] коэффициенты-параметры в системе КГ $T_m = 3321.5$ К и $P_m = 5.685 \times 10^{10}$ Па, в системе ЖГ $T_m = 2248.8$ _m К и $P_m = 5.930 \times 10^8$ _m Па. Для CO₂ при изменении P_p на шесть порядков среднее отклонение Δ равно

$\pm 0.7\%$ при максимальном отклонении 2.6% (в системе КГ – при 140 К) [5].

Если параметры равновесных двухфазных состояний Ag, N₂ и CO₂ представить графически в координатах $\ln(P_m T_m / (P_p T)) - ((T_m / T) - 1)$, получается прямолинейная зависимость, на которую ложатся все показанные в табл. 1 и 2 и на рис. 1 параметры равновесных состояний Ag, N₂ и CO₂ для систем КГ и ЖГ. На рис. 2 в указанных координатах для систем ЖГ представлены параметры критической и тройной точек, для систем КГ параметры тройных точек и точек с наименьшей исследованной температурой.

Приведенный на рис. 2 результат обработки экспериментально-справочного материала, по видимому, свидетельствует об универсальности зависимости

$$P_m T_m / (P_p T) = e^{(T_m/T)-1}, \quad (2)$$

из которой выводится уравнение (1), а также зависимость от $T_{\text{фп}}$ теплоты фазового перехода одного моля кристаллического или жидкого вещества в газообразное состояние (Q_T , Дж/моль)

Таблица 2. Равновесные состояния N_2 в системах КГ и ЖГ

По данным [1]*		P_p , Па, по (1)	Δ , %	Q_T , кДж/моль, по (3)
T , К	P_p , Па			
КГ				
28.95	1.33×10^{-3}	1.390×10^{-3}	4.3	7.22
31.35	1.33×10^{-2}	1.378×10^{-2}	3.5	7.20
34.15	0.133	0.1324	-0.5	7.18
37.55	1.33	1.301	-2.2	7.15
(40.75)**	13.3	7.839	(-69.7)	(7.12)
47.05	133	129.7	-2.5	7.07
53.95	1.33×10^3	1.298×10^3	-2.4	7.02
63.14_t	1.25×10^4_t	1.250×10^4_t	0.0	6.94_t
897.75_m	—	4.839×10^8_m	—	0
Среднее значение			± 2.2	—
ЖГ				
63.14_t	1.25×10^4_t	1.250×10^4_t	0.0	6.05_t
63.45	1.33×10^4	1.323×10^4	-0.5	6.04
77.35_n	1.013×10^5	1.018×10^5	0.5	5.93_n
83.85	2.027×10^5	2.073×10^5	2.2	5.87
94.05	5.066×10^5	5.137×10^5	1.4	5.79
103.85	1.013×10^6	1.028×10^6	1.5	5.71
115.85	2.027×10^6	2.028×10^6	0.0	5.61
126.15_k	3.39×10^6_k	3.250×10^6_k	-4.3	5.52_k
790.39_m	—	1.004×10^8_m	—	0
Среднее значение			± 1.3	—

* По данным [1] (табл. 3.3.4, 3.3.5 и 3.6.1).

** По-видимому, в [1] (табл. 3.3.4) опечатка.

$$Q_T = R(T_m - T) = Q_m - RT, \quad (3)$$

где $Q_m = RT_m$. В последних столбцах табл. 1 и 2 показаны рассчитанные по уравнению (3) величины Q_T для Ag и N_2 . На рис. 1 для CO_2 в системах КГ и ЖГ расчетная величина Q_T представлена в интервале температур вплоть до T_m .

Уравнения (1) и (2) позволяют не только достаточно точно описать равновесное двухфазное состояние веществ в исследованных условиях (см. табл. 1 и 2), но также достаточно надежно экстраполировать полученные результаты (см. логарифмические прямые рис. 1 и 2) в неисследованную область, а именно для системы КГ к температуре, близкой к абсолютному нулю ($0 \text{ К} < T < T_t$), и в область “перегретых кристаллов” ($T_t < T < T_m$); для системы ЖГ – в область “переохлажденной жидкости” ($0 \text{ К} < T < T_t$) и в сверхкритическую область ($T_k < T < T_m$). Как пишет М.А. Леонтович [9], жидкие вещества можно переохлаждать на десятки градусов ниже температуры тройной точки, если предотвратить зародышеобразование твердой фазы, используя чистые запаянные сосуды. Предлагаемые Леонтовичем способы борьбы с неконтролируемым образованием зародышей

третьей фазы, по-видимому, применимы при получении кристаллов с температурой выше T_t .

В табл. 3 рассчитанные по уравнению (3) величины Q_T сопоставлены с экспериментально-справочными значениями энтальпии газообразо-

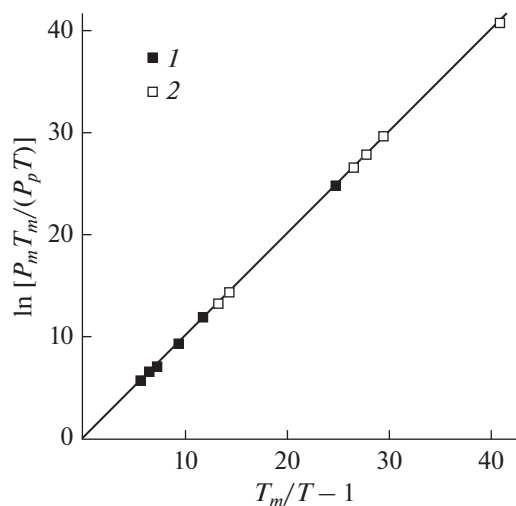
Рис. 2. Параметры равновесного состояния Ag, N_2 и CO_2 для систем ЖГ (1) и КГ (2).

Таблица 3. Теплота газификации конденсированных Ag, N₂ и CO₂

Переход	По данным [7]		Q _T , кДж/моль
	T _{фп} , К	ΔH, кДж/моль	
Ag			
Кристалл → газ	298.15	284.9 ± 0.8	285.9
	1235.05 _t	278.0 ± 0.8	278.1 _t
Жидкость → газ	1235.05 _t	266.7 ± 0.8	265.0 _t
	2436.15 _n [1]	254.2 [1]	255.0 _n
	4668.15 _k [8]	0	236.4 _k
N ₂			
Кристалл → газ	63.15 _t	6.77 ± 0.01	6.94 _t
Жидкость → газ	63.15 _t	6.05 ± 0.01	6.05 _t
	77.35 _n	5.58 ± 0.01	5.93 _n
	126.14 _k	0	5.52 _k
CO ₂			
Кристалл → газ	194.65 _n	25.23 ± 0.02	26.00
	216.57 _t	24.6 ± 0.5	25.82
Жидкость → газ	216.57 _t	16.2 ± 0.4	16.90 _t
	304.15 _k [2]	0	16.17 _k

вания (“испарения” ΔH) для процессов жидкость → газ и кристалл → газ при характерных температурах. С учетом точности эксперимента и расчетов величины ΔH и Q_T имеют практически одинаковые значения. Исключением являются результаты сравнения при критической температуре, так как в термодинамике принято считать, что при критических параметрах в системе ЖГ исчезают различия теплофизических свойств газа и жидкости. Однако на практике многие вещества при сверхкритических условиях используются в качестве растворителей¹. Уравнения (1)–(3) показывают температурный предел ($T = T_m$) растворяющей способности сверхкритических жидкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уравнения (1) и (2) позволяют экстраполировать результаты описания двухфазного равновесного состояния серебра, азота и диоксида углерода в область температуры от 0 К до предельного значения T_m , которое для веществ в системе жидкость–газ значительно превышает критическую температуру.

Уравнение (3) показывает, что теплота перехода конденсированного вещества в газообразное состояние зависит от температуры и не зависит от давления.

Точность расчетных величин определяется точностью исходного экспериментально-справочного материала.

¹ https://ru.wikipedia.org/wiki/Сверхкритическая_жидкость

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новый справочник химика и технолога: Общие сведения. Строение вещества. Физические свойства важнейших веществ. Ароматические соединения. Химия фотографических процессов. Номенклатура органических соединений. Техника лабораторных работ. Основы технологии. Интеллектуальная собственность / Под ред. Москвина А.М. СПб.: НПО “Профессионал”, 2006. 1464 с.
2. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Lide D.R. 85th ed. London–N.Y.–Washington. 2004–2005. Section 4, 6.
3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Спр. изд. 2-е, перераб. и доп. СПб.: Химия, 1996. 312 с.
4. Витвицкий А. Химические вещества. Условия равновесных состояний и преобразований. Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ. RU, 2017. 64 с.
5. Витвицкий А.И. Параметрическое уравнение для кривых кипения и возгонки // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 12. С. 2063.
6. Витвицкий А.И. Термическая диссоциация кристаллических веществ // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 2. С. 185.
7. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. Спр. в 10-ти т. М.: АН СССР. ВИНТИ, 1965–1982.
8. Чукуров П.М. Серебро // Химическая энциклопедия в 5-ти т. Т. 4 / Под ред. Зефирова Н.С. М.: БРЭ, 1995. С. 323.
9. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. Учеб. пособ. 2-е изд., стер. СПб.: “Лань”, 2008. С. 136.