

УДК 543.57

**Г.В. Базаянц, д-р. техн. наук, проф., В.Д. Доненко****Автомобильно-дорожный институт****ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка****ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ  
ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

*По аналогии с термическим разложением сложного химического соединения на более простые вещества испарение однокомпонентной жидкости рассмотрено как самопроизвольный процесс, протекающий в закрытой системе при постоянной температуре до момента наступления равновесия. Предполагается, что изменение энтропии такой системы может быть определено как отношение молярной теплоты парообразования к температуре жидкости. Сравнительной характеристикой летучести жидкости в этом случае можно считать давление ее насыщенного пара при данной температуре. На примере произвольно выбранных десяти жидкостей органической природы показано, что в стандартных условиях наименее летучими являются этиленгликоль и анилин, а наиболее летучим оказался ацетон. Испаряемость воды в тех же условиях лишь незначительно превышает летучесть анилина и оказывается существенно ниже уровня испаряемости остальных жидкостей.*

**Ключевые слова:** жидкость однокомпонентная, испарение, насыщенный пар, летучесть

**Актуальность проблемы**

Всесторонний анализ процесса испарения жидкости является основой оптимизации процессов сжигания топлива в двигателях внутреннего сгорания, производства пара в котлоагрегатах тепловых электростанций, охлаждения режущего инструмента при металлообработке и термической закалке деталей машин, выполнения сварочных работ под водой и других процессов с использованием жидкостей в промышленности и на транспорте.

**Состояние проблемы**

Согласно [1], под испарением понимают процесс парообразования со свободной поверхности конденсированной фазы. Испарение происходит при любых температурах, в то время как кипение в пузырьковом режиме – только при температуре, при которой давление насыщенного пара достигает величины внешнего давления либо несколько превосходит его. Кипение жидкости в пленочном режиме наблюдается при ее контакте с сильно перегретой поверхностью твердого тела, когда между жидкостью и телом образуется паровая пленка, существенно препятствующая интенсивному парообразованию. В случае контакта перегретой поверхности с мелкими каплями жидкости последние переходят в так называемое сферoidalное состояние, сопровождаемое резким падением скорости их испарения. Особенности кинетики испарения жидкости в таком режиме кипения отражены в наших предыдущих публикациях [2–4].

**Цель исследования**

Целью настоящего исследования является сравнительная оценка испаряемости однокомпонентных жидких систем во всем температурном интервале их существования: от точки плавления  $T_{пл}$  до точки кипения  $T_{кип}$  либо (в случае пленочного кипения) до точки  $T_{пл} - 7$ , характерной для испарения капель жидкости на перегретой поверхности твердого тела [5–6].

### Результаты исследований

Процесс испарения жидкости в температурном интервале  $T_{пл} - T_{кип}$  при данном давлении можно рассматривать как самопроизвольно протекающий. В качестве характеристики испаряемости жидкости (ее летучести) при этом используют давление ее насыщенного пара [7].

В соответствии с [8], величину давления насыщенного пара  $P$  в миллиметрах ртутного столба для жидкостей органической природы приближенно оценивают по формулам:

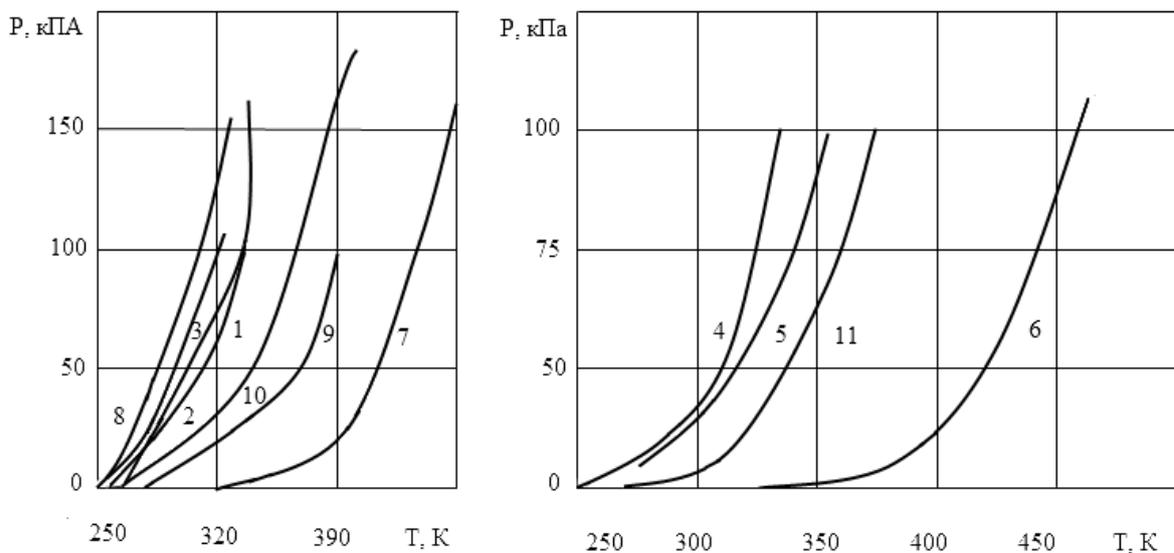
$$\lg P = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

либо

$$\lg P = A - \frac{B}{t + C}, \quad (2)$$

где  $T$  и  $t$  – температуры жидкости по шкалам Кельвина и Цельсия;  
 $A$ ,  $B$ , и  $C$  – справочные значения констант.

Исходные данные для выполняемой оценки сравнительной испаряемости некоторых жидких сред представлены в таблице 1, а расчетные значения давления их насыщенного пара при нескольких температурах в интервале  $T_{пл} - T_{кип}$  приведены в таблице 2 и на рисунке 1.



1 –  $CCl_4$ ; 2 –  $CHCl_3$ ; 3 –  $CH_2Cl_2$ ; 4 –  $CH_3OH$ ; 5 –  $C_6H_6$ ; 6 –  $C_6H_7N$ ; 7 –  $CH_3O_2$ ;  
 8 –  $C_3H_6O$ ; 9 –  $C_5H_5N$ ; 10 –  $C_7H_{16}$ ; 11 –  $H_2O$

Рисунок 1 – Температурная зависимость давления насыщенного пара жидкостей в интервале  $T_{пл} - T_{кип}$

В качестве информационных источников нами использованы справочные издания [8, 9]. Все кривые зависимости  $P = f(T)$  построены по четырем точкам, крайними из которых являются температуры плавления и кипения, а промежуточными – температуры, отстоящие от крайних и друг от друга на расстоянии одной трети интервала  $T_{пл} - T_{кип}$ .

Таблица 1 – Исходные данные для расчета величины  $\lg P$  по формулам (1) или (2) в температурном интервале  $T_{пл} - T_{кип}$

№ п/п	Испаряемая жидкость		Температура, К		№ формулы	Значение констант		
	Химическая формула	Название	$T_{пл}$	$T_{кип}$		A	B	C
1	$CCl_4$	Тетрахлорметан	250	350	1	8,540	1910,8	–
2	$CHCl_3$	Хлороформ	210	334	2	7,336	1498	276
3	$CH_2Cl_2$	Дихлорметан	245	313,7	2	7,071	1134,6	231
4	$CH_3OH$	Метанол	211	337,5	1	8,955	2049,2	–
5	$C_6H_6$	Бензол	278	353	2	6,912	1214,6	221,2
6	$C_6H_7N$	Анилин	267	457,4	2	7,639	1913,8	220
7	$CH_3O_2$	Этиленгликоль	298	470,3	1	8,863	2694,7	–
8	$C_3H_6O$	Ацетон	199	329,2	2	6,970	1065,3	226,3
9	$C_5H_5N$	Пиридин	231	388	2	6,883	1281,3	205
10	$C_7H_{16}$	Гептан	182	457,4	2	6,900	1266,9	216,8

Результаты расчета показывают, что численные значения давления насыщенного пара разных жидкостей при одинаковых температурах могут очень сильно отличаться друг от друга. Например, при температуре 320 К величина  $P$  оказалась равной 12,5 кПа для  $C_6H_7N$ , 25 кПа для  $C_7H_{16}$ , 55 кПа для  $CCl_4$ , 70 кПа для  $CHCl_3$  и около 140 кПа для  $C_3H_6O$ . Понятно, что чем больше давление насыщенного пара жидкости, тем выше при данной температуре ее летучесть. Из приведенных данных видно, что летучесть ацетона  $C_3H_6O$  при указанной температуре примерно в 11 раз выше летучести анилина  $C_6H_7N$  и в 5,6 раз превышает летучесть воды. Столь значительные отличия испаряемости разных по природе жидкостей при температурах существенно ниже точки кипения являются их характерной особенностью. В то же время показатели летучести тех же самых жидкостей в точках кипения каждой из них, как это видно из таблицы 2 и рисунка 1, в большинстве случаев близки между собой и находятся в пределах от 101 до 108 кПа. Из числа рассмотренных исключение составляют лишь высоковязкие жидкости типа анилина  $C_6H_7N$  или этиленгликоля  $CH_3O_2$  и высокотекучий гептан  $C_7H_{16}$ , обладающий к тому же слишком высокой температурой кипения.

Кроме указанной, существует и другая возможность определения величины давления насыщенного пара жидкости. Например, если известна справочная величина молярной теплоты парообразования  $\Delta H_{исп}$  какой-либо жидкости и численное значение давления ее насыщенного пара  $P$  при какой-либо температуре  $T$ , то величину давления насыщенного пара  $P_x$  при любой температуре  $T_x$  можно определить, используя соотношение [10], связывающее все перечисленные характеристики:

$$\ln \frac{P_x}{P} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right). \quad (3)$$

Таблица 2 – Расчетные значения давления насыщенного пара Р изученных органических жидкостей и справочные значения Р воды (мм рт. ст. – числитель, кПа – знаменатель)

№ п/п	Жидкость	Величина Р при температуре, К			
		$T_{\text{пл}}$	$T_1 = T_{\text{пл}} + \frac{T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}}{3}$	$T_2 = T_{\text{пл}} + \frac{2 T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}}{3}$	$T_{\text{кип}}$
1	CCl <sub>4</sub>	<u>7,889</u>	<u>62,806</u>	<u>319,889</u>	<u>1205,040</u>
		1,052	8,373	42,648	160,659
2	CHCl <sub>3</sub>	<u>1,936</u>	<u>27,900</u>	<u>183,4</u>	<u>778,2</u>
		0,258	3,720	24,451	103,754
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<u>30,339</u>	<u>111,94</u>	<u>324,34</u>	<u>787,05</u>
		4,045	14,925	43,242	104,931
4	CH <sub>3</sub> OH	<u>0,175</u>	<u>7,278</u>	<u>104,2</u>	<u>770,9</u>
		0,023	0,970	13,896	102,8
5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	<u>35,810</u>	<u>119,95</u>	<u>326,59</u>	<u>758,58</u>
		4,774	15,992	43,541	101,135
6	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	<u>0,050</u>	<u>5,521</u>	<u>106,41</u>	<u>807,24</u>
		0,007	0,736	14,187	107,622
7	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	<u>0,661</u>	<u>19,099</u>	<u>215,77</u>	<u>1358,3</u>
		0,088	2,546	28,768	181,092
8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	<u>0,944</u>	<u>33,574</u>	<u>327,34</u>	<u>1581,2</u>
		0,126	4,476	43,642	210,816
9	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	<u>0,105</u>	<u>8,551</u>	<u>124,5</u>	<u>756,8</u>
		0,014	1,140	16,9	100,9
10	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	<u>6,7 · 10<sup>-4</sup></u>	<u>11,967</u>	<u>638,26</u>	<u>5520,8</u>
		9,0 · 10 <sup>-5</sup>	1,595	85,095	736,042
11	H <sub>2</sub> O	<u>4,581</u>	<u>38,653</u>	<u>202,38</u>	<u>760,00</u>
		0,611	5,152	26,977	101,325

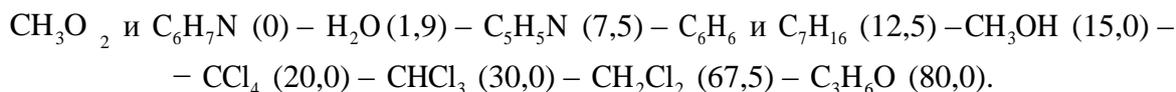
Проверка точности этого способа расчета на примере воды показала (таблица 2), что при температуре  $T = 339,7$  К давление ее насыщенного пара составляет  $P = 26977$  Па, а величина логарифма  $P_x$  при температуре кипения  $T_x = 373$  К, рассчитанная по формуле

$$\ln P_x = \ln P + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_x} \right), \quad (4)$$

при справочной величине  $\Delta H_{\text{исп}} = 40656$  Дж/моль составляет 11,476. Это значит, что давление насыщенного пара воды, определенное на основе соотношения (4), равно  $P_x = 96390$  Па, что характеризуется абсолютной ошибкой, равной  $-4935$  Па, а относительной – около 5 %.

Используя рисунок 1, можно сопоставить летучесть исследованных жидкостей, сравнивая численные значения давления насыщенного пара каждой из них при одной и той же температуре. Например, при стандартной температуре по мере возрастания летучести по

этому показателю жидкости располагаются в следующем порядке (в скобках указано давление насыщенного пара в кПа):



По аналогии с процессами химического взаимодействия веществ либо разложения сложных соединений на более простые, изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  жидкости при ее испарении в интервале температур  $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$  можно связать с изменениями энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  системы соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (5)$$

Применительно к самопроизвольному испарению однокомпонентной жидкой системы соотношение (5) принимает вид:

$$\Delta G_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} - T \cdot \Delta S_{\text{исп}}, \quad (6)$$

где  $\Delta G_{\text{исп}}$  – изменение энергии Гиббса жидкости при ее испарении, Дж/моль;

$\Delta H_{\text{исп}}$  – молярная теплота парообразования вещества, Дж/моль (справочная величина);

$T$  – температура жидкости в интервале  $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$ , К;

$\Delta S_{\text{исп}} = S_{(г)}^0 - S_{(ж)}^0$  – изменение энтропии системы в результате испарения жидкости, Дж/(моль·К), равное разности справочных значений стандартной энтропии паровой  $S_{(г)}^0$  и жидкой  $S_{(ж)}^0$  фаз испаряемого вещества.

Поскольку испарение является эндотермическим процессом [10–18], то  $\Delta H_{\text{исп}} > 0$ . Так как при испарении жидкости энтропия системы возрастает, то  $\Delta S_{\text{исп}} > 0$ . При любой температуре жидкость будет самопроизвольно испаряться до тех пор, пока величина  $\Delta G_{\text{исп}}$  будет оставаться отрицательной, что возможно при условии  $T \cdot \Delta S_{\text{исп}} > \Delta H_{\text{исп}}$ , а состояние равновесия наступит, когда  $\Delta G$  окажется равным 0. Это произойдет при температуре, величину которой можно оценить из соотношения

$$T_p = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{\Delta S_{\text{исп}}}. \quad (7)$$

Если процесс протекает в закрытой системе, то характеристикой ее равновесного состояния является константа равновесия  $K_p$ , натуральный логарифм которой определяется формулой

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_{\text{исп}}}{RT}. \quad (8)$$

В настоящей работе выполнен расчет величин констант равновесия  $K_p$  некоторых жидкостей при четырех значениях их температур:  $T_{\text{пл}}$ ;  $T_1 = T_{\text{пл}} + \frac{T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}}{3}$ ;  $T_2 = T_{\text{пл}} + \frac{2 T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}}{3}$  и  $T_{\text{кип}}$ . Справочные значения температур плавления  $T_{\text{пл}}$  и кипения  $T_{\text{кип}}$  этих жидкостей приведены в таблице 1. Исходные данные и результаты расчета величины энергии Гиббса по формуле (6) приведены в таблице 3, а значений  $\ln K_p$  и  $K_p$  – в таблице 4.

Таблица 3 – Исходные данные и результаты расчета по формуле (6) величины изменения энергии Гиббса системы при испарении исследованных жидкостей

№ п/п	Жидкость	$\Delta H_{исп}$ , Дж/моль	$\Delta S_{исп}$ , Дж/моль·К	$\Delta G_{исп}$ , Дж/моль, при температурах жидкости, К			
				$T_{пл}$	$T_1$	$T_2$	$T_{кип}$
1	$CCl_4$	30000	95,3	6175	2998	-172	-3355
2	$CHCl_3$	33315	92,7	13848	10016	6185	2363
3	$CH_2Cl_2$	27797	91,6	5355	3257	1160	-938
4	$CH_3OH$	38414	113,0	14571	9805	5041	276
5	$C_6H_6$	33776	96,0	7078	4678	228	-122
6	$C_6H_7N$	40588	109,0	11485	4567	-2351	-9269
7	$CH_3O_2$	50414	144,0	7505	-765	-9036	-17306
8	$C_3H_6O$	32240	94,9	13355	9236	5118	999
9	$C_5H_5N$	42678	104,9	18446	13806	7467	1977
10	$C_7H_{16}$	40588	97,3	22879	13947	-2845	-3917
11	$H_2O$	40656	118,8	8224	4268	312	-3656

Константа равновесия  $K_p$  характеризует долю давления насыщенного пара  $P$  жидкости при данной температуре от того давления насыщенного пара  $P_1$ , которое создается в емкости, заполняемой паром при температуре, когда  $K_p = 1$ , либо долю микрочастиц испаренной жидкости при данной температуре от количества испаренных микрочастиц в условиях, когда  $K_p = 1$ .

Из таблицы 4 видно, что при низких температурах веществ, близких по величине к их температурам плавления, численные значения  $K_p$  очень малы. Учитывая это обстоятельство, представляется более удобным в ряде случаев использовать не саму величину  $K_p$ , а ее натуральный логарифм. Например, при анализе зависимости константы равновесия системы «жидкость – пар» от температуры системы можно использовать график  $\ln K_p = f T$ , показанный на рисунке 2.

Использование вышеописанных результатов позволяет выполнять количественные расчеты состояния однокомпонентных систем «жидкость – пар». Например, из таблицы 2 видно, что при  $T_1 = 306,5$  К давление насыщенного пара воды составляет  $P_1 = 5152$  Па. Тогда, считая пар идеальным газом, можно определить количество вещества  $H_2O$  в паровой фазе, что равноценно минимальному количеству воды, необходимой для ее ввода в данную емкость при заданной температуре для обеспечения давления  $P_1$ . Для этого можно воспользоваться основным уравнением кинетической теории агрегатного состояния вещества [7]:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m_N \cdot \bar{u}^2 \cdot \bar{E}_k = \frac{2}{3} N \cdot \bar{E}_k, \quad (10)$$

преобразуя его к виду

$$N = \frac{P \cdot V}{k \cdot T}, \quad (11)$$

где  $N$  – количество структурных единиц вещества (в данном случае молекул  $H_2O$ ) в паровой фазе;

$m_N$  – масса этих структурных единиц;

$\bar{u}$  и  $\bar{E}_k$  – численные величины среднеквадратичной скорости и среднеквадратичной энергии;

$P$  и  $V$  – давление газа (в рассматриваемом случае давление насыщенного водяного пара) и занимаемый им объем пространства, принимаемый равным, например,  $1 \text{ м}^3$ ;

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  – постоянная Больцмана.

Таблица 4 – Результаты расчета значений  $\ln K_p$  по формуле (8) (числитель) и константы равновесия  $K_p$  (знаменатель) процесса испарения жидкостей

№ п/п	Жидкость	Значения $\ln K_p$ и $K_p$ при температурах, К			
		$T_{пл}$	$T_1$	$T_2$	$T_{кип}$
1	$CCl_4$	$\frac{-2,970}{0,051}$	$\frac{-1,273}{0,280}$	$\frac{0,065}{1,068}$	$\frac{1,152}{3,168}$
2	$CHCl_3$	$\frac{-7,932}{3,6 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{-4,794}{0,008}$	$\frac{-2,542}{0,079}$	$\frac{-0,851}{0,427}$
3	$CH_2Cl_2$	$\frac{-2,629}{0,072}$	$\frac{-1,462}{0,232}$	$\frac{-0,479}{0,619}$	$\frac{0,360}{1,433}$
4	$CH_3OH$	$\frac{-8,192}{2,8 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{-4,658}{0,009}$	$\frac{-2,052}{0,128}$	$\frac{-0,098}{0,906}$
5	$C_6H_6$	$\frac{-3,062}{0,047}$	$\frac{-1,827}{0,161}$	$\frac{-0,076}{0,927}$	$\frac{0,042}{1,042}$
6	$C_6H_7N$	$\frac{-5,174}{0,006}$	$\frac{-1,662}{0,190}$	$\frac{0,718}{2,050}$	$\frac{2,437}{11,443}$
7	$CH_3O_2$	$\frac{-3,029}{0,048}$	$\frac{0,259}{1,296}$	$\frac{2,633}{13,913}$	$\frac{4,426}{83,60}$
8	$C_3H_6O$	$\frac{-8,072}{3,1 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{-4,583}{0,010}$	$\frac{-2,406}{0,090}$	$\frac{-0,365}{0,694}$
9	$C_3H_5N$	$\frac{-9,605}{6,7 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{-5,862}{0,003}$	$\frac{-2,676}{0,069}$	$\frac{-0,613}{0,542}$
10	$C_7H_{16}$	$\frac{-5,435}{0,004}$	$\frac{-1,875}{0,153}$	$\frac{0,936}{2,550}$	$\frac{1,030}{2,801}$
11	$H_2O$	$\frac{-3,623}{0,027}$	$\frac{-1,676}{0,187}$	$\frac{-0,110}{0,895}$	$\frac{1,179}{3,251}$

Подставив в (11) известные величины, получаем  $N = 1,22 \cdot 10^{24}$  молекул  $H_2O$ . Это значит, что в некотором сосуде объемом  $V = 1 \text{ м}^3$  при температуре  $T = 306,5 \text{ К}$  в испаренном состоянии содержится  $1,22 \cdot 10^{24}$  молекул  $H_2O$ , которые и создают в нем давление  $P = 5152 \text{ Па}$ . При этом пар может быть в равновесии с некоторым количеством неиспарившейся жидкости.

Таким образом, для обеспечения давления 5152 Па, в рассматриваемой емкости при температуре 306,5 К, должно быть не менее  $1,22 \cdot 10^{24}$  молекул  $H_2O$ , что по количеству вещества составляет

$$\eta_n = \frac{N}{N_A} = \frac{1,22 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,03 \text{ моль,}$$

а по массе равно

$$m = \eta_n \cdot M = 2,03 \cdot 18,0 = 36,5 \text{ г,}$$

где  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро, частиц/моль;

$M = 18,0$  – молярная масса воды, г/моль.

Поскольку при  $T = 306,5$  К величина константы равновесия системы «жидкость – пар» равна  $K_p = 0,187$  (см. таблицу 4), то число молей испаренной жидкости в  $1 \text{ м}^3$  емкости, заполняемой паром, при  $K_{p1} = 1,000$  составляет

$$\eta'_n = \eta_n \cdot \frac{K_{p1}}{K_p} = 2,03 \frac{1,000}{0,187} = 10,86 \text{ моль,}$$

а масса этого количества вещества равна

$$m = \eta'_n \cdot M = 10,86 \cdot 18,0 = 195,4 \text{ г.}$$

Давление насыщенного пара  $P'$  в условиях, когда  $K_{p1} = 1,000$ , достигает

$$P' = P \frac{K_{p1}}{K_p} = 5152 \cdot \frac{1,000}{0,187} = 27550 \text{ Па.}$$

Если при температуре  $T_1$  изменение энергии Гиббса испаряющейся жидкости составляет  $\Delta G_{исп(1)}$ , что по (8) дает величину натурального логарифма, равную

$$\ln K_{p1} = \frac{-\Delta G_{исп(1)}}{R \cdot T_1}, \quad (12)$$

а при температуре той же жидкости  $T_2$  изменение энергии Гиббса составляет  $\Delta G_{исп(2)}$ , что по (8) приводит к соотношению

$$\ln K_{p2} = \frac{-\Delta G_{исп(2)}}{R \cdot T_2}, \quad (13)$$

то получаем равенство

$$\frac{-\Delta G_{исп(1)}}{T_1 \cdot \ln K_{p1}} = \frac{-\Delta G_{исп(2)}}{T_2 \cdot \ln K_{p2}}, \quad (14)$$

позволяющее по пяти любым известным параметрам состояния испаряющейся однокомпонентной жидкой системы рассчитать неизвестный шестой ее параметр. Применение формулы (14) расширяет возможности расчета термодинамических параметров или функций состояния жидкостей в процессе их испарения со свободной поверхности. Так, например, введя

новую характеристику в процессе испарения жидкости, называемую степенью изменения энергии Гиббса:

$$\alpha = \frac{\Delta G_{исп 1}}{\Delta G_{исп 2}}, \quad (15)$$

можно формулу (14) представить в виде

$$\alpha = \frac{T_1 \cdot \ln K_{p 1}}{T_2 \cdot \ln K_{p 2}}. \quad (16)$$

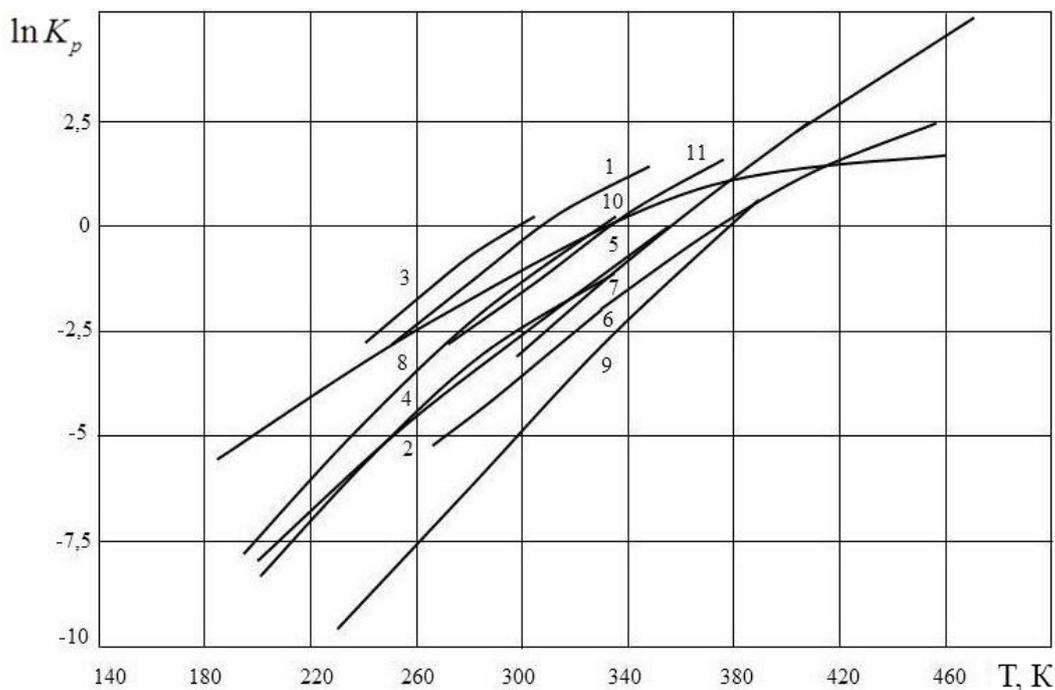


Рисунок 2 – Температурная зависимость  $\ln K_p$  для жидкостей, указанных в таблице 4

Если система однокомпонентная, то фазовый переход «жидкость – пар» описывает уравнение Клаузиуса – Клапейрона [15] в виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп} \cdot \Delta V_{исп}}, \quad (17)$$

где  $T_{исп}$  – температура фазового перехода, при которой испаряется данная жидкость, К;

$\Delta V_{исп} = V_{(г)} - V_{(ж)}$  – изменение молярного объема жидкости при ее испарении, л/моль;

$\frac{dP}{dT}$  – производная давления по температуре.

Величина  $\frac{dP}{dT}$  показывает темп роста давления насыщенного пара при повышении температуры жидкости в состоянии равновесного фазового перехода «жидкость – пар».

По формуле (17) в настоящей работе рассчитаны численные величины  $\frac{dP}{dT}$  при четы-

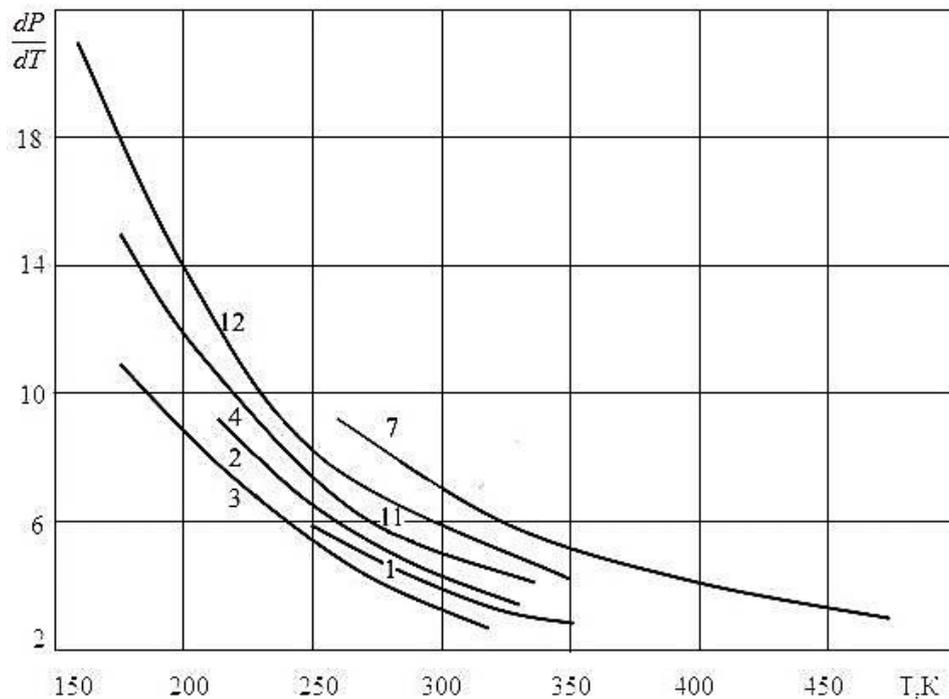
рех значениях температур исследуемых жидкостей:  $T_{пл}$ ,  $T_1 = T_{пл} + \frac{T_{кип} - T_{пл}}{3}$ ,

$T_2 = T_{пл} + \frac{2 T_{кип} - T_{пл}}{3}$  и  $T_{кип}$ , а по соотношению

$$V_r = V_0 \frac{T}{T_0} \quad (18)$$

определены численные значения молярных объемов пара при каждой фактической температуре жидкости  $T_{пл}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_{кип}$ .

С учетом того, что  $V_r \ll V_{ж}$ , в расчете величины  $\Delta V$  по (17) значением  $V_{ж}$  можно пренебречь. Молярную теплоту парообразования каждой жидкости  $\Delta H_{исп}$  приняли постоянной при всех температурах в интервале  $T_{пл} - T_{кип}$ . Исходные данные для расчета сведены в таблице 5, а результаты расчета показаны в таблице 6 и на рисунке 3.



1 –  $CCl_4$ , 2 –  $CHCl_3$ , 3 –  $CH_2Cl_2$ , 4 –  $CH_3OH$ , 7 –  $CH_3O_2$ , 11 –  $H_2O$ , 12 –  $C_2H_5OH$

Рисунок 3 – Температурная зависимость параметра  $\frac{dP}{dT}$  некоторых жидкостей

Поскольку значения  $\Delta H_{исп}$  однокомпонентных жидких систем определены экспериментально и имеются в справочной литературе [8, 9], формулу (7) можно использовать для более точной оценки величины  $\Delta S_{исп}$  любой системы при любой температуре  $T$  в интервале  $T_{пл} - T_{кип}$ , преобразовав эту формулу к виду

$$\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T}, \quad (19)$$

и считая, что система находится при этой температуре в состоянии равновесия. При этом при стандартной температуре значение  $\Delta S_{исп}$  совпадет с величиной

$$\Delta S = S_z^0 - S_{ж}^0, \quad (20)$$

определенной по справочным значениям стандартных энтропий данного вещества, а в других случаях она окажется более точной. Это подтверждают результаты расчетов, приведенные в таблицах 7 и 8.

Таблица 5 – Результаты расчета по (18) молярных объемов пара  $V_r$  при температурах  $T_{пл}$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_{кип}$  изученных жидкостей

№ п/п	Жидкость	$\Delta H_{исп}$ , Дж/моль	Численные значения температур, К (числитель), и молярных объемов пара, л/моль (знаменатель), при этих температурах				$\frac{\Delta H_{исп}}{298}$
			$T_{пл}$	$T_1$	$T_2$	$T_{кип}$	
1	$CCl_4$	30000	$\frac{250,1}{20,5}$	$\frac{288,4}{23,7}$	$\frac{316,8}{26,0}$	$\frac{350,0}{28,7}$	100,7
2	$CHCl_3$	33315	$\frac{209,5}{17,2}$	$\frac{251,1}{20,6}$	$\frac{292,7}{24,0}$	$\frac{334,3}{27,4}$	111,8
3	$CH_2Cl_2$	27797	$\frac{176,3}{14,5}$	$\frac{222,1}{18,2}$	$\frac{267,9}{22,0}$	$\frac{313,7}{25,7}$	93,2
4	$CH_3OH$	38414	$\frac{175,1}{14,4}$	$\frac{229,2}{18,8}$	$\frac{283,3}{23,2}$	$\frac{337,5}{27,7}$	128,9
5	$C_6H_6$	33766	$\frac{278,5}{22,8}$	$\frac{303,4}{24,9}$	$\frac{328,3}{26,9}$	$\frac{353,1}{28,9}$	113,3
6	$C_6H_7N$	40588	$\frac{266,8}{21,9}$	$\frac{330,3}{27,1}$	$\frac{393,8}{32,3}$	$\frac{457,4}{37,5}$	136,2
7	$CH_3O_2$	50411	$\frac{257,4}{21,1}$	$\frac{328,4}{26,9}$	$\frac{399,4}{32,8}$	$\frac{470,3}{38,6}$	169,2
8	$C_3H_6O$	32240	$\frac{177,6}{14,6}$	$\frac{228,1}{18,7}$	$\frac{278,6}{22,8}$	$\frac{329,2}{27,0}$	108,2
9	$C_5H_5N$	42678	$\frac{231,2}{19,0}$	$\frac{283,6}{23,3}$	$\frac{336,0}{27,6}$	$\frac{388,3}{31,8}$	143,2
10	$C_7H_{16}$	39250	$\frac{182,4}{15,0}$	$\frac{245,4}{20,1}$	$\frac{308,4}{25,3}$	$\frac{371,4}{30,5}$	131,7
11	$H_2O$	40656	$\frac{273,2}{22,4}$	$\frac{306,5}{25,1}$	$\frac{339,8}{27,9}$	$\frac{373,2}{30,6}$	136,4
12	$C_2H_5OH$	43500	$\frac{158,5}{13,0}$	$\frac{222,8}{18,3}$	$\frac{287,5}{23,5}$	$\frac{351,5}{28,8}$	146,0

Обозначив изменения энтропий, указанных в таблице 7 систем при их фазовых переходах «жидкость – пар», рассчитанных по формуле (20), как  $\Delta S_{20}$ , и по формуле (19) – как  $\Delta S_{19}$ , вычислили абсолютные и относительные ошибки расчета при использовании формулы (20). При этом абсолютную ошибку определяли как

$$\Delta a = \Delta S_{20} - \Delta S_{19}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (21)$$

а относительную – по формуле

$$\Delta o = \frac{\Delta S_{20} - \Delta S_{19}}{\Delta S_{19}} \cdot 100 \% . \quad (22)$$

Результаты расчета ошибок сведены в таблицу 8.

Таблица 6 – Численные значения  $\frac{dP}{dT}$ , рассчитанные по формуле (15), при испарении исследуемых жидкостей

№ п/п	Жидкость	Величина $\frac{dP}{dT}$ при температурах T, K				
		T <sub>пл</sub>	298	0,5 T <sub>пл</sub> + T <sub>кип</sub>	T <sub>кип</sub> – 7	T <sub>кип</sub>
1	CCl <sub>4</sub>	5,357	4,494	4,464	3,905	3,827
2	CHCl <sub>3</sub>	7,099	4,991	5,470	4,544	4,449
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7,039	4,164	5,065	4,046	3,956
4	CH <sub>3</sub> OH	9,794	5,755	6,691	5,189	5,081
5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	5,413	5,058	4,773	4,355	4,269
6	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	6,791	6,080	5,004	4,023	3,962
7	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	8,743	7,552	6,188	4,875	4,785
8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	8,104	4,829	5,680	4,458	4,372
9	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	8,241	6,394	6,151	4,997	4,907
10	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	9,606	5,880	6,260	4,808	4,718
11	H <sub>2</sub> O	6,648	6,091	5,619	4,959	4,866
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12,252	6,517	7,616	5,637	5,525

Таблица 7 – Результаты расчета значений  $\Delta S_{исп}$  по формулам (19) и (20) при температуре кипения жидкостей T<sub>кип</sub>

№ п/п	Жидкость	Справочные значения				Расчетные величины $\Delta S_{исп}$ , Дж/моль·К, по формулам	
		$\Delta H_{исп}$ , Дж/моль	T <sub>кип</sub> , K	$S^0_{\text{ж}}$ , Дж/моль·К	$S^0_{\text{ж}}$ , Дж/моль·К	(19)	(20)
1	CCl <sub>4</sub>	30000	350,0	309,7	214,4	85,7	95,3
2	CHCl <sub>3</sub>	33315	334,3	295,6	202,9	99,7	92,7
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	27797	313,7	270,2	178,6	88,6	91,6
4	CH <sub>3</sub> OH	38414	337,5	239,7	126,7	113,0	113,0
5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	33766	353,1	269,2	173,2	95,6	96,0
6	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	40588	457,4	301,0	192,0	88,7	109,0
7	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	50411	470,3	323,5	179,5	107,2	144,0
8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	32240	329,2	294,9	200,0	97,9	94,9

9	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	42678	388,3	282,8	177,9	109,8	104,9
10	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	40588	457,4	425,3	328,0	88,7	97,3
11	H <sub>2</sub> O	40656	373,0	188,7	70,0	109,0	118,8
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	43500	351,5	282,0	160,7	123,8	121,3

Таблица 8 – Абсолютная  $\Delta a$  и относительная  $\Delta o$  ошибки при оценке значений  $\Delta S_{исп}^0$  по формуле (20)

№ п/п	Жидкость	Величина ошибки	
		$\Delta a$ , Дж/(моль·К)	$\Delta o$ , %
1	CCl <sub>4</sub>	+9,6	11,2
2	CHCl <sub>3</sub>	-7,0	7,0
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	+3,0	3,4
4	CH <sub>3</sub> OH	0,0	0,0
5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+0,4	0,4
6	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	+20,3	22,8
7	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	+36,8	34,3
8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	-3,0	3,1
9	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	-4,9	4,5
10	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	+8,6	9,7
11	H <sub>2</sub> O	+9,8	9,0
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-2,5	2,0

### Выводы

1. В качестве сравнительного показателя летучести однокомпонентной жидкой системы предложено использовать величину давления ее насыщенного пара при данной температуре. Это свойство разных по природе жидкостей значительно колеблется по величине даже при одинаковых их температурах. Вблизи же точки кипения значения давления насыщенного пара большинства жидкостей примерно одинаковые, за исключением аномально высоковязких либо, напротив, легкотекучих жидкостей.

2. С повышением температуры любой однокомпонентной жидкой системы темп роста давления ее насыщенного пара заметно понижается, однако это свойство не коррелируется с самой летучестью.

3. Изменение энтропии однокомпонентной жидкой системы при ее испарении более точно определяется отношением молярной теплоты испарения к температуре жидкости. Использование в указанных целях разности справочных величин стандартных энтропий паровой и жидкой фаз приводит к относительной ошибке 2–9 % (в некоторых случаях – до 34 %).

### Список литературы

1. Физический энциклопедический словарь/под ред. А. М. Прохорова. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 928 с.
2. Базаянц, Г. В. Кинетические характеристики процесса испарения капель воды в сфероидальном состоянии / Г. В. Базаянц, В. Д. Доненко, О. Б. Калашникова // Вісті АДІ : наук.-вироб. зб. / ДВНЗ «ДонНТУ» АДІ. – Горлівка, 2012. – № 2 (15). – С. 290–297.
3. Базаянц, Г. В. Сравнительные показатели испаряемости капель  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$  и  $CCl_4$  на перегретой поверхности металла / Г. В. Базаянц, В. Д. Доненко, О. Б. Калашникова // Вісті АДІ : наук.-вироб. зб. / ДВНЗ «ДонНТУ» АДІ. – Горлівка, 2013. – № 1 (16)–2 (17). – С. 136–147.
4. Базаянц, Г. В. Методика определения кинетических характеристик процесса испарения жидкости в сфероидальном состоянии / Г. В. Базаянц, В. Д. Доненко, О. Б. Калашникова // Вісті АДІ : наук.-вироб. зб. / ДВНЗ «ДонНТУ» АДІ. – Горлівка, 2013. – № 1 (16)–2 (17). – С. 127–135.
5. Боришанский, В. М. Теплоотдача к жидкости, свободно растекающейся по поверхности, нагретой до температуры кипения / В. М. Боришанский // Вопросы теплообмена при изменении агрегатного состояния вещества : сборник. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1953. – С. 118–155.
6. О пленочном кипении жидкости в сфероидальном состоянии при свободном растекании по поверхности / В. М. Боришанский [и др.] // Теплообмен и гидродинамика в парогенераторах (двухфазный поток) : труды ЦКТИ. – Л., 1965. – Вып. 62. – С. 78–83.
7. Ахметов, Б. В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии / Б. В. Ахметов. – Л. : Химия, 1988. – 240 с.
8. Справочник химика: в 6 т. / под ред. Б. П. Никольского. – Л. : Госхимиздат, 1962. – Т. 1. – 1071 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Л. : Химия, 1974. – 200 с.
10. Карапетянц, М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике / М. Х. Карапетянц. – Изд. 4-е, испр. – М. : Химия, 1974. – 302 с.
11. Голиков, Г. А. Руководство по физической химии / Г. А. Голиков. – М. : Высш. шк., 1988. – 383 с.
12. Любушкин, В. И. Сборник задач по физической химии / В. И. Любушкин, А. А. Муконин / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск : ЮРГТУ, 2008. – 242 с.
13. Физическая химия, поверхностные явления и дисперсные системы / Ж. И. Беспалова [и др.] / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2012. – 183 с.
14. Базаянц, Г. В. Физическая химия и методы анализа в природоохранной деятельности / Г. В. Базаянц / Донецкий нац. техн. ун-т. – Донецк : ДонНТУ, 2014. – 150 с.
15. Равич-Щербо, М. И. Физическая и коллоидная химия / М. И. Равич-Щербо, В. В. Новиков. – М. : Высш. шк., 1975. – 255 с.
16. Романцева, Л. М. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. М. Романцева, З. Л. Лещинская, В. А. Суханова. – М. : Высш. шк., 1991. – 288 с.
17. Курс физической химии / под ред. Я. И. Герасимова. – Т. II. – 2-е изд., испр. – М. : Химия, 1973. 624 с.
18. Основы физической химии. Теория и задачи / В. В. Еремин [и др.]. – М. : Экзамен, 2005. – 480 с. – (Серия «Классический университетский учебник»).

**Г.В. Базаянц, В.Д. Доненко**

*Автомобильно-дорожный институт*

**ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка**

**Термодинамика процесса испарения однокомпонентных жидкостей**

По аналогии с термическим разложением сложного химического соединения на более простые вещества, испарение однокомпонентной жидкости рассмотрено как самопроизвольный процесс, протекающий в закрытой системе при постоянной температуре до момента наступления равновесия. Изменение энтропии такой системы может быть определено как отношение молярной теплоты парообразования к температуре жидкости. Сравнительной характеристикой летучести жидкости можно считать давление ее насыщенного пара при данной температуре. На примере произвольно выбранных десяти жидкостей органической природы и воды показано, что при стандартной температуре, например, наименее летучими являются высоковязкие жидкости – этиленгликоль и анилин, а наиболее летучим оказался ацетон. Испаряемость воды в тех же условиях лишь незначительно превышает летучесть анилина и этиленгликоля, и оказывается существенно ниже остальных жидкостей.

Всесторонний анализ процесса испарения жидкости является основой оптимизации процессов сжигания топлива в двигателях внутреннего сгорания, производства пара в котлоагрегатах тепловых электростанций, охлаждения режущего инструмента при металлообработке и термической закалке деталей машин, при выполнении сварочных работ под водой и в других случаях использования жидкостей в промышленности и на транспорте.

В качестве сравнительного показателя летучести однокомпонентной жидкой системы можно использовать величину давления ее насыщенного пара при данной температуре. С повышением температуры любой однокомпонентной жидкой системы темп роста давления ее насыщенного пара заметно понижается, однако это свойство не коррелируется с самой летучестью. Изменение энтропии однокомпонентной жидкой системы при ее испарении более точно определяется отношением молярной теплоты испарения к температуре жидкости.

**ЖИДКОСТЬ ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ, ИСПАРЕНИЕ, НАСЫЩЕННЫЙ ПАР, ЛЕТУЧЕСТЬ**

*G.V. Bazayants, V.D. Donenko*

*Automobile and Highway Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka*  
**Thermodynamics of Single Fluid Evaporation Process**

By analogy with the thermal decomposition of complex chemical compound into more elementary substances evaporation of the single fluid is considered as spontaneous process progressing in closed system at constant temperature up to the moment of equilibrium coming. Entropy change of this system can be determined as the ratio of molar vaporization heat to the fluid temperature. Saturated vapor pressure at given temperature can be considered as comparison characteristic of fluid volatility. By example of arbitrarily chosen ten organic fluids and water it is shown that at standard temperature high-viscosity fluids - ethylene glycol and aniline are the least volatile and acetone is the most volatile. Water volatility exceeds aniline, ethylene glycol volatility only insignificantly in same conditions and it is substantially lower than other fluids.

Comprehensive analysis of the fluid evaporation process is the basis of optimization process of fuel combustion in internal combustion engines, steam generation in boiler units of thermal power plants, cooling of cutting tool at metal processing and thermal hardening of machine elements, at underwater welding and in other cases of fluid using in industry and transport.

As the comparative measure of the single fluid volatility we can use pressure value of its saturated vapor at given temperature. As the temperature of any single fluid system increases the pressure growth rate of its saturated vapor notably drops, but this property is not correlated with volatility itself. Entropy change of the single fluid system at its evaporation is determined more exactly by the ratio of molar vaporization heat to the fluid temperature.

**FLUID, EVAPORATION, SATURATED VAPOR, VOLATILITY**

**Сведения об авторах:**

**Г.В. Базаянц**

Телефон: 0506246652

Эл. почта: KF-znd@adidonntu.ru

**В.Д. Доненко**

Телефон: 0500201812

Эл. почта: mvd-dvd@mail.ru

*Статья поступила 11.12.2015*

*© Г.В. Базаянц, В.Д. Доненко, 2016*

*Рецензент: А.П. Карпинец, канд. хим. наук, доц., АДИ ГОУВПО «ДонНТУ»*