

Г. В. Базаянц, д-р техн. наук, В. Д. Доненко, У. В. Косенко

Автомобильно-дорожный институт

ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка

К РАСЧЕТУ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЫ «ЖИДКОСТЬ-ПАР»

Предложена и апробирована на примере пяти жидкостей разной природы (вода, пиридин, гептан, бензол, тетрахлорметан) функциональная зависимость изменения энтропии ΔS закрытой системы «жидкость–пар» от величины молярной теплоты испарения жидкости, ее температуры и давления насыщенного пара. Показано, что для исследованных жидкостей значения ΔS в 1,5–2,0 раза выше, чем в аналогичном процессе, протекающем в открытой системе.

Ключевые слова: жидкость, испарение, закрытая система, энтропия

Актуальность проблемы

Всесторонний анализ процесса испарения и сгорания жидких топлив в двигателях внутреннего сгорания автомобилей является основой оптимизации их конструкции и условий технической эксплуатации.

Состояние проблемы

Известно [1], что самопроизвольный процесс в закрытой системе может протекать только в сторону достижения максимального значения энтропии. При достижении этого значения наступает равновесие. Для процесса испарения жидкости в закрытой системе «жидкость–пар» фазовое равновесие наступает в момент достижения паром состояния насыщения. Для каждой жидкости любому значению ее температуры T соответствует своя величина давления p насыщенного пара.

В оценочных расчетах изменения энтропии системы «жидкость–пар» обычно используют [2–4] правило Гесса, согласно которому определяют величину

$$\Delta S = S_{298(T)}^{\circ} - S_{298(Ж)}^{\circ}, \quad (1)$$

где $S_{298(T)}^{\circ}$ и $S_{298(Ж)}^{\circ}$ – справочные значения стандартных энтропий вещества в паровой и жидкой фазах.

Для более точной оценки изменения энтропии при фазовых переходах вещества в открытых системах рекомендуют [2, 3] соотношение

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{T}, \quad (2)$$

где $\Delta H_{ф.п.}$ – молярная теплота фазового перехода; T – температура системы.

Применительно к исследуемому процессу испарения однокомпонентной жидкости формула (2) принимает вид:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{исп}}{T}, \quad (3)$$

где $\Delta H_{исп}$ – молярная теплота испарения данной жидкости.

Критический анализ существующего уровня предмета исследования

Поскольку в реальных условиях система «жидкость–пар» может находиться при температурах, заметно отличающихся от стандартной как в сторону уменьшения, так и в сторону их существенного увеличения, то погрешность расчета величины ΔS по соотношению (1) в ответственных расчетах может оказаться совершенно неприемлемой. Что же касается формулы (3), то ее рекомендуют [2–4] использовать только для открытых систем.

Цель работы

Целью настоящего исследования является вывод формулы, учитывающей особенности протекания процесса и состояния равновесия при фазовых переходах в закрытых системах «жидкость–пар».

Результаты исследований

Состояние любой закрытой системы описывается такими термодинамическими функциями как свободная энергия Гельмгольца A , внутренняя энергия U и энтропия S , а в случае изменения ее состояния изменяются значения и этих функций. При этом они связаны между собой соотношениями:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S; \quad (4)$$

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n, \quad (5)$$

где ΔH – изменение энтальпии системы;

ΔU – изменение ее внутренней энергии.

Для исследуемого процесса испарения жидкости изменение энтальпии принимается равной $\Delta H_{исп}$, а параметр Δn в формуле (5) учитывает изменение числа молей газообразных веществ в единичном акте перехода жидкости в пар. По закону Гесса это всегда составляет:

$$\Delta n = n_{z(n)} - n_{z(ж)} = 1 - 0 = 1, \quad (6)$$

где $n_{z(n)}$ и $n_{z(ж)}$ – число молей газов в паровой и в жидкой фазах системы «жидкость–пар».

С учетом соотношений (5) и (6) формула (4) принимает вид:

$$\Delta A = \Delta H_{исп} - RT - T\Delta S, \quad (7)$$

откуда после несложных преобразований получаем:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{исп} - RT - \Delta A}{T}. \quad (8)$$

Для определения величины ΔA в формуле (8) воспользуемся известным [1] соотношением, связывающем эту энергию с константой равновесия K в закрытой или изолированной системе:

$$\ln K = \frac{-\Delta A}{RT}, \quad (9)$$

откуда

$$\Delta A = -RT \ln K. \quad (10)$$

Для гетерогенной системы «жидкость–пар» в состоянии равновесия константа равновесия K равна давлению насыщенного пара p в Па, что приводит формулу (10) к виду:

$$\Delta A = -RT \ln p. \quad (11)$$

Тогда после подстановки (11) в (8) и несложных преобразований получаем окончательную формулу для расчета изменения энтропии процесса испарения жидкости в изолированной системе при любой ее температуре T :

$$\Delta S_{исп} = \frac{\Delta H_{исп}}{T} + R(\ln p - 1). \quad (12)$$

Результаты расчета величины ΔS по формулам (1), (3) и (12) для воды и некоторых жидкостей органической природы при одинаковой температуре (в данном случае при 350 К) приведены в таблице 1. При этом значения давления насыщенного пара p при 350 К взяты из [5].

Таблица 1 – Сравнительные результаты расчета величины изменения энтропии ΔS процесса испарения некоторых жидкостей в открытой (1, 3) и закрытой (12) системах при 350 К

Испаряемая жидкость		Стандартная энтропия, Дж/(моль·К)		Молярная теплота испарения $\Delta H_{исп}$, Дж/моль	Величина ΔS , Дж/(моль·К), рассчитанная по формулам		
химическая формула	название	$S_{298(ж)}^\circ$	$S_{298(г)}^\circ$		(1)	(3)	(12)
C_5H_5N	пиридин	177,9	282,8	42676	104,9	121,9	200,1
H_2O	вода	70,0	188,7	40656	118,7	116,2	196,0
C_7H_{16}	гептан	328,0	425,3	40588	97,9	116,0	197,8
C_6H_6	бензол	173,2	269,2	33766	96,0	96,5	182,6
CCl_4	тетрахлорметан	214,4	309,7	30000	95,3	85,7	177,0

Как видно из таблицы 1, значения ΔS фазового перехода открытой системы «жидкость–пар», рассчитанные оценочно по формуле (1) и более точно – по формуле (3), несколько отличаются друг от друга, в то время как величина ΔS аналогичного процесса, протекающего в закрытой системе при той же температуре, существенно (в 1,6–2,1 раза) выше.

Анализ формулы (12) показывает, что совпадение результатов расчета на ее основе с данными, получаемыми при использовании формулы (3), возможно только в случае, когда второе слагаемое $R(\ln p - 1)$ в формуле (12) превращается в нуль. Этому условию отвечает равенство $\ln p - 1 = 0$, что реализуется при $\ln p = 1$, т. е. при давлении насыщенного пара p (в паскалях), численно равном основанию натуральных логарифмов. Это вполне логично, поскольку давление насыщенного пара открытой системы «жидкость–пар» пренебрежимо мало. Следовательно, формула (3) является частным случаем более общей формулы (12), пригодной для расчета изменения энтропии как в открытой, так и закрытой или изолированной системах.

Из формулы (12) видно, что величина ΔS находится в сложной зависимости от температуры системы: с ростом температуры уменьшается первое слагаемое, но возрастает второе, поскольку повышение температуры приводит к росту давления p насыщенного пара.

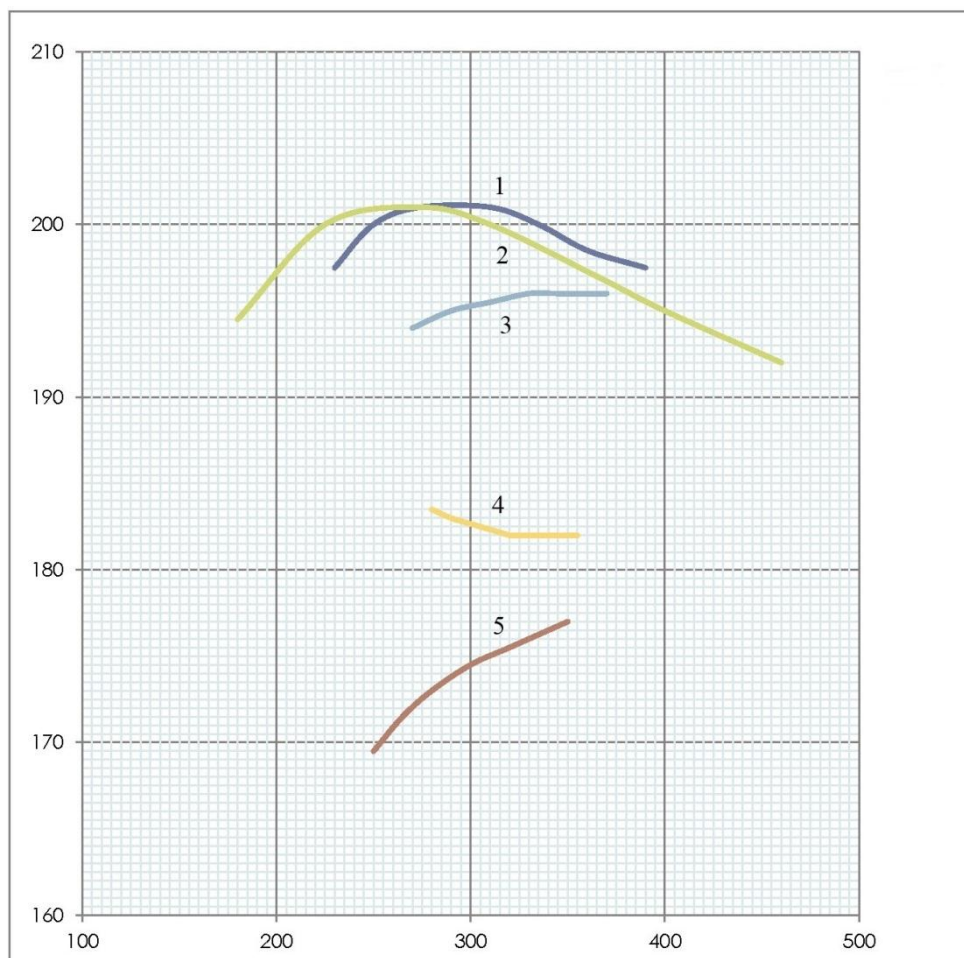
Так как величина энтропии зависит от природы вещества, то можно ожидать, что изменение степени нагревания закрытой системы «жидкость–пар» разных однокомпонентных

жидкостей по-разному отразится на величине ΔS . Для проверки этого предположения выполнен расчет ΔS пяти указанных в таблице 1 жидкостей в интервале температур плавления и кипения $T_{пл} - T_{кип}$ каждой из них при граничных значениях этого интервала и, дополнительно, при двух значениях, отстоящих от граничных и друг от друга на одну треть интервала, т. е. при $T_1 = T_{пл} + \frac{1}{3}(T_{кип} - T_{пл})$ и $T_2 = T_{пл} + \frac{2}{3}(T_{кип} - T_{пл})$.

Результаты расчетов приведены в таблице 2 и на рисунке 1, откуда видно, что с ростом температуры величина ΔS различных по природе закрытых систем «жидкость–пар» по сравнению с абсолютным значением ΔS изменяется незначительно, причем у одних она возрастает, у других – понижается, а у некоторых кривые $\Delta S = f(T)$ характеризуются наличием экстремума.

Таблица 2 – Результаты расчета величины изменения энтропии ΔS исследуемых закрытых систем «жидкость–пар» при разных температурах

№ п/п	Жидкость	Величина p , Па (числитель) и ΔS , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ (знаменатель) при температурах, К			
		$T_{пл}$	$T_1 = T_{пл} + \frac{T_{кип} - T_{пл}}{3}$	$T_2 = T_{пл} + \frac{2(T_{кип} - T_{пл})}{3}$	$T_{кип}$
1	C_5H_5N	$\frac{14}{198,3}$	$\frac{1140}{200,9}$	$\frac{16900}{199,8}$	$\frac{100900}{197,5}$
2	H_2O	$\frac{611}{193,9}$	$\frac{5152}{195,4}$	$\frac{26977}{196,2}$	$\frac{101325}{196,5}$
3	C_7H_{16}	$\frac{0,09}{194,7}$	$\frac{1595}{201,2}$	$\frac{85095}{197,1}$	$\frac{736042}{192,7}$
4	C_6H_6	$\frac{4774}{183,6}$	$\frac{15992}{183,6}$	$\frac{43541}{183,4}$	$\frac{101135}{183,1}$
5	CCl_4	$\frac{1052}{169,5}$	$\frac{8373}{173,7}$	$\frac{42648}{175,1}$	$\frac{160659}{177,0}$



1 – пиридин; 2 – вода; 3 – гептан; 4 – бензол; 5 – тетрахлорметан
Рисунок 1 – Температурная зависимость величины изменения энтропии ΔS закрытой системы «жидкость–пар» для жидкостей

Выводы

1. Предложена и апробирована на примере пяти жидкостей разной природы (вода, пиридин, гептан, бензол, тетрахлорметан) функциональная зависимость изменения энтропии ΔS закрытой системы «жидкость–пар» от величины молярной теплоты испарения жидкости, ее температуры и давления насыщенного пара.

2. Показано, что по сравнению с аналогичным процессом, протекающим в открытой системе, испарение жидкости в закрытой системе при одинаковой температуре сопровождается существенно (в 1,5–2,0 раза) более значительным изменением энтропии системы.

3. Обнаружено, что чем ближе температура закрытой системы к точке плавления вещества, тем менее отличаются значения ΔS при его испарении в открытой и закрытой системах.

4. С повышением температуры закрытой системы «жидкость–пар» степень изменения ее энтропии зависит от природы жидкости и может возрасти, уменьшиться либо проходить через экстремальное значение, но по сравнению с абсолютной величиной ΔS это изменение невелико (не превышает 5 %).

Список литературы

1. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1998. – 743 с.

2. Любушкин, В. И. Физическая химия : курс лекций / В. И. Любушкин. – Новочеркасск : ЮРГТУ, 2008. – 242 с.
3. Любушкин, В. И. Сборник задач по физической химии : учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов / В. И. Любушкин, А. А. Муковнин. – Новочеркасск : ЮРГТУ, 2008. – 200 с.
4. Физическая химия, поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие / Ж. И. Беспалова [и др.]. – 5-е изд., доп. – Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2012. – 183 с.
5. Базаянц, Г. В. Термодинамика процесса испарения однокомпонентных жидкостей / Г. В. Базаянц, В. Д. Доненко // Вести Автомобильно-дорожного института = Bulletin of the Automobile and Highway Institute. – 2016. – № 2 (19).

Г. В. Базаянц, В. Д. Доненко, У. В. Косенко
Автомобильно-дорожный институт
ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка
К расчету изменения энтропии закрытой системы «жидкость-пар»

На основе анализа равновесного состояния закрытой системы «жидкость–пар» показано, что в условиях $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ изменение энтропии ΔS воды, пиридина, гептана, бензола, тетрахлорметана, например, функционально зависит от величины молярной теплоты испарения жидкости, ее температуры и давления насыщенного пара. Сравнительным расчетом аналогичных процессов, протекающих при одинаковой температуре в открытой и закрытой системах, выявлено, что величина ΔS во втором случае в 1,5–2,0 раза выше, чем в первом. Примерное равенство значений ΔS в рассматриваемом фазовом переходе в открытой и закрытой системах оказывается только вблизи точки плавления жидкостей, когда давление насыщенного пара очень мало. С повышением температуры закрытой системы величина ΔS зависит от природы жидкости и по сравнению с абсолютным значением ΔS может незначительно возрастать, убывать либо проходить через экстремум.

ЖИДКОСТЬ, ИСПАРЕНИЕ, ЗАКРЫТАЯ СИСТЕМА, ЭНТРОПИЯ

G. V. Bazayants, V. D. Donenko, U. V. Kosenko
Automobile and Highway Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka
To Entropy Change Calculation of the Closed System «Liquid-Vapour»

Based on the analysis of the closed system «liquid–vapour» equilibrium state it is shown that in conditions $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ entropy change ΔS of water, pyridine, heptane, benzol, carbon tetrachloride, for example, functionally depends on the value of the liquid evaporation molar heat, its temperature and pressure of saturated vapour. By the comparative calculation of analogous processes passed at similar temperature in open and closed systems it is revealed that value ΔS in the second case in 1,5–2,0 times higher than in the first one. Approximate equality of values ΔS in considered phase transition in open and closed systems is near only liquid melting point when pressure of saturated vapour is very small. With the temperature rise of the closed system the value ΔS depends on the liquid nature and compared with absolute value ΔS it can insignificantly increase, decrease or pass over extremum.

LIQUID, EVAPORATION, CLOSED SYSTEM, ENTROPY

Сведения об авторах:

Г. В. Базаянц
 Телефон: +38 (050) 624-66-52
 Эл. почта: KF-znd@adidonntu.ru
В. Д. Доненко
 Телефон: +38 (050) 020-18-12
 Эл. почта: mvd-dvd@mail.ru

У. В. Косенко
 Телефон: +38 (050) 132-57-32
 Эл. почта: yljashchka@gmail.com

Статья поступила 18.11.2016

© Г. В. Базаянц, В. Д. Доненко, У. В. Косенко, 2017

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