

10.2. Методы вычисления летучести

Рассмотрим наиболее применяемые способы вычисления летучести.

Вычисление летучести газов по изменению объема, вызываемого молекулярным взаимодействием. Согласно уравнению (7.54) объем v равен производной от Z -потенциала по давлению при постоянной температуре. Следовательно, учитывая (10.4), имеем

$$\left(\frac{\partial Z^\varphi}{\partial p} \right)_T = v^\varphi.$$

Интегрируя это соотношение при $T = \text{const}$ и принимая во внимание, что для $p^* \rightarrow 0$ при бесконечно малой плотности газа $Z_{p=0}^\varphi = 0$, находим

$$Z^\varphi = \int_{p^*}^p v^\varphi dp.$$

Сопоставив с (10.6), получаем часто применяемую формулу

$$Z^\varphi = RT \ln \frac{f}{p} = \int_{p^*}^p v^\varphi dp. \quad (10.13)$$

Если воспользоваться (10.9), то формулу (10.13) можно представить в виде

$$RT \ln \frac{f}{p^*} = \int_{p^*}^p v dp. \quad (10.13')$$

Как в (10.13), так и в (10.13'), под p^* , конечно, не обязательно понимать бесконечно малое давление. Достаточно считать, что это давление p^* просто настолько мало, что при нем (и при температуре T) вещество находится в состоянии, когда его летучесть практически не отличается от давления $f^* = p^*$, т. е. коэффициент летучести равен единице.

Пользуясь формулой (10.13), обычно приходится проводить графическое интегрирование. На рис. 37 в схематическом виде сопоставлены: типичная изотерма реального газа 1—2—3—4 и гиперболическая изотерма идеально-газового состояния — пунктирная линия 1'—2'—3'—4'. Разность ординат на этом рисунке дает величину $-v^\varphi$; поэтому интеграл формулы (10.13), взятый со знаком минус, выразится заштрихованной на рисунке площадью 2—2'—3—3'. Обозначим эту площадь через A , когда в диаграмме, выполненной для одного моля газа, ординаты v выражены в кубических сантиметрах, а давления — в атмосферах. Принимая во внимание, что $R = 82,07 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{моль} \cdot \text{град}$, и переходя к десятичным логарифмам, находим, что

$$\lg f = \lg p - \frac{A}{189,0 T}.$$

При больших давлениях реальная изотерма пересекает идеальную; при вычислении f для таких давлений соответствующая часть площади должна быть взята с обратным знаком. Вместо диаграммы, показанной на рис. 37, для графического интегрирования (10.13) обычно проще пользоваться эквивалентной ей диаграммой, представленной на рис. 38. Заштрихованная на нем площадь отвечает заштрихованной площади на рис. 37.

Вычисление летучести газов по теореме Льюиса о среднегармоническом значении. Из рис. 38 видно, что при очень малых давлениях (когда $p^* \rightarrow 0$) величина v^φ изменяется мало, и поэтому, когда p невелико, интеграл в (10.13) приближенно равен $v^\varphi \cdot p$, причем эта величина мала в сравнении с

RT. Поэтому при небольших p

$$\frac{f}{p} \approx e^{\frac{v_p^\circ}{RT}} \approx 1 + \frac{v_p^\circ}{RT}.$$

Если подставить сюда v° из (10.9), то получим

$$\frac{f}{p} \approx \frac{p}{RTv}. \quad (10.14)$$

Таким образом, в реальных газах при их небольшой плотности фактическое давление является величиной среднегармонической по отношению к идеальноегазовому давлению RT/v и летучести f . Льюис отмечает, что для O_2 отклонение от (10.14) до давлений в 100 атм не превышает 1%. Для CO_2 при 50 атм неточность (10.14) составляет 4%.

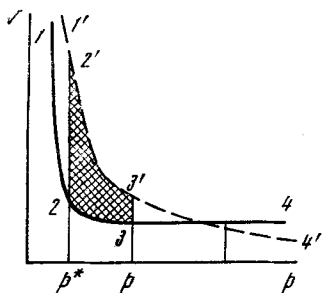


Рис. 37. Изомеры реального 1—2—3—4 и идеального 1'—2'—3'—4' газов (к графическому методу расчета летучести)

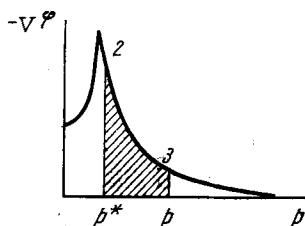


Рис. 38. Зависимость разности объемов реального и идеального газов от давления (к графическому методу расчета летучести)

Вычисление летучести по уравнению Ван-дер-Ваальса. По уравнению Ван-дер-Ваальса (1.23)

$$dp = -RT \frac{dv}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}.$$

Подставляя это в (10.13'), имеем

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{f}{p^*} &= -RT \int_{v^*}^v \frac{v dv}{(v-b)^2} + 2a \int_{v^*}^v \frac{dv}{v^2} = RT \left[\int_{v^*}^v \frac{(v-b) dv}{(v-b)^2} + \right. \\ &+ b \int_{v^*}^v \frac{dv}{(v-b)^2} \left. \right] - 2a \left[\frac{1}{v} \right]_{v^*}^v = -RT [\ln(v-b) - \ln(v^*-b) - \\ &- \frac{b}{v-b} + \frac{b}{v^*-b}] - \frac{2a}{v} + \frac{2a}{v^*}. \end{aligned}$$

Так как при $p^* \rightarrow 0$ $v^* \rightarrow \infty$, то два члена уравнения, содержащие v^* в знаменателе, могут быть отброшены. Величину $RT \ln p^*$, которая приближенно равна $RT \ln RT/v^* - b$, перенесем из левой части в правую. Разделив теперь все члены уравнения на RT , получим

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{vRT}. \quad (10.15)$$

Для больших давлений и конденсированных состояний это уравнение оказывается, конечно, неточным в такой же мере, как и уравнение Ван-дер-Ваальса, но приближенно оно в общем неплохо воспроизводит зависимость летучести от v и T .

Уравнение (10.15) нередко записывают в несколько ином виде

$$\ln f = \ln \left(p + \frac{a}{v^2} \right) - \frac{a}{vRT} + \frac{pv}{RT} - 1. \quad (10.16)$$

В таком виде уравнение имеет то преимущество, что в него не входит константа b . Что касается константы a , то, применяя (10.16), ее определяют соотношением

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_K^2}{\rho_K}. \quad (10.17)$$

Вычисление летучести и зависящих от нее величин по уравнению Бертелло. Из многочисленных уточнений уравнения Ван-дер-Ваальса для газов при небольших давлениях (до 6—10 атм) чаще всего применяют уточнение, предложенное Бертелло: аттракционная константа обратно пропорциональна абсолютной температуре

$$\left(p + \frac{a'}{Tv^2} \right) (v - b) = RT.$$

Здесь a' определяется соотношением, которое отличается от (10.17) только тем, что вместо квадрата критической температуры нужно поставить куб этой величины: $a' = aT_K$. Что касается константы b , то по расчету из критических параметров она должна бы быть равна $\frac{1}{8} \frac{RT_K}{\rho_K}$, но по данным опыта оказалось, что вместо $1/8$ нужно брать $\frac{1}{7,03} \approx \frac{9}{128}$.

Уравнение Бертелло (1.29) в его приближенном виде обычно записывают так:

$$pv = RT \left[1 + \frac{9}{128} \frac{T_K}{T} \frac{p}{\rho_K} \left(1 - 6 \frac{T_K^2}{T^2} \right) \right]. \quad (10.18)$$

Переписав соотношение, которое приводит к формуле (10.9), в виде

$$pv = RT \left[1 + \frac{p}{RT} v^\varphi \right]$$

и сопоставляя последнее с (10.18), мы видим, что по уравнению Бертелло

$$v^\varphi \approx \frac{9}{128} \frac{RT_K}{\rho_K} \left(1 - 6 \frac{T_K^2}{T^2} \right). \quad (10.19)$$

Грубая приближенность (10.19) сказывается в том, что здесь величина v^φ оказывается не зависящей от плотности и давления, а такое постоянство v^φ наблюдается только для малых давлений. По (10.19) получается, что для сравнительно небольших температур, когда $T/T_K < 6$, молекулярное взаимодействие вызывает сокращение объема в сравнении с идеальным газом ($v^\varphi < 0$); при более высоких температурах начинают преобладать репульсионные силы и величина v^φ становится положительной.

¹ Из тождества $\frac{v-b}{v-b} = 1$ заменяют член $b/(v-b)$ через $\frac{v}{v-b} - 1$. По уравнению (1.23)

$$\frac{v}{v-b} = \frac{v}{RT} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) = \frac{pv}{RT} + \frac{a}{vRT}.$$

В первом члене правой части (10.15) вместо $RT/(v-b)$ пишут по Ван-дер-Ваальсу

$$p + \frac{a}{v^2}.$$

Поскольку по (10.19) v° не зависит от p , то из (10.13) следует, что

$$Z^\circ = RT \ln \frac{f}{p} \approx v^\circ p, \quad (10.20)$$

т. е.

$$\ln f \approx \ln p + \frac{9}{128} \frac{T_K}{T} \frac{p}{p_K} \left(1 - 6 \frac{T_K^2}{T^2} \right). \quad (10.21)$$

Здесь второй член в правой части есть $v^\circ p / RT$. Отсюда легко получить

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = - \frac{v^\circ p}{RT^2} + \frac{p}{RT} \frac{\partial v^\circ}{\partial T}, \quad (10.22)$$

где

$$\frac{\partial v^\circ}{\partial T} = \frac{9}{128} \frac{RT_K}{p_K} 12 \frac{T_K^2}{T^3}. \quad (10.23)$$

Подставляя (10.22) и (10.23) в (10.11) и (10.12), находим

$$H^\circ \approx \frac{9}{128} \frac{RT_K}{p_K} \left(1 - 18 \frac{T_K^2}{T^2} \right) p; \quad (10.24)$$

$$-TS^\circ \approx \frac{9}{128} \frac{RT_K}{p_K} 12 \frac{T_K^2}{T^2} p. \quad (10.25)$$

Следует обратить внимание, что по (10.25) для всех T и p взаимодействие между молекулами (независимо от того, преобладают силы притяжения или отталкивания) приводит к уменьшению энтропии ($S^\circ_i < 0$).

Дифференцируя (10.24) по T при $p = \text{const}$, получаем

$$C_p^\circ = \frac{81}{32} \frac{RT_K^3}{T^3} \frac{p}{p_K}. \quad (10.26)$$

Вычисление летучести по уравнению состояния с вириальными коэффициентами. В настоящее время все чаще и шире в расчетных исследованиях и для выражения экспериментальных данных применяют уравнение состояния с вириальными коэффициентами

$$pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right). \quad (10.27)$$

По (10.27)

$$dp = - \frac{RT}{v^2} dv - \frac{2RTB}{v^3} - \frac{3RTC}{v^4} dv - \dots;$$

поэтому в (10.13')

$$\int_{p^*}^p v dp = -RT \int_{v^*}^v \frac{dv}{v} - 2RTB \int_{v^*}^v \frac{dv}{v^2} - 3RTC \int_{v^*}^v \frac{dv}{v^3} \dots$$

После интегрирования отбрасываем члены, содержащие в знаменателе $v^* \rightarrow \infty$, а член $RT \ln v^*$ заменяем на $RT \ln RT/p^*$. Тогда после сокращения подобных членов и деления на RT получаем

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v} + \frac{2B}{v} + \frac{\frac{3}{2}C}{v^2} + \dots \quad (10.28)$$

Часто это уравнение преобразуют так, чтобы оно содержало отношение f/p и, следовательно, по (10.6) определяло Z° . С указанной целью первый

член правой части (10.28) заменяют, пользуясь исходным уравнением

$$\ln \frac{RT}{v} = \ln \frac{p}{1+x},$$

где $x = \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$. При $x \ll 1$, применяя разложение в ряд, находим

$$\ln \frac{RT}{v} = \ln p - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} + \dots$$

После подстановки этого выражения в (10.28) приходим, учитывая (10.6), к следующему уравнению:

$$\frac{1}{RT} Z^\varphi = \ln \frac{f}{p} = \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (10.29)$$

Нужно сказать, что вместо (10.27) нередко оказывается более удобным применять уравнение состояния с вириальными коэффициентами в другой форме

$$pv = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots). \quad (10.30)$$

Коэффициенты в (10.27) и (10.30) связаны друг с другом соотношениями:

$$\begin{aligned} B' &= \frac{B}{RT}, \\ C' &= \frac{C - B^2}{(RT)^2}, \\ D' &= \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}. \end{aligned} \quad (10.31)$$

Если исходить из (10.30), то сразу легко определяется v^φ :

$$v^\varphi = v - \frac{RT}{p} = RT(B' + C'p + \dots)$$

и, стало быть, согласно (10.13) ¹

$$\frac{1}{RT} Z^\varphi = \ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_{p^*}^p v^\varphi dp = B'p + \frac{1}{2} C'p^2 + \dots \quad (10.32)$$

Приближенное вычисление летучести по формулам для второго вириального коэффициента. Этот метод вычисления летучести, собственно, уже обоснован приведенными выше формулами (10.30) и (10.32), согласно которым, если отбросить третий и последующие вириальные коэффициенты, то

$$\ln f \approx \ln p + \frac{B}{RT} p. \quad (10.33)$$

¹ Возможно, не лишним будет напомнить, что, применяя формулы, которые связывают Z или другие величины, выраженные в калориях, с величинами, выраженными в атмосферах и кубических сантиметрах, приходится прибегать к переводным коэффициентам: $\text{атм} \cdot \text{см}^3 = 0,0242 \text{ кал}$, $R = 82,06 \text{ атм} \cdot \text{см}^3 / \text{моль} \cdot \text{град}$, а также

$$\frac{0,0242}{82,06} = 0,00295 \text{ кал} \cdot \text{моль} \cdot \text{град} / \text{атм} \cdot \text{см}^3.$$

В эту формулу обычно подставляют одно из эмпирических соотношений для второго вириального коэффициента B . Этот коэффициент зависит от температуры (от приведенной температуры τ) и для разных веществ пропорционален критическому объему v_k . Так, например, по Битти и Бриджмену

$$B \approx v_k \left[0,461 - 1,158 \frac{T_k}{T} - 0,503 \left(\frac{T_k}{T} \right)^3 \right];$$

по Стокмейру и Битти

$$B \approx v_k \left[0,438 - 0,881 \frac{T_k}{T} - 0,757 \left(\frac{T_k}{T} \right)^3 \right];$$

по Фоксу и Ламберту

$$B \approx v_k \left[0,25 - 1,5 \left(\frac{T_k}{T} \right)^2 \right].$$

Нужно сказать, что формулы такого рода применимы в довольно узких температурных пределах и главным образом для неполярных веществ.

Вычисление летучести твердых и жидких тел. Когда при постоянной температуре мы изменяем давление на конденсированное тело (твердое или жидкое) от малой величины p^* до p , то Z -потенциал испытывает приращение,

которое согласно уравнению (7.54) равно $\int_{p^*}^p v dp$. Используя (10.2'), получаем

$$RT \ln \frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^p v dp. \quad (10.34)$$

Если интересующий нас интервал изменения давления не чрезмерно велик, то в (10.34) под знаком интеграла для жидкостей и твердых тел вместо $v = f(p)$ можно подставить некоторое среднее значение объема, что дает

$$\ln \frac{f}{f^*} \approx \frac{v_{\text{ср}}(p - p^*)}{RT}. \quad (10.35)$$

Естественно, что та же формула получается при сделанных допущениях прямо и из уравнения (10.13').

Вычисление коэффициента летучести по методу термодинамического подобия. Коэффициент летучести γ совпадает для газов с величиной коэффициента активности. Из вычислений летучести по уравнениям состояния и сопоставления экспериментальных данных обнаружилось, что коэффициент летучести термодинамически сходных веществ приблизительно одинаков для соответственных состояний, т. е.

$$\frac{f}{p} = \gamma = F(\pi, \tau). \quad (10.36)$$

Здесь F — универсальная функция, которая для малых, средних и больших π аналитически выражается различными и довольно сложными уравнениями и которую поэтому предпочитают исследовать графически. Обширный материал для построения графиков (10.36) был собран в 30-х годах Демингом и Шуп, Копом и Вебером, Брауном, Саудерсом, Смитом и др. Они проанализировали накопленные к этому времени экспериментальные данные и, приняв в качестве основных величин v^0 и сжимаемость газа (вернее, отношение pv/RT), изучили взаимосвязь между этими величинами и различными термодинамическими свойствами газов. Ньютон построил усредненные для группы реальных газов графики (10.36), которые представлены на рис. 39—41. Этими графиками и таблицами к ним обычно и пользуются при термодинамическом расчете химических равновесий в газах при высоких давлениях. По графикам для γ нетрудно определить вторую цифру после запятой; в таблицах приведены и третьи цифры, но это, по-видимому, превосходит действительную точность указываемых значений γ ,

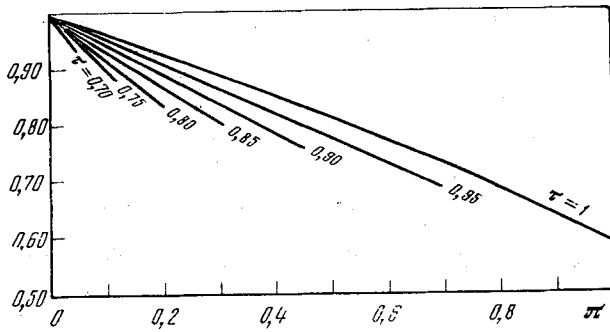


Рис. 39. Зависимость коэффициента летучести газов от приведенных давления и температуры (область низких давлений)

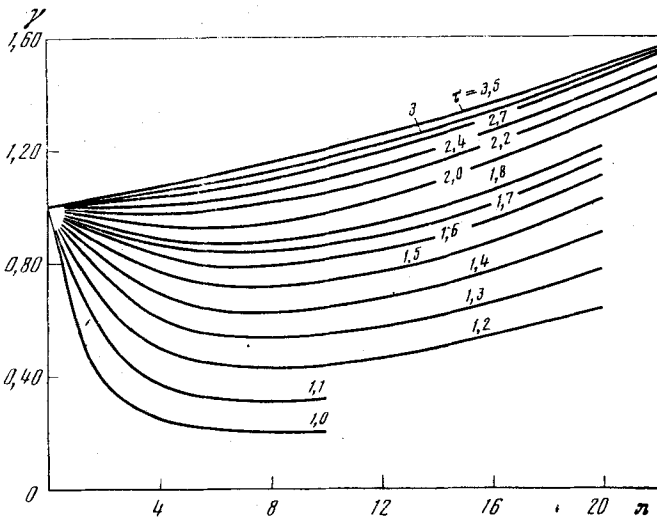


Рис. 40. Зависимость коэффициента летучести газов от приведенных давления и температуры (область умеренных давлений)

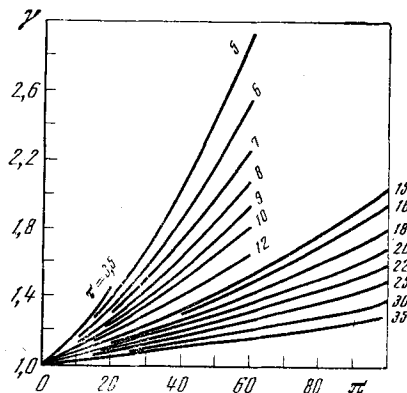


Рис. 41. Зависимость коэффициента летучести газов от приведенных давления и температуры (область высоких давлений)

так как эти значения получены, как уже упоминалось, усреднением коэффициентов летучести для довольно большого числа газов, среди которых далеко не все могут считаться действительно подобными друг другу. Так, чтобы включить в эту группу He, Ne и H₂, Ньютону пришлось искусственно «подправить» определение π и τ для этих трех газов, добавив к p_k (в атмосферах) и T_k (в градусах) по одинаковому числу 8.

Главный недостаток вычислений, выполненных Ньютоном, Доджем и др., а также аналогичных более поздних исследований заключается, так сказать, в «насильственном» (необоснованном) объединении веществ, которые в действительности далеки от термодинамического подобия. Это резко снижает точность, а стало быть, и практическую пригодность усредненных диаграмм и эмпирических формул. Вряд ли приходится сомневаться, что применение метода термодинамического подобия для быстрого определения коэффициентов летучести в будущем получит всеобщее признание. Но это произойдет только после того, как будет всесторонне разработана удачная, правильная в физической основе классификация веществ на группы, объединяющие вещества, которые по термодинамическим свойствам в достаточной мере сходны друг с другом. Для каждой такой группы должна быть построена своя диаграмма $\gamma = f(\pi, \tau)$ или найдено ее аналитическое выражение.

10.3. Летучесть и термодинамические соотношения, аналогичные e -теореме Больцмана

Сопоставим три изотермических процесса α -сублимации (три варианта «внедрения» реального вещества в α -фазу).

1. Когда такой процесс осуществляется при термодинамическом равновесии вещества и его насыщенного α -пара, то на один моль вещества затрачивается работа

$$A_{\text{равн}} = p\nu - RT. \quad (10.37)$$

2. Затрата работы на внедрение вещества в α -фазу при неизменности объема равна приросту свободной энергии $A_v = F_v^\alpha - F$, но $F = Z - p\nu$ и $F_v^\alpha = Z_v^\alpha - RT$; следовательно,

$$A_v = (Z_v^\alpha - Z) + A_{\text{равн}}. \quad (10.38)$$

3. Если вместо объема сохранять неизменным давление, то, поскольку процесс по условию изотермичен, затрата работы также будет выражаться приростом свободной энергии $A_p = F_p^\alpha - F$, однако состояние α -газа теперь будет иным ($F_p^\alpha \neq F_v^\alpha$). Аналогично предыдущему можно написать

$$A_p = (Z_p^\alpha - Z) + A_{\text{равн}}. \quad (10.39)$$

В выражение полного термодинамического потенциала α -газа, кроме чисто температурных членов, входит с положительным знаком член $RT \ln p^\alpha$. Для второго процесса (в величине Z_v^α) $p^\alpha = RT/\nu$; для третьего процесса (в величине Z_p^α) $p^\alpha = p$. Поэтому можно написать тождество

$$Z_p^\alpha - Z_v^\alpha = RT \ln \frac{p\nu}{RT},$$

или, что то же,

$$p = \frac{RT}{\nu} \exp\left(\frac{Z_p^\alpha - Z_v^\alpha}{RT}\right). \quad (10.40)$$