

Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

ДАВЛЕНИЕ ПАРА: 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТОЧНОСТИ НОВОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ

Введение. В первом сообщении [1] на основе использования параметров межмолекулярного взаимодействия в виде энергии системы, отклоненной от равновесия сил притяжения и отталкивания, и собственной энергии молекул получено уравнение

$$P_j^H = P_{j_0}^H \cdot e^{\frac{t}{b_j - c_j t}}, \quad (1)$$

описывающее зависимость упругости пара j -того вещества P_j^H от температуры t (в $^{\circ}\text{C}$).

Из (1) следует, что при $t = 0^{\circ}\text{C}$ $P_j^H = P_{j_0}^H = \alpha_j$, так что в это уравнение можно ввести 3-ий параметр α_j , величина которого является (также, как и величины b_j и c_j) специфической характеристикой j -того вещества:

$$P_j^H = \alpha_j \cdot e^{\frac{t}{b_j - c_j t}}. \quad (2)$$

Постановка задачи. Из общности теоретических положений, послуживших основой для вывода этой новой зависимости давления насыщенного пара от температуры, следует возможность эффективного применения уравнения (2) в широком диапазоне температуры и давления для веществ разнообразных состава, строения и свойств, находящихся во всех агрегатных состояниях. При этом утверждение об общем характере относится к структуре уравнения (2), тогда как значения коэффициентов α_j , b_j и c_j нужно находить по экспериментальным данным, полученным для каждого отдельно взятого вещества.

Результаты работы. Экспериментальные данные по упругости паров в настоящее время получают различными методами [2].

Прямое определение давления пара вещества выполняется с помощью ртутных, спиральных, мембранных, радиационных манометров.

Косвенное определение давления пара вещества предполагает его вычисление по результатам измерения других физических величин, полученных в ходе опыта.

Так, измерив потерю массы Δm_j вещества, находящегося в объеме V при температуре T , вычисляют

$$P_j^H = \frac{\Delta m}{M_j} \cdot \frac{RT}{V}, \quad (3)$$

где M_j – молекулярная масса j -того вещества.

Поскольку $\frac{\Delta m}{M_j} = \Delta N_j$, кмоль, из (3) следует, что

$$P_j^H V = \Delta N_j \cdot RT.$$

Ясно, что для расчета по (3) нужно допустить, что насыщенный пар j -того вещества в условиях опыта обладает свойствами идеального газа.

Если определена мольная теплота испарения жидкости $q_{исп}$ [3, с.167] и известно давление P_1^H при температуре T_1 , то давление P_2^H при температуре T_2 можно найти по формуле

$$P_2^H = P_1^H \cdot e^{\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \cdot q_{исп}}, \quad (4)$$

которая следует из формулы (V-3) в [3, с.163].

Это уравнение получено с допущением того, что разность коэффициентов сжимаемости газа и жидкости

$$Z_{Г} - Z_{Ж} = 1,$$

что в наибольшей степени вероятно при $Z_{Ж} = 0$ и $Z_{Г} = 1$, т.е. если считать жидкость несжимаемой, а пар – идеальным газом.

При использовании метода "струи" над поверхностью вещества под общим давлением P пропускают N_2 моль инертного газа и определяют число моль N_1 унесенного потоком пара вещества. Давление насыщенного пара P_1^H определяют по формуле [2, с.254]:

$$P_1^H = P \cdot \frac{N_1}{N_1 + N_2}. \quad (5)$$

Эта формула не учитывает реальные свойства насыщенного пара вещества и его содержания φ_1 в потоке инертного газа, которое определяется линейной скоростью этого потока (струи).

Можно показать, что более точное выражение имеет вид

$$P_1^H = \frac{P}{\varphi_1 \left(1 + \frac{Z_2}{Z_1} \cdot \frac{N_2}{N_1} \right)}. \quad (6)$$

Видно, что только если $Z_1 = Z_2$ и соотношение скорости струи и скорости испарения приводят к $\varphi_1 = 1$, из (6) получается (5).

В методе Ленгмюра, экспериментально определив массу вещества m , испарившегося в вакууме с единицы поверхности S за единицу времени τ , величину давления насыщенного пара вычисляют по формуле

$$P^H = \frac{m}{\alpha \cdot S \cdot \tau} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (7)$$

где α – безразмерный¹ коэффициент Ленгмюра.

В методе Кнудсена экспериментально определено количество насыщенного пара, выходящего из сосуда за единицу времени через отверстие известной малой площади, т.е. скорость испарения W^m . Давление пара вычисляют по формуле

¹ Под корнем в (7) имеем $\frac{Дж}{кг} = \frac{м^2}{сек^2}$ и $[P^H] = \frac{Н}{м^2} = \frac{кг}{м \cdot сек^2}$ (табл.2 в [4]).

$$P^H = \frac{W^m}{K} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}, \quad (8)$$

где K – коэффициент (безразмерный, если $[W^m] = \frac{\text{кг}^2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$).

Известны и другие методы косвенного определения давления насыщенных паров (например, изотонный метод, основанный на измерении активности неактивного образца [2]). Общей чертой этих методов являются инструментальные измерения некоторых физических величин и вычисление по измеренным значениям давления паров с помощью приведенных формул. При этом первое порождает случайную составляющую ошибки окончательного результата, а второе, вследствие несовершенства формул, систематическую.

Выводы. Таким образом, фактические данные могут отклоняться от расчётных по (2) значений упругости паров веществ не только из-за сложности измерений в широких диапазонах температуры и давления, исключительного разнообразия исследуемых веществ, изгибов кривых давления пара в точках плавления² и обрыва этих кривых в критических точках³, но и из-за случайных ошибок эксперимента и систематических ошибок порождаемых формулами, используемыми в косвенных методах.

Тем не менее, по нашему мнению, наиболее полным и надёжным источником фактических данных по зависимости упругости паров от температуры остаются таблицы, приведенные в [6], в которых собраны результаты, полученные множеством авторов различными методами.

Эти результаты охватывают интервал практически от абсолютного нуля температуры (гелий: $-271,7^{\circ}\text{C}$, водород: $-263,3^{\circ}\text{C}$) до критических точек, в которых кривая давления пара обрывается³.

Таблицы включают данные по 336-ти неорганическим (по 296-ти при $P_j^H \leq 101.325$ кПа и по 40-ка при 101.325 кПа $\leq P_j^H \leq P_{кр}$) и 1300 органическим (по 1202-ум при $P_j^H \leq 101.325$ кПа и по 98-ми при 101.325 кПа $\leq P_j^H \leq P_{кр}$) веществам.

При отборе данных для анализа точности уравнения (2) стремились в выборке представить весь доступный температурный интервал для органических и неорганических соединений.

Оказалось, однако, что в области температур, близкой к абсолютному нулю, давления паров представлены настолько узким температурным интервалом (для гелия в $^{\circ}\text{C}$ $-271,7$ + $-268,6$; для водорода $-263,3$ + $-252,5$), что прогноз по (2) с найденными по таким данным коэффициентами представляется некорректным. Это заключение усиливается еще и тем, что для таких веществ давление паров при $t = 0^{\circ}\text{C}$, равное коэффициенту α_j в (2), имеет слишком большое значение ($10^8 \leq \alpha_j \leq 10^{10}$).

В связи с этим целесообразно ограничиться выбором веществ, представленных в табл.1 и 2.

В этих таблицах приняты следующие обозначения:

- | | |
|---|---|
| - 23п – аргон Ar | - 3п – бромистый алюминий AlBr ₃ |
| - 43п – диборан B ₂ H ₆ | - 4п – хлористый алюминий AlCl ₃ |

² При плавлении вещества давление его пара растет, несмотря на то, что температура остается постоянной [5].

³ В критической точке (при $T_{кр}$ и $P_{кр}$) полностью исчезают различия жидкости и пара вещества [5].

- 8n – аммиак NH₃
- 2n – боргидрид алюминия AlB₃H₁₂
- 160n – молибден Mo
- 58n – углерод C
- 285n – вольфрам W
- 160o – этиловый спирт C₂H₅OH
- 188o – антрацен C₁₄H₁₀
- 1191o – докозан C₂₂H₄₆
- 1200o – октакозан C₂₈H₅₈
- 142n – хлористый свинец PbCl
- 1n – алюминий Al
- 80o – этилен C₂H₄
- 19o – формальдегид CH₂O
- 420o – бензол C₆H₆
- 174o – глицерин C₃H₅(OH)₃
- 137n – железо Fe
- 7n – оксид алюминия Al₂O₃
- 29n – мышьяковистый водород AsH

Таблица 1 – Парциальное давление и температура насыщенных паров органических веществ ($P_j^H \leq 101.325$ кПа)

P_j^H , кПа	19o	420o	32o	106o	174o	1088o	1191o	1200o
0.1333	...	-36.7	-44.0	-31.3	125.5	145.0	143.8	226.5
0,6666	...	-19.6	-25.3	-12.0	153.8	173.5	108.0	260.3
1,3332	-88.0	-11.5	-16.2	-2.3	167.2	187.2	198.0	277.4
2,6664	-79.6	2.6	-6.0	8.0	182.2	201.9	218.0	295.4
5.3320	-70.6	7.6	5.0	19.0	198.0	217.5	239.8	314.2
7.9990	-65.0	15.4	12.1	26.0	208.0	231.8	252.7	326.8
13.3300	-57.3	26.1	21.2	34.9	220.1	250.0	270.4	341.8
26.6600	-46.0	42.2	34.8	48.4	240.0	279.0	299.1	364.8
53.3380	-33.0	60.6	49.9	63.5	263.0	310.2	328.8	388.9
101.3250	-19.5	80.1	64.7	78.4	290.0	342.0	360.0	412.5
$T_{пл}$, °C	-98.0	5.5	-97.8	-112.0	17.90	217.5	44.5	61.60

Здесь $T_{пл}$ – температура плавления вещества.

Таблица 2 – Парциальное давление и температура насыщенных паров неорганических веществ ($P_j^H \leq 101.325$ кПа)

P_j^H , кПа	23n	43n	29n	8n	2n	3n	4n	142n	1n	137n	7n	160n	58n	285n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0.1333	-218.2	-159.7	-142.6	-109.1	...	81.3	100	547	1284	1787	2148	3102	3586	3990
0,6666	-213.9	-149.5	-130.8	-97.5	-52.2	103.8	116.4	615	1421	195	2306	3393	3828	4337
1,3332	-210.9	-144.3	-124.7	-91.9	-42.9	118.0	123.8	648	1487	2039	2385	3535	3946	4507
2,6664	-207.9	-138.5	-117.7	-85.8	-32.5	134.0	131.8	684	1555	2128	2465	3690	4069	4690
5.3320	-204.9	-131.6	-110.2	-79.2	-20.9	150.6	139.9	725	1635	2224	2549	3859	4196	4886

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
7.9990	-202.9	-127.2	-104.8	-74.3	-13.4	161.7	145.4	750	1684	2283	2599	3964	4273	5007
13.3300	-200.5	-120.9	-98.0	-68.4	-3.9	176.1	152.0	784	1749	2360	2665	4109	4373	5168
26.6600	-195.6	-111.2	-87.2	-57.0	11.2	199.8	161.8	833	1844	2475	2766	4322	4516	5403
53.3380	-190.6	-99.6	-75.2	-45.4	28.1	227.0	171.6	893	1947	2605	2874	4553	4660	5666
101.3250	-185.6	-86.5	-62.1	-33.6	45.9	256.3	180.2	954	2056	2735	2977	4804	4827	5927

ЛИТЕРАТУРА

1. Давление пара: новая зависимость давления от температуры / Барский В.Д., Кравченко А.В., Рудницкий А.Г., Гуревина Н.Л. // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С.46-53.
2. Вопросы современной металлургии: монография. Том III / Харлашин П.С., Гуляев В.М., Барский В.Д., Гладкий В.Н. – ГВУЗ "ПГТУ", 2013. – 740с.
3. Бретшнайдер Ст. Свойства газов и жидкостей / Ст.Бретшнайдер. – М.: Химия, 1966. – 536с.
4. Бесков С.Д. Термохимические расчеты / Бесков С.Д. – М.: Высшая школа, 1966. – 520с.
5. Х.Кухлинг. Справочник по физике / Х.Кухлинг. – М.: Мир, 1983. – 519с.
6. Сталл Д.Р. Таблицы давления паров индивидуальных веществ / Сталл Д.Р. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. – 71с.

Поступила в редколлегию 10.04.2014.