

УДК 536.423.4+532.612

О СВЯЗИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ
С ТЕПЛОТОЙ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

Хайдаров Г. Г.

На основе общего представления о процессах испарения и дробления капель жидкости уточнена зависимость поверхностного натяжения от теплоты парообразования. Проверка зависимостей по имеющимся справочным данным о теплофизических свойствах газов и жидкостей показала хорошее согласие опытных значений с расчетными для 64 веществ при изменении температур от -253 до 200°C ; особенно хорошее согласие получено для веществ, имеющих формы молекул, близкие к шарообразным.

При расчете аппаратов, в которых осуществляются процессы конденсации, испарения или диспергирования жидкости, наиболее важными величинами являются удельная теплота парообразования r и поверхностное натяжение σ . Однако далеко не всегда обе величины известны. Данная работа посвящена выводу соотношения, связывающего указанные величины. Использование этого соотношения может оказаться весьма полезным для расчета аппаратов в случае, когда известна лишь одна из величин σ или r .

Представление процесса испарения как дробления жидкости до размеров молекул позволило Ленгмюру [1] установить взаимосвязь σ и r . Согласно [1], поверхностное натяжение определяется отношением теплоты парообразования к сферической площади поверхности испарившихся молекул. Однако расчетные значения σ отличаются от опытных на $-30+100\%$ [1] даже для веществ с симметричными молекулами, например водорода и аргона.

Концепция [1] развита Френкелем [2], который ввел понятие поверхностной энергии. Согласно [2], величина r прямо пропорциональна поверхностной энергии. Однако введение новой физической переменной — поверхностной энергии — не могло дать расчетных зависимостей $\sigma = \sigma(r)$.

Основываясь на общности представлений о механизмах испарения и разрыва жидкости при определении поверхностного натяжения, выведем зависимость поверхностного натяжения от удельной теплоты парообразования. Примем следующие допущения: каждая молекула жидкости имеет форму шара радиусом R ; переход вещества из жидкого состояния в газообразное происходит за счет разрыва связей между молекулами; взаимодействием между молекулами газа пренебрежем.

Для удобства рассуждений назовем энергию, необходимую для разрыва связей между молекулами жидкости при испарении энергией распаковки (E). Тогда процесс испарения можно представить как распаковку каждой молекулы и увеличение объема за счет распакованных молекул газа.

Для изобарного процесса энтальпию можно записать в виде

$$dI = dU + pdV, \quad (1)$$

где I — энтальпия; Дж; U — внутренняя энергия, Дж; p — давление, Па; V — объем, м^3 .

Представляя испарение как распаковку молекулы, можно записать $dU = dE$. Работа расширения идеального газа после распаковки

$$p dV = \frac{R_s T dm}{M} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho} \right), \quad (2)$$

где R_y — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К); T — температура, К; m — масса испарившейся жидкости, кг; M — молекулярная масса, кг/моль; ρ_n, ρ — плотности пара и жидкости, кг/м³. Изменение энтальпии в процессе испарения при $T=\text{const}, p=\text{const}$

$$dI = r dm. \quad (3)$$

Из (1)–(3) получим выражение для энергии распаковки через удельную теплоту парообразования

$$dE = dm \left[r - \frac{R_y T}{M} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho} \right) \right]. \quad (4)$$

Поверхностное натяжение жидкости для плоской поверхности определяется как

$$\sigma = A/F, \quad (5)$$

где A — работа разрыва двух соседних слоев жидкости, Дж; F — площадь разрыва, м². Тогда можно представить, что работа A затрачивается на распаковку молекул одного слоя в направлении одной оси, т. е. $A = 1/6 E$, а энергия распаковки слоя жидкости

$$E = 6\sigma F. \quad (6)$$

Рассмотрим упаковку молекул в жидкости, при которой каждая шарообразная молекула будет занимать объем куба ($8R^3$) со стороной $2R$. Площадь разрыва между двумя соседними слоями при распаковке, приходящаяся на одну молекулу, равна боковой поверхности куба ($4R^2$), а радиус такой молекулы жидкости

$$R = (M/8N\rho)^{1/3}, \quad (7)$$

где N — число Авогадро, кмоль⁻¹. В общем случае для реальных молекул следует ввести безразмерный коэффициент

$$n = R_0/R, \quad (8)$$

где R_0 — эффективный радиус молекулы, м.

Запишем выражение энергии распаковки одной реальной молекулы через поверхностное натяжение и теплоту парообразования

$$6\sigma 4R_0^2 = \frac{M}{N} \left[r - \frac{R_y T}{M} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho} \right) \right]. \quad (9)$$

После подстановки (7) и (8) в (9) получим зависимость поверхностного натяжения от удельной теплоты парообразования

$$\sigma = \left[r - \frac{R_y T}{M} \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho} \right) \right] \frac{M^{1/3} \rho^{2/3}}{6N^{1/3} n^2}. \quad (10)$$

Формула (10) была проверена по данным [3–5] нахождением введенного в (8) коэффициента n для 64 веществ по табличным значениям $r, \rho, \rho_n, M, \sigma$ при одинаковых температурах (от -253 до $+200^\circ\text{C}$). Значения $n \approx 1$ получены для веществ, молекулы которых симметричны и близки к шарообразным:

N_2	Ar	C_6H_6	O_2	CCl_4
1,00	1,03	1,04	0,99	1,03

Для таких веществ достаточно одного из значений σ, r, dU , чтобы определить два других. Максимальные значения n были получены для спиртов ($n = 1,5 \pm 0,15$). Для аммиака, воды, двуокиси серы, двуокиси углерода $n = 1,3 \pm 0,1$, во всех остальных случаях (55 веществ) получено $n = 1,05 \pm 0,15$, что хорошо согласуется с гипотезой о распаковке молекул жидкости. Влияние температуры на n определялось для воды в интервале от 0 до 130°C , двуокиси серы от -50 до 50°C , аммиака — от -50 до 50°C .

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	n	Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	n
Ar	-189	1,03	гексен-1	20	1,10
Ne	-248	0,94	гептен-1	20	1,09
N ₂	-193	1,00	октен-1	20	1,08
H ₂	-253	0,90	бензол	20	1,04
O ₂	-183	0,99	толуол	20	1,05
Cl ₂	20	1,12	о-ксилол	20	1,05
CO	-193	1,01	этилбензол	20	1,05
CH ₄	-180	0,89	n- и m-ксилол	20	1,06
C ₂ H ₆	-90	1,05	кумол	200	1,17
C ₃ H ₈	-42	1,11	дифенил	200	1,17
n-C ₄ H ₁₀	-1	1,12	моноизопропилди-	100	1,08
изо-C ₄ H ₁₀	-30	1,08	фенил		
n-C ₅ H ₁₂	20	1,124	CHCl ₃	20	1,05
изо-C ₅ H ₁₂	20	1,118	CCl ₄	20	1,03
n-C ₆ H ₁₄	20	1,10	CF ₂ Cl ₂	20	1,28
n-C ₇ H ₁₆	20	1,08	CHF ₂ Cl	-100	1,03
n-C ₈ H ₁₈	20	1,09	C ₂ F ₃ Cl ₃	20	1,11
изо-C ₈ H ₁₈	20	1,07	C ₆ H ₅ Cl	20	1,03
n-C ₉ H ₂₀	20	1,09	CH ₃ OH	20	1,63
n-C ₁₀ H ₂₂	20	1,09	C ₂ H ₅ OH	20	1,52
n-C ₁₂ H ₂₆	25	1,11	C ₃ H ₇ OH	20	1,47
n-C ₁₃ H ₂₈	25	1,12	изо-C ₃ H ₇ OH	40	1,43
n-C ₁₄ H ₃₀	25	1,12	ацетилен	-81	1,13
n-C ₁₅ H ₃₂	25	1,13	CH ₃ COOH	20	0,96
n-C ₁₆ H ₃₄	25	1,14	ацетон	20	1,19
n-C ₁₇ H ₃₆	25	1,14	диэтиловый эфир	30	1,15
n-C ₁₈ H ₃₈	30	1,15	этилацетон	80	1,23
n-C ₁₉ H ₄₀	30	1,16	CO ₂	-40	1,40
Циклогексан	20	1,03	H ₂ O	20	1,28
Метилциклогексан	20	1,04	NH ₃	20	1,33
Пропадиен	-30	1,11	SO ₂	50	1,23
Анилин	180	1,17	C ₄ H ₉ OH	20	1,38

Изменения n в указанных пределах составили соответственно: 7, 18 и 18, что укладывается в $\pm 9\%$.

С увеличением температуры значения n монотонно увеличивались. При приближении ее к критической, значения n резко возрастают, поскольку формула (10) справедлива только для идеальных и близких к ним газов. В таблице приводятся расчетные значения для 64 веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir I. Chem. Rev., 1933, v. 13, p. 147.
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
3. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
4. Справочник химик. Т. 1. М.—Л.: Госхимиздат, 1962. 1072 с.
5. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1976. 552 с.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
10.V.1982