

ПАРНО НАЛЯГАНЕ НА ТЕЧНОСТИ

Б. В. Тошев

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. Парното налягане в чисти течности е равновесната константа във физикохимичната система течност $\rightleftharpoons$ пари. Следователно тази величина зависи от температурата. Чрез микроскопски подход е показано защо парното налягане се повишава с температурата и защо парните налягания при плоска и изкривена повърхност, но при една температура, са различни.

Keywords: vapor pressure, liquids, plane-parallel and curved phase surfaces

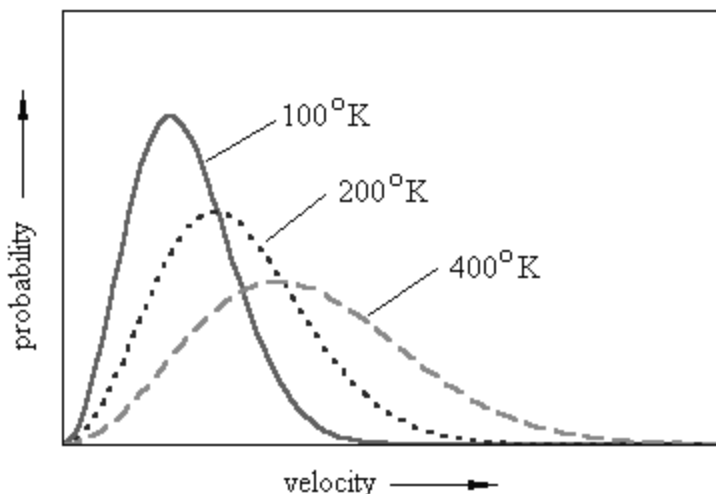
Увод

При каква температура се изпарява водата? Много хора – между тях ученици, студенти и дори учители, казват: „при 100 градуса“. Правилният отговор е, че водата се изпарява при всяка температура, водата се изпарява дори, когато е под формата на лед, но водата кипи тогава, когато температурата е 100°C, ако външното налягане е 1 атм (101325 Па).

Водата започва да кипи тогава, когато нейното парно налягане се изравни с външното налягане.

Тази статия е за парното налягане на чистите течности. Нейната цел е преодоляването на неточностите и грешките, които намират място в учебната литература. Такива грешки има във всеки учебник за средното училище. Ето няколко грешни или заблуждаващи твърдения, взети от случайно избран учебник (Нейков et al, 2006):

„Изпарението се дължи на наличието на молекули в течността с различна по стойност кинетична енергия. Най-богатите на енергия молекули преодоляват междумолекулните взаимодействия в течността. С повишаването на температурата на течността все по-голям брой молекули имат енергия със стойности над тези, необходими за преодоляване на вътрешномолекулните взаимодействия в течността и съответно налягането на парите над течността нараства. Установява се динамично равновесие между течност и пари. За всяка температура, при установено равновесие, парното налягане е точно определена величина p и се нарича парно налягане.“



Фигура 1. Разпределение на молекулите на един газ по скорости:
Закон на Максвел, който за течности не е валиден

В този текст няма верни твърдения и затова вредата от него за обучаваните е особено голяма. Направеното разсъждение изглежда правдоподобно, защото учениците вече знаят добре от курсовете по химия и физика, че за един газ в равновесие неговите молекули са разпределени по скорости, импулси и кинетични енергии по закона на Максвел (Toshev, 2013b) (фиг. 1). Следователно в газа има молекули, които се движат бавно и имат малка кинетична енергия, но има и такива, които се движат бързо и за тях кинетичната им енергия е с големи стойности. При това учениците знаят, че с повишаване на температурата ще нараства броят на молекулите, които имат енергия, по-голяма от някаква средна стойност на кинетичната енергия на газовата система; тази средна стойност на съвкупността на молекулите, които изграждат газовата система, е статистическият аналог на вътрешната енергия на газа – термодинамична величина, която при дадено количество газ се увеличава с повишаване на температурата (Toshev, 2013a). В горния текст процесът на изпарение на една течност е обяснен с такива представи. Но течностите са кондензирани тела с близък порядък в структурата си и за тях законът на Максвел изобщо не е в сила, така че никакво разпределение на молекулите на течността по енергии не съществува. Има и втора причина, по която горните твърдения не могат да бъдат верни. Представата, че с енергетичния фактор може да се обясни процесът на изпарение на една течност е концептуално погрешна. Всеки знае, че изпарението е ендотермичен процес. Следователно от гледна точка на термоди-

намиката изпарението е невъзможен процес, освен ако не се вземе под внимание ентропийният фактор (Тошев, 1994) – при изпарението енталпията на системата расте, но и ентропията на системата расте поради това, че с преминаването на молекули в газовата фаза на течността им се предоставя възможност да се движат свободно и хаотично – възможности, които в течната фаза не са налице.

Фазовият преход изпарение

С термина „изпарение“ е прието да се означава фазовият преход течност $\rightleftharpoons$ пари. Това е обменен фазов преход. Системата е хетерогенна – изградена е от две обемни фази (течност и газ). Съществува и преходна област между двете обемни фази – повърхностен слой, съществуването на който се манифестира с една термодинамична величина – *повърхностно (междофазово) напрежение*, която е двумерен аналог на *налягането*, което е механична характеристика на обемните фази. Ако системата е *отворена*, изпарението ще продължава до пълното изчерпване на течността. Една течност се изпарява от повърхността си, защото именно молекулите на повърхността се оказват подвластни на „ентропийния фактор“ – това са молекулите, които спонтанно преминават в съседната газова фаза, защото там получават свободата да се движат хаотично и да имат най-различни скорости. При това движение тези молекули могат случайно да се окажат близо до течността и тогава ще бъдат „захванати“ от нея. Именно така се осъществява равновесието течност $\rightleftharpoons$ пари. Ако системата е затворена при дадена температура, налягането в газовата фаза се нарича *парно налягане p* или *налягане на наситените при дадената температура пари*.

Парно налягане – макроскопски подход

Равновесието във физикохимичните и химичните системи се достига, когато *свободната им енергия* достига минималната си стойност. Свободната енергия е тази част от вътрешната енергия на системите, която в термодинамични процеси може да бъде превърната в работа. Тази екстензивна термодинамична функция държи сметка за двата основни фактора – енергетичен и ентропиен, които едновременно трябва да се държат под око, за да се определи посоката на спонтанно протичане на процесите в термодинамичните системи: при постоянни температура и обем това е *свободната енергия на Хелмхолц*, $F=U-TS$; при постоянни температура и налягане това е *свободната енергия на Гибс*, $G=H-TS$ (U , H , S , V , T – вътрешна енергия, енталпия, ентропия, обем и температура съответно). Мястото на минимума на свободната енергия в енергетичния профил на процеса се определя чрез *закона за действие на масите*. Аналитичен израз на закона за действие на масите е формулата за равновесната константа K_p (при $T, p=\text{const}$) или K_c (при $T, V=\text{const}$) (Toshev, 2013a).

От училищния курс по химия е добре известно, че във формулата за равновесната константа не участват величини, които се отнасят до кондензираните тела, които могат да присъстват във физикохимичната или химичната система.

Тогава законът за действие на масите за равновесието

$$\text{течност} \rightleftharpoons \text{пари} \quad (1)$$

се записва по следния начин

$$K_p = p \quad (2)$$

Този резултат е особено важен – той показва какъв смисъл се влага в термина „парно налягане на течност“. Това е *равновесната константа* на процеса течност $\rightleftharpoons$ пари. И понеже равновесната константа по закона за действие на масите зависи само от температурата (мястото на минимума на свободната енергия в термодинамичната система може да се промени единствено при изменение на температурата), тогава изводът трябва да бъде, че парното налягане на една течност ще се променя при промяна в температурата на физикохимичната система. Нека да видим защо при повишаване на температурата парното налягане на течността също се повишава. Уместно е пак да напомним, че с повишаването на парното налягане, когато то достигне стойността на външното налягане, прилагано върху течността, тя – течността, ще започне да кипи.

Защо с повишаване на температурата парното налягане се повишава – микроскопски подход

В реалността частиците на една система взаимодействат помежду си. Ако две частици са на голямо разстояние една от друга, това взаимодействие отсъства. С приближаването на две частици една към друга най-напред се появява привличане, което се замества от отблъскване, когато разстоянието между частиците стане много малко. Намирането на закона на взаимодействието е много сложна задача, която за нашите цели не е нужно да бъде решена. Силите на взаимодействието могат да бъдат моделирани чрез т.нар. „сфери на молекулно взаимодействие“. В съгласие с казаното по-горе сферата на молекулно взаимодействие за силите на привличане е по-голяма от сферата на молекулно взаимодействие за силите на отблъскване. В центъра на тези сфери се поставя дадена молекула, разглеждана като масова точка. Тогава, ако друга молекула, също разглеждана като масова точка, се намира вън от сферата на молекулно взаимодействие, двете молекули не чувстват присъствието си; но ако втората молекула се намира вътре в сферата на молекулно взаимодействие, тогава двете молекули се привличат (при по-голямата сфера) или отблъскват (при по-малката сфера).

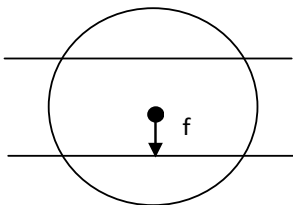
Нека една молекула от парите над течността при своето хаотично движение се е оказала близо до границата, която разделя двете обемни фази в равновесната

система – газовата и течната. „Близо“ означава, че сферата на молекулно действие, моделираща силите на привличане между молекулите, се сече от фазовата граница, която приемаме за плоска (фиг. 2). В този случай молекулата ще се окаже под действието на една сила f , която ще „дърпа“ газовата молекула към течността. Големината на тази сила зависи от закона за взаимодействието (фактор α), от обема на сферичния сегмент β (който е в граници от 0 до $2/3\pi R^3$; R – радиус на сферата на молекулно действие, в зависимост от разстоянието на централната газова молекула от повърхността на течността и от числото v – брой молекули в единица обем в течната фаза:

$$f = \alpha\beta\gamma \quad (3)$$

В действителност силата f е по-малка от тази, означена във формула (3), защото има и молекули от газовата фаза, които действат привличащо върху разглежданата централна молекула. Това са молекулите, които при свободното си движение са попаднали в друг сферичен сегмент, симетричен на първия и с неговия обем, показан в горната част на фиг. 2. Тези „газови“ молекули не могат да компенсират действието на „течните“ молекули, защото плътността на течността (1) е много по-голяма от плътността на газа (g), $v^l \gg v^g$.

От големината на силата f зависи при какво парно налягане p ще се установи равновесието между течността и парите при фазовия преход изпарение. Когато тази сила е по-голяма, равновесието ще се установява при по-ниски парни налягания. Когато тази сила е по-малка, тогава равновесието между течността и парите ще се установява при по-високи парни налягания. С повишаване на температурата плътността на течността намалява, т.е. силата f ще бъде по-голяма при по-ниските температури и по-малка при по-високите температури. От тук недвусмислено следва, че парното налягане на течността с повишаване на температурата също ще се повишава.



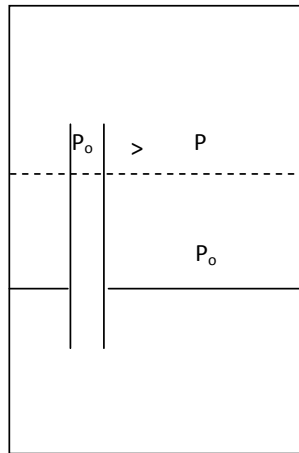
Фигура 2. Парно налягане над плоска фазова повърхност

Един вечен двигател

От XVIII век съществува категорична забрана за разглеждане на проекти за вечни двигатели (perpetuum mobile). Вечен двигател не може да съществува, защото той

противоречи на принципите на термодинамиката. Следователно, ако се предложи конструкция или идейна схема на предполагаем вечен двигател, тогава трябва да се положат усилия да се открият грешките в разсъжденията, които са довели до такъв мним проект. Често това не е лесна задача. Ето един пример (фиг. 3).

На дъното на един затворен съд, поставен в термостат, има вода. При дадената температура парното налягане непосредствено над повърхността на водата е p_o . В тази течност е потопена капиляра. Известно е, че течността се качва нагоре по капилярата и достига до някакво ниво, което е отдалечено от повърхността на „голямата“ течност. Височината, на която се покачва водата в капилярата, зависи от сечението на капилярата – тя е по-голяма, когато капилярната тръба е по-тясна, и по-малка, когато тръбата е по-широка.



Фигура 3. Идейна схема на вечен двигател

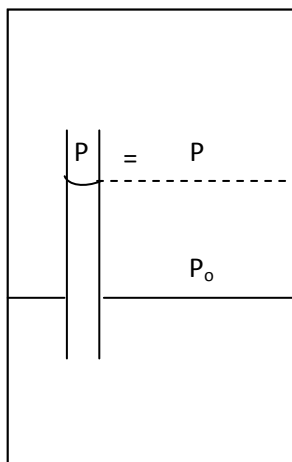
Помнейки, че парното налягане зависи единствено от температурата, а тук температурата е зададена от термостата и е една и съща навсякъде, изглежда разумно да допуснем, че парното налягане и непосредствено над повърхността на течността в капилярата е p_o . Тази конструкция се реализира в условията на гравитация, което означава, че налягането в парите намалява с отдалечаването от повърхността на „голямата“ течност по барометричната формула (Toshev, 2013b). Тъй като височината на капилярния стълб течност (z) не е особено голяма, за пресмятането на налягането на парите там би могло да се използва и законът на Паскал (Toshev, 2013b):

$$p = p_o - p^g g z \quad (4)$$

(p^g е плътността на парите; g – земното ускорение).

Забелязва се, че на една и съща екипотенциална повърхност z в съседство има две различни налягания $p_o > p$. Такава система не може да бъде в равновесие. В такива случаи се очаква пренос на вещество от мястото с по-високо налягане към мястото с по-ниско налягане. Този пренос на вещество ще направи парите *преситени*. Всеки знае, че преситените пари кондензират, при което ще има пренос на вещество към течната фаза. Височината на течността в капилярата обаче не може да се промени, защото, както вече казахме, z зависи само от сечението на капилярата. Тогава, за да се запази $z = const$, трябва да има пренос на течност нагоре по капилярата. Цикълът се затваря и вечният двигател е готов.

Каква е фаталната грешка, която е допусната в горното разсъждение, довело до невъзможен резултат? Всеки, който е виждал как се изкачва водата в една капиляра, не може да не е забелязал, че повърхността на течността в капилярата не е плоска – образува се т.нар. вдлъбнат менискус, като вдлъбнатината е по-силно изразена при по-голяма височина на водния капилярен стълб. Понеже наистина вечен двигател не може да съществува, остава до допуснем, че с изкривяването на фазовата граница парното налягане над нея при дадена температура вече не е такова, каквото е парното налягане над течност с плоска повърхност при същата температура. Ако за въпросната екипотенциална повърхност налягането на парите над менисуса е такова, каквото е налягането в газовата фаза на това място, $p = p_o$, системата ще остане в равновесие и възможността за реализиране на описания по-горе кръгов процес (цикъл) ще отпадне (фиг. 4).



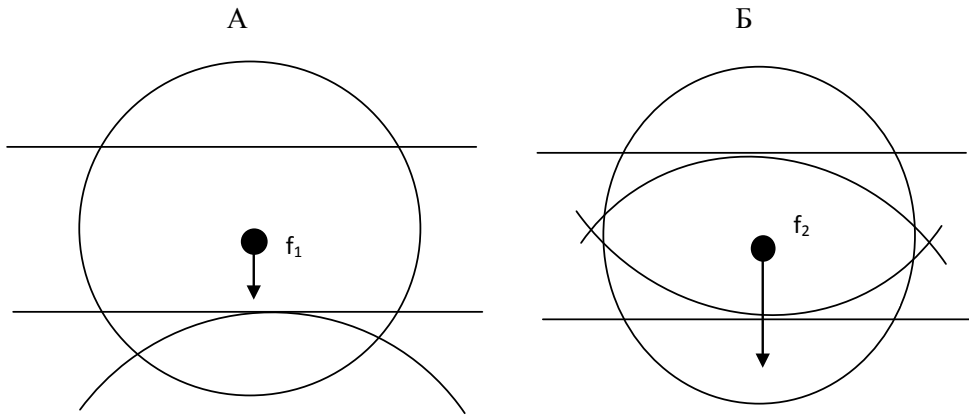
Фигура 4. Парно налягане над вдлъбнат менискус

Тогава остава да разберем защо при дадена температура парните налягания над плоска и изкривена фазова граница са различни по стойност.

Парно налягане над изкривени фазови повърхности

При изкривени фазови повърхности (фиг. 2) трябва да се модифицира по следния начин (фиг. 5).

Сравняването на фигури (2) и (5) с използването на формула (3) води до убеждението, че силите f , от които зависят стойностите на парното налягане в равновесието между течността и парите, са различни: $f_1 < f < f_2$. Различията се дължат на разликите в обемите β във формула (3) – обемът на сферичния сегмент във формула (2) е по-голям от обема на „лещата“ в случая 5 А (изпъкнала повърхност), но по-малък от обема на „лещата“ в случая 5 Б (вдлъбната повърхност).



Фигура 5. А: Парно налягане над изпъкнала фазова повърхност;
Б: Парно налягане над вдлъбната фазова повърхност

Така при изпъкнала повърхност (например капка) равновесието между течността и парите ще се установява при по-високо налягане от онова, което е над плоска течна повърхност при една и съща температура. А при вдлъбната фазова повърхност (течен менискус в капилара, в която течността се изкачва) равновесието между течността и парите ще се установява при по-ниско налягане от онова, което е над плоска течна повърхност при същата температура.

Има случаи, когато менискусът в капиларата не е вдлъбнат, а изпъкнал – например при потапянето на капилара в живак. В тези случаи обаче течността не се изкачва нагоре в капиларата, а потъва надолу в нея и потъва дотам, където условието $p = p$ ще бъде изпълнено.

Заклучение

С една подходяща комбинация на макроскопския и микроскопския подход за изграждане на училищната химия може да се предложи нов поглед върху фазовия преход изпарение и физикохимичната величина парно налягане на течности. Такъв учебен метод към проблема досега не е използван в учебната практика и не присъства в учебната литература. Интерпретирането на парното налягане като равновесна константа на равновесието между течност и собствените ѝ пари е от особена важност за по-нататъшното развитие на проблема, насочено към разбиране на температурните зависимости във фазовите преходи и към капилярните ефекти в тези системи.

ЛИТЕРАТУРА

- Нейков, Г.Д., Караиванов, С.Й., Николова, Л.А., Бенева, С.Т., Овчарова, Л.Д. & Йотова, М.Г. (2006). *Химия и опазване на околната среда: учебник за 10. клас задължителна подготовка*. София: Булвест 2000.
- Тошев, Б.В. (1994). Методични бележки върху учебното съдържание по химия в средното училище. 1. Ентропия. *Химия*, 3 (5), 1 – 8.
- Toshev, B.V. (2013a). Remarks on the school chemistry in Bulgaria: chemical thermodynamics and chemical equilibrium. *Chemistry*, 22, 369 – 379 [In Bulgarian].
- Toshev, B.V. (2013b). Kinetic theory of the ideal gas: derivation of the law of Maxwell and barometric formula from the kinetic equation of Boltzmann. *Chemistry*, 22, 832 – 839 [In Bulgarian].

VAPOR PRESSURE OF LIQUIDS

Abstract. The vapor pressure of a pure liquid is the equilibrium constant in the physicochemical system liquid $\rightleftharpoons$ vapor. Therefore, this quantity depends on temperature. By microscopic approach is shown why the vapor pressure increases with increasing temperature, and why the vapor pressures in the flat and curved phase surfaces (at the same temperature) are different.

✉ **Professor B.V. Toshev**

University of Sofia

1, James Bourchier Blvd.

1164 Sofia, Bulgaria

E-mail: toshev@chem.uni-sofia.bg