

УДК 535.343.31

ФИЗИКА

Академик М. А. СТЫРИКОВИЧ, Г. В. ЮХНЕВИЧ, А. А. ВЕТРОВ,
А. А. ВИГАСИН

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПАРОВ ВОДЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Многие микро- и макрохарактеристики водяного пара, в том числе и его теплофизические и термодинамические параметры, существенно зависят от его молекулярного состава. Однако присутствие в перегретом паре ассоциатов молекул воды до сих пор оставалось во многом спорным. Нахождение доли димеризованных молекул через критические параметры пара приводит к тому, что часть эффекта, обусловленная ассоциацией молекул, искусственно вводится в неидеальность газа. Очевидно, что последнее всегда должно приводить к занижению концентрации комплексов. Так, оценки доли димеров в перегретом паре при давлении 150 ата и температуре 600° К, проведенные Айзенбергом и Козманом по второму вириальному коэффициенту с учетом поправки Берто на неидеальность газа дают величину ~2% ⁽¹⁾. Оценка доли димеров для паров при тех же параметрах по уравнению Вукаловича в предположении, что энергия полного взаимодействия двух молекул воды имеет порядок kT , приводит к аналогичному значению 2–4% ⁽²⁾. В то же время определение концентрации димеров в паре по методу Фаулера ⁽³⁾, при котором полагается, что вся неидеальность обусловлена только ассоциацией, приводит к степени ассоциации уже в несколько десятков процентов.

Проведенные нами измерения доли мономерных молекул в перегретом паре ⁽⁴⁾ показали, что по мере повышения плотности пара степень диссоциации резко меняется и поэтому она должна обязательно учитываться при анализе его свойств.

Настоящая работа посвящена продолжению исследований образования ассоциатов в парах воды высокой плотности и анализу влияния такого комплексобразования на энтальпию и энтропию водяного пара. С этой целью по методике, описанной ранее ⁽⁴⁾, была проведена серия измерений доли мономерных молекул в парах при давлениях от 27 до 180 ата и температуре 360° С. Ряд спектров оптической плотности и составляющие их компоненты приведены на рис. 1. Найденные

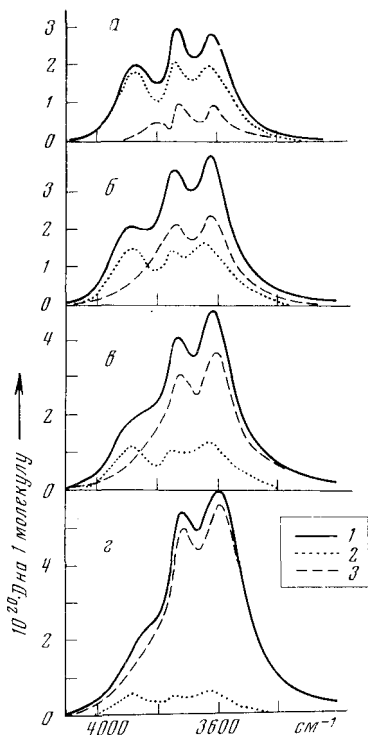


Рис. 1. Спектры оптической плотности паров воды при температуре 360° С и различных давлениях: а — 65; б — 114; в — 143; г — 177 ата; 1 — наблюдаемый суммарный спектр, 2 — спектр мономерной части молекул, 3 — спектр ассоциированных молекул

по этим спектрам степени диссоциации димеров при разных давлениях довольно хорошо ложатся на одну общую кривую (рис. 2), которая показывает, какая доля молекул паров воды ассоциирована.

Определение среднего размера ассоциатов по их спектру поглощения пока невозможно. Поэтому верхняя граница размера комплекса была оценена по уравнению состояния смеси в известной пропорции мономерного и ассоциированного идеальных газов. Для давления 180 ата верхняя граница размера комплекса получается 2,14. Это показывает, что в исследуемом интервале давлений основная доля ассоциированных молекул связана между собой в димеры.

Рис. 2. Зависимость степени диссоциации α комплексов от плотности ρ

Рис. 3. Изменение энтальпии H (а) и энтропии S (б) водяного пара при изотермическом 360°C сжатии. 1 — данные (5); 2—4 — вычисленные значения; 2 — для идеального мономерного газа, 3 — для идеального димерного газа, 4 — для смеси идеальных мономерного и димерного газов

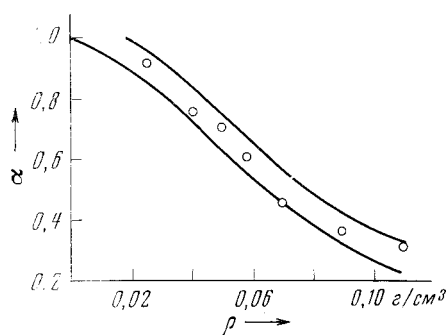


Рис. 2

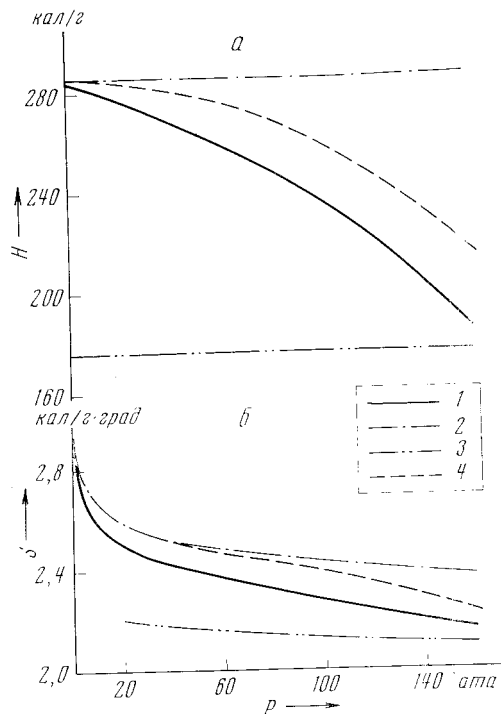


Рис. 3

С выводом о преимущественно димерном составе ассоциатов согласуются и полученные спектры поглощения (рис. 1). Действительно, полосы поглощения комплексов не претерпевают заметного смещения во всем интервале исследованных давлений. Остается неизменной, в пределах точности измерений, также их абсолютная ($65-75 \cdot 10^{-8}$ (см²/(мол·сек)) и относительная интенсивности. Таким образом, все полученные результаты показывают, что молекулярный состав ассоциатов в интервале давлений 70–180 ата существенно не меняется и поэтому в первом приближении может быть принят постоянным.

Установив экспериментально долю ассоциированных молекул и найдя размер ассоциата, было интересно проверить, как такое комплексообразование влияет на термодинамические параметры паров воды и в какой мере механизм ассоциации молекул может объяснить свойства реального перегретого пара. Для этого было проведено сравнение табличных данных энтальпии и энтропии водяного пара (5) с расчетными данными для смеси идеальных мономерного и димерного газов в найденном соотношении.

Найденные ранее (6) закономерности в спектрах связанных молекул воды позволили по частотам валентных колебаний молекул ассоциатов довольно строго оценить их силовое поле и потом рассчитать частоты всех

межмолекулярных колебаний димера и тримера. Частота заторможенного вращения вокруг водородной связи была получена из микроволновых спектров паров воды (⁷):

Используя рассчитанный таким путем колебательный спектр мономеров и ассоциатов и полагая, что в ассоциатах энергия связи, также как и в жидкой воде, равна приблизительно 5 ккал/моль, не представляло труда (⁸) вычислить энтальпию и энтропию смеси заданного состава двух или трех идеальных газов. Результаты проведенных расчетов показывают (рис. 3), что учет димеризации молекул с ростом давления приводит к существенному изменению и энтальпии, и энтропии по сравнению с мономерным идеальным газом. Можно сказать, что в среднем ассоциация молекул обуславливает половину разницы между термодинамическими потенциалами для мономерного идеального газа и табличными данными для реального пара. Расчет термодинамических параметров для случая, когда 14% ассоциированных молекул находятся в форме тримеров приводит практически к таким же зависимостям.

Полученные результаты позволяют думать, что найденная путем спектральных измерений степень ассоциации молекул воды в перегретом паре играет весьма важную роль в объяснении не только его термодинамических потенциалов, но и целого ряда других теплофизических свойств.

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Eisenberg, W. Kauzmann, The Structure and Properties of Water, Oxford, 1969. ² М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, 1948. ³ Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, М., 1949. ⁴ Г. В. Юхневич, А. А. Ветров, ДАН, **204**, 154 (1972). ⁵ М. П. Вукалович, С. Л. Ривкин, А. А. Александров, Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара, М., 1969. ⁶ Г. В. Юхневич, Б. П. Шелюхасев, Тез. XVII Всесоюз. съезда по спектроскопии, Минск, 5—12 июля, 1971. ⁷ А. А. Викторова, С. А. Жевакин, Г. М. Жислиц, Оптика и спектроскопия, **28**, 1106 (1970). ⁸ И. Н. Годнев, Вычисления термодинамических функций по молекулярным данным, 1956.