液體蒸發平衡及其穩定性討論

Discussion of Equilibrium and Its Stability of Liquid Evaporating

doi:10.6623/chem.2001056

化學, 59(4), 2001

作者/Author： 張世民(Shi-Min Zhang)

頁數/Page： 489-494

出版日期/Publication Date：2001/12

CHEMISTRY (THE CHINESE CHEM. SOC., TAIPEI) Dec. 2001 Vol. 59, No. 4, pp. 489~494

化學教育

液體蒸發平衡及其穩定性討論

張世民

中南大學化學 化工學院

摘要: 對於常溫和常外壓條件下純液體的蒸發，不論氣泡內有無空氣，氣泡內液體蒸氣和氣泡外液體的相平衡總是一種穩定平衡。然而，力學平衡則不然。如果氣泡內沒有空氣，則當氣泡內液體蒸氣壓小於或等於外壓時，氣泡和液體不能達成力學平衡；當氣泡內液體蒸氣壓大於外壓時，氣泡和液體也只能達成一非穩定的力學平衡。如果氣泡內有空氣，則當氣泡內液體蒸氣壓小於或等於外壓時，氣泡和液體能達成一穩定的力學平衡；當氣泡內液體蒸氣壓大於外壓時，氣泡和液體可達成一非穩定的力學平衡,或不能達成力學平衡。

關鍵字: 液體蒸發，平衡，穩定性。

前言

在常溫和常外壓下，液體的蒸發過程既不是恒溫恒壓過程也不是恒溫恒容過程。在討論這種過程的熱力學問題時，現成的判斷均不適用。因此，作者引入了一個新的平衡判斷－帶參數的 Gibbs 自由能判斷。該判斷推如下：

熱力學中的 Clausius 不等式是

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T_{en}} \qquad (1)$$

這裡 S 是體系的熵，Q 是體系吸收的熱量，T_{en} 是環境的溫度。如果環境的溫度是常數且等於體系的溫度 T，則式(1)成為

$$d(TS) \geq \delta Q \qquad (2)$$

如果環境的壓力 P_{en} 是常數且體系做 $p-V$ 功，則有

$$\delta Q = d(U + P_{en}V) \qquad (3)$$

這裡 U 是體系的內能，V 是體系的體。把(3)代入(2)並整理，得

$$d(U - TS + P_{en}V) \leq 0 \qquad (4)$$

或

$$d(F + P_{en}V) \leq 0 \qquad (5)$$

F 是體系的 Helmholtz 自由能。定義

$$G_P = F + P_{en}V \qquad (6)$$

於是式(5)成為

$$dG_P \le 0 \quad \text{恒溫恒外壓，只做 } p-V \text{ 功} \tag{7}$$

我們稱 G_p 爲帶參數的 Gibbs 自由能，因爲它含有環境的壓力 P_{en}。現在我們用平衡判斷(7)討論純液體蒸發的熱力學問題。

假定體系是由純液體 β 與含有純液體蒸氣和空氣的球形氣泡 α 兩相构成，只有純液體物質能在兩相之間轉移，兩相的溫度相等且恒定，環境的壓力和 β 相的壓力相等且恒定，體系封閉。根據上述假定，我們可用帶參數的 Gibbs 自由能判據討論體系的熱力學問題。微分(6)並注意到上述假定

$$P_{en} = P^{\beta} = \text{常數} \tag{8}$$

得

$$dG_p = dF + P_{en}dV = dF + P^{\beta}dV$$

$$= -P^{\alpha}dV^{\alpha} - P^{\beta}dV^{\beta} + \sigma dA + \mu^{\alpha}dn^{\alpha}$$
$$+ \mu^{\beta}dn^{\beta} + P^{\beta}dv^{\alpha} + P^{\beta}dv^{\beta}$$
$$= -\left(P^{\alpha} - P^{\beta}\right)dv^{\alpha} + \sigma dA + \left(\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}\right)dn^{\alpha} \tag{9}$$

這裡，σ、A、P^{α}、V^{α}、μ^{α} 、n^{α}、P^{β}、V^{β}、μ^{β} 和 n^{β} 分別是液體的表面張力、氣泡的表面積、σ 相即氣泡相的壓力和體積、　相中純液體蒸氣的化學勢和摩個數、β 相的壓力和體積及 β 相的化學勢和摩個數。設氣泡的半徑是 r，因此

$$A = 4\pi r^2 \qquad V^{\alpha} = \frac{4}{3}\pi r^3 \tag{10}$$

由式(10)得

$$dA = 8\pi r dr \qquad dV^{\alpha} = 4\pi r^2 dr \qquad dA = \frac{2}{r}dV^{\alpha} \tag{11}$$

把式(11)中的 dA 代入式(9)，得

$$dG_{\rm P} = -\left(P^{\alpha} - P^{\beta} - \frac{2\sigma}{r}\right)dV^{\alpha} + \left(\mu^{\alpha} - \mu^{\chi}\right)dn^{\alpha} \tag{12}$$

令 $dG_p = 0$ 並注意到 V^{α} 和 n^{α} 都是獨立變量，得

$$P^{\alpha} = P^{\beta} + \frac{2\sigma}{r} \qquad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \tag{13}$$

式(13)就是曲面分界體系的力學平衡條件和相平衡條件。式(13)還可改寫。沒氣泡中液體蒸氣的分壓是 P_s^{α}，氣泡中空氣的摩個數是 n，氣泡外液體的蒸氣壓（即平表面液體的蒸氣壓）是 P，空氣和蒸氣都是理想氣體。所以有

$$P^{\alpha} = P_s^{\alpha} + \frac{3nRT}{4\pi r^3} \tag{14}$$

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\alpha o}(T) + RT\ln\frac{P_s^{\alpha}}{P^{o}}$$

$$\mu^{\beta} = \mu^{\beta o}(T) + RT\ln\frac{P}{P^{o}} \tag{15}$$

$\mu^{\alpha o}(T)$ 和 $\mu^{\beta o}(T)$ 是液體蒸氣作用爲理想氣體在標准狀態下的化學勢，p^{o} 是標准壓力。注意到(14)、(15)和 $\mu^{\alpha o}(T) = \mu^{\beta o}(T)$，式(13)可改寫爲

$$P_s^{\alpha} - P^{\beta} = \frac{2\sigma}{r} - \frac{3nRT}{4\pi r^3} \qquad P_s^{\alpha} = P \tag{16}$$

或

$$P - P^{\beta} = \frac{2\alpha}{r} - \frac{3nRT}{4\pi r^3} \tag{17}$$

這是平衡條件(13)的另一形式，是力學平衡條件和相平衡條件的結合式。

如果體系的相平衡點是保持，則只要氣泡和液體能達成力學平衡，于 r 的方程式(17)就有解。因此，通過求解方程(17)，我們就能了解氣泡和液體的力學平衡情況。方程(17)是于 r 的三次方程，現在我們通過圖形來討論這個方程的解。

爲方便圖解，改寫式(17)，得

$$n = -\frac{4\pi}{3R}\left(\frac{p - p^{\beta}}{T}r^3 - 2\frac{\sigma}{T}r^2\right) \tag{18}$$

定義式(18)右邊爲 f ：

$$f = -\frac{4\pi}{3R}\left(\frac{P - P^{\beta}}{T}r^3 - 2\frac{\sigma}{T}r^2\right) \tag{19}$$

微分式(19)，得

$$\frac{3R}{4\pi}\frac{df}{dP}=-\frac{d}{dp}\left(\frac{P-P^{\beta}}{T}\right)r^{3}+2\frac{d}{dp}\left(\frac{\sigma}{T}\right)r^{2} \tag{20}$$

因爲 T 隨 p 的增加而增加，α 隨 p 的增加而下降，所以有

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{\sigma}{T}\right)<0 \tag{21}$$

而

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{p-p^{\beta}}{T}\right)=\frac{1}{T}-\frac{p-p^{\beta}}{T^{2}}\frac{dT}{dp} \tag{22}$$

把 *Clausius-Clapeyron* 方程 $\frac{d}{dp}=\frac{T\Delta V}{\Delta H}$ 代入式(22)，得

所以有式(24)表明，當壓力 p 增加時，f 下降。f 對 r 的圖形如圖 1。曲線①是 $P\le P^{\beta}$ 時的 f 對 r 的曲線，曲線②是 $P>P^{\beta}$ 時的 f 對 r 的曲線。圖 1 中水平線是 n 對 r 的曲線。當 $P\le P^{\beta}$ 時，f 隨 r 的增力而界增加;當 $P>P^{\beta}$ 時，f 有極大値點。

$$\frac{d}{dp}\left(\frac{p-p^{\beta}}{T}\right)=\frac{\Delta \mathrm{H}-P\Delta V+P^{\beta}\Delta V}{T\Delta \mathrm{H}}=\frac{\Delta U+P^{\beta}\Delta V}{T\Delta \mathrm{H}}>0 \tag{23}$$

$$\frac{df}{dp}<0 \tag{24}$$

$$r_0=\frac{2}{3}\frac{2\sigma}{P-P^{\beta}} \tag{25}$$

$$f_0=\frac{128\pi}{81R}\frac{\sigma^{3}}{T\left(P-P^{\beta}\right)^{2}} \tag{26}$$

由式(26)知，當壓力 p 增加（T 隨 p 增加而增加，σ 隨 p 增加而下降）時 f_0 下降）；當壓力 p 增加到某一值 P_m 時，將有 $n=f_0$，即

$$n=\frac{128\pi}{81R}\frac{\sigma_m^{3}}{T_m\left(P_m-P^{\beta}\right)^{2}} \tag{27}$$

或

$$\frac{\left(P_m-P^{\beta}\right)\sqrt{T_m}}{\sigma_m\sqrt{\sigma_m}}=\frac{8}{9}\sqrt{\frac{2\pi}{nR}} \tag{28}$$

由式(28)知，P_m 雙雙是 n 的函數。然，f 和 n 分離的條件是 $P>P_m$。因 $\frac{\left(P-P^{\beta}\right)\sqrt{T}}{\sigma\sqrt{\sigma}}$，隨 P 的增加而增加，所以 $P>P_m$ 意味著

$$\frac{\left(P-P^{\beta}\right)\sqrt{T}}{\sigma\sqrt{\sigma}}>\frac{\left(P_m-P^{\beta}\right)\sqrt{T_m}}{\sigma_m\sqrt{\sigma_m}} \tag{29}$$

把式(28)代入式(29)右邊，得

$$\frac{\left(P-P^{\beta}\right)\sqrt{T}}{\sigma\sqrt{\sigma}}>\frac{8}{9}\sqrt{\frac{2\pi}{nR}} \tag{30}$$

如果忽略下標 m，式(28)和(30)可合併爲

$$\frac{\left(P-P^{\beta}\right)\sqrt{T}}{\sigma\sqrt{\sigma}}\ge\frac{8}{9}\sqrt{\frac{2\pi}{nR}} \tag{31}$$

這就是 f 和 n 相切和分離的條件，相切取等號，分離取不得號。

由圖 1 知，當 $P\le P^{\chi}$ 時，f 和 n 雙雙相交一次，即方程(17)雙雙有一個根，氣泡和液體達成力學平衡一次；當 $P^{\beta}<P<P_m$ 時，f 和 n 相交兩次，方程(17)有兩個根，氣泡和液體達成力學平衡兩次；當 $P=P_m$ 時，f 和 n 相切，方程(17)有兩個相等的根，兩個力學平衡點合二而一；當 $P>P_m$ 時，f 和 n 不再相交，方程(17) 解，氣泡和液體不能達成力學平衡。

如果 $n=0$，圖 1 中的水平線將與橫坐標軸重合。在這種情形下，當 $P\le P^{\beta}$ 時，f 和 n 不能相交(0 除外)，所以方程(17)分解，氣泡和液體不能達成力學平衡；當 $P>P^{\beta}$ 時，f 和 n 相交一次(0 除外)，所以方程(17)有一個解

$$r=\frac{2\sigma}{P-P^{\beta}} \tag{32}$$

氣泡和液體可達成力學平衡。

現在我們討論上述平衡的穩定性。微分式(12)，得

$$d^2G_p = -\left(dp^\alpha - dp^\beta + \frac{2\sigma}{r^2}dr\right)dV^\alpha + \left(d\mu^\alpha - d\mu^\beta\right)dn^\alpha$$
$$-\left(p^\alpha - p^\beta - \frac{2\sigma}{r}\right)d^2V^\alpha + \left(\mu^\alpha - \mu^\beta\right)d^2n^\alpha \quad (33)$$

將式 (13) 代入 (33)，得

$$d^2G_p = -\left(dp^\alpha - dp^\beta + \frac{2\sigma}{r^2}dr\right)dV^\alpha + \left(d\mu^\alpha - d\mu^\beta\right)dn^\alpha \quad (34)$$

由於在恒溫和恒外壓條件下 P 和 P 是常數，再考慮到式(15)，所以 dp =0，d =0，因此式(34)成為

$$d^2G_p = -\left(dp^\alpha + \frac{2\sigma}{r^2}dr\right)dV^\alpha + d\mu^\alpha dn^\alpha \quad (35)$$

因

$$n^\alpha = \frac{p_s^\alpha V^\alpha}{RT} \quad (36)$$

微分(36)和(15)，得

$$dn^\alpha = \frac{p_s^\alpha}{RT}dV^\alpha + \frac{V^\alpha}{RT}dp_s^\alpha \qquad d\mu^\alpha = RT\frac{dp_s^\alpha}{P_s^\alpha} \quad (37)$$

將式(37)代入(35)，得

$$d^2G_p = -\left(dp^\alpha + \frac{2\sigma}{r^2}dr\right)dV^\alpha + dP_s^\alpha dV^\alpha + \frac{V^\alpha}{P_s^\alpha}dp_s^{\alpha 2} \quad (38)$$

微分(14)，得

$$dp^\alpha = dp_s^\alpha - \frac{9nRT}{4\pi r^4}dr \quad (39)$$

將式(39)代入(38)，得

$$d^2G_p = \left(\frac{9nRT}{4\pi r^2} - 2\sigma\right)\frac{drdV^\alpha}{r^2} + \frac{V^\alpha}{P_s^\alpha}dp_s^{\alpha 2} \quad (40)$$

將式 (10)、 (11) 和 (16) 中的 V^α 、dV^α 和 P_s^α 代入 (40)，得

$$d^2G_p = \left(\frac{9nRT}{4\pi r^2} - 2\sigma\right)4\pi dr^2 + \frac{4\pi r^3}{3p}dp_s^{\alpha 2} \quad (41)$$

式（41）右邊第一項的符號決定體系力學平衡的穩定性，第二項的符號決定相平衡的穩定性；正號表示穩定平衡，負號表示非穩定平衡。由于式 (41) 右邊第二項的符號恒爲正，所以體系的相平衡總是穩定的。式 (41) 右邊第一項的符號取決于 n 和 P [由(17)知，平衡時 r 是 n 和 P 的函數]。在恒溫外壓下，如果相平衡總是保持，則由式(16)知， P_s^α 是常數，因此式(41)成爲

$$d^2G_p = \left(\frac{9nRT}{4\pi r^2} - 2\sigma\right)4\pi dr^2 \quad (42)$$

如果 n=0，則式(42)成爲

$$d^2G_p = -8\pi\sigma dr^2 < 0 \quad (43)$$

因此式(32)表達的平衡是非穩定平衡。

如果 $n \neq 0$，則式(42)右邊的符號討論如下：式(17)可改寫爲

$$\frac{9nRT}{4\pi r^2} = 6\sigma - 3r\left(p - p^\beta\right) \quad (44)$$

將式(44)代入(42)，得

$$d^2G_p = \left[4\sigma - 3r\left(p - p^\beta\right)\right]4\pi dr^2 \quad (45)$$

由式(45)知，當 $p \le p^\beta$ 時， $d^2G_p>0$，所以在這種情形下的力學平衡是穩定的，如圖 1 中的 r_v'。當 $p \le p^\beta$ 時，式(45)可改寫爲

$$d^2G_p = 3\left(p - p^\beta\right)\left[\frac{2}{3}\frac{2\sigma}{\left(p - p^\beta\right)} - r\right]4\pi dr^2 \quad (46)$$

將式(25)代入(46)，得

$$d^2G_p = 3\left(p - p^\beta\right)\left(r_\circ - r\right)4\pi dr^2 \quad (47)$$

由圖 1 知，當 $p^\beta < p < p_m$ 時，n 和 f 的交點 r_p 大于 r_o，由式(47)知，在這種情形下，$d^2G_p<0$，所以 r_p 是非穩定的力學平衡點；同理，n 和 f 的交點 r_v 小於 r_o，$d_2G_p>0$，r_p 是穩定的力學平衡點。當 $P = Pm$ 時，n 和 f

的兩個交點合二而一，$r_v = r_p = r_o$，d^2G_p =0，所以該點是半穩定的力學平衡點。

如果力學平衡和相平衡都是穩定的，則體系總的平衡是穩定的，由式(41)知，此時 d^2G_p<0，則 G_p 有極小值，曲面 $Gp = f\left(r, p_s^{\alpha}\right)$ 象形。如果力學平衡是非穩定的，相平衡是穩定的，則體系總的平衡是半穩定的，由式(41)知，此時 d^2G_p 的符號不定，即 G_p 極值，曲面 $Gp = f\left(r, p_s^{\alpha}\right)$ 像馬鞍形。

參考文獻

1. 張世民 *大學化學* **1996**, *11(3)*, 16.
2. 張世民 *化學* **1996**, *54(1)*, 103.
3. 張世民 *化學研究與應用* **1996**, *8(1)*, 145.
4. 張世民 *化學* **1996**, *54(3)*, 41.
5. 張世民 *物理化學和熱力學若干專題淺論*. 兵器工並出版社, 北京, **1994**, 64.
6. 王竹溪 *熱力學* 高等教育出版社, 北京, **1983**, 287.

(投稿日期：民國 90 年 7 月 31 日，接受日期：民國 90 年 11 月 2 日)

Discussion of Equilibrium and Its Stability of Liquid Evaporating

Shi-Min Zhang

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha, Hunan, P. R. China

Abstract

For the evaporation of the pure liquid under the condition of constant temperature and constant external pressure, the phase equilibrium of the liquid vapor in a bubble and the liquid outside the bubble is always a kind of stable equilibrium whether there is air or not in the bubble. Under the condition of the above phase equilibrium being met, if there is no air in a bubble, the bubble and liquid can not coexist at mechanical equilibrium being met, if there is no air in a bubble, the bubble and liquid can not coexist at mechanical equilibrium when the vapor pressure of the liquid in a bubble is less than or equal to the external pressure; the bubble and liquid can coexist at an unstable unstable equilibrium of mechanics when the vapor pressure of the liquid in the bubble is greater than the external pressure. If there is air in a bubble, the bubble and liquid can coexist at a stable equilibrium of mechanics when the vapor pressure of the liquid in the bubble is greater than the external pressure and less than a certain pressure; the bubble ad liquid can not coexist at any mechanical equilibrium when the vapor pressure of the liquid in the bubble is greater than this pressure, this is also the reason of liquid boiling.

Key words: liquid evaporating, equilibrium, stability.