

本文章已註冊DOI數位物件識別碼

▶ 液體蒸發過程帶參數的Gibbs自由能的變化

Change of Gibbs Free Energy with a Parameter of the System During the Process of Liquid Vaporizing

doi:10.6623/chem.2001057

化學, 59(4), 2001

作者/Author : 張世民(Shi-Min Zhang)

頁數/Page : 495-500

出版日期/Publication Date : 2001/12

引用本篇文獻時，請提供DOI資訊，並透過DOI永久網址取得最正確的書目資訊。

To cite this Article, please include the DOI name in your reference data.

請使用本篇文獻DOI永久網址進行連結:

To link to this Article:

<http://dx.doi.org/10.6623/chem.2001057>



DOI Enhanced

DOI是數位物件識別碼 (Digital Object Identifier, DOI) 的簡稱，是這篇文章在網路上的唯一識別碼，用於永久連結及引用該篇文章。

若想得知更多DOI使用資訊，

請參考 <http://doi.airiti.com>

For more information,

Please see: <http://doi.airiti.com>

請往下捲動至下一頁，開始閱讀本篇文獻

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE



液體蒸發過程帶參數的 *Gibbs* 自由能的變化

張世民

中南大學化學 化工學院

摘要：對於恒溫恒外壓下純物質液體(內部)蒸發，如果氣泡中沒有空氣，則當氣泡中液體的蒸氣壓小於或等於外壓時，體系的帶參數的 *Gibbs* 自由能 G_p 隨氣泡半徑 r 的增加而無界增加，液體不可能蒸發；當氣泡中液體的蒸氣壓大於外壓時， G_p 隨 r 有一極大值，氣泡長大須翻越一能峰，所以液體難於蒸發。如果氣泡中有空氣，則當氣泡中液體的蒸氣壓小於或等於外壓時， G_p 隨 r 有一極小值， G_p 隨 r 的增加和減小而無界增加，液體也不可能蒸發；當氣泡中液體的蒸氣壓大於外壓而小於某一壓力 P_m 時， G_p 隨 r 有一極小值和一極大值，氣泡長大先是進入一能穀，然後翻越一能峰，並且氣泡中液體的溫度或蒸氣壓越高，能峰越矮，液體蒸發越容易；當氣泡中液體的蒸氣壓達到 P_m 時，能峰的高度變為零，氣泡迅速膨脹而破裂，沸騰發生。氣泡中空氣越少，液體過熱程度越大。

關鍵字：液體蒸發，*Gibbs* 自由能，沸騰，過熱。

前言

設體系由純物質液體 β 含有純物質液體 β 的蒸氣和空氣的球形氣泡 α 兩相構成，只有純物質液體蒸氣可在兩相之間轉移，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，作者曾導出了下面的帶參數的 *Gibbs* 自由能的微分¹

$$dG_p = -(p^\alpha - p^\beta)dV^\alpha + \sigma dA + (\mu^\alpha - \mu^\beta)dn^\alpha \quad (1)$$

這裏 σ 、 A 、 P^α 、 V^α 、 μ^α 、 n^α 、 P^β 和 μ^β 分別是液體

的表面張力、氣泡的表面積、 α 相即氣泡相的壓力和體積、 α 相中純液體蒸氣的化學勢和摩爾數及 β 相的壓力和化學勢。如果體系的相平衡總是保持，即

$$\mu^\alpha \equiv \mu^\beta \quad (\text{or } p_s^\alpha \equiv p^{[1]}), \text{ 式(1)成爲}$$

$$dG_p = -(p^\alpha - p^\beta)dV^\alpha + \sigma dA \quad (2)$$

設氣泡中液體蒸氣的分壓是 p_s^α ，氣泡中空氣的摩爾數是 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，則有

$$p^\alpha = p_s^\alpha + \frac{nRT}{V^\alpha} = p + \frac{nRT}{V^\alpha} \quad (3)$$

將式(3)代入(2)，得

$$dG_p = -(p - p^\beta) dV^\alpha - \frac{nRT}{V^\alpha} dV^\alpha + \sigma dA \quad (4)$$

因在恒溫恒外壓下 P 、 P^β 是常數，並且氣泡中的空氣不能在兩相之間轉移即 n 也是常數，所以積分式(4)，得

$$G_p = -(p - p^\beta) V^\alpha - nRT \ln(V^\alpha / m^3) + \sigma A + C'(p, p^\beta, n) \quad (5)$$

這裏 $C'(P, P^\beta, n)$ 是積分常數。又因

$$A = 4\pi r^2 \quad V^\alpha = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (6)$$

r 是氣泡半徑。所以式(5)可改寫為

$$G_p = -\frac{4}{3}\pi(p - p^\alpha)r^3 - 3nRT \ln(r/m) + 4\pi\sigma r^2 + C(p, p^\beta, n) \quad (7)$$

$C(P, P^\beta, n)$ 是另一積分常數。

如果 $n=0$ ，則式(7)成為

$$G_p = -\frac{4}{3}\pi(p - p^\alpha)r^3 + 4\pi\sigma r^2 + C(p, p^\beta, 0) \quad (8)$$

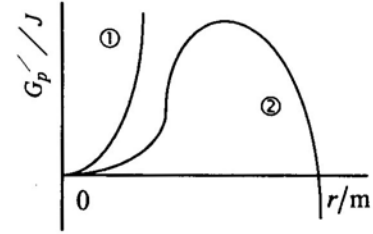
或

$$G'_p = G_p - C(p, p^\beta, 0) = -\frac{4}{3}\pi(p - p^\beta)r^3 + 4\pi\sigma r^2 \quad (9)$$

顯然，恒溫恒外壓下 G'_p 對 r 的圖形與 G_p 對 r 的圖形相似。現在我們繪出 G'_p 對 r 的圖形如圖一。由圖一知，當氣泡中液體的蒸氣壓即氣泡外液體的蒸氣壓 P 小於或等於外壓即氣泡外液體上的壓力 P^β 時， G'_p 或 G_p 隨氣泡半徑增加而無界增加，所以氣泡不可能形成，液體不可能蒸發；當 $p > p^\beta$ 時， G'_p 或 G_p 有一極大值點

$$r = \frac{2\sigma}{p - p^\beta} \quad (10)$$

$$G'_p = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3}{(p - p^\beta)^2} \quad (11)$$



圖一 液體蒸發過程中體系帶參數 Gibbs 自由能隨氣泡半徑的變化 ($n=0$)
① $P \leq P^\beta$ ② $P > P^\beta$

氣泡長大必須翻越此能峰。由式(11)知，液體的溫度越高，能峰越矮。然而，能峰的高度不可能降為零，所以液體難於蒸發。

如果 $n \neq 0$ ，我們曾證明¹，當 $p \leq p^\beta$ 時， G_p 隨 r 有一極小值；當 $p^\beta < p < p_m$ 時， G_p 有一極小值和一極大值；當 $p \geq p_m$ 時， G_p 沒有極值。

現在我們求 $n \neq 0$ 時 G_p 的拐點。微分式(7)兩次，得

$$\frac{d^2 G_p}{dr^2} = -8\pi(p - p^\beta)r + \frac{3nRT}{r^2} + 8\pi\sigma \quad (12)$$

令 $\frac{d^2 G_p}{dr^2} = 0$ ，得

$$n = \frac{8\pi}{3R} \left[\frac{p - p^\beta}{T} r^3 - \frac{\sigma}{T} r^2 \right] \quad (13)$$

現在通過圖形討論方程(13)的解。定義

$$f = \frac{8\pi}{3R} \left[\frac{p - p^\beta}{T} r^3 - \frac{\sigma}{T} r^2 \right] \quad (14)$$

下面的證明表明，當壓力 p 增加時， f 對 r 的曲線向上移動。微分式(14)，得

$$\frac{3R}{8\pi} \frac{df}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{p - p^\beta}{T} \right) r^3 - \frac{d}{dp} \left(\frac{\sigma}{T} \right) r^2 \quad (15)$$

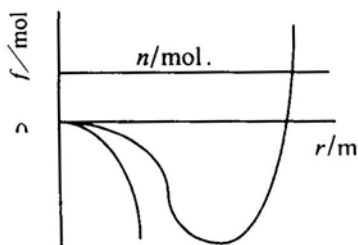
爲^[1]

$$\frac{d}{dp} \left(\frac{\sigma}{T} \right) < 0 \quad \frac{d}{dp} \left(\frac{p - p^\beta}{T} \right) > 0 \quad (16)$$

所以

$$\frac{df}{dp} > 0 \quad (17)$$

證畢！ f 對 r 的圖形如圖二。圖中水平線代表 $n-r$ 曲線。由圖二知，當 $p \leq p^\beta$ 時， f 與水平線不相交，所以方程(13)無解， G_p 沒有拐點；當 $p > p^\beta$ 時， f 和水平線相交一次，所以方程(13)有一個解， G_p 有一個拐點。



圖二 $G_p - r$ 曲線的拐點圖示($n \neq 0$)

① $p \leq p^\beta$ ② $p > p^\beta$

式(7)可改寫為

$$G_p = \frac{G_p \cdot C(p, p^\beta, n)}{3nRT} = -\frac{4\pi}{9nR} \frac{p - p^\beta}{T} r^3 - \ln(r/m) + \frac{4\pi}{3nR} \frac{\sigma}{T} r^2 \quad (18)$$

這裏 G_p 沒有量綱。很明顯，當 p 、 p^β 和 n 恒定時， G_p 對 r 的圖形與 G_p 對 r 的圖形相似。當壓力 p 增加時， G_p 對 r 的圖形下移。證明如下：

微分式(18)，並注意到式(16)，我們有

$$\frac{dG_p}{dp} = -\frac{4\pi}{9nR} \frac{d}{dp} \left(\frac{p - p^\beta}{T} \right) r^3 + \frac{4\pi}{3nR} \frac{d}{dp} \left(\frac{\sigma}{T} \right) r^2 < 0 \quad (19)$$

證畢！

現在我們證明 G_p 或 G_p 的極大值和極小值的差值 ΔG_p 隨 p 的增加而下降。因 G_p 或 G_p 的極小值和極大值點分別是 r_v 和 r_p [1]，因此由式(18)得

$$\Delta G_p = -\frac{4\pi}{9nR} \frac{p - p^\beta}{T} (r_p^3 - r_v^3) - \ln \frac{r_p}{r_v} + \frac{4\pi}{3nR} \frac{\sigma}{T} (r_p^2 - r_v^2) \quad (20)$$

微分式(20)，得

$$\frac{d\Delta G_p}{dp} = -\frac{4\pi}{9nR} \frac{d}{dp} \left(\frac{p - p^\beta}{T} \right) (r_p^3 - r_v^3) + \frac{4\pi}{3nR} \frac{d}{dp} \left(\frac{\sigma}{T} \right) (r_p^2 - r_v^2) \quad (21)$$

由於 $r_p > r_v$ [1]，所以，由式(16)和(21)知：

$$\frac{d\Delta G_p}{dp} < 0 \quad (22)$$

證畢！

G_p 或 G_p 的極小值點 r_v 隨 p 增加而右移 [1]。

當 $n = \frac{8\pi\sigma_b}{3RT_b} \text{ e m}^2$ 時 (T_b 和 σ_b 分別是液體的沸點和液體在沸點時的表面張力)， G_p 在 $p = p^\beta$ 時的極小值成爲零，證明如下：由式(18)知，當 $p = p^\beta$ 時， G_p 的極小值點是

$$r = \sqrt{\frac{3nRT_b}{8\pi\sigma_b}} \quad (23)$$

$$G_p = -\frac{1}{2} \ln \left(\frac{3nRT_b}{8\pi\sigma_b} / \text{m}^2 \right) + \frac{1}{2} \quad (24)$$

由式(24)知， $G_p = 0$ 意味著

$$n = \frac{8\pi\sigma_b}{3RT_b} \text{ e m}^2 \quad (25)$$

例如，如果 $p^\beta = 101.325 \text{ kPa}$ ，則當 $p = p^\beta$ 時，對水來說， $T_b = 373.15 \text{ K}$ ， $\sigma_b = 58.85 \times 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$ ，而 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， $e = 2.718$ ， $\pi = 3.142$ ，所以

$$n = \frac{8 \times 3.142 \times 58.85 \times 10^{-3} \cdot \text{J} \cdot \text{m}^{-2}}{3 \times 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.15 \cdot \text{K}} \times 2.718 \cdot \text{m}^2 = 4.32 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

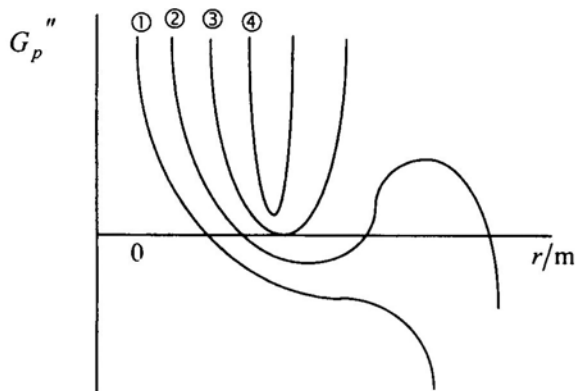
證畢！

根據上述資訊，我們繪得各種壓力 p 下 G_p 對 r 的

圖形如圖三(P_m 參見文獻[1])。由圖三,當氣泡中液體的蒸氣壓(即氣泡外液體的蒸氣壓) p 小於或等於外壓(即氣泡外液相所受的壓力) p^β 時, G_p 或 G_p 隨氣泡的半徑 r 的上升或下降而無界上升,氣泡能穩定存在,液體不可能蒸發。當 $p^\beta < p < P_m$ 時,氣泡長大必須翻越一個能峰,液體的溫度 T 或蒸氣壓 p 越高,能峰越矮,液體蒸發越易。當 $p \geq P_m$ 即^[1]

$$\frac{(p-p^\beta)\sqrt{T}}{\sigma\sqrt{\sigma}} \geq \frac{8}{9}\sqrt{\frac{2\pi}{nR}}$$

時,能峰的高度變為零,氣泡將迅速膨脹而破裂,沸騰發生。上述 p_m 滿足下式(略去下標 m)^[1]



圖三 液體蒸發過程中體系帶參數的 Gibbs 自由

能隨氣泡半徑的變化($n = \frac{8\pi\sigma_b}{3RT_b} e m^2$)

- ① $p \geq P_m$ ② $p^\beta < p < P_m$
 ③ $p = p^\beta$ ④ $p < p^\beta$

$$n = \frac{128\pi}{81R} \frac{\sigma^3}{T(p-p^\beta)^2} \quad (26)$$

定義 $T-T_b$ 為液體的過熱程度 [T 由式(26)決定]。現在我們通過圖形看 $T-T_b$ 隨 n 的變化。

首先,我們考察 $T-T_b$ 在邊界上的值。由(26)知,當 $n \rightarrow \infty$, $P \rightarrow P^\beta$, $T \rightarrow T_b$, 即如果氣泡中有足夠的空氣,液體就不會過熱,所以 T_b 可認為是含有大量空氣的液體的沸點;當 $n \rightarrow 0$ 時, $\sigma \rightarrow \sigma_c = 0$, $P \rightarrow P_c$, $T \rightarrow T_c$ (T_c , P_c 和 σ_c 是液體的臨界性質), 即如果氣泡中沒有空氣,液體的過熱程度將達到最大值 $T_c \rightarrow T_b$ 。現在我們看 $T \rightarrow T_b$ 隨 n 的變化。顯然

$$\frac{d(T-T_b)}{dn} = \frac{dT}{dn} = 1 / \frac{dn}{dT} \quad (27)$$

微分(26),得

$$\frac{81R}{128\pi} \frac{dn}{dT} = \frac{3\sigma^2}{T(p-p^\beta)^2} \frac{d\sigma}{dT} - \frac{\sigma^3}{T^2(p-p^\beta)^2} - \frac{2\sigma^3}{T(p-p^\beta)^3} \frac{dp}{dT} \quad (28)$$

因為 $\frac{d\sigma}{dT} < 0$, $\frac{dp}{dT} > 0$, $p > p^\beta$, 所以 $\frac{dn}{dT} < 0$, 因

此由式(27)知, $\frac{d(T-T_b)}{dn} < 0$, 即液體的過熱程度 $T-T_b$ 隨氣泡中空氣的摩爾數 n 的增加而下降。

我們再看 $\frac{d(T-T_b)}{dn}$ 在邊界上的值。由式(26)和(28)

知,當 $n \rightarrow \infty$, $T \rightarrow T_b$, $P \rightarrow P^\beta$, $\frac{dn}{dT} \rightarrow -\infty$, 即

$$\frac{d(T-T_b)}{dn} \rightarrow -0; \text{ 當 } n \rightarrow 0 \text{ 時, } \sigma \rightarrow \sigma_c = 0, T \rightarrow T_c, P$$

$\rightarrow P_c$, $\frac{dn}{dT} \rightarrow -0$, 即 $\frac{d(T-T_b)}{dn} \rightarrow -\infty$ 。

我們現在考察 $T \rightarrow T_b$ 的凹向。微分(28),得

$$\begin{aligned} \frac{81R}{128\pi} \frac{d^2n}{dT^2} &= \frac{3\sigma^2}{T(p-p^\beta)^2} \frac{d^2\sigma}{dT^2} + \frac{d}{dT} \left[\frac{3\sigma^2}{T(p-p^\beta)^2} \right] \frac{d\sigma}{dT} \\ &\quad - \frac{d}{dT} \left[\frac{\sigma^3}{T^2(p-p^\beta)^2} \right] - \frac{6\sigma^2}{T(p-p^\beta)^3} \frac{dp}{dT} \frac{d\sigma}{dT} \\ &\quad - 2\sigma^3 \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{T(p-p^\beta)^3} \frac{dp}{dT} \right] \end{aligned} \quad (29)$$

式(29)右邊第一項是零設 $\left(\frac{d^2\sigma}{dT^2}=0\right)$ ；第二和第三項

大於零(因方括號中的量隨 T 或 p 的增加而下降)；很明顯，第四項大於零；通過使用 *Clausius-Clapeyron* 方程並假定 ΔH_m 是常數，第五項可改寫為

$$-2\sigma^3 \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{T(p-p^\beta)^3} \frac{dp}{dT} \right] = -\frac{2\sigma^3 \Delta H_m}{R} \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{T^3(p-p^\beta)^2} + \frac{p^\beta}{T^3(p-p^\beta)^3} \right] \quad (30)$$

由於式(30)右邊方括號中的量隨 T 或 p 的增加而下降，所以式(29)右邊第五項也大於零。所以 $\frac{d^2n}{dT^2} > 0$ 。

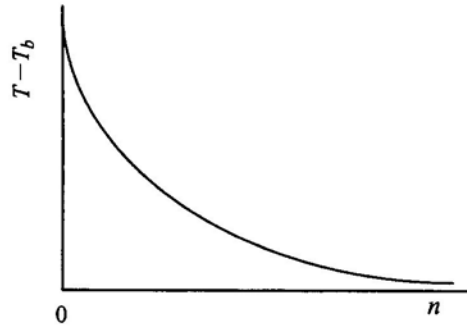
因高等數學中有公式

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{d^2x}{dy^2} \left/ \left(\frac{dx}{dy} \right)^3 \right. \quad (31)$$

所以 $\frac{dn}{dT} < 0$ 和 $\frac{d^2n}{dT^2} > 0$ 意味著 $\frac{d^2T}{dn^2} > 0$

即 $\frac{d^2(T-T_b)}{dn^2} > 0$ 。所以 $T-T_b$ 對 n 的曲線向上凹。

根據上面的分析，可繪出 $T-T_b$ 對 n 的圖形如圖四。



圖四 液體的過熱程度隨氣泡中空氣的摩爾數變化

參考文獻

1. 張世民 液體蒸發平衡及其穩定性討論
2. 張世民 關於液體凝固過程的熱力學討論 *大學化學* 1996, 11, 16.
3. 張世民 *化學* 1996, 54, 103.
4. 張世民 *化學研究與應用* 1996, 8, 145.
5. 張世民 *化學* 1996, 54, 41.
6. 張世民 物理化學和熱力學若干專題淺論 兵器工業出版社, 北京, 1994, 64.
7. 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)

Change of *Gibbs* Free Energy with a Parameter of the System During the Process of Liquid Vaporizing

Shi-Min Zhang

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

Abstract

For pure liquid evaporating under the condition of constant temperature and constant external pressure, if there is no air in a bubble, when the vapor pressure of the liquid in a bubble is less than or equal to the external pressure, the free enthalpy with a parameter of the system increases unlimitedly with the radius of a bubble r increasing, liquid cannot evaporate; when the vapor pressure of the liquid in a bubble is greater than the external pressure, the free enthalpy of the system has a maximum with r , the bubble must get across the energy peak during it grows up, so it is difficult for liquid evaporating. If there is air in a bubble, when the vapor pressure of the liquid in the bubble is less than or equal to the external pressure, the free enthalpy of the system has a minimum with r , the free enthalpy of the system increases unlimitedly with the radius of the bubble r increasing or decreasing, liquid cannot yet evaporate; when the vapor pressure of the liquid in a bubble is greater the external pressure and less than a certain pressure p_m , the free enthalpy of the system has a minimum and a maximum with r , the bubble enters into an energy valley first, and then gets across an energy peak during it grows up, and the higher the vapor pressure or the temperature of the liquid in a bubble is, the shorter the energy peak is and the easier the evaporation of the liquid is, when the vapor pressure of the liquid in a bubble reaches p_m , the height of the energy peak vanishes, thus the bubble expands rapidly and breaks, and boiling occur. The less air in a bubble is, the more the liquid overheating is.

Key words: liquid evaporating, *Gibbs* free energy, boiling, overheating.