



УДК 541.8

## К ПОИСКУ КАЛОРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ

В.Н. Карцев, И.А. Овчинникова, К.Е. Панкин

Саратовский государственный университет,  
кафедра физики катастроф и ЧС  
E-mail: emerdept@sgu.ru  
pankinke@info.sgu.ru  
irakira@list.ru

Предложено двухпараметрическое калорическое уравнение состояния жидкости. Выполнен анализ параметрических функций уравнения состояния. Рассмотрен аппроксимационный способ расчета внутреннего давления по плотности энергии когезии.

### In Search of Caloric Equation of Liquid State

V.N. Kartsev, I.A. Ovchinnikova, K.E. Pankin

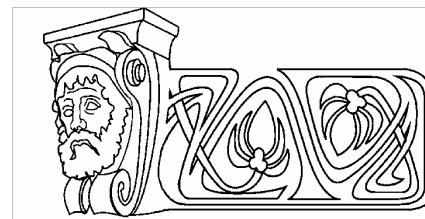
The two-parameter caloric equation of liquid state was proposed. The analysis of parametric functions for equation of state was carried out. Approximate method for internal pressure evaluation via cohesion energy density was discussed.

### ВВЕДЕНИЕ

При наличии термического и калорического уравнений состояния можно, используя термодинамические соотношения, вычислить любой термодинамический параметр системы. По этой причине одной из фундаментальных задач термодинамики и статистической физики является поиск уравнения состояния вещества. К концу XX в. были предложены более сотни уравнений состояния [1, 2]. Однако они не обладают достаточной общностью, поэтому поиск новых более совершенных уравнений состояния не прекращается [3–5]. В данной статье обсуждается двухпараметрическое калорическое уравнение состояния жидкости, полученное из решения соответствующего дифференциального уравнения состояния, и рассматривается способ расчета такого важного для теории жидкостей термодинамического параметра, как внутреннее давление.

### ИСХОДНОЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ

Рассмотрим простую термодинамическую систему с независимыми переменными  $V$  и  $T$ . Внутреннюю энергию  $U(V, T)$  такой системы выразим через вклад, обусловлен-



ный межмолекулярными взаимодействиями  $U^{MMB}$  [6]:

$$U(V, T) = U^{MMB}(V, T) + U^{ид}(T), \quad (1)$$

где  $U^{ид}(T)$  – внутренняя энергия гипотетического идеального газа с теми же температурой и объемом (плотностью), как и реальная система. Калорическое уравнение состояния  $U^{ид}(T)$  известно. Займемся поиском уравнения состояния  $U^{MMB}(V, T)$ .

Энергия межмолекулярного взаимодействия (ММВ) связана с  $\epsilon^{ког}$  – плотностью энергии когезии соотношением [7]

$$\epsilon^{ког} = \frac{-U^{MMB}}{V} \cong \frac{E^{исп}}{V}, \quad (2)$$

где  $E^{исп}$  – энергия испарения, которая численно равна  $U^{MMB}$ , если пренебречь энергией взаимодействия молекул в реальном газе. Продифференцировав уравнение (2) по объему, получим:

$$-\left(\frac{\partial U^{MMB}}{\partial V}\right)_T = \epsilon^{ког} + V \left(\frac{\partial \epsilon^{ког}}{\partial V}\right)_T. \quad (3)$$

Частную производную  $\left(\frac{\partial U^{MMB}}{\partial V}\right)_T$ ,

как следует из уравнения (1), запишем в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial U^{MMB}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P_i, \quad (4)$$

где  $P_i$  – внутреннее или статическое давление по определению [8]. Подставив уравнение (4) в уравнение (3), получим дифференциальную связь между  $P_i$  и  $\epsilon^{ког}$  [9]:



$$P_i = \varepsilon^{\text{ког}} + V \left( \frac{\partial \varepsilon^{\text{ког}}}{\partial V} \right)_T. \quad (5)$$

Уравнению (5) удовлетворяет любая функция состояния

$$\varepsilon^{\text{ког}} = f(V, T) \quad (6)$$

из множества дифференцируемых функций или, учитывая (2), функция

$$U^{\text{MMB}} = -V \cdot f(V, T). \quad (7)$$

Это нетрудно обосновать. По уравнению (4) с учетом уравнения (7)

$$P_i = - \left( \frac{\partial U^{\text{MMB}}}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial (V \cdot f(V, T))}{\partial V} = \quad (8)$$

$$= f(V, T) + V \frac{\partial f(V, T)}{\partial V}.$$

Получаем соотношение

$$V \left( \frac{\partial \varepsilon^{\text{ког}}}{\partial V} \right)_T = V \frac{\partial f(V, T)}{\partial V}. \quad (9)$$

Подставляя (6), (8), (9) в (5), получим тождество

$$f(V, T) + V \frac{\partial f(V, T)}{\partial V} =$$

$$= f(V, T) + V \frac{\partial f(V, T)}{\partial V},$$

что и требовалось доказать.

#### ВЫБОР ВИДА ФУНКЦИИ $U^{\text{MMB}}$ И АНАЛИЗ ЕЕ ПАРАМЕТРОВ

Итак, «математика» не накладывает, кроме дифференцируемости, каких-либо ограничений на вид функции  $f(V, T)$ . По этой причине единственным критерием выбора функции  $f(V, T)$  из теоретически неограниченного разнообразия дифференцируемых функций является физическая допустимость, обоснованность вида функции  $f(V, T)$  как калорического уравнения состояния вещества.

Решение неоднородного дифференциального уравнения (5) будем искать в виде

$$\varepsilon^{\text{ког}} = \varepsilon_0^{\text{ког}} + \varepsilon_q^{\text{ког}}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon_0^{\text{ког}}$  – общее решение однородного дифференциального уравнения

$$\varepsilon^{\text{ког}} + V \left( \frac{\partial \varepsilon^{\text{ког}}}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (11)$$

а  $\varepsilon_q^{\text{ког}}$  – частное решение уравнения (5). Общее решение однородного дифференциального уравнения на изотерме легко найти:

$$\varepsilon_0^{\text{ког}} = \frac{\text{const}}{V}.$$

Ясно, что значение const этого решения будет меняться с изменением температуры по некоторому закону  $\mu(T)$ . Подчеркивая это, запишем общее решение в виде

$$\varepsilon_0^{\text{ког}} = \frac{\mu(T)}{V}. \quad (12)$$

При выборе частного решения уравнения (5) будем исходить из следующих соображений. Внутреннее давление некоторых жидкостей равно нулю при конкретных параметрах состояния (например, при атмосферном давлении  $P_i(\text{H}_2\text{O}) = 0$  вблизи  $4^\circ\text{C}$ , а  $P_i(\text{D}_2\text{O}) = 0$  вблизи  $11^\circ\text{C}$ ). Для подобных жидкостей уравнение (5) примет вид (11) при определенных параметрах состояния. В этом случае плотность энергии когезии определит выражение (12). Для системы с ван-дер-ваальсовыми силами притяжения калорическое уравнение состояния  $U^{\text{MMB}}(V, T)$  известно [10]:

$$U^{\text{MMB}} = -\frac{a}{V}, \quad (13)$$

поэтому

$$\varepsilon^{\text{ког}} = \frac{a}{V^2}, \quad (14)$$

где  $a$  – постоянная Ван-дер-Ваальса.

Из сопоставления функции (12) и (14) следует, что показатель степени при  $V$  изменяется с температурой, т.е. является функцией температуры:  $\theta(T)$ . Выберем в качестве частного решения уравнения (5) функцию

$$\varepsilon_q^{\text{ког}} = \frac{\zeta(T)}{V^{\theta(T)}} - \frac{\mu(T)}{V},$$

которая является физически допустимым уравнением состояния и, конечно, одним из решений уравнения (5). В итоге получим, что решение (10) неоднородного дифференциального уравнения (5) примет вид



$$f(V, T) = \epsilon^{\text{кор}}(V, T) = \zeta(T) \cdot V^{-\theta(T)}$$

или просто

$$\epsilon^{\text{кор}} = \zeta(T) \cdot V^{-\theta}. \quad (15)$$

Иследуем уравнение (15). С этой целью прежде всего выполним анализ его параметрических функций  $\theta(T)$  и  $\zeta(T)$ .

Если зависимость  $\epsilon^{\text{кор}} = f(V, T)$  следует уравнению (15), то по уравнению (7)

$$U^{\text{MMB}} = -\zeta(T) \cdot V^{(1-\theta)}. \quad (16)$$

Подставив (16) в выражение внутреннего давления (4), получим:

$$P_i = (1 - \theta) \cdot \zeta(T) \cdot V^{-\theta} = (1 - \theta) \cdot \epsilon^{\text{кор}}. \quad (17)$$

Следовательно, показатель степени при  $V$  в калорическом уравнении состояния (16) равен отношению

$$(1 - \theta) = \left( \frac{P_i}{\epsilon^{\text{кор}}} \right). \quad (18)$$

Если в уравнении (18) учесть дифференциальную связь (5) между  $P_i$  и  $\epsilon^{\text{кор}}$ , то можно иначе выразить функцию  $(1 - \theta)$ :

$$(1 - \theta) = 1 + V \left( \frac{\partial \ln \epsilon^{\text{кор}}}{\partial V} \right)_T = V \left( \frac{\partial \ln E^{\text{исп}}}{\partial V} \right)_T. \quad (19)$$

Из соотношений (18) и (19) следует, что отмечаемое в ряде работ численное различие между  $P_i$  и  $\epsilon^{\text{кор}}$ , а также между  $P_i$  и  $E^{\text{исп}}$  [11–15] является закономерным и в общем случае неизбежным.

Термодинамические функции  $P_i$  и  $\epsilon^{\text{кор}}$ , определяющие показатель степени при  $V$  в калорическом уравнении состояния, могут быть вычислены по данным калориметрии и дилатометрии:  $\epsilon^{\text{кор}}$  рассчитывается по уравнению (2), а внутреннее давление – по уравнению [16]:

$$P_i \cong -\frac{\alpha T}{\beta_T} = -T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (20)$$

где  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  – термический коэффициент

объемного расширения;  $\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  –

изотермическая сжимаемость;  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  – тер-

мический коэффициент давления.

На рис.1 приведены зависимости  $(1 - \theta) = f(T)$  воды, *n*-пропанола и *n*-гептана на линии насыщения, рассчитанные по уравнению (18), с использованием данных [17–22].

На рис.2 приведены сглаженные зависимости  $\left( \frac{\Delta \theta}{\Delta T} \right) = f(T)$  на линии насыщения

для воды, *n*-пропанола и *n*-гептана, вычисленные при приращении аргумента  $\Delta T = 10$  К.

Из рис. 1 и 2 видно, что функция  $(1 - \theta) = f(T)$  является:

- убывающей для *n*-пропанола (кривая 3);
- убывающей с точкой перегиба для воды (кривая 2);
- монотонной с максимумом для *n*-гептана (кривая 1).

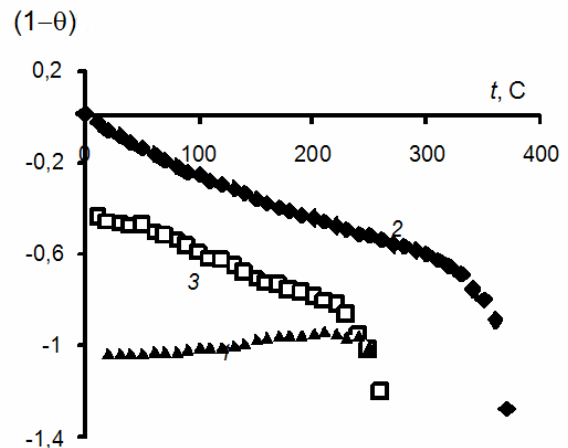


Рис.1. Температурная зависимость  $(1 - \theta)$  воды ( $\blacklozenge$ ), *n*-пропанола ( $\square$ ) и *n*-гептана ( $\blacktriangle$ ) на линии насыщения

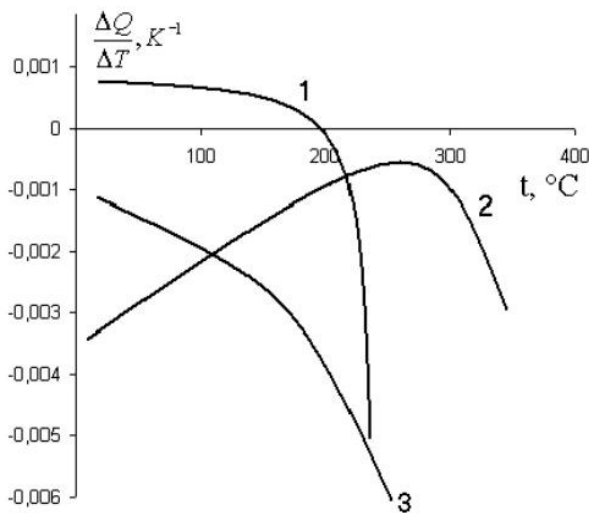


Рис.2. Температурные зависимости  $\left(\frac{\Delta\theta}{\Delta T}\right) = f(T)$  на линии насыщения жидкостей: 1 – *n*-гептан; 2 – вода; 3 – *n*-пропанол

Другой параметр  $\zeta(T)$  калорических уравнений состояния (15) и (16) может быть найден из решения этих уравнений, если известна функция  $\theta(T)$ . Так, из уравнения (15) получим

$$\zeta(T) = \epsilon^{\text{ког}} \cdot V^\theta. \quad (21)$$

На рис.3 приведены зависимости  $\zeta(T)$  воды, *n*-пропанола и *n*-гептана на линии насыщения, рассчитанные по уравнению (21). Все функции  $\zeta(T)$  являются монотонно убывающими.

Анализ кривых, представленных на рис. 1 и 3, позволяет сделать следующие выводы.

I. В общем случае функции  $\theta(T)$  и  $\zeta(T)$  индивидуальны для каждой жидкости. Это означает, что для расчета, предсказания калорических свойств по уравнениям (15), (16) необходимо располагать независимым способом определения функции  $\theta(T)$  и  $\zeta(T)$  для каждой жидкофазной системы.

II. Функции  $(1 - \theta) = f(T)$  жидкостей имеют малую кривизну при температурах, далеких от критической (см. рис.1). По этой причине можно с допустимой в каждой конкретной задаче погрешностью аппроксими-

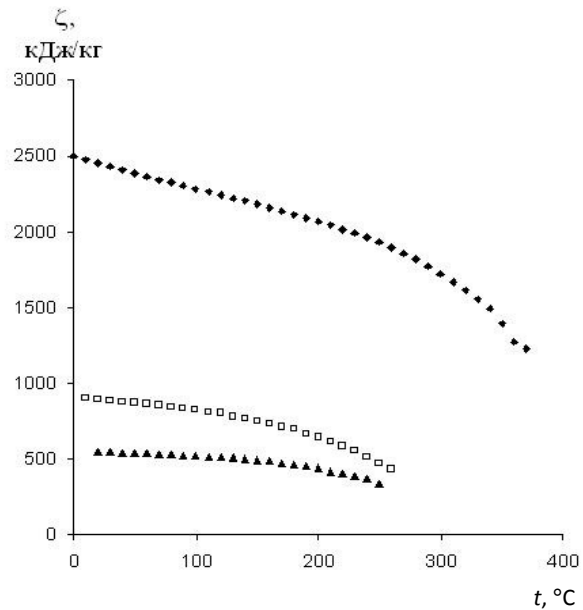


Рис.3. Температурная зависимость  $\zeta$  воды (♦), *n*-пропанола (□) и *n*-гептана (▲) на линии насыщения

ровать функцию  $(1 - \theta)$  жидкости наиболее просто – линейной зависимостью в достаточно большой области ее задания.

Это позволяет решить задачу о нахождении такого трудно определяемого и важного для теории жидкостей параметра, как внутреннее давление [11–16, 23, 24].

#### РАСЧЕТ ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ $\epsilon^{\text{ког}}$

Примем линейную аппроксимацию функции  $(1 - \theta)$  в интервале 10–90°C:

$$\frac{P_i}{\epsilon^{\text{ког}}} = (1 - \theta) = A + Bt, \quad (22)$$

где  $t$  – температура по шкале Цельсия.

Для нахождения коэффициентов уравнения (22) достаточно знать  $\epsilon^{\text{ког}}$  и  $P_i$  жидкости при двух температурах.

В табл.1 приведены уравнения линейной аппроксимации функции  $(1 - \theta)^{\text{апп}}$  для воды, *n*-пропанола и *n*-гептана. Значения коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения (22) рассчитывались по величинам  $\epsilon^{\text{ког}}$  и  $P_i$ , соответствующим граничным температурам указанного в табл.1 температурного интервала аппроксимации:



$$P_i^{\text{анп}} = \varepsilon^{\text{ког}}(A + Bt). \quad (23)$$

Результаты аппроксимационного расчета  $P_i^{\text{анп}}$  воды, *n*-пропанола и *n*-гептана представлены в табл.2. В табл.2 приведена также характеристика погрешности расчета  $P_i^{\text{анп}}$ :

$$\delta^{\text{анп}} = \left| \frac{P_i^{\text{анп}} - P_i}{P_i} \right| \cdot 100\%, \quad (24)$$

где  $P_i$  – внутреннее давление жидкости, найденное по термодинамическому уравнению (20).

Отметим, что погрешность расчета  $P_i$  по уравнению (20) с использованием данных [17–22] составляет 2–10%. Наибольшие раз-

Таблица 1  
Линейные аппроксимации функции  $(1-\theta) = f(T)$  некоторых жидкостей

| Вещество           | Температурный интервал интерполяции, °С | Уравнение                                   |
|--------------------|---|---|
| Вода               | 0–90                                    | $(1-\theta) = 0.006625 - 0.0027625 \cdot t$ |
| <i>n</i> -пропанол | 10–90                                   | $(1-\theta) = -0.4335 - 0.00085 \cdot t$    |
| <i>n</i> -гептан   | 10–90                                   | $(1-\theta) = -1.08075 + 0.001075 \cdot t$  |

личия между данными расчета  $P_i$  по уравнениям (20) и (23) наблюдаются в случае воды. Сопоставляя погрешность расчета  $P_i$  по уравнению (20) с величиной  $\delta^{\text{анп}}$  (см. табл.2),

Таблица 2  
Результаты расчета  $P_i$  по уравнению (20),  $P_i^{\text{анп}}$  по уравнению (23) и  $\delta^{\text{анп}}$  по уравнению (24) для воды, *n*-пропанола и *n*-гептана

| $t, ^\circ\text{C}$ | Вода                           |   |                           | <i>n</i> -пропанол             |   |                           | <i>n</i> -гептан               |   |                           |
|---------------------|--------------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|
|                     | $P_i \cdot 10^{-6}, \text{Па}$ | $P_i^{\text{анп}} \cdot 10^{-6}, \text{Па}$ | $\delta^{\text{анп}}, \%$ | $P_i \cdot 10^{-6}, \text{Па}$ | $P_i^{\text{анп}} \cdot 10^{-6}, \text{Па}$ | $\delta^{\text{анп}}, \%$ | $P_i \cdot 10^{-6}, \text{Па}$ | $P_i^{\text{анп}} \cdot 10^{-6}, \text{Па}$ | $\delta^{\text{анп}}, \%$ |
| 10                  | -52.0                          | -52.0                                       | 0                         | -295                           | -295  | 0                         | -275                           | -275  | 0                         |
| 20                  | -132                           | -119  | 9.8                       | -296                           | -293  | 1                         | -262                           | -265  | 1.1                       |
| 30                  | -205                           | -184  | 10                        | -295                           | -291  | 1.3                       | -250                           | -255  | 1.8                       |
| 40                  | -273                           | -248  | 9.1                       | -293                           | -288  | 1.6                       | -239                           | -245  | 2.4                       |
| 50                  | -335                           | -310  | 7.6                       | -290                           | -285  | 1.6                       | -229                           | -235  | 2.5                       |
| 60                  | -392                           | -369  | 5.9                       | -285                           | -282  | 1.1                       | -220                           | -226  | 2.6                       |
| 70                  | -443                           | -426  | 3.8                       | -280                           | -278  | 0                         | -212                           | -216  | 1.8                       |
| 80                  | -491                           | -481  | 2.1                       | -273                           | -273  | 0                         | -205                           | -207  | 1.0                       |
| 90                  | -533                           | -533  | 0                         | -266                           | -266  | 0                         | -197                           | -197  | 0                         |

приходим к заключению о целесообразности линейной аппроксимации функции  $(1-\theta) = f(T)$  и предложенного подхода к расчету внутреннего давления жидкостей.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ решений дифференциального калорического уравнения состояния (5) позволил найти двухпараметрическое калорическое уравнение состояния (16) для той части внутренней энергии, которая обусловлена межмолекулярными взаимодействиями. Ве-

личина всей (полной) внутренней энергии системы найдется при подстановке в уравнение (1) явного вида функций  $U^{\text{MMB}}(V, T)$  и  $U^{\text{ид}}(T)$ :

$$U(V, T) = -\xi(T) \cdot V^{(1-\theta)} + \frac{m}{\mu} \cdot \frac{i}{2} RT, \quad (25)$$

где  $m$  – масса жидкости, находящейся в объеме  $V$ ;  $\mu$  – молекулярная масса жидкости;  $i$  – число степеней свободы молекул гипотетического идеального газа с теми же температурой и объемом, что и реальная жидкость.



Рассмотрены зависимости  $\xi(T)$  и  $\theta(T)$  параметрических функций уравнения (25). Последнее позволило предложить аппроксимационный способ расчета внутреннего давления жидкостей.

Работа выполнена при поддержке Агентства по науке и инновациям (контракт № 02.513.11.3028).

#### Библиографический список

1. Уравнения состояния газов и жидкостей / Под ред. И.И. Новикова. М.: Наука, 1975. 263 с.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
3. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Простое уравнение состояния жидкости и газа типа уравнения Ван-дер-Ваальса // Журн. физ. химии. 2001. Т.75, №12. С.2135–2141.
4. Сарры М.Ф. Термодинамическая теория уравнения состояния вещества // Журн. техн. физики. 1998. Т.68, №10. С.1–9.
5. Русанов А.И. Уравнение состояния и исключенный объем в многокомпонентных системах // Журн. физ. химии. 2004. Т.78, №2. С.234–240.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энцикл., 1972. Т.1. С.1042.
8. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Иностран. лит., 1962. 1148 с.
9. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. О внутреннем давлении, его температурной зависимости и структуре жидкофазных систем // Журн. структур. химии. 2004. Т.45, №1. С.99–102.
10. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1986. 312 с.
11. Гильдебранд Д.Г. Растворимость неэлектролитов. М.: ГОНТИ НКТП, 1938. 166 с.
12. Dack M.R.J. Solvent structure. The use of internal pressure and cohesive energy density to examine contributions to solvent – solvent interactions // Austral. J. Chem. 1975. V.28. P.1643–1648.
13. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1983. 265 с.
14. Мэлвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. 472 с.
15. Иванов Е.В., Абросимов В.К. Взаимосвязь между внутренним давлением и плотностью энергии когезии жидкого неэлектролита. Последствия применения концепции Дэка // Журн. структур. химии. 2005. Т.46, №5. С.889–895.
16. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й. Внутреннее давление бинарных водных растворов диаминов, моноэтаноламина и диолов // Журн. физ. химии. 2003. Т.77, №3. С.1456–1462.
17. Fine R.A., Millero F.J. Compressibility of water as a function of temperature and pressure // J. Chem. Phys. 1973. V.59, №10. P.5529–5536.
18. Карцев В.Н., Цепулин В.В., Штыкова Л.С. Экстраполяционные уравнения для расчета объемных свойств жидких *n*-алканов и *n*-спиртов // Журн. физ. химии. 2000. Т.74, №12. С.2158–2161.
19. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
20. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала: Изд-во Дагестан. фил. АН СССР, 1969. 216 с.
21. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А. Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала: Изд-во Дагестан. фил. АН СССР, 1989. 196 с.
22. Неручев Ю.А., Зотов В.В. Рекомендуемые значения некоторых термодинамических параметров *n*-парафинов на линии насыщения // Ультразвук и физико-химические свойства вещества: Науч. тр. Курск. гос. пед. ин-та. 1977. Т.176, вып.11. С.7–17.
23. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й. Температурная зависимость внутреннего давления жидкостей // Журн. физ. химии. 2003. Т.77, №8. С.1456–1462.
24. Moeini V. A new regularity for internal pressure of dense fluids // J. Phys. Chem. 2006. V.110. P.3271–3275.