

01;03

Температурная зависимость объема жидкости

© Р.Л. Фогельсон, Е.Р. Лихачев

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 24 октября 2008 г.)

Показано, что температурная зависимость объема жидкости хорошо передается следующим уравнением:

$$V = A + BT + CT^2 + V_e \exp(-E/RT),$$

где A, B, C, V_e, E — постоянные величины. Это уравнение отражает два процесса, вследствие которых объем жидкости увеличивается с ростом температуры: ангармонические колебания молекул и образование „дырок“.

PACS: 64.70.pm, 65.20.-w, 65.20.De

Увеличение объема жидкости с ростом температуры происходит по двум причинам. Во-первых, вследствие ангармоничности колебаний молекул увеличиваются расстояния между ними. Во-вторых, при нагревании жидкости некоторые молекулы переходят из внутренних областей на поверхность, в результате чего образуются „дырки“.

Упрощенное рассмотрение поведения системы микро-частиц, совершающих малые колебания, показывает, что вследствие ангармоничности колебаний частиц расстояния между ними увеличиваются пропорционально температуре [1, с. 233]. Так как эти расстояния изменяются с температурой очень мало, то объем жидкости также будет приблизительно расти пропорционально температуре. Процесс образования дырок связан с преодолением потенциального барьера, поэтому температурная зависимость этого процесса должна иметь экспоненциальный характер.

Для проверки указанных зависимостей были использованы экспериментальные данные по температурной зависимости объема жидкости, полученные при постоянном давлении в достаточно протяженном температурном интервале, находящемся недалеко от температуры плавления. Кроме того, использовались данные, полученные на линии насыщения жидкости в температурном интервале, где давление изменяется в небольших пределах. Значения экспериментальных данных брались из следующих справочников: для воды [2], для четырехсжиженных инертных газов [3], для остальных жидкостей [4].

Можно предположить, что в области, близкой к температуре плавления, вероятность образования дырок мала, поэтому в этой области должен преобладать первый механизм роста объема жидкости с температурой. Расчеты, проведенные с использованием экспериментальных данных, полученных в указанной области температур, показали, что в данной области хорошо выполняется следующая зависимость объема от темпе-

ратуры:

$$V = V_0 [1 + \alpha (T - T_0)], \quad (1)$$

где T_0 — температура, близкая к температуре плавления, V_0 — объем при этой температуре (T_0 и V_0 — расчетные величины), α — постоянный коэффициент.

Значения параметров, входящих в формулу (1), рассчитанные для ряда жидкостей разного вида, приведены в табл. 1. В данной таблице также указаны значения

Таблица 1.

Жидкость	P, Bar	T_0, K	$V_0, 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	$\alpha, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
Неон	450	32	0.7583	7.52
Аргон	850	105	0.6715	2.56
Криптон	950	146	0.3910	1.85
Ксенон	1000	201	0.3215	1.32
Параводород*	300	24		5.87
Азот	500	73	1.108	3.49
Кислород	500	73	0.7809	3.13
Хлор	лн	183	0.5857	1.61
Метан	500	95	2.098	2.48
Этан	лн	91	1.528	2.03
Изооктан	лн	181	1.274	1.18
Бензол	200	273	1.080	1.24
о-Ксилол	1	240	1.081	0.962
ФС-318	лн	230	0.5740	2.05
Четыреххлористый углерод	лн	272	0.6114	1.26
Уксусная кислота	лн	295	0.9538	1.11
Аммиак	лн	200	1.370	1.77
Вода	1000	305	0.9640	0.535
Тяжелая вода	500	300	0.8848	0.494
Ртуть	лн	276	0.07358	0.186
Литий	лн	506	1.948	0.215
Натрий	лн	398	1.085	0.270
Калий	лн	404	1.229	0.316
Рубидий	лн	402	0.6988	0.337
Цезий	лн	402	0.5610	0.350

* Для параводорода $V_0 = 23 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Таблица 2.

Жидкость	a	b	c	ε	φ_e	T_c, K	$V_c, 10^{-3} m^3/kg$
Неон	0.301	0.088	0	4.28	0.923	44.4	2.07
Аргон	0.272	0.124	0	4.54	0.68	151	1.87
Криптон	0.265	0.129	0	4.98	0.65	209	1.10
Ксенон	0.263	0.130	0	5.69	1.10	290	0.91
Параводород*	0.315	0.061	0	5.64	0.70	33	
Азот	0.256	0.138	0	4.72	0.84	126	3.30
Кислород	0.246	0.152	0	5.50	3.23	155	2.46
Хлор	0.253	0.186	0	4.16	8.50	417	1.75
Метан	0.265	0.152	0	5.21	2.00	190	6.16
Этан	0.264	0.202	0	5.67	27.4	305	4.71
Изооктан	0.243	0.179	0	4.36	9.10	544	4.22
Бензол	0.259	0.142	0	3.23	2.15	563	3.29
о-Ксилол	0.246	0.170	0	3.47	2.69	631	3.48
ФС-318	0.215	0.235	0	5.42	22	388	1.61
Четыреххлористый углерод	0.237	0.213	0	5.10	19.3	556	1.79
Уксусная кислота	0.241	0.188	0	4.87	15.6	595	2.85
Аммиак	0.232	0.180	0	4.58	12.8	405	4.26
Вода	0.282	0.023	0.059	4.33	4.9	647	3.15
Тяжелая вода	0.272	0.035	0.047	5.00	14.2	644	2.96
Ртуть	0.3845	0.1241	0.0174	2.77	0.74	1763	0.182
Литий	0.179	0.099	0.161	5.14	23	3860	10
Натрий	0.177	0.100	0.090	4.25	5.0	2500	5.55
Калий	0.178	0.085	0.112	4.10	3.5	2250	6.25
Рубидий	0.218	0.112	0.134	4.00	3.1	2100	2.86
Цезий	0.212	0.130	0.088	4.10	9.76	2050	2.33

* Для параводорода $V_c = 64 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

давления P , при которых измерены объемы. Для результатов, полученных на линии насыщения, в столбце P указаны символы „лн“.

Формула (1) может быть преобразована к виду

$$V = A + B T, \quad (2)$$

где $A = V_0(1 - \alpha T_0)$, $B = \alpha V_0$.

В общем случае с учетом дырок к зависимости (2) необходимо добавить экспоненциальный член. Анализ экспериментальных данных привел к следующей формуле:

$$V = A + B T + C T^2 + V_e \exp(-E/RT). \quad (3)$$

Для проверки уравнения (3) удобно перейти к соотношению с безразмерными величинами

$$\varphi = a + b \tau + c \tau^2 + \varphi_e \exp(-\varepsilon/\tau), \quad (4)$$

где $\varphi = V/V_c$, $\tau = T/T_c$ — приведенные параметры; V_c , T_c — критические параметры; a , b , c , φ_e , ε — постоянные величины. Константы, входящие в уравнения (3) и (4), связаны между собой следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} A &= \alpha V_c, & B &= b V_c/T_c, & C &= c V_c/T_c^2, \\ V_e &= \varphi_e V_c, & E &= \varepsilon R T_c. \end{aligned} \quad (5)$$

Значения параметров уравнения (4), полученные в результате расчетов, приведены в табл. 2. Здесь же помещены значения критических параметров V_c и T_c , использованные в расчетах. Значения давления для всех жидкостей в табл. 2 те же, что в табл. 1.

В настоящей работе не потребовалось вводить в экспоненциальный член поправку к температуре, как это было в случае вязкости [5]. Фактически эта поправка является подгоночным параметром, компенсирующим отклонения, вызванные отличием реальной жидкости от идеальной. В настоящем случае компенсацию оказалось возможным выполнить с помощью большого числа варьируемых параметров. При этом задача облегчалась тем, что процесс образования дырок является равновесным и объем жидкости изменяется с температурой много меньше, чем вязкость.

Результаты, полученные в настоящей работе, показали, что так же, как и в случае вязкости [6,7], расчетные объемы начинают заметно отличаться от экспериментальных, когда объем жидкости приближается к половине критического объема. Кроме того, для воды (обычной и тяжелой) отклонения расчетных значений от экспериментальных наблюдаются при приближении к температуре плавления, что, вероятно, связано с аномальным поведением плотности воды в этой области.

Из табл. 2 видно, что параметры уравнения (4) разных жидкостей по величине близки друг к другу.

В то же время параметры уравнения (3), согласно (5), значительно различаются из-за большого разброса величины критической температуры (от 33 К для водорода и до 3800 К — для лития). Так как в уравнение (4) входят приведенные объем и температура, то в этом случае, подобно газам, проявляется закон соответственных состояний [8, с. 301]. Для лучшего выявления этого закона у инертных газов значения давления для них были подобраны таким образом, чтобы приведенные значения $\pi = P/P_c$ (где P_c — критическое давление) были приблизительно одинаковыми.

В заключение следует отметить, что энергия активации процесса образования дырок E из-за небольшого разброса значений параметра ε приблизительно пропорциональна критической температуре T_c (формулы (5)).

Список литературы

- [1] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: ООО „МедиаСтар“, 2006. 792 с.
- [2] Вукалович М.П., Рискин С.Л., Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.
- [3] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
- [4] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматлит, 1972. 720 с.
- [5] Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 128–131.
- [6] Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 129–130.
- [7] Лихачев Е.Р. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1142–1143.
- [8] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Физматлит, 2002. Т. 5: Ч. 1. Статистическая физика. 616 с.