

УДК: 536.712

Термодинамика. Изотермическое изменение состояния

ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Ваник АТОЯН

Ключевые слова: эмпирический, уравнение, состояние, изотерма, сжимаемость, коэффициент, вязкость, внутреннее давление, зависимость, объем, критическое состояние.

Բանալի բառեր՝ փորձական, հավասարում, վիճակ, իզոթերմ, սեղմվածություն, գործակից, մածուցիկություն, ներքին ճնշում, կախվածություն, ծավալ, կրիտիկական վիճակ.

Key: empirical equation, state, isotherma compressibility, coefficient, viscosity, internal pressure, dependence, volume, critical stall.

Վ.Աթոյան

Հեղուկի վիճակի փորձաքարական հավասարումը իզոթերմ պրոցեսի դեպքում

Աշխատանքում բերվում է առաջին անգամ ստացված հեղուկի վիճակի փորձաքարական հավասարումը իզոթերմ պրոցեսի դեպքում: Այդ հավասարումը ստացված է ընդհանուր տեսքով մեկ անհայտով և արտահայտվում է հեղուկի սեղմման գործակցով: Ստուգումներով պարզված է, որ (10°) հավասարումը բավարար է կիրառվում տարբեր խմբերի մի շարք հեղուկների համար՝ դիմեթիլկետոնի, օքտանի, մեթիլսպիրտի, էթիլսպիրտի, կապրոնաթթվի և այլն: Հաշվված է հավասարման համեմատականության K գործակցի արժեքը 1-1000 10⁵ · Պա ճնշման և ջերմաստիճանի 0-100°С տիրույթներում:

V. Atoyan

Empirical Equation of State of the Fluid in an Isothermal Process

The work is first obtained empirical equation of state of the fluid in an isothermal process. This equation is derived in a general form with a single coefficient is expressed through the compressibility of the fluid. The audit established that equation (10°) performed satisfactorily for a number of liquids of different groups, dimetilketoni, oktani, metilspirti, ethyl alcohol, and other liquids kapronattui: Calculated by the equation hamematakanutyuan coefficient value 1-1000 K temperature range and pressure range 0-100.

В работе приводится впервые полученное эмпирическое уравнение состояния жидкости при изотермическом процессе. Данное уравнение получено в общем виде с одним коэффициентом и выражается через сжимаемость жидкости. Проверкой установлено, что уравнение (10°) удовлетворительно выполняется для ряда жидкостей разных групп (для диметил кетона, октана, метилспирта, этилспирта, капроновой кислоты и т.д.). Вычислены значения коэффициента пропорциональности K данного уравнения для воды, диметилкетона при V₁³:

В данной работе приводится впервые полученное эмпирическое уравнение состояния жидкости при изотермическом процессе в общем виде с одним коэффициентом, который выражается начальным объемом и сжимаемостью жидкости.

Ввиду отсутствия общей теории жидкого состояния, физикам-ученым приходится использовать экспериментальные данные для получения частных случаев зависимостей параметров состояния и предложить эмпирические уравнения состояния жидкости, например, при изохорическом процессе [1-3, 9].

Известно, что жидкости очень мало сжимаемы и для большинства жидкостей порядок сжимаемости меняется в пределах $\beta=(10^{-9} \div 10^{-11})$, (Па⁻¹) [4-8], а в критическом состоянии их сжимаемость меняется в пределах 0,27; 0,28 [5], которую, как постоянную величину приблизительно, можно принять 0,3(Па⁻¹). Поэтому при постоянной температуре зависимость давления от объема почти линейная [6-8] рис.-1 и, следовательно, при малом изменении объема жидкости $\Delta V = (V_1 - V_2)$ ее давление меняется резко, [6-8] и пусть это на рис.-1 будет BC=Δp, изменение объема AB=−ΔV. Пусть в прямоугольном треугольнике ABC угол ACB будет “γ”, тогда связь между объемом и давлением можно найти следующим образом:

$$AB^2 + BC^2 = AC^2 \quad (1)$$

$$\text{где } AC = \frac{AB}{\sin \gamma} \quad (2)$$

Тогда (1) принимает вид

$$AB^2 + BC^2 = \frac{AB^2}{\sin^2 \gamma} \quad (1')$$

Но угол γ малый, при данной температуре и для разных жидкостей, предполагаемо можно принять (2÷5) вдали от критического состояния.

При данной температуре для данной жидкости $\sin \gamma$ и $\frac{1}{\sin \gamma}$ постоянные величины, т.е. из (1') имеем:

$$\frac{1}{\sin^2 \gamma} = K^2 = \text{const} \quad (3)$$

Тогда уравнение (1') принимает вид

$$AB^2 + BC^2 = K^2 AB^2 \quad (4)$$

Подставим значения $AB = -\Delta V$ и $BC = \Delta P$ в (4) согласно рис.-1, тогда получим

$$[-(V_1 - V_2)]^2 + (P_2 - P_1)^2 = K^2 [-(V_1 - V_2)]^2$$

или $\Delta V^2 + \Delta P^2 = K^2 \Delta V^2 \quad (5)$

Из уравнения (5)

$$\Delta P^2 = (K^2 - 1) \Delta V^2 \quad (6)$$

$$\text{или} \quad K^2 - 1 = \frac{\Delta P^2}{\Delta V^2} \quad (7)$$

Из уравнения (6) следует, что изменение квадрата давления, приложенного на жидкость при изотермическом процессе, прямо пропорционально изменению квадрата объема.

(6) представляет собой эмпирическое уравнение состояния жидкости при постоянной температуре в общей форме с одним коэффициентом K .

Для данной жидкости при данной температуре «Т» величина « K^2 » зависит от угла γ , который составляет изотерма «Т» с осью давления «р» и экспериментально определяется изменениями давления и объема (6).

Для интереса, чтобы представить себе какая эта зависимость, определим значения коэффициента « K^2 » для принятых предельных значений угла $\gamma_1 = 2^\circ$ и $\gamma_2 = 5^\circ$ по уравнению (3). Для угла 5° , $\frac{1}{\sin^2 5^\circ} = 162,34 = K_1^2$,

Для угла $\gamma_2 = 2^\circ$; $\sin^2 2^\circ = 0,096$; $\frac{1}{\sin^2 2^\circ} = 10,42 = K_2^2$:

Из этих вычислений следует, что значение коэффициента « K_2^2 » увеличилось в 15,85 раза при уменьшении угла γ на 3° , а это значит, что при данной температуре изменение давления происходит более круче при данном изменении объема. Кроме того, отсюда следует еще следующее: чтобы изменения объема ΔV_2 стало ΔV_1 и угол $\gamma_1 = 2^\circ$ стал $\gamma_2 = 5^\circ$, потребуется приложить большое давление P_2 при одном и том же начальном давлении P_1 и объеме V_1 . Это соответствует реальным свойствам жидкостей (по плотности, вязкости, расположением атомов в молекуле и т.д.).

Из вышеизложенного (связи угла между изотермой и осью давления с коэффициентом «К») вытекает, что между коэффициентом «К» и сжимаемостью должна быть связь. Эту связь легко найти, используя выражения для сжимаемости и коэффициента «К». Т.е.

$$\beta = -\frac{1}{v_1} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p} \quad (8)$$

$$\beta^2 = \frac{1}{V_1^2} \cdot \frac{\Delta v^2}{\Delta p^2} \quad (8a)$$

Из уравнения (7) имеем $K^2 - 1 = \frac{\Delta P^2}{\Delta V^2}$, откуда $\frac{1}{K^2 - 1} = \frac{\Delta V^2}{\Delta P^2}$; обе стороны этого уравнения делим на V_1^2 , получим

$$\frac{1}{V_1^2(K^2 - 1)} = \frac{\Delta V^2}{V_1^2 \Delta P^2} \quad (8б)$$

Из уравнения (8б) и (8a) имеем $\frac{1}{V_1^2(K^2 - 1)} = \beta^2$, или

$$K^2 - 1 = \frac{1}{\beta^2 V_1^2} \quad (8в)$$

$$K^2 = 1 + \frac{1}{V_1^2 \beta^2} = \frac{1}{\sin^2 \gamma} \quad (9)$$

Из (9) следует, что квадрат коэффициента пропорциональности «К» представляет собой обратно пропорциональную величину квадрата сжимаемости жидкости для начальной единицы объема жидкости ($V_1 = 1\text{м}^3$). Вычисленные значения коэффициента пропорциональности «К», табл.-(2а, б, 3), подтверждают именно такую связь между коэффициентами «К» и сжимаемости β . Но так как в литературе приводятся средние значения сжимаемости для определенного интервала давления ΔP и конкретного значения температуры, табл.-(1, 2, 3), то и коэффициент «К» тоже будет иметь среднее значение. табл.-(2а,б, 3). Например, для воды при $t=0^\circ\text{C}$ и $\Delta P_1 = (1 \div 25) \cdot 10^5(\text{Па})$, среднее значение сжимаемости [4] $\beta_1 = 52,5 \cdot 10^{-5}(\text{Па}^{-1})$, а коэффициент К, соответственно, при изотерме $t=0^\circ\text{C}$ и данного интервала $\Delta P_1 = (1 \div 25) \cdot 10^5(\text{Па})$ (для случая $V_1 = 1\text{м}^3$), получается $K_1 = 0,019 \cdot 10^{11} \frac{\text{Па}}{\text{м}^3}$ и т.д. Вычисленное значение для K_1 с порядком 10^{11} охватывается общим порядком предельных значений порядков коэффициента К от 10^9 по 10^{11} степени, что тоже доказывает применимость уравнения состояния (6) к данным жидкостям.

Из формулы (9) следует так же, что при разных начальных объемах V_1 жидкости угол γ получает разные значения при одном и том же значении изменения давления ΔP , следовательно, коэффициент «К» так же соответственно меняется. Из уравнения (7) и (8в) имеем.

$$\frac{\Delta P^2}{\Delta V^2} = \frac{1}{\beta^2 V_1^2}$$

$$\text{Откуда} \quad \Delta P^2 = \frac{1}{\beta^2 V_1^2} \cdot \Delta V^2 \quad (10)$$

Так, как $\Delta V = -\Delta V$, то из (10) следует, что

$$\Delta P = -\frac{1}{\beta V_1} \cdot \Delta V \quad (10')$$

Знак минус в этом уравнении показывает, что влияние изменения объема и изменения давления происходят в противоположных направлениях, то есть при увеличении изменения давления изменение объема уменьшается, и наоборот. Это значит, что силы отталкивания молекул жидкости направлены против внешних сил, вызывающих изменение давления на ΔP .

Так как при данном состоянии жидкости, т.е. при данных температур и давлении всегда изменение внутреннего давления $\Delta P_{\text{внт}}$ равно изменению внешнего давления $\Delta P_{\text{вн}}$, то уравнение (10') можно написать для внутреннего давления без знака минус т.к. они действуют против друг друга, т.е.

$$\Delta P_{\text{внт}} = \frac{1}{\beta V_1} \cdot \Delta V \quad (10'')$$

Уравнения (10), (10') и (10'') представляют собой эмпирические уравнения состояния жидкости при изотермическом процессе в связи со сжимаемостью.

При помощи данных уравнений можно теоретически вычислить изменение объема для любой жидкости с известным коэффициентом сжимаемости для данного интервала изменения давления при $V_1 = 1\text{м}^3$, что является практической ценностью данного уравнения.

Например, вычислим изменение объема для воды при $V_1 = 1\text{м}^3$ и для тех интервалов давлений ΔP , которые приводятся в литературе [1], табл. – 1. Результаты вычисления ΔV для воды приводятся на табл. – 2б.

Табл. 1. Средний коэффициент сжимаемости воды.

$$\beta_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{11}(\text{Па}^{-1})[4]$$

Интервал давления ($p_1 \div p_2$) · $10^{-5}(\text{Па})$	Температура $t^\circ\text{C}$									
	0	5	10	15	20	30	50	70	90	100
1 ÷ 25	52,5	-	50,0	-	49,1	-	-	-	-	-
25 ÷ 50	51,6	-	49,2	-	47,6	-	-	-	-	-

1 ÷ 100	51,1	49,3	48,3	47,3	46,8	46,0	44,9	46,2	47,8	-
100 ÷ 200	49,2	47,5	46,1	45,1	44,2	43,6	42,5	43,9	46,8	80,7
200 ÷ 300	48,0	46,2	45,3	44,3	43,4	42,9	41,3	42,5	45,9	76,9
300 ÷ 400	46,6	44,9	44,1	43,3	42,4	41,4	40,2	41,1	44,6	73,1
400 ÷ 500	45,5	44,4	42,9	42,2	41,5	40,7	39,9	39,8	43,4	68,2
500 ÷ 600	43,8	43,0	41,8	41,1	40,4	39,2	39,0	39,1	41,6	66,0
600 ÷ 700	42,9	40,9	40,5	39,8	39,4	38,7	37,7	38,0	40,7	62,7
700 ÷ 800	41,8	40,7	39,8	39,0	38,8	37,5	37,1	37,4	38,9	61,3
800 ÷ 900	40,6	30,3	38,9	38,0	37,3	36,8	36,2	36,6	38,2	58,9
900 ÷ 1000	-	-	-	36,8	36,5	36,0	35,3	36,1	37,1	56,5

Из табл. 2б следует насколько уменьшается объем воды (жидкости) при увеличении внешнего давления на $\Delta P \cdot 10^5$ (Па) при разных температурах. Например, при изменении давления в интервале $(1-25) \cdot 10^5$ Па ($t = 0^\circ\text{C}$) объем одного кубического метра воды уменьшается, в среднем на $1263 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \approx 0.001 \text{ м}^3$, т.е. на одну тысячную долю. А если это отнести на $25 \cdot 10^5$ (Па), то получим $\Delta V = 0.00004 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3/\text{Па}$. Эти числа подтверждают мнение о том, что жидкости мало сжимаемы, с другой стороны доказывают практическую ценность уравнения (10). Эти расчеты для интервала давления $(900 \div 1000) \cdot 10^5$ (Па) $t = 100^\circ\text{C}$, дают результат

$5.65 \cdot 10^{-10} (\frac{\text{м}^3}{\text{Па}})$, т.е. даже увеличение температуры в 100 раз, а давления в тысячу раз привели к увеличению изменения объема 1 м^3 воды (жидкости) почти вдвое в отношении к прежним результатам вычисления.

Так как значения сжимаемости приводятся в таблицах для какого то интервала давления (ΔP), то имеет смысл и связь между сжимаемостью и давлением привести именно для соответственного интервала давления, как в уравнении (10). Из изложенного следует, что для жидкостей с известными значениями сжимаемостей, например, табл.(1-3), можно вычислить средние значения коэффициентов пропорциональности «К» в уравнении состояния жидкости при изотермическом процессе. Например результаты такого вычисления для воды и диметилкетона, для которых в широком интервале давления и температуры в литературе [3] имеются сжимаемости, а в [4] для критической области, приводим на табл. (2а,б, 3).

Ниже, табл.-(2÷8), приводим вычисленные значения квадрата коэффициента К для разных групп жидкостей при условии $V_1 = 1 \text{ м}^3$.

Табл.-2.а). Средние значения коэффициента пропорциональности «К» $\cdot 10^{-11} (\frac{\text{Па}}{\text{м}^3})$ уравнения состояния для воды при изотермическом процессе, вычисленное по формуле (9), при $V_1 = 1 \text{ м}^3$.

Интервал давлений	Температура $t^\circ\text{C}$						
	0	10	20	50	70	90	100
$(p_1 \div p_2) \cdot 10^{-5}$ (Па)							
1 ÷ 25	0.019	0.02	0.0205	-	-	-	-
25 ÷ 50	0.0195	0.0203	0.021	-	-	-	-
1 ÷ 100	0.0198	0.0207	0.0215	0.0217	0.0217	0.021	-
100 ÷ 200	0.0203	0.0217	0.0226	0.023	0.0228	0.0215	0.0123
200 ÷ 300	0.0207	0.0221	0.023	0.0232	0.0235	0.0219	0.013

300 ÷ 400	0.0215	0.0226	0.0237	0.0241	0.0243	0.0224	0.014
400 ÷ 500	0.0219	0.0232	0.0241	0.0245	0.0251	0.023	0.015
500 ÷ 600	0.0228	0.0239	0.0247	0.0255	0.0255	0.0241	0.0152
600 ÷ 700	0.0232	0.0247	0.0253	0.0259	0.0263	0.0245	0.0161
700 ÷ 800	0.0239	0.0251	0.0257	0.0267	0.0268	0.026	0.0164
800 ÷ 900	0.0247	0.0257	0.0268	0.0272	0.0272	0.0263	0.017
90 ÷ 1000	-	-	0.0274	0.0278	0.0278	0.0270	0.0176

Сжимаемость воды в интервале температур $(0 \div 100)^\circ\text{C}$, закономерно, с ростом температуры, увеличивается в указанном интервале давлений $(1 \div 1000) \cdot 10^5 (\text{Па})$, а коэффициент «К» (табл. - 2а), наоборот, закономерно с ростом температуры уменьшается. Такие изменения сжимаемости и коэффициента «К» происходят и у приведенных других жидкостей разных групп, табл. -(3)

Табл. -2.б) Средние коэффициенты сжимаемости воды $\beta \cdot 10^{11} (\text{Па}^{-1})$ [4], $K \cdot 10^{11} (\text{Па}/\text{м}^3)$ степень изменения средних значений $\Delta V \cdot 10^6 (\text{м}^3)$, вычисленные по формуле (10), для воды при $V_1 = 1 \text{ м}^3$

Интервал давлений $(P_1 \div P_2) \cdot 10^5$	Температура $t^\circ\text{C}$								
	0			10			100		
	$\beta 10^{11}$	$K 10^{-11}$	$\Delta V 10^6$	$\beta 10^{11}$	$K 10^{-11}$	$\Delta V 10^6$	$\beta 10^{11}$	$K 10^{-11}$	$\Delta V 10^6$
1 ÷ 25	52.5	0.019	1263	50.0	0.07	343	-	-	-
1 ÷ 100	51.1	0.0196	5051	48.3	0.0207	4783	-	-	-
200 ÷ 300	48.0	0.0208	4808	45.3	0.0221	4525	76.9	0.013	7692
400 ÷ 500	45.5	0.022	4546	43.0	0.0233	4292	68.2	0.0147	6803
600 ÷ 700	42.9	0.0233	4292	40.5	0.0247	4049	62.7	0.016	6250
800 ÷ 900	40.6	0.0246	4065	38.9	0.0257	3891	58.9	0.017	5882
900 ÷ 1000	-	-	-	-	-	-	56.5	0.0177	5650

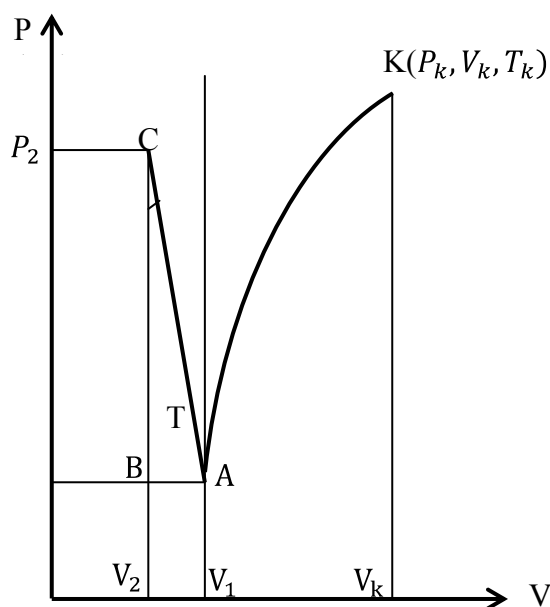


Рис. -1 Зависимость объема от давления для жидкостей при изотермическом процессе.

Табл.- 3. Средние значения коэффициента сжимаемости $10^{11} \cdot \beta$ (Па⁻¹) [4] и вычисленные значения коэффициента $10^{-11} K$ (Па/м³) по уравнению (9) для Диметилкетона при изотермическом процессе.

Диметилкетон								
Интервал давления ($P_1 \div P_2$) · 10^{-5} (Па)	t^0C							
	0		14,2		99,5		$t_K = 234,9$	
	β	K	β	K	β	K	β_K	K_K
1÷ 500	82	0.0122	-	-	-	-	-	-
500 ÷ 1000	59	0.0169	-	-	-	-	-	-
1000÷ 1500	47	0.0213	-	-	-	-	-	-
1500÷ 2000	40	0.025	-	-	-	-	-	-
8,9÷ 36,5	-	-	111	0.009	276	0.00362	-	-
$P_K=46,4$ [5]	-	-	-	-	-	-	0,232	4.31

Литература

1. Վ. Ա. Աթոյան, Մեթիլէթիլկէտոնի վիճակի փորձական հավասարումը իզոխոր պրոցեսի դեպքում, ԱրԴՀ գիտական տեղեկագիր, №1, էջ 22-25, 2011, Ստեփանակերտ:
2. В. А. Атоян, Эмпирическое уравнение состояния жидкого диэтилкетона при изохорическом процессе в интервале температур (333 ÷ 513)К, ЖФХ № 4, 2012, стр. 1-3.
3. V.A. Atoyan, An Epirical Equation of State of Liquid Diethyl Ketone for Isochoric Processes at 333-513K
4. Таблицы физических величин, справочник под. ред. академика И.К. Кикоина, Москва, 1976, ст. (71÷ 73).
5. Р. Рид, Дж. Проусниц, Т. Шервуд-Свойства газов и жидкостей, Л. 1982, ст. 543,552,560.
6. И. В. Савельев, Курс общей физики.т. 1, М. 1977, с. 383, 384.
7. А. А. Детлаф, Б.М. Яворский, Л. Б. Милковская, Курс физики -1, М. 1973, ст. 284,287.
8. А. К. Кикоин, И. К. Кикоин, Молекулярная физика. М. 1976, с. 212, 214, 230.
9. В.А. Атоян “Зависимость температур кипения, плавления от числа атомов в молекуле и изохорические эмпирические уравнения состояния жидких насыщенных и ненасыщенных кетонов”, Уч. записки АРГУ, Степанакерт, 1(27)2013, стр. 18-25.

Сведение об авторе:

Ваник Атоян - канд. физ.мат. наук, доцент кафедры архитектуры АрГУ

E-mail: Vanik-atojan@rambler.ru

Статья рекомендована к печати членом редакционной коллегии, д.ф.-м.н. А.Г.Алексаняном.