TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 114 1957

Н. М. ГЕРАСИМОВ

ОПЫТ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОЙ РТУТИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТАЛЛИН, 1957

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 114 1957

Н. М. ГЕРАСИМОВ

ОПЫТ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОЙ РТУТИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТАЛЛИН, 1957

Вопрос о природе жидкого состояния является одной из основных проблем науки, не вполне разрешенных до сих пор.

Между теоретическими и экспериментальными исследованиями в этой области существует заметный разрыв и теоретические выводы недостаточно сверены с опытом, несмотря на то, что зачастую для этого имеется достаточно обширный материал.

Ясно, что этим нельзя удовлетвориться. Поэтому первоочередной задачей должно являться дальнейшее выяснение общей картины жидкого состояния на основе всестороннего анализа имеющегося в наличности опытного материала, с целью построения теории жидкого состояния, достаточно удовлетворяющей опыту.

В качестве первого руководства при этом, по нашему мнению, может быть принята простейшая картина строения, вытекающая из кинетической теории газов, пополненная, по мере надобности и возможности, представлениями, более близкими к действительности.

Как известно, кинетическая теория сжатых газов приводит к уравнению состояния Ван дер Ваальсовского типа, в котором влияние сил притяжения выражается в виде внутреннего давления, обратно пропорционального квадрату объема. В случае жидкости механизм междучастичного взаимодействия усложняется. Усложняется и непосредственная связь между «внутренним давлением» и параметрами состояния.

В этом случае «внутреннее давление» может быть выражено и в виде функции от давления.

Действительно, то обстоятельство, что к жидкостям приложима формула Бирона (л. 1.).

$$(p + K)(v - b) = A, \qquad (1)$$

где величины K, b и A зависят только от температуры, может быть объяснено тем, что «внутреннее давление» — P в уравнении Ван дер Ваальсовского типа

$$(p + P)(v - b) = RT \qquad (2)$$

выражается формулой

$$P = mp + n,$$

где m и n суть функции температуры.

Отсюда естественно возникает мысль исследовать применимость уравнения (2) в широких интервалах давлений, выражая «внутреннее давление» в виде целой функции от давления степени выше первой. Наряду с этим необходимо исследовать и зависимость величины «b» от давления.

Если следовать статистическому методу и исходить при выводе уравнения состояния одноатомной жидкости, рассматриваемой как сильно сжатый газ, из классической модели Ван дер Ваальсовского газа (л. 2), то, как можно полагать по аналогии с газами, для статистической суммы Z, соответствующей поступательному движению, получится:

$$Z = (v - \beta) \cdot f, \qquad (3)$$

причем β есть некоторая функция объема и f функция только температуры.

Точный вывод объемной зависимости величины β, даже в случае умеренно сжатых газов, является затруднительным. Трудности увеличиваются вместе с увеличением степени уплотнения вещества. Поэтому в случае жидкости более целесообразным является простое допущение линейной зависимости величины β от объема, тем более законное, что даже в случае газов величина β является в сущности весьма слабой функцией объема.

Положив

$$\beta = \alpha + \gamma v, \qquad (4)$$

где α и γ могут быть некоторыми функциями температуры, получим:

$$v - \beta = k(v - b), \qquad (5)$$

где k и b в свою очередь являются функциями только температуры.

В результате, на основании выражений (3) и (5), для свободной энергии поступательного движения получается следующее выражение:

$$F_1 = - RT \ln kf - RT \ln (v - b). \qquad (6)$$

Обозначая остальную часть свободной энергии жидкости через F_2, можем выразить полную свободную энергию жидкости в виде суммы

$$F = F_1 + F_2. \qquad (7)$$

Принимая во внимание, что давление

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_T, \qquad (8)$$

на основании (6) и (7) получим:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial v}\right)_T.$$

Откуда, обозначая

$$\left(\frac{\partial F_2}{\partial v}\right)_T = P, \qquad (9)$$

получим

$$(p + P)(v - b) = RT,$$

т.е. приходим к формуле (2).

Этот вывод показывает, что величина b у жидкостей должна быть независима от объема (давления).

Несмотря на это у нас все-же могут быть поводы для сомнений, которые могут быть устранены только путем сверки выводов с данными опыта.

В качестве экспериментального материала для подобной сверки нам служили данные Бриджмена (л. 3), относящиеся к ртути.

Выбор этого вещества был обусловлен тем, что ртуть является единственным одноатомным веществом, существующим в жидком виде при обыкновенной температуре, причем веществом, свойства которого достаточно точно и всесторонне изучены. Правда, ртуть как металлическая жидкость не может считаться типичным представителем жидкостей, так как природа сил взаимодействия между атомами ее, как можно думать, иная, чем у огромного большинства других жидкостей; однако, поскольку уравнение (2) выведено без каких-либо специальных предположений о природе междумолекулярных сил, мы вправе прилагать его к любой жидкости, в том числе и ртути.

Использованные нами данные относятся к температурам от $-30°$ до $+20°$ и охватывают интервал давлений до 12000 атм.

В своих исследованиях мы руководствовались следующим планом.

Ввиду того, что нам совершенно неизвестна степень влияния давления на «внутреннее давление» жидкости P и на величину b, мы решили испытать целый ряд форм уравнения (2)-го, в которых учитывалось бы влияние давления на величины P и b, как порознь, так и вместе. Критерием физической обоснованности этих уравнений, помимо точности соответствия их экспериментальным данным,* служила величина свободного объема $v-b$, которая получалась на основании соответствующих уравнений при давлении $p=0$.

Эту величину мы сравнивали с величиной свободного объема, вычисленной другими доступными нам способами.

За единицу давления при рассчетах взята атмосфера, за единицу объема — объем граммолекулы жидкой ртути при 0° и 1 атм, который мы принимали равным 14.7549 см³/моль.

Принимая значение газовой постоянной равным 82,06 см³ атм, значение постоянной R в уравнении (2) получается равным 5,56155.**

1) Из числа испытанных нами уравнений приводим прежде всего то, в котором внутреннее давление считалось независящим от давления и для величины b была предположена линейная зависимость от давления. Уравнение это таково:

$$(p+P_0)(v-b)=RT,$$

$$P_0=\frac{28131,25T}{1,541+T}. \tag{10}$$

*) Экспериментальными значениями мы называем те данные, которые приведены в цитированном источнике (л3).

**) Абсолютная температура, отвечающая 0°С принималась равной 273.1°.

причем

$$b = 0{,}950\,265 - 1{,}67 \cdot 10^{-5}T - 1{,}986 \cdot 10^{-6}p.$$

Уравнение это приложимо в пределах от —30° до +20° и давлениях до 5000 атм. В этих пределах отклонения вычисленных значений объема от экспериментальных в указанном интервале температур не превышают 0,1‰ и имеют положительный характер.

При более высоких давлениях отклонения меняют свой знак и, увеличиваясь по абсолютной величине, достигают при 12000 атм 2,5‰ (на изотерме 20°).

Согласно этому уравнению значение $v-b$ при $p=0$ и $t = 0°C$ получается равным 5,43%.

При расчете постоянных этого уравнения пренебрегалась разница между объемом при $p=0$ и при $p=1$ атм. Во всех дальнейших расчетах *) эта разница принималась во внимание, причем, независимо от температуры объем при $p=0$ считался большим, чем объем при 1 атм на 0,000 004 (в принятых нами единицах).

2) Предполагая линейную зависимость от давления свойственной как внутреннему давлению, так и величине b, приходим к уравнению:

$$(ap + P_0)(v - b_0 - kp) = RT, \qquad (11)$$

где a, P_0, b_0 и k зависят только от температуры.

Это уравнение было приложено к изотерме 0°C, причем, принимая за исходные точки при вычислении постоянных изотермы 0, 2, 4 и 6 тысяч атмосфер, получено:

$$P_0 = 36\,892{,}2$$
$$a = -1{,}206\,970$$
$$b_0 = 0{,}958\,834$$
$$k = -5{,}258\,207 \cdot 10^{-6}$$

Максимальное отклонение вычисленной по этому уравнению изотермы от экспериментальной составляет —0,04‰ (при 7 000 атм.).

При p равном нулю $v-b = 4{,}12\%$.

---

*) За исключением одного в пункте 7.

Принимая за исходные точки при вычислении постоянных 0, 1, 2 и 3 тысячи атмосфер, получены другие значения постоянных:

$$P_0 = 88\,413{,}7$$
$$a = -4{,}286724$$
$$b_0 = 0{,}982\,825$$
$$k = -4{,}739\,375 \cdot 10^{-6}$$

Полученное уравнение, конечно, в пределах до 3000 атм с полной точностью передает экспериментальную изотерму, но при экстраполяции до 7000 атм отклонение достигает уже 0,26‰.

Значение $v-b = 1{,}72\%$, при $p = 0$.

3) Принимая попрежнему для внутреннего давления линейную зависимость от давления и усиливая зависимость величины b от давления членом пропорциональным квадрату его, получим уравнение:

$$(ap + P_0)(v - b_0 - kp - lp^2) = RT. \qquad (12)$$

Это уравнение было приложено к изотерме 20°С, причем получено:

$$P_0 = 183\,321$$
$$a = -4{,}666\,350$$
$$b_0 = 0{,}994\,728$$
$$k = -4{,}331\,562 \cdot 10^{-6}$$
$$l = 6{,}404\,762 \cdot 10^{-11}$$

Исходные точки при этом были: 0, 2, 5, 8 и 11 тысяч атм.

Максимальное отклонение вычисленной изотермы от экспериментальной составляло 0,006‰.

Значение $v-b = 0{,}89\%$, при $p = 0$.

4) Предполагая для величины b линейную зависимость от давления и, усиливая зависимость внутреннего давления от давления квадратным членом, получим уравнение:

$$(a_1p + a_2p^2 + P_0)(v - b_0 - kp) = RT. \qquad (13)$$

Это уравнение было испытано на изотерме 0°С, причем получены следующие значения постоянных:

$$a_1 = -30{,}8283$$
$$a_2 = 1{,}13032 \cdot 10^{-3}$$
$$P_0 = 286\,826{,}1$$
$$b_0 = 0{,}994\,709$$
$$k = -4{,}4756 \cdot 10^{-6}$$

За исходные точки при вычислениях были взяты $p = 0, 1, 2, 4$, и 6 тысяч атм.

Значение $v - b = 0{,}53\%$, при $p = 0$.

5) В ряду последующих уравнений величина b принималась независимой от давления и «внутреннее давление» выражалось в виде функции от давления.

Полагая, что функция эта линейная, получим уравнение:

$$(ap + P_0)(v - b) = RT, \tag{14}$$

которое, как указывалось выше, по существу не отличается от уравнения Е. В. Бирона.

Это уравнение испытывалось на изотерме 0°С. Постоянные его расчитаны по двум точкам — $p = 0$ и $p = 1000$ атм и значению

$$\frac{\partial v}{\partial p} = -3{,}927 \cdot 10^{-6}, \text{ при } p = 0.$$

Значения постоянных:

$$a = 0{,}10133$$
$$b = 0{,}757\,400$$
$$P_0 = 6260{,}66$$

Значения $v - b$ при $p = 0$ равно 24,26% объема.

Отклонение вычисленной изотермы от экспериментальной имеет положительную величину и, постепенно увеличиваясь, доходит при 5000 ат до 0,07‰; затем начинает вновь спадать, быстро переходя через нуль.

6) Полагая b независимым от давления и выражая внутреннее давление в виде квадратной функции от давления, приходим к уравнению:

$$(a_1 p + a_2 p^2 + P_0)(v - b) = RT. \tag{15}$$

Это уравнение испытывалось в приложении к изотерме 20°С, причем, по точкам р = 0, 2, 5 и 8 тысяч атм получены следующие значения постоянных:

$$a_1 = 0{,}673\,225$$
$$a_2 = 1{,}71360 \cdot 10^{-5}$$
$$P_0 = 16\,357{,}66$$
$$b = 0{,}903\,971$$

Значение v—b, при р = 0, равно 9,97%.

В пределах до 8000 атм т.е. в пределах интерполяции отклонения не превышают 0,005‰. При более высоких давлениях отклонения вычисленных значений от экспериментальных растут по абсолютной величине, оставаясь все время отрицательными, и достигают 0,2 ‰ при 12 000 атм.

7) Полагая попрежнему b независимым от давления и считая внутреннее давление функцией 3-й степени от давления, получим уравнение:

$$(a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3 + P_0)(v - b) = RT. \qquad (16)$$

Значения постоянных вычислены для изотерм 20°С и 0°С. При 20°С:

$$a_1 = 1{,}226\,322$$
$$a_2 = 4{,}546\,257 \cdot 10^{-5}$$
$$a_3 = 1{,}833\,347 \cdot 10^{-9}$$
$$P_0 = 22\,048{,}8$$
$$b = 0{,}929\,689$$

Постоянные расчитаны по точкам: р = 0, 2, 5, 8 и 11 тысяч атм.

При р = 0 значение v—b = 7,39%.

Наибольшее отклонение вычисленной изотермы от экспериментальной в интервале до 12 000 атм составляет 0,01‰.

При рассчете постоянных этой изотермы объем при р = 0 принимался равным объему при р = 1 атм.

С целью сузить интервал интерполяции, приблизив его одновременно к началу изотермы, и уточнить значение постоянных, был произведен вторичный перерасчет постоянных, причем объем при $p = 0$ принимался равным 1,003 624, т.е. содержал поправку на расширение от $p = 1$ до 0. В основу расчета были положены следующие точки: $p = 0$, 1, 3, 5 и 7 тысяч атм.

При этом получено:

$$a_1 = 1{,}000\,254$$
$$a_2 = 3{,}348\,705 \cdot 10^{-5}$$
$$a_3 = 7{,}890\,750 \cdot 10^{-10}$$
$$P_0 = 19\,935{,}31$$
$$b = 0{,}921\,855$$

При $p = 0$ значение $v - b = 8{,}18\%$.

Отклонение до 7000 атм не превышает 0,005‰. Максимальное отклонение равно 0,15‰ (при 12000 атм).

При 0°С постоянные изотермы были расчитаны по точкам $p = 0$, 1, 3, 5, и 7 тысяч атм, причем получено:

$$a_1 = 0{,}970\,249$$
$$a_2 = 3{,}916\,295 \cdot 10^{-5}$$
$$a_3 = 6{,}284\,250 \cdot 10^{-10}$$
$$P_0 = 19\,426{,}98$$
$$b = 0{,}921\,821$$

Отклонение вычисленной изотермы от экспериментальной не превышает 0,003‰.

При $p = 0$ $v - b = 7{,}81\%$.

Для установления точной зависимости «постоянных» уравнения от температуры данных Бриджмена недостаточно. Поэтому этот вопрос остался у нас неисследованным.

Переходя к обсуждению полученных результатов, мы должны прежде всего установить, что считать за наиболее вероятное значение «свободного» объема в уравнении (2).

Основываясь прежде всего на самом смысле величины «b» в этом уравнении, можно думать, что эта величина не должна превышать объема вещества в твердом состоянии при абсолютном нуле. В случае ртути этот объем в принятых нами единицах составляет 0.938, откуда следует, что свободный объем у ртути при 0°С должен быть не меньше 6,2% и при 20°С не меньше 6,6% от объема. В качестве другого независимого метода для определения свободного объема, соответствующего уравнению (2), можно считать метод расчета, базирующийся на рентгенографических данных (л. 4), с помощью которого при 20°С получается значение свободного объема около 12,5%.

Исходя из формулы Дюпре $P + p = \frac{\alpha}{\beta} T$ для величины свободного объема, получается то же значение. Наконец, если исходить из объемной теории вязкости Г. Егера, то значение свободного объема при 20°С получается равным 9,5%.

Таким образом вероятные значения свободного объема при $p = 1$ атм и температуре $0° \div 20°C$ расположены в пределах от 6,2% до 12,5%.

Обращаясь теперь к уравнениям, рассмотренным в настоящей работе, мы видим, что все уравнения, в которых величина b предполагается зависящей от давления (10, 11, 12, и 13), приводят к значениям свободного объема при $p = 0$ и $t = 0°C$, расположенным в пределах от 0,53% до 5,4% объема и, следовательно, не отвечают поставленному критерию.

Свободный объем, соответствующий уравнению Бирона, слишком велик для того, чтобы ему можно было бы приписать физическое значение.

В результате остаются только уравнения (15) и (16), которым можно приписать физический смысл и которые при этом достаточно точно соответствуют опыту.

В этих уравнениях величина b не зависит от давления (объема), что находится в согласии с вышеизложенной теорией.

Подтверждением этого могут служить и те, повидимому, успешные попытки совместного описания газообразного и жидкого состояния веществ единым уравнением состояния, которые принадлежат И. Химпану (л. 5). В уравнении Химпана величина b является постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Мамедов. «Термодинамические свойства жидкостей. Автореферат диссертации. МВО—СССР. Азербайджанский ордена Трудового Красного Знамени Индустриальный Институт им. Азирбекова. Баку, 1949.
2. М. П. Вукалович и И. И. Новиков. «Уравнение состояния реальных газов». М.—Л., 1948.
3. «Техническая энциклопедия». Справочник, том. 5, стр. 189. 1930.
4. Н. М. Герасимов. Журнал физической химии 28, 1371 (1954).
5. Joseph Himpan. Zeitschrift f. Physik 141, 566 (1955); Monatshefte f. Chemie 86, Heft 2, 259 (1955); 86, Heft 3, 491 (1955).

Н. М. Герасимов

ОПЫТ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОЙ РТУТИ

Издательство
Таллинского Политехнического Института

Редактор Э. Сийрде

Технический редактор А. Тамм

Корректор Э. Лухакоодер

Сдано в набор 10. VIII 1957 г. Подписано к печати 09. IX 1957 г. Бумага 54×84 1/16. Печатных листов 1,0. По формату 60×92 печатных листов. 0,82. Учетно-издательских листов 0,52. Тираж 800. MB-05869. Заказ № 5114.

Типография «Коммунист», Таллин, ул. Пикк, 2.

Цена 40 коп.

24.08.98

Цена 40 коп.