

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ УРАВНЕНИЯ ТЭЙТА К РАЗЛИЧНЫМ КЛАССАМ ВЕЩЕСТВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2006 В. Н. Вервейко, М. В. Вервейко, Ю. Ф. Мелихов

*Вервейко В. Н. – к. ф.-м. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин
Курского государственного университета
e-mail: verveykovn@mail.ru;*

*Вервейко М. В. – к. ф.-м. наук, доцент кафедры общей физики
Курского государственного университета;*

*Мелихов Ю. Ф. – к. ф.-м. наук, доцент кафедры общетехнических дисциплин
Курского государственного университета*

В статье подробно проанализировано уравнение состояния Тэйта и возможность его применения к различным классам конденсированных сред. Проведен обзор работ посвященных уравнению Тэйта. Рассчитаны параметры **A** и **B** уравнения Тэйта для ароматических углеводородов, их галогенозамещенных, нематических жидких кристаллов. Исследована зависимость параметров **A** и **B** от температуры.

Введение

Немногие физические законы имеют универсальный характер, например, законы сохранения энергии и импульса (для замкнутых систем). Эти законы и следствия из них являются точными и не имеют исключений. К таковым никак нельзя отнести уравнение состояния вещества. В настоящее время существует огромное количество таких уравнений, и ни одно из них не имеет универсального характера (возможности применения ко всем классам веществ), достаточного теоретического обоснования и необходимой точности.

Уравнение Клапейрона – Менделеева справедливо только для газов при достаточно малых давлениях (идеальных газов):

$$PV = \nu RT, \quad (1)$$

где **P** – давление, **V** – объем, **ν** – количество вещества, **R** – универсальная газовая постоянная, **T** – абсолютная температура.

Реальные же газы значительно отличаются по своим свойствам от идеального. Особенности поведения газов при повышенных давлениях и фазовый переход газ – жидкость не описываются уравнением Клапейрона – Менделеева.

Если в уравнение (1) внести соответствующие поправки на межмолекулярные силы и размеры молекул, то можно получить новое уравнение состояния реальных газов, которое будет в лучшем согласии с опытными фактами. Такое уравнение состояния в 1873 г. предложил Ван дер Ваальс:

$$\left(P + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - \nu b) = \nu RT, \quad (2)$$

где a и b – поправки на силы притяжения и размеры молекул соответственно.

Нужно отметить, что данное уравнение – тоже приближенное.

Создание уравнения состояния вещества является важнейшей проблемой молекулярной физики. И если для газов и твердых тел этот вопрос отчасти решен, то для жидкостей, в том числе и для жидких кристаллов, в настоящее время не существует уравнения состояния, достаточно обоснованного и пригодного для точных расчетов теплофизических свойств. Поэтому многие исследователи создают и используют эмпирические и полуэмпирические уравнения, которые в большинстве случаев дают вполне приемлемые результаты. Среди них уравнения состояния Тэйта, Марнегхена, Хадлестона, Берча, Ахундова-Мамедова и т.д. [1, 2]. Одним из самых известных эмпирических уравнений состояния является уравнение Тэйта и его модифицированные варианты.

Уравнение Тэйта

В 1888 г. для описания данных о плотности морской воды до 50 МПа Тэйт предложил уравнение [3]

$$\frac{V_0 - V}{PV_0} = \frac{C}{P + P}, \quad (3)$$

где V_0 – объем при атмосферном давлении и температуре T , V – объем при некотором давлении P и той же температуре T , C и P – не зависящие от давления параметры.

В дальнейшем было показано [4], что данное уравнение для воды выполняется лишь до 300 МПа, а для органических жидкостей при давлениях выше 100 МПа оно практически непригодно.

Тамман [5] усовершенствовал уравнение Тэйта, и, как оказалось, довольно удачно. Он получил следующее уравнение:

$$-\frac{1}{V_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{A}{B + P}, \quad (4)$$

где A и B – параметры, не зависящие от давления, но, в общем случае, зависящие от температуры.

Уравнение (4) можно представить в интегральной форме:

$$V = V_0 \cdot \left(1 - A \cdot \ln \frac{B + P}{B + P_0} \right), \quad (5)$$

где P_0 – атмосферное давление.

Более удобным является это уравнение в переменных давление P и плотность ρ [4]:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - A \cdot \ln \left(\frac{B + P}{B + P_0} \right)}, \quad (6)$$

где ρ_0 – плотность при атмосферном давлении P_0 и температуре T , ρ – плотность при некотором давлении P и температуре T .

В существующих методах теоретического обоснования уравнения Тэйта обычно получают сложное уравнение состояния, по функциональному виду подобное уравнению Тэйта. Затем на основании экспериментальных данных делают допущение о том, что некоторые величины, являющиеся функциями температуры и плотности, можно считать постоянными или величинами, зависящими только от температуры. Таким полуэмпирическим путем обосновывается уравнение Тэйта в работах [6, 7], исходя из теории ассоциации, а в статье [8] – исходя из ячеечно-групповой теории жидкости.

В работе [9] даны оценки плотностной границы применимости методов ячеечно-групповой теории, а следовательно, и уравнений состояния, получаемых из этой теории. Если плотность $\rho \geq 2.2\rho_{кр}$, то ячеечно-групповая теория может адекватно описывать состояние жидкости. Поэтому [8, 9] нижней границей применимости уравнения Тэйта можно считать

$$\rho = (2.1 - 2.2)\rho_{кр}.$$

В статье [10] предлагается вывод уравнения состояния для жидкости, по функциональной форме подобного уравнению Тэйта, исходя из основных принципов статистической механики без привлечения модельных соображений. Предполагается, что молекулы жидкости сферически симметричны, а потенциал взаимодействия $\varphi(r)$ подобен потенциалу Леннарда – Джонса.

Существует достаточно много модификаций уравнения Тэйта. Причем часть из них лучше работает для одних классов жидкостей и в определенном интервале параметров состояния, другая – для других классов и интервалов температур и давлений. Имеются также и трехпараметрические модификации уравнения Тэйта.

Исследованию уравнения Тэйта посвящена не одна сотня научных публикаций. Несмотря на многочисленные попытки применения модельных [8, 11–13] и статистических [14–22] теорий, до настоящего времени нет строгого теоретического обоснования уравнения Тэйта, не ясен до конца и физический смысл параметров A и B . Одни [8, 11–13] считают, что A^{-1} является мерой крутизны сил отталкивания, при этом в большинстве таких работ A полагается величиной постоянной. Но зависимость сил отталкивания от параметров состояния в широком диапазоне не может быть абсолютно одинаковой даже для жидкостей одного класса. Конечно, эту разницу не всегда возможно заметить, поскольку значения параметра A для многих жидкостей весьма близки и слабо зависят от параметров состояния. Другие [15–20] утверждают, что A характеризует число молекул в сфере радиуса действия межмолекулярных сил, т.е. первое координационное число.

Различные точки зрения существуют и по поводу физического смысла параметра B . Р. Гинелл и А. Гинелл [23] считают, что $B = -P_{кр}$ при $T = T_{кр}$. Атанов [24] полагает $B = 3P_{кр}$ при $T = T_{кр}$. Нис и Сквайер [14] принимают $B = P_i$. Авторы работ [8, 11–13, 15–20] считают, что B пропорционален энергии межмолекулярного взаимодействия.

Нет единого мнения и о характере зависимости величин A и B от параметров состояния. Правда, практически все убеждены, что B убывает с ростом температуры, однако характер температурной зависимости предлагается разный: гиперболический [25], экспоненциальный [24], степенной [18].

Более разнообразные суждения высказываются о зависимости от температуры параметра A . Ранее значительная часть авторов [8, 11–13, 15, 16, 18–20, 24] считала, что A не зависит от температуры и является постоянной для целого ряда жидкостей со сходной молекулярной структурой. Так, для линейных углеводородов [18–20] $A = 0.091$, для циклических [4, 20] $A = 0.095$. Другие авторы приводят для аналогичных и даже тех же самых жидкостей несколько иные значения, хотя и не сильно отличающиеся от указанных. Например, в работе [26] для линейных углеводородов $A = 0.089$, а в [27] для циклических $A = 0.0938$. По данным работы [20], для n -спиртов $A = 0.098$, для аргона $A = 0.1016$, для CO_2 $A = 0.087$. В работе [23] A считается слабо зависящим от температуры. Нис и Сквайер [14] предполагали сильную зависимость от температуры. Автором работы [28] также выявлена значительная зависимость A от температуры. В работе [5] показано, что для одних сжатых газов A не является функцией температуры, а для других является.

Интересен следующий факт. Некоторые авторы, считая ранее параметр A не зависящим от температуры [15, 16], позднее, после более глубокого анализа, стали склоняться к мысли, что функциональная зависимость A от T не только возможна, но и должна существовать [17].

Уравнение Тэйта в применении к углеводородам

В работе [29] на основе полученных экспериментальных данных о плотности жидкостей авторами проведена проверка уравнения Тэйта в форме (6) для ароматических углеводородов (бензол, толуол) и их галогенозамещенных. Заранее не делалось никаких предположений относительно функциональной зависимости A и B от температуры. A и B были рассчитаны с помощью метода минимума функции $f = |\rho_{\text{экс}} - \rho_{\text{рас}}|$ [30], в качестве экспериментальных использовались прополиномленные данные о плотности в интервале давлений до 50 МПа.

Полученные результаты, представленные в таблицах 1 и 2, показали, что для всех исследованных жидкостей параметр B уменьшается с ростом температуры. Параметр A имеет сложную зависимость от T . В семи из десяти исследованных жидкостей он увеличивается с повышением температуры. Причем, если у толуола эта зависимость незначительна (A принимает в интервале температур 293 – 423 К значения от **0.098** до **0.103**), то у остальных рост достаточно заметен. Так, у фторбензола в том же интервале температур величина A изменяется от **0.085** до **0.107**, у 2,4-дихлортолуола – от **0.057** до **0.073**. В бензоле A слабо уменьшается с ростом температуры, а начиная с 343 К до 423 К практически остается постоянным.

У хлорбензола функция $A = f(T)$ проходит через минимум, а у бромбензола – через максимум.

Таблица 1

Параметр A уравнения Тэйта

Т, К	293	303	323	348	373	398	423
Вещество							
Бензол	0.099	0.098	0.097	0.096	0.096	0.095	0.095
Фторбензол	0.085	0.086	0.088	0.091	0.096		
Хлорбензол	0.089	0.088	0.086	0.085	0.086	0.088	0.091
Бромбензол	0.101	0.102	0.102	0.100	0.098	0.096	0.094
Йодбензол	0.074	0.075	0.078	0.081	0.084	0.087	0.090
Толуол	0.098	0.098	0.099	0.100	0.101	0.102	0.103
п-Хлортолуол	0.087	0.088	0.090	0.093	0.097	0.101	0.106
м-Йодтолуол	0.088	0.089	0.091	0.094	0.097	0.100	0.103
2,4-Дихлортолуол	0.057	0.058	0.060	0.063	0.066	0.069	0.073
2,4-Дибромтолуол	0.064	0.065	0.067	0.070	0.073	0.076	0.079

Таблица 2

Параметр B (МПа) уравнения Тэйта

Т, К	293	303	323	348	373	398	423
Вещество							
Бензол	114	101	83	66	53	41	32
Фторбензол	118	114	102	90	81	72	65
Хлорбензол	123	112	92	75	64	55	48
Бромбензол	163	157	141	120	100	83	68
Йодбензол	149	146	138	124	111	101	93
Толуол	110	103	91	77	65	55	45
п-Хлортолуол	129	122	111	101	93	87	83
м-Йодтолуол	155	148	136	126	118	111	105
2,4-Дихлортолуол	96	91	84	78	74	70	68
2,4-Дибромтолуол	106	101	96	89	83	77	72

Относительная погрешность для плотности, рассчитанной по уравнению (6) с помощью полученных значений A и B , не превышает 0.5 % во всем исследованном интервале параметров состояния для всех исследованных жидкостей, что не выходит за рамки погрешности эксперимента. В табл. 3 для примера проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (6) значений плотности бромбензола в зависимости от давления при $T = 348$ К.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (6) значений плотности бромбензола в зависимости от давления при $T = 348 \text{ K}$

P, МПа	0.1	50	100	200	300	400	500	600
$\rho_{\text{экс}}, \text{ кг/м}^3$	1421	1473	1514	1575	1622	1663	1701	1735
$\rho_{\text{рас}}, \text{ кг/м}^3$	1421	1472	1513	1575	1624	1665	1700	1731
$\varepsilon, \%$	0.00	-0.07	-0.07	+0.00	+0.12	+0.12	-0.07	-0.23

Необходимо отметить, что, поскольку **A** и **B** – два неизвестных параметра, входящих в одно уравнение, они взаимосвязаны. Другими словами, при подборе этих параметров, изменив, например, **A**, необходимо изменить и **B**. Это необходимо учитывать при расчете погрешностей определения данных величин. Оценку погрешностей расчета **A** и **B** можно провести по формуле

$$\frac{\Delta A}{A} + 2 \frac{\Delta B}{B} \approx \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{P}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho}\right)}{\frac{\rho - \rho_0}{\rho}}\right)^2} \cdot 100 \% . \quad (7)$$

Если принять, что погрешности определения величин **A** и **B** равновероятны, то их относительные погрешности $\varepsilon(\mathbf{A})$ и $\varepsilon(\mathbf{B})$ не превышают 3 %. Относительные изменения величины **A** превышают значение относительной погрешности. Это свидетельствует о том, что параметр **A** является функцией температуры.

В статье [31] излагаются результаты изучения методом сильфонного пьезометра **P–V–T** данных тройных растворов, полученных добавлением 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 мольных долей *n*-додекана к двойному раствору 0.6 *n*-гептана+0.4 *n*-гексадекана. Измерения проводились в интервале температур 313–453 K и давлений 0.1–245 МПа.

Исследования показали, что **P–V–T** данные базового двойного и тройных растворов, как и чистых компонентов, описываются уравнением состояния Тэйта

$$V - V_0 = -AV_0 \ln \frac{B + P}{B + P_0} . \quad (8)$$

Здесь параметр **A** не зависит от температуры. С погрешностью 0.8 % можно принять **A** = **0.091**, как для чистых компонентов. Параметр **B** убывает по мере роста температуры и растет по мере увеличения содержания додекана в тройном растворе.

Статистическая теория жидкостей устанавливает связь равновесных свойств с молекулярной структурой жидкостей, которая предопределяется формой и размерами молекул. Однако эта связь дается в общем виде, допускающем конкретизацию лишь в отдельных случаях. Поэтому детали корреляции равновесных физических свойств с молекулярной структурой приходится изучать экспериментально.

В работе [32] излагаются результаты изучения уравнения состояния и упругих свойств изомеров этилбензола: о-, м-, п-ксилолов, различающихся расположением двух метильных радикалов в молекуле и молекул друг относительно друга.

Авторы изучали аналитический вид уравнения состояния алкилбензолов и ксилолов. Это изучение показало, что в интервале давлений 0,1 – 50 МПа **P–V–T** данные алкилбензолов и ксилолов одинаково хорошо описываются уравнениями состояния Тэйта, Марнегхена, Хадлестона, Берча, Ахундова-Мамедова. В интервале давлений 0,1 – 250 МПа в описании **P–V–T** данных предпочтение следует отдать функциональному виду, предложенному Тэйтом. Авторами рассчитывались параметры этого уравнения. Параметр **A = 0,095** и не зависит от температуры. Значения **B** уменьшаются с ростом температуры.

Ранее была установлена корреляция параметра **B** и энергии межмолекулярного взаимодействия: **B** тем больше, чем больше энергия взаимодействия.

Проблема получения надежного уравнения состояния для жидкостей в широком интервале изменения термодинамических параметров является одной из важнейших в физике конденсированного состояния вещества. Сложность описания упругих и тепловых свойств жидкостей состоит в том, что термодинамические функции обнаруживают качественно различное поведение в разных областях изменения давления и температуры. Так, вдали от критических точек, в так называемой гладкой области изменения термодинамических параметров, свойства жидкости определяются структурой ближнего порядка, дальние корреляции в положении молекул отсутствуют. В околоскритическом состоянии жидкость теряет индивидуальность и приобретает черты универсального поведения, связанные с развитой флюктуационной структурой. Главную роль в поведении таких характеристик, как изотермическая и адиабатическая сжимаемости, коэффициент теплового расширения, удельные теплоемкости и др., начинают играть дальние корреляции в изучаемой системе, которые и определяют особенности ее физических свойств.

Авторы [33] получили уравнение состояния, подобное известному изотермическому уравнению Тэйта

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{p + B}{AV_0} \quad (9)$$

с параметрами **A=A(p)**, **B=B(T)**. Исходя из условия положительности исследуемого объема, они определили зависимость **A(p)**. Оказалось, что

$$A^{-1}(p) = A_0^{-1} + \ln[(p + K)/(p_0 + K)]. \quad (10)$$

Это позволило записать уравнение состояния в окончательном виде

$$(V_0 - V)/V_0 = \ln[(p+B)/(p_0+B)] / \{A_0^{-1} + \ln[(p+K)/(p_0+K)]\}, \quad (11)$$

где **p₀**, **V₀** – соответственно давление и объем в исходном состоянии на данной изотерме, а параметр **K** определяет то давление, при котором

начинает существенно изменяться структура ближнего порядка в жидкости. Уравнение (11) использовалось в статье [34] для обработки экспериментальных данных воды при температуре $T = 323 \text{ K}$ в интервале давлений $p = 10^5 - 10^9 \text{ Па}$. При этом ошибка в предсказании объема составила около 0.01 %, ошибка в изотермической сжимаемости не превышала 1 %, а параметр A_0^{-1} оказался равным **7.041**. Физический смысл A_0^{-1} заключается в том, что эта величина характеризует число молекул в сфере радиуса действия межмолекулярных сил [35].

Величина A_0^{-1} убывает с ростом температуры, что является разумным результатом. Сравнительно малая величина исследуемого интервала температур не позволила сделать какие-либо определенные выводы относительно температурной зависимости $B(T)$.

Анализ зависимости K от температуры обнаруживает возрастание этой величины с температурой, что соответствует ее физическому смыслу.

При выводе уравнения (11) не учитывались, однако, внутримолекулярные движения.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы: уравнение состояния (11), являющееся модификацией уравнения Тэйта, оказывается пригодным для описания жидкой фазы этилена.

В статье [18] было показано, что *n*-парафины обладают сходным молекулярным строением и энергия межмолекулярного взаимодействия, пропорциональная скрытой теплоте испарения, тем больше, чем больше номер парафина.

Полученные P - V - T данные хорошо описываются уравнением состояния Тэйта

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{A'}{B + P}, \quad (12)$$

где A' и B – эмпирически определяемые величины.

Постоянная A' зависит от значения начального объема V_0 . Отношение $\frac{A'}{V_0} = A$ для исследованных парафинов постоянно и равно **0.091**. Величина B растет линейно с ростом глубины потенциальной ямы и убывает при увеличении температуры.

Уравнение Тэйта в применении к жидким кристаллам

Для нематических жидких кристаллов (НЖК) в настоящее время проверка уравнения Тэйта почти не проводилась. Лишь в работе [36] Куссом проверено уравнение Тэйта в виде

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \cdot \log\left(\frac{B + P}{B + P_0}\right) \quad (13)$$

для МБА (метоксибензиден-*n*-бутиланилин). Изотропная (ИФ) и нематическая (НФ) фазы рассматривались отдельно из-за скачка плотности.

Им было получено значение $C = 0.2658$ в ИФ и $C = 0.2619$ в НФ для всех температур. (C – аналог параметра A). Параметр B здесь является линейной функцией температуры. Исследован температурный интервал от 333 К до 363 К.

Авторами на основе имеющихся экспериментальных данных о плотности НЖК МББА, ЭББА (этоксibenзилиден-*n*-бутиланилин) и Н-8 (эвтектическая смесь МББА и ЭББА в соотношении 2:1) проведена проверка уравнения Тэйта в форме (6) [37]. При этом заранее также не делалось никаких предположений относительно функциональной зависимости A и B от температуры. Величины A и B рассчитаны методом минимума функции $f = |\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{расч}}|$ [30]. В качестве экспериментальных использованы прополиномленные данные о плотности.

Изотропная и нематическая фазы рассматривались отдельно вне областей перехода из-за скачка плотности.

Рассчитанные значения параметров A и B представлены в таблицах 4–11.

Таблица 4

Зависимость параметра A от температуры в НФ

$t, ^\circ\text{C}$	15	20	25	30	35	40	45	45,5	46	49,5
МББА	0.204	0.199	0.193	0.184	0.171	0.156	0.129	0.125	0.153	
Н-8		0.180	0.175	0.168	0.161	0.151	0.135			0.110
$t, ^\circ\text{C}$	50	55	60	65	70	75	80	80.5	85	90
МББА	0.129	0.126	0.130	0.137	0.143	0.146	0.147		0.147	0.147
Н-8	0.140	0.115	0.108	0.110	0.118	0.125	0.129		0.132	0.134
ЭББА	0.115	0.113	0.111	0.108	0.104	0.099	0.090	0.121	0.103	0.089
$t, ^\circ\text{C}$	95	100	105	110	115	120	125	130		
МББА	0.145	0.143								
Н-8	0.134	0.133								
ЭББА	0.082	0.080	0.083	0.090	0.104	0.114	0.118	0.120		

Таблица 5

Зависимость параметра B (МПа) от температуры в НФ

$t, ^\circ\text{C}$	15	20	25	30	35	40	45	45,5	46	49,5
МББА	489	464	434	401	363	312	230	223	300	
Н-8		414	392	366	339	305	260			192
$t, ^\circ\text{C}$	50	55	60	65	70	75	80	80,5	85	90
МББА	246	233	238	255	272	274	270		267	259
Н-8	270	200	176	175	197	213	219		220	217

ЭББА	208	200	192	180	166	150	124	193	146	109
t, °C	95	100	105	110	115	120	125	130		
МББА	248	236								
Н-8	212	205								
ЭББА	87	77	80	93	120	146	157	154		

Таблица 6

Зависимость параметра А от температуры в ИФ

t, °C	50	55	60	65	70	75	80			
МББА	0.159	0.162	0.158	0.154	0.151	0.149	0.148			
Н-8		0.165	0.168	0.164	0.154	0.144	0.140			
t, °C	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130
МББА	0.148	0.147	0.145	0.143						
Н-8	0.139	0.138	0.138	0.137						
ЭББА	0.172	0.178	0.178	0.170	0.156	0.145	0.136	0.131	0.128	0.127

Таблица 7

Зависимость параметра В (МПа) от температуры в ИФ

t, °C	50	55	60	65	70	75	80			
МББА	295	305	304	296	287	279	271			
Н-8		284	294	283	259	242	233			
t, °C	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130
МББА	268	259	248	236						
Н-8	228	224	218	211						
ЭББА	267	279	272	252	226	204	188	179	173	170

Таблица 8

Зависимость параметра А от (Т – Т_с, К) в ИФ

Т – Т _с , К	-25	-30	-20	-15	-10	-5	0	0,5	5
МББА	0.198	0.203	0.192	0.182	0.169	0.154	0.125	0.153	0.128
Н-8	0.176	0.180	0.169	0.162	0.152	0.136	0.110	0.140	0.116
ЭББА	0.113	0.115	0.111	0.108	0.104	0.099	0.090	0.121	0.103
Т – Т _с , К	15	10	20	25	30	35	40	45	50
МББА	0.131	0.126	0.138	0.143	0.146	0.147	0.148	0.147	0.145
Н-8	0.110	0.108	0.117	0.124	0.129	0.132	0.134	0.135	0.133
ЭББА	0.082	0.089	0.080	0.083	0.090	0.104	0.114	0.118	0.120

Таблица 9

Зависимость параметра В (МПа) от (Т – Т_с, К) в ИФ

Т – Т _с , К	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	0,5	5
МББА	487	462	432	398	359	308	223	300	244
Н-8	416	394	369	342	309	264	192	270	204
ЭББА	208	200	192	180	166	150	124	193	146
Т – Т _с , К	10	15	20	25	30	35	40	45	50
МББА	233	240	258	273	273	268	263	257	248
Н-8	177	173	195	212	219	220	217	213	207
ЭББА	109	87	77	80	93	120	146	157	154

Таблица 10

Зависимость параметра **A** от (**T - T_c**, **K**) в ИФ

T-T _c , K	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
МББА	0.160	0.162	0.157	0.153	0.151	0.149	0.148	0.148	0.147	0.145
Н-8	0.164	0.168	0.165	0.155	0.145	0.140	0.139	0.138	0.138	0.137
ЭББА	0.172	0.178	0.178	0.170	0.156	0.145	0.136	0.131	0.128	0.127

Таблица 11

Зависимость параметра **B** (МПа) от (**T - T_c**, **K**) в ИФ

T-T _c , K	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
МББА	297	305	303	296	286	279	270	266	257	248
Н-8	282	294	285	261	244	234	229	225	219	212
ЭББА	267	279	272	252	226	204	188	179	173	170

На рисунках 1, 2 изображены зависимости параметров **A** и **B** уравнения Тэйта от $\Delta T = T - T_c$ (здесь T_c – температура просветления при атмосферном давлении).

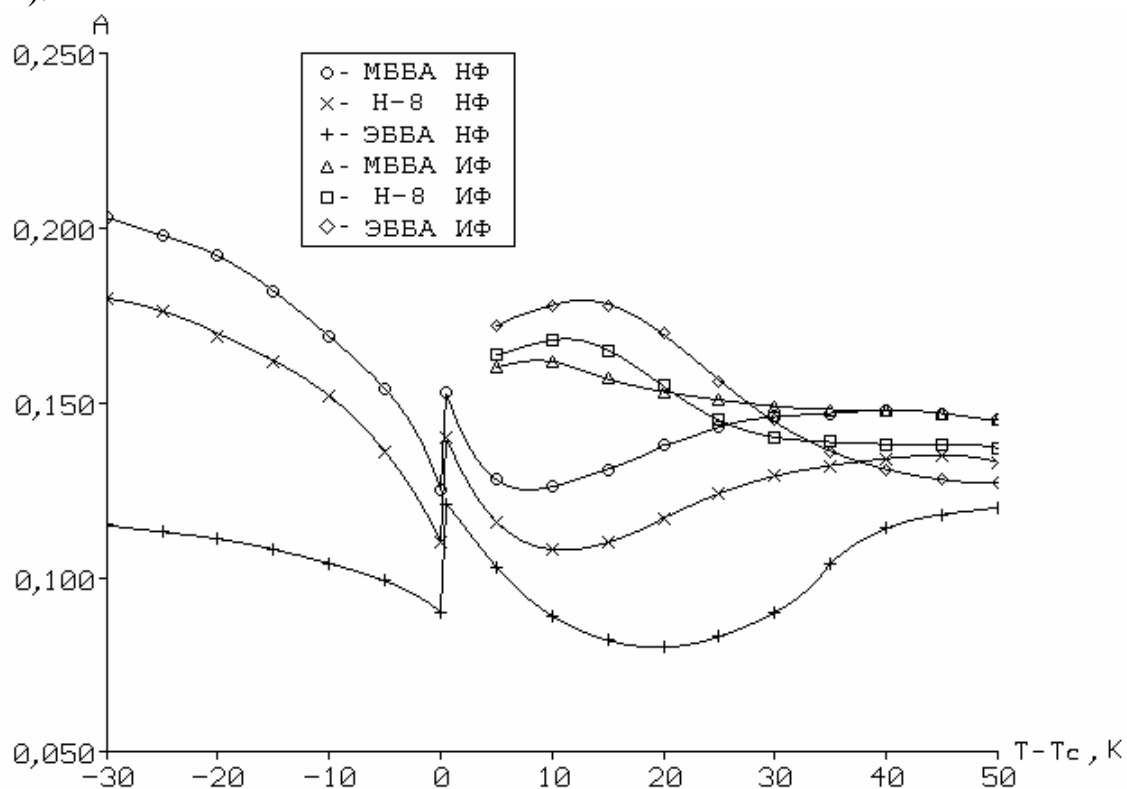


Рис. 1. Зависимость параметра **A** уравнения Тэйта от $\Delta T = T - T_c$

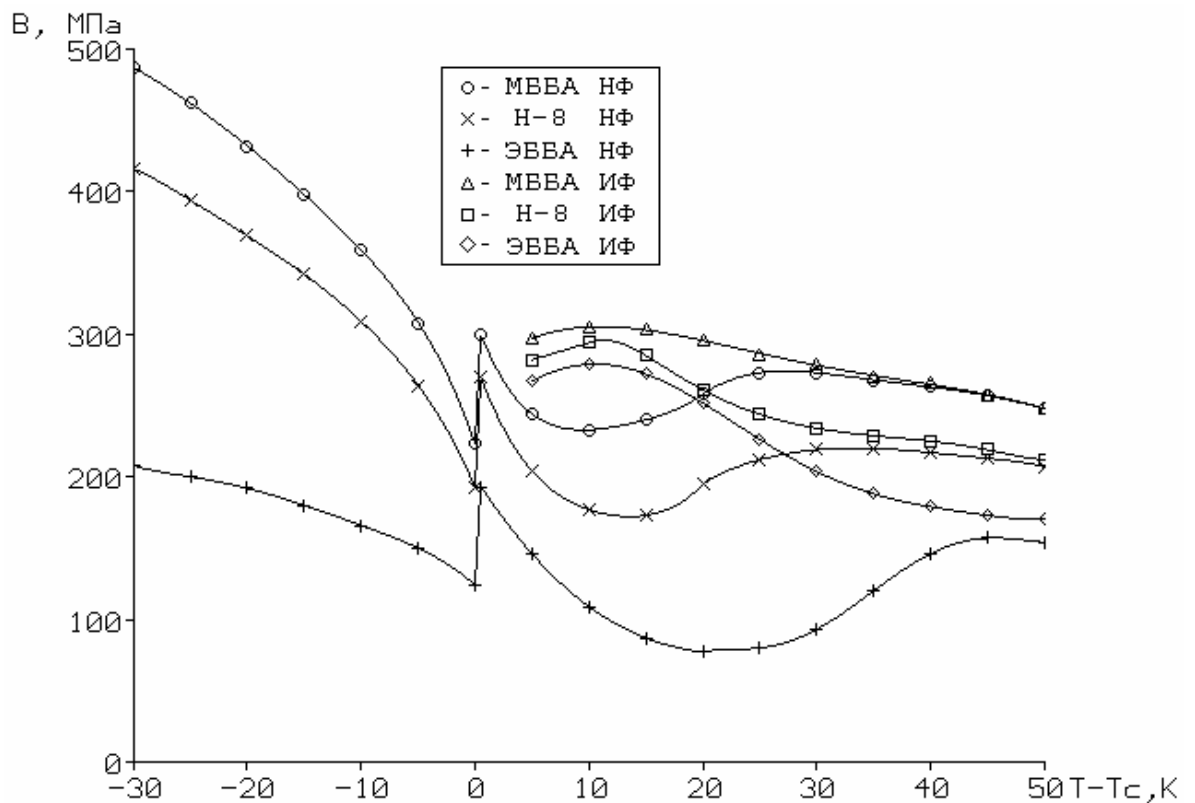


Рис. 2. Зависимость параметра B уравнения Тэйта от $\Delta T = T - T_c$

В нематической фазе в области температур $T \leq T_c$ параметры A и B убывают с ростом температуры по степенным зависимостям. При одинаковых $T - T_c$ с ростом концентрации МББА в смесях МББА + ЭВБА наблюдается практически линейный рост A и B и, чем выше температура, тем меньше коэффициент пропорциональности. При выяснении зависимости параметров A и B от концентрации компонентов смеси и температуры при $T \leq T_c$ были получены следующие эмпирические соотношения, описывающие значения A и B с точностью менее 2 %:

$$A_c = A_{c3}(1 + n_M/e), \quad (14)$$

$$B_c = B_{c3} \cdot (1 + n_M/\sqrt{e}) \cdot (T_{c3}/T_c), \quad (15)$$

где A_c и B_c – параметры A и B данной смеси в точке просветления при атмосферном давлении, T_c – температура просветления данного раствора, A_{c3} и B_{c3} – параметры A и B в точке просветления для ЭВБА, T_{c3} – температура просветления ЭВБА, n_M – концентрация МББА в растворе, e – основание натурального логарифма.

$$A = A_c \cdot \left[1 + \left(\frac{T_{c3}}{T_c} \right)^{e^2} \cdot \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \right], \quad (16)$$

$$B = B_c \cdot \left[1 + 3 \cdot \left(\frac{T_{c3}}{T_c} \right)^{6 - n_M^2} \cdot \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/\sqrt{e}} \right]. \quad (17)$$

При температурах $T \geq T_c$ зависимости как A , так и B , от температуры гораздо сложнее. В НФ зависимости проходят через минимум, а в ИФ через максимум. При больших температурах значения A и B нематической и

изотропной фаз стремятся друг к другу, и наблюдается тенденция к их уменьшению. Причем, если при $T \leq T_c$ сильнее изменяются A и B при большей концентрации МББА, то при $T \geq T_c$ наоборот.

Относительное отклонение величин плотности, рассчитанных по уравнению (6) с помощью полученных значений A и B не превышает 0.1 % во всем исследованном интервале параметров состояния, что не выходит за рамки погрешности эксперимента.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что уравнение Тэйта можно использовать для прогнозирования P - ρ - T свойств НЖК в широкой области давлений при наличии данных в узком интервале давлений. Необходимо, однако, отметить, что такое прогнозирование нельзя распространять на область температур, не подвергшуюся таким исследованиям, если не установлена закономерность в поведении параметров A и B в зависимости от температуры.

Библиографический список

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. – 311 с.
2. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
3. Tait P.G. Report on Some of the Physical Properties of Water. – 1888. – V. 47.
4. Махно М.Г. Изучение уравнения состояния и равновесных свойств молекулярных жидкостей: Дис. ... канд. физ. – мат. наук. – Киев: 1982. – 186 с.
5. Циклис Д.С. Плотные газы. – М.: Химия, 1977. – 165 с.
6. Ginell R. // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 34. – P. 1249.
7. Ginell R. // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 34. – P. 2174.
8. Абовский В.А. Об уравнении состояния Тэйта // Теплофизика высоких температур. – 1972. – Т. 10. – № 6. – С. 1221 – 1225.
9. Абовский В.А. // Теплофизика высоких температур. – 1972. – Т. 9. – С. 644.
10. Сысоев В.М. О статистическом обосновании функционального вида уравнения Тэйта // Физика жидкого состояния. – Киев, 1987. – № 15. – С. 117–120.
11. Ginell R., Quigley T.J. Compressibility of solids. – 1965. – V. 26. – № 7. – P. 1157 – 1169.
12. Абовский В.А. О границах применимости ячеечной модели при определении уравнения состояния плотных жидкостей // Теплофизика высоких температур. – 1977. – № 9. – С. 644–652.
13. Циклис Д.С., Масленникова В.Я., Абовский В.А. О корреляции констант уравнения Тэйта // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 233. – № 5. – С. 816–820.
14. Neece George A., Squire David R. On the Tait and related empirical equations of state // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. – № 1. – P. 128–136.
15. Сысоев В.М. О статистическом обосновании функционального вида уравнения Тэйта // Физика жидкого состояния. – Киев, 1975. – № 3. – С. 34–38.
16. Сысоев В.М. Изотермическое уравнение состояния плотных жидкостей и газов // УФЖ. – 1980. – Т. 25. – № 1. – С. 123–130.
17. Сысоев В.М., Голик А.З. Исследование связи теплофизических свойств вещества с параметрами межмолекулярного взаимодействия на основе уравнения Тэйта // Теплофизика высоких температур. – 1983. – Т. 21. – № 3. – С. 454–459.
18. Голик А.З., Адаменко И.И., Радченко И.И., Соколовская С.Ф. Исследование уравнения состояния и упругих свойств молекулярных жидкостей // Физика жидкого состояния. – Киев, 1975. – № 3. – С. 38–43.

19. Голик А.З., Адаменко И.И., Махно М.Г. Уравнение состояния, упругие и тепловые свойства молекулярных жидкостей // УФЖ. – 1982. – Т. 27. – № 5. – С. 708–711.
20. Адаменко И.И., Самойленко Л.П. Об уравнении состояния Тэйта // Физика жидкого состояния. – Киев, 1987. – № 15. – С. 117 – 120.
21. Бондаренко В.В. О термодинамическом подходе к выводу уравнения состояния вещества. II. Вычисление сжимаемости // ЖФХ. – 1993. – Т. 67. – № 12. – С. 2406–2409.
22. Cibulka I., Hnedkovsky L. Liquid densities at elevated pressures of walkanes from C₅ to C₁₆: a critical evaluation of experimental data // J. Chem. and Eng. Data. – 1996. – V. 41. – № 4. – P. 657–668.
23. Ginell R., Ginell A.M. Tait coefficients of water in humidity and moisture. – N. Y., 1965. – V. 3.
24. Атанов Ю.А. Приближенное уравнение состояния жидкостей при высоких давлениях // Труды метрологических институтов СССР. – 1969. – Вып. 106 (164).
25. Wohl A. Die Kompressionsgleichung der Flussig Keiten // Z. Phus. Chem. – 1921. – № 2. – P. 995.
26. Расторгуев Ю. Л., Ковальский Е. В. Уравнение состояния Тэйта и его проверка по экспериментальным данным // Изв. ВУЗов. – Сер. Нефть и газ. – 1976. – № 8. – С. 57–60.
27. Пазынич Р.А., Разумихин В.Н., Сейфер А.Л. Плотность и скорость звука в бензоле и н-гексане при давлении до 6000 кгс/см² // Труды ВНИИФТРИ. – Сер. Исследования в области высоких давлений. – М., 1971. – С. 181–190.
28. Вервейко В.Н. Акустические и P-V-T исследования некоторых органических жидкостей при высоких давлениях: Дис. ... канд.физ. – мат. наук. – Курск, 1991. – 147 с.
29. Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Мелихов Ю.Ф., Мельников Г.А. Уравнение Тэйта // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. – Курск, 1993. – С. 42–49.
30. Брандт З. Статистические методы анализа наблюдений. – М.: Мир, 1975. – 312 с.
31. Адаменко И.И., Самойленко Л.П. Уравнение состояния и избыточный объем тройных растворов системы н-гептан – н-гексадекан – н-додекан // Физика жидкого состояния. – Киев, 1983. – № 3. – С. 38–41.
32. Голик А.З., Адаменко И.И., Махно М.Г. Влияние давления на плотность и упругие свойства изомеров этилбензола // Физика жидкого состояния. – Киев, 1983. – № 6. – С. 45–49.
33. Лабинов М.С., Сысоев В.М., Чалый А.В. Уравнение состояния этилена при высоких давлениях // Физика жидкого состояния. – Киев, 1973. – № 4. – С. 47–50.
34. Голик А.З., Адаменко И.И., Сысоев В.М. и др. Уравнение состояния жидких н-парафинов в интервале давлений до 2500 ат и температур 20–140⁰С // Теплофиз. свойства жидкостей. – М., 1976. – С. 5–8.
35. Сысоев В.М., Чалый А.В. Об уравнении состояния конденсированных сред // Изв. высш. учебн. заведений СССР. – Сер. Физика. – М., 1981. – № 12. – С. 43–48.
36. Kuss E. PVT–Data and Viscosity – Pressure Behavior of MBVA and EBVA // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1978. – V. 47. – P. 71–83.
37. Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Уравнение Тэйта для нематических жидких кристаллов // Материалы 5 международного совещания-семинара «Инженерно-физические проблемы новой техники». – М., 1998. – С. 274–275.