

УДК 544.2

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.8

СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕРМИЧЕСКИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ И КОЭФФИЦИЕНТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ**© Д. А. Корнилов*, А. А. Корнилова, С. И. Мустафина,
С. А. Мустафина***Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.***Email: Dima_himik2@mail.ru*

Собраны и проанализированы значения термических коэффициентов давления, изотермических коэффициентов сжимаемости и коэффициентов поверхностного натяжения 67 органических жидкостей различных классов. Обнаружены нелинейные корреляции между термическими коэффициентами и коэффициентом поверхностного натяжения. Полученные корреляции указывают на близкую природу явлений поверхностного натяжения, изотермического сжатия и внутреннего давления жидкостей.

Ключевые слова: гидростатическое давление, температура, термический коэффициент давления, коэффициент поверхностного натяжения, внутреннее давление.

Введение

Знание термодинамических свойств веществ при повышенном гидростатическом давлении представляет значительный интерес. Такой интерес вызван не только с фундаментальной точки зрения, связанной с исследованием молекулярных свойств и межмолекулярных взаимодействий, но и с прикладной, связанной с возможностью применения в химической инженерии [1–2]. Следовательно, экспериментальное исследование веществ в условиях повышенного давления и моделирование их поведения имеют первостепенное значение. В современной физике и химии высокое давление, связанное с температурой, является важнейшим параметром для понимания термодинамических, физико-химических, механических и структурных свойств веществ в экстремальных условиях [3]. При экстремальных давлениях и температурах жидкости могут претерпевать существенные структурные преобразования, поскольку их атомы перестраиваются, чтобы минимизировать энергию в более ограниченном объеме. Понимание структурной реакции жидкостей в экстремальных условиях имеет решающее значение для множества дисциплин: от фундаментальной физики и экзотической химии до материаловедения и планетологии [4]. Одним из ключей для понимания природы жидкостей является термический коэффициент давления γ_V , который характеризует изменение давления (P) жидкости вследствие увеличения ее температуры (T) при постоянстве ее объема (V). Данный коэффициент определяется по уравнению (1):

$$\gamma_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha_P}{\beta_T} \quad (1)$$

где α_P – изобарный коэффициент термического расширения, β_T – изотермический коэффициент сжимаемости.

Термический коэффициент давления γ_V жидкостей – одно из самых важных фундаментальных свойств. Он тесно связан с такими свойствами, как внутреннее давление, скорость звука, энтропия плавления, изотермическая сжимаемость, изобарное расширение [5].

Способность вещества изменять свой объем под действием давления при постоянной температуре характеризуется изотермическим коэффициентом сжимаемости β_T , представляющим собой относительное изменение объема V вещества с изменением давления P (уравнение 2).

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

Изотермический коэффициент сжимаемости характеризует баланс энергий межмолекулярного притяжения и отталкивания [6–7]. Термический коэффициент давления и изотермический коэффициент сжимаемости называют термическими коэффициентами. Термические коэффициенты имеют большое значение в различных отраслях науки и техники. Например, в машиностроении и авиационной промышленности знание термических коэффициентов позволяет рассчитывать изменения давления в системах охлаждения или топливоподачи, что важно для надежной работы двигателя [8]. Термические коэффициенты жидкостей также имеют применение в геологии и нефтегазовой промышленности. Знание изменения давления с изменением температуры позволяет оценивать свойства пластов, определять условия добычи нефти и газа, а также разрабатывать методы поддержания давления в месторождении на определенном уровне [9]. Исследование природы термических коэффициентов жидкостей способствует разработке новых технологий, обеспечению безопасности и оптимизации процессов в различных отраслях промышленности и научных исследованиях. Например, в энергетической отрасли термические коэффициенты жидкостей играют важную роль при проектировании

теплообменных систем, парогенераторов и турбин [10]. Изменение давления с изменением температуры влияет на эффективность работы и надежность данных систем. Знание термических коэффициентов позволяет определить необходимые параметры и размеры оборудования для достижения оптимальных результатов. В фармацевтической и пищевой промышленности термические коэффициенты жидкостей играют важное значение при разработке и производстве препаратов и пищевых продуктов [11]. Изменение давления может влиять на стабильность и качество продукции. Знание термических коэффициентов позволяет оптимизировать процессы тепловой обработки, хранения и переработки продуктов питания, что важно для обеспечения безопасности и сохранения качества продукции.

Маркусом и Хефтером [12] была предпринята попытка найти корреляцию между изотермическим коэффициентом сжимаемости и набором других физических характеристик жидкостей, отражающих долю пустого пространства жидкости, таких как термический коэффициент расширения, мольный объем, ван-дер-Ваальсовый объем, энергия когезии, поляризация жидкости, упругость пара, температуры замерзания и кипения. Однако корреляций ни с одним из данных параметров найдено не было. Данная работа посвящена поиску факторов, определяющих значения термического коэффициента давления и изотермического коэффициента сжимаемости.

Корреляция термического коэффициента давления и изотермического коэффициента сжимаемости с коэффициентом поверхностного натяжения

Нами были собраны значения термических коэффициентов давления, изотермических коэффициентов сжимаемости и коэффициентов поверхностного натяжения 67 органических жидкостей разных классов. Данные значения представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Значения термического коэффициента давления γ_v , изотермического коэффициента сжимаемости β_T и коэффициента поверхностного натяжения σ органических жидкостей

№	Жидкость	γ_v^a , бар/К	$\beta_T \cdot 10^{6b}$, бар ⁻¹	$\sigma \cdot 10^{3c}$, Н/м
1	н-Пентан	7.39	218	15.47
2	н-Гексан	8.13	171	17.98
3	н-Гептан	8.74	143	19.78
4	н-Октан	9.06	128	21.08
5	н-Нонан	9.82	111	22.43
6	н-Декал	9.63	109	23.41
7	н-Ундекан	9.26	108	24.24
8	н-Додекан	9.86	98.8	24.94
9	2-Метилпентан	7.99	179	16.87
10	3-Метилпентан	8.14	172	17.58
11	2,2-Диметилбутан	7.46	197	15.80
12	2,3-Диметилбутан	7.77	179	16.87
13	Циклопентан	9.93	136	21.71
14	Циклогексан	10.70	114	24.65
15	Бензол	12.53	96.6	28.21
16	Толуол	11.73	91.2	27.93
17	п-Ксилол	11.13	85.9	27.92
18	Метанол	9.60	125	22.09
19	Этанол	9.57	115	21.99
20	Пропан-1-ол	9.71	103	23.32
21	Пропан-2-ол	9.46	112	20.92
22	Бутан-1-ол	10.06	94.2	25.01
23	Бутан-2-ол	10.66	95.7	22.57
24	Гексан-1-ол	10.66	82.4	26.21
25	Этан-1,2-диол	17.09	36.8	48.43
26	Пропан-1,2-диол	16.96	42.1	45.60
27	Пропан-1,3-диол	14.96	39.7	45.63
28	Диэтиленгликоль	18.64	36.1	55.10
29	Пропан-1,2,3-триол	22.12	23.1	76.15
30	Диэтиловый эфир	8.51	194	16.65
31	Тетрагидрофуран	11.29	101	26.65
32	1,4-Диоксан	15.18	73.8	32.92
33	Анизол	14.47	65.7	34.96
34	Бензальдегид	14.20	61.0	38.27
35	Пропан-2-он	11.32	129	23.04
36	Циклогексанон	14.47	66.0	34.37
37	Муравьиная кислота	15.50	64.5	37.67
38	Уксусная кислота	11.75	91.9	26.99
39	Этилацетат	11.50	120	23.24
40	1-Хлорбутан	10.34	119	23.21

Таблица 1 (продолжение)

41	1-Хлорпентан	10.0	111	24.94
42	Хлорбензол	13.20	75.0	32.93
43	Дихлорметан	13.50	103	27.84
44	1,1-Дихлорэтан	11.58	114	24.66
45	1,2-Дихлорэтан	14.27	82.0	32.57
46	о-Дихлорбензол	13.87	61.3	35.71
47	Трихлорметан	12.12	104	26.53
48	Тетрахлорметан	11.39	108	26.13
49	Анилин	17.97	46.7	42.79
50	Ацетонитрил	12.48	113	28.25
51	Бензонитрил	14.22	62.3	38.79
52	Нитрометан	17.10	72.5	36.27
53	Нитробензол	16.56	50.3	43.23
54	Формамид	19.42	39.9	57.02
55	N-Метилформамид	14.65	59.3	38.52
56	N,N-Диметилформамид	15.38	65.0	34.43
57	Бромэтан	10.45	134	23.51
58	1-Бромпропан	10.79	114	25.25
59	1-Бромбутан	10.67	105	25.91
60	1-Бромпентан	10.71	94.3	27.41
61	Бромбензол	14.24	66.8	35.91
62	1-Йодпропан	11.95	90.4	28.88
63	1-Йодбутан	11.68	86.5	28.76
64	Фторбензол	11.70	100	26.82
65	Гексафторбензол	11.93	119	21.23
66	Тетраметилсилан	5.99	297	12.35
67	Тетраэтилсилан	9.08	110	22.61

^a Значения термических коэффициентов давления жидкостей взяты из работ [13, 14],

^b значения изотермических коэффициентов сжимаемости взяты из работы [15],

^c значения коэффициентов поверхностного натяжения взяты из работы [16].

Нами были построены корреляции между термическими коэффициентами и коэффициентом поверхностного натяжения. Полученные корреляции представлены на *рис. 1* и *2*. Корреляция $\gamma_V - \sigma$ описывается логарифмическим уравнением с коэффициентом корреляции $R = 0.9615$: уравнение 3, корреляция $\beta_T - \sigma$ описывается степенным уравнением с коэффициентом $R = 0.9821$: уравнение 4. Силы поверхностного натяжения действуют вдоль поверхности жидкости, стремясь сократить ее площадь, т.е. фактически стремятся сжать жидкость. Поэтому следует ожидать, что чем выше изотермический коэффициент сжимаемости жидкости, тем меньше будет сила поверхностного натяжения. Это абсолютно четко демонстрирует обнаруженная корреляция между изотермическим коэффициентом сжимаемости β_T и коэффициентом поверхностного натяжения σ : *рис. 1*. Причина степенного характера корреляции неизвестна. Термический коэффициент давления γ_V обратно пропорционален β_T , поэтому следует ожидать симбатного изменения γ_V и σ , что и демонстрирует: *рис. 2*. Причина логарифмического характера корреляции между γ_V и σ также не известна. Следует заметить, что самые высокие значения γ_V и σ имеют жидкости со специфическими межмолекулярными взаимодействиями (глицерин, этиленгликоль, диэтиленгликоль, формамид). Данные жидкости характеризуются самыми низкими значениями β_T . Жидкости с неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями (н-пентан, тетраметилсилан) имеют самые низкие значения γ_V и σ и самые высокие значения β_T . Следует также отметить, что термические коэффициенты и коэффициент поверхностного натяжения зависят от размера и формы молекул. С увеличением числа атомов углерода в цепи, как правило, увеличивается γ_V и σ и уменьшается β_T . Различия в величинах γ_V , β_T и σ наблюдаются и при сопоставлении молекул с одинаковым числом атомов углерода в цепи, но различным порядком соединения атомов. Например, циклопентан по величине γ_V на 34% опережает н-пентан, по величине σ – на 40%, по величине β_T уступает на 60%. Из обнаруженных корреляций также следует, что коэффициент изотермической сжимаемости является наиболее чувствительным к изменению энергии межмолекулярных взаимодействий, размера и формы молекул.

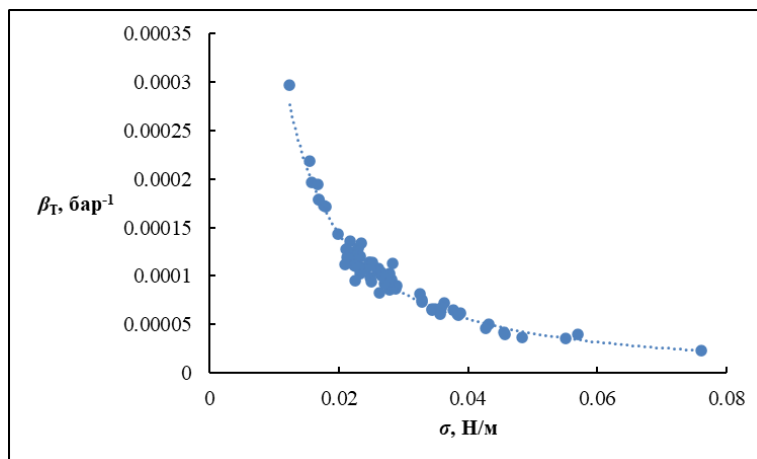


Рис. 1. Корреляция между изотермическим коэффициентом сжимаемости β_T и коэффициентом поверхностного натяжения σ органических жидкостей.

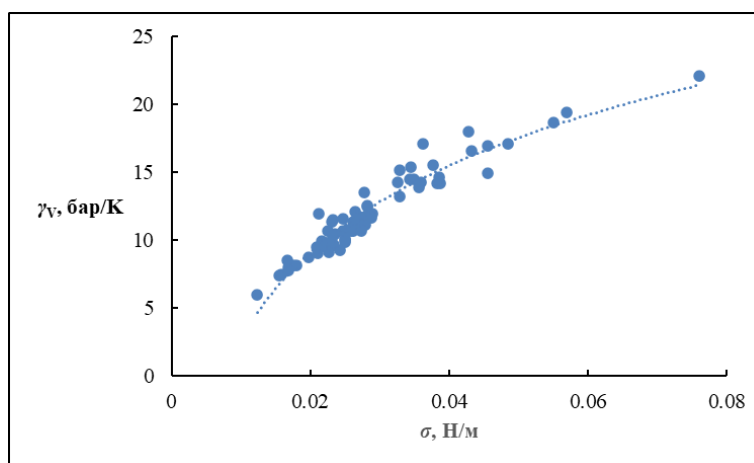


Рис. 2. Корреляция между термическим коэффициентом давления γ_V и коэффициентом поверхностного натяжения σ органических жидкостей.

$$\beta_T = (7.03 \pm 0.17) \cdot 10^{-7} \cdot \sigma^{-1.365 \pm 0.032}, R^2=0.9646 \quad (3)$$

$$\gamma_V = (9.2 \pm 0.3) \cdot \ln(\sigma) + 45.1 \pm 1.2, R^2=0.9245 \quad (4)$$

Заключение

Обнаруженные корреляции между термическими коэффициентами и коэффициентом поверхностного натяжения свидетельствуют о близкой природе явлений поверхностного натяжения, изотермического сжатия и внутреннего давления, равного произведению температуры и термического коэффициента давления. Высокие коэффициенты полученных корреляций позволяют сделать вывод о том, что значения коэффициентов поверхностного натяжения, изотермической сжимаемости и термического коэффициента давления определяются одинаковыми факторами, главным образом размером и формой молекул и их способностью к специфическим взаимодействиям.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002) и при поддержке НОЦ РБ (договор № ЦПД-МЛ-4/РФ-23).

ЛИТЕРАТУРА

1. Muntean M.-V., Marian O., Barbieru V. et al. High pressure processing in food industry – characteristics and applications // Agriculture and Agricultural Science Procedia. 2016. Vol. 10. P. 377–383.
2. Piccioli M., Larsen R. A. G., Dudek M. et al. Combined influence of high pressure and high temperature on the removal of crude oil from water during laboratory-scale gas flotation // Energy Fuels. 2023. Vol. 37. P. 5644–5651.
3. Mao H.-K., Chen X.-J., Ding Y. et al. Solids, liquids, and gases under high pressure // Reviews of Modern Physics. 2018. Vol. 90. Art. 015007.
4. Drewitt J. W. E. Liquid structure under extreme conditions: high-pressure x-ray diffraction studies // Journal of Physics: Condensed Matter. 2021. Vol. 33. Art. 503004.
5. Ganguly J. Thermal pressure, Earth's interior and adiabatic processes. In: Thermodynamics in Earth and planetary sciences. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 153–158.
6. Hayward A. T. J. How to measure the isothermal compressibility of liquids accurately // Journal of Physics D: Applied Physics. 1971. Vol. 4. P. 938–950.

7. Egorov G. I., Kolker A. M. Effect of pressure and temperature on volume properties of water-N,N-dimethylformamide mixtures // Journal of Molecular Liquids. 2003. Vol. 106. P. 239–248.
8. Шароглазов Б. А., Фарафонов М. Ф., Клементьев В. В. Двигатели внутреннего сгорания: теория, моделирование и расчет процессов: учебное пособие. Челябинск: Южно-Уральский гос. ун-тет, 2005. 403 с.
9. Spivey J. P., Valkó P. P., McCain W. D. Applications of the coefficient of isothermal compressibility to various reservoir situations with new correlations for each situation // SPE Reservoir Evaluation and Engineering. 2007. Vol. 10. P. 43–49.
10. Kim T., Lee C.-Y., Hwang Y., Rademacher R. A review on nearly isothermal compression technology // International Journal of Refrigeration. 2022. Vol. 144. P. 145–162.
11. Houška M., da Silva F. V. M. High pressure processing of fruit and vegetable products. Boca Raton: CRC Press, 2017. 194 p.
12. Marcus Y., Hefter G. T. The compressibility of liquids at ambient temperature and pressure // Journal of Molecular Liquids. 1997. Vol. 73, 74. P. 61–74.
13. Dack M. R. J. The importance of solvent internal pressure and cohesion to solution phenomena // Chemical Society Reviews. 1975. Vol. 4. P. 211–229.
14. Marcus Y. Internal pressure of liquids and solutions // Chemical Reviews. 2013. Vol. 113. P. 6536–6551.
15. Kiselev V. D., Bolotov A. V., Satonin A. P. et al. Compressibility of liquids. Rule of noncrossing V–P curvatures // The Journal of Physical Chemistry B. 2008. Vol. 112. P. 6674–6682.
16. Yaws C. L., Richmond P. C. Surface tension – organic compounds. In: Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich: William Andrew. Applied Science Publishers, 2009. P. 686–781.

Поступила в редакцию 01.03.2024 г

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.8

**RELATIONSHIP BETWEEN THERMAL COEFFICIENTS AND
SURFACE TENSION COEFFICIENT OF ORGANIC LIQUIDS**

© **D. A. Kornilov***, **A. A. Kornilova**, **S. I. Mustafina**,
S. A. Mustafina

*Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi St., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Email: dima_himik2@mail.ru

The values of thermal pressure, isothermal compressibility and surface tension coefficients of 67 organic liquids of various classes have been collected and analyzed. Nonlinear correlations between thermal coefficients and surface tension coefficient have been discovered. The obtained correlations indicate the similar nature of the phenomena of surface tension, isothermal compression and internal pressure of liquids.

Keywords: hydrostatic pressure, temperature, thermal pressure coefficient, surface tension coefficient, internal pressure.

Received 01.03.2024.