

УДК 536.71

Особенности описания линии фазового равновесия в области критических состояний

Канд. техн. наук **Кудрявцева И.В.** togg1@yandex.ru

Канд. техн. наук **Рыков С.В.** togg1@yandex.ru

Алексеева В.А.

Университет ИТМО

191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Канд. техн. наук **Устюжанин Е.Е.** togg1@yandex.ru

Национальный исследовательский университет «МЭИ»

111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная ул., 14

Проведен анализ модифицированной модели Янга-Янга на основе системы взаимосогласованных уравнений линии упругости и линии насыщения, удовлетворяющих масштабной теории критической точки. На примере описания давления и плотности аргона в состоянии насыщения апробирована схема поиска параметров системы взаимосогласованных уравнений и показано, что модифицированная модель Янга-Янга позволяет воспроизвести линию фазового равновесия от тройной точки до критической с погрешностью, не превосходящей погрешность исходных экспериментальных данных. Подробно описан алгоритм работы с экспериментальными и табличными данными, на основе которых осуществляется поиск коэффициентов уравнения. Полученная в работе система уравнений может быть использована для расчета опорной кривой при разработке масштабных и единых уравнений состояния.

Ключевые слова: линия насыщения, линия упругости, критические индексы, модель Вегнера, аргон, уравнение Клапейрона–Клаузиуса.

doi: 10.17586/2310-1148-2016-9-23-29

Description of phase equilibria line in critical condition region

Ph.D. **Kudryavtseva I.V.** togg1@yandex.ru

Ph.D. **Rykov S.V.** togg1@yandex.ru

Alekseyeva V.A.

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov st., 9

Ph.D. **Ustyuzhanin Y.Y.** togg1@yandex.ru

National research university «MEI»

111250, Russia, Moscow, Krasnokazarmennaya St., 14

The analysis of the modified Yang-Yang on the basis of mutually agreed lines of equations of elasticity and the saturation line, satisfying the scale theory of the critical point. For example, describe the pressure and density of argon in the saturated state approved scheme search system parameters mutually equations and show that the modified model of Yang-Yang allows you to play back line of phase equilibrium from the triple point to the critical with an error not exceeding the initial error of the experimental data. Detailed description of the algorithm and experimental work with tabular data, on the basis of which the search for the coefficients of the equation. Resulting in the system of equations can be used to calculate the reference curve for the development of large-scale and common equations of state.

Keywords: saturation line, the line of elasticity, the critical indices, model Wegner, argon, Clausius–Clapeyron equation.

При описании линии фазового равновесия в настоящее время широкое распространение получили две модели, которые учитывают особенности критической области. Это модель Вегнера [1]:

$$f_d = \frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1 = B_2\tau^{1-\alpha} + O \tau, \quad (1)$$

$$f_s = \frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = B_0\tau^\beta + o \tau^\beta, \quad (2)$$

и модель Янга-Янга [2]:

$$f_d = B_1\tau^{2\beta} + B_2\tau^{1-\alpha} + O \tau, \quad (3)$$

$$f_s = B_0\tau^\beta + B_1\tau^{\beta+\Delta} + o \tau^{\beta+\Delta}, \quad (4)$$

где ρ^+ и ρ^- – плотность на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения, соответственно; B_0 , B_1 и B_2 – постоянные коэффициенты; α – критический индекс изохорной теплоемкости; β – критический индекс кривой сосуществования; Δ – не асимптотический критический индекс; ρ_c – критическая плотность; $\tau = t - 1$; $t = T / T_c$ – приведенная температура; T – абсолютная температура; T_c – критическая температура.

В работе [3] показано, что линия фазового равновесия может быть с высокой точностью описана системой уравнений, в которой линия упругости задается в виде зависимости:

$$p_s = p_c e^{-\frac{a_0}{t}\tau^2} \left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^{m_1} a_i\tau^{s(i)} \right), \quad (5)$$

где p_s – давление на линии упругости; a_i ($i = 0, 1, 2, \dots$) – постоянные коэффициенты.

Уравнение паровой ветви линии фазового равновесия аргона выбрано в виде выражения [4]:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T \left(\frac{dp_s(t)}{dt} \right)}, \quad (6)$$

где зависимость «кажущейся» теплоты r^* от температуры имеет вид [5]:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(d_1 + d_2|\tau|^\beta + d_3|\tau|^{\beta+\Delta} + d_4|\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=5}^{m_2} d_i\tau^{s(i)} \right). \quad (7)$$

Форма уравнения жидкостной ветви линии фазового равновесия выбрана в соответствии с рекомендациями масштабной теории критических явлений [6]:

$$T_s(\rho) = T_c \left[1 - x_0|\Delta\rho|^{1/\beta} + c_1|\Delta\rho|^\delta + c_2|\Delta\rho|^{3/(2\beta)} + c_3|\Delta\rho|^{\delta-\alpha/\beta} + c_4(\Delta\rho)^5 + c_5(\Delta\rho)^7 \right]. \quad (8)$$

Здесь c_i – постоянные коэффициенты; δ – критический индекс критической изотермы, который связан с критическими индексами α и β равенствами Гриффитса:

$$2 - \alpha = \beta\delta + \beta \text{ и } \gamma = \beta\delta - \beta, \quad (9)$$

где γ – критический индекс коэффициента изотермической сжимаемости.

Таким образом, только два критических индекса являются независимыми, а другие два находятся из равенств Гриффитса (9).

Если в системе уравнений (5)–(8) выполнить предельный переход $\tau \rightarrow 0$, то получим следующую модель для линии насыщения [7]:

$$f_d = \frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1 = B_1\tau^{2\beta} + B_2\tau^{1-\alpha} + O \tau^{3\beta}, \quad (10)$$

$$f_s = \frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = B_0\tau^\beta - B_1\tau^{2\beta} + B_1\tau^{\beta+\Delta} + O \tau^{1-\alpha}. \quad (11)$$

Апробируем модель (10), (11) на примере описания линии фазового равновесия аргона. Вычисления коэффициентов уравнения (5) проведем с использованием функционала:

$$\Phi_{p_s} = \sum_{i=1} Q_{p_s,i}^2 (p_{s,i}^p - p_{s,i}^s)^2, \quad (12)$$

где $Q_{p_s,i}$ – значение весовой функции i -ой точки массива данных $p_s - \rho^\pm - T_s$.

В качестве опорного массива использовались экспериментальные данные [8, 9] и табличные значения [10].

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения (5) присвоены следующие значения: $a_0 = 6,6$; $a_1 = 6,084358$; $a_2 = 56,90327$; $a_3 = -27,50895$; $a_4 = -65,06073$; $a_5 = 22,15128$; $a_6 = -21,66443$; $a_7 = -24,61591$; $\alpha = 0,112$; $\Delta = 0,5$; $s(4) = 2$; $s(5) = 3$; $s(6) = 5$; $s(7) = 7$, $p_c = 4,4634$ МПа; $T_c = 150,66$ К.

Экспериментальные данные о p_s [4] не согласуются с остальными данными из опорного массива [9, 10], поэтому в функционале значения весовых функций $Q_{p_n,j}$, соответствующим данным [8] заданы равными нулю.

Вместе с тем, следует отметить, что отклонения между значениями p_s , рассчитанными по уравнению (5) данной работы и табличными данными [10], не превышают 0,1%, а среднеквадратическое отклонение между ними равно 0,035 %.

В выражение (6) входит производная от давления на линии упругости по температуре. Поэтому процедура поиска коэффициентов d_i состояла из трех этапов [11].

На первом этапе в функционал

$$\Phi = \sum_{i=1} Q_{\rho^-,i}^2 (\rho_{i,p}^- - \rho_{j,s}^-)^2, \quad (13)$$

как и в случае линии упругости (5), включались все точки массива $\rho^- - T_s - \rho^-$.

На втором этапе оптимизации уточнялось значение параметра x_0 , связанного с амплитудой B_s кривой сосуществования зависимостью $x_0 = B_s^{-1/\beta}$. Так как $x_0 = (a_1 / d_2)^{1/\beta}$, то выбирался такой вариант (6), в котором выполнялось приближенное равенство $a_1 / d_2 \approx B_s$. При необходимости пересчитывалось уравнение линии упругости (5) и уточнялось значение коэффициента a_1 .

На третьем этапе расчетов менялись значения весовых множителей $Q_{\rho^-,j}$ в функционале (13). Причем, если для какой либо опорной точки выполнялось неравенство $\delta\rho^- > 3\sigma_{\rho^-}$, то эта точка путем

обнуления ее весовой функции исключалась из процесса дальнейшей оптимизации. Здесь σ_{ρ^-} – это среднеквадратическое отклонение расчетных значений ρ^- от значений плотности из опорного массива точек $\rho^- - T_s \rho^-$.

В качестве опорного массива данных при поиске коэффициентов уравнения (6) использовались экспериментальные данные и табличные значения [10, 12, 13, 14] плотности ρ^- на линии фазового равновесия. В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения (6) присвоены следующие значения: $d_1 = -9,96524350632$; $d_2 = -146,622924675$; $d_3 = 329,607879063$; $d_4 = -81,208073926$; $d_5 = -1145,371046$; $d_6 = -14070,8476187$; $d_7 = -22802,2271155$, $\beta = 0,321$, $s(5) = 2$, $s(6) = 3$, $s(7) = 4$, $s(8) = 7$, $\rho_c = 535,1 \text{ кг/м}^3$, $x_0 = 0,2150217$. Значения остальных параметров такие же, как и в уравнении линии упругости (5).

Отметим, что экспериментальные данные о ρ^- [12] и [13] в асимптотической окрестности критической точки не согласуются между собой. Авторами [12] кроме данных о плотности насыщенного пара и жидкости аргона получены на том же образце и данные об изохорной теплоемкости. Поэтому «весам» $Q_{\rho^-,j}$, соответствующим данным [12], присваивались большие значения, чем для данных [13]. Вместе с тем, следует отметить, что отклонения между значениями p_s , рассчитанными по уравнению (6) данной работы, и табличными данными [10] не превышают 0,1 %, а среднеквадратическое отклонение между ними равно 0,035 %.

Коэффициенты уравнения (8) установлены на базе экспериментальных и табличных данных [9, 10, 12, 13] по методике, аналогичной использованной при поиске параметров уравнения для паровой ветви линии фазового равновесия (6). Поиск коэффициентов уравнения (8) производился в ходе поиска минимума функционал:

$$\Phi = \sum_{i=1} Q_{\rho^+,i}^2 (\rho_{i,p}^+ - \rho_{j,\varepsilon}^+)^2, \tag{14}$$

который строился на базе всех точек массива $\rho^+ - T_s \rho^+$ [9, 10, 12, 13].

На втором этапе, также как и в случае поиска коэффициентов уравнения (6), уточнялось значение параметра x_0 при тех же значениях критических индексов, какие зафиксированы при построении уравнений линии упругости и паровой ветви линии насыщения. При необходимости пересчитывалось (6) и, соответственно, уравнение линии упругости (5) и уточнялось значение параметра x_0 . В итоге путем реализации выше описанной процедуры поиска оптимального значения x_0 и было получено $x_0 = 0,2150217$.

На третьем этапе поиска значений параметров уравнения (8) уточнялись значения весовых множителей $Q_{\rho^+,j}$ в функционале (14): Если для какой-либо опорной точки выполнялось неравенство

$$\delta\rho^+ > 3\sigma_{\rho^+}, \tag{15}$$

то эта точка исключалась из функционала (14). Исключение из правила три дельта (15) делалось лишь для опытных значений $(\rho^+, T_s(\rho^+))$, которые относятся к асимптотической окрестности критической точки.

Здесь σ_{ρ^+} – среднеквадратическое отклонение расчетных значений ρ^+ от значений плотности из опорного массива точек $\rho^+ - T_s \rho^+$.

В результате проведенных расчетов коэффициентам уравнения (8) присвоены следующие значения: $c_1 = -100,3895$; $c_2 = 85,67453$; $c_3 = -28,32486$; $c_4 = 43,15526$; $c_5 = -0,03996384$, $\delta = 4,8629$. Значения остальных параметров такие же, как и в уравнениях (5) и (6).

Следует отметить, что отклонения между значениями ρ^+ , рассчитанными по уравнению (8) данной работы и табличными данными [10], не превышают 0,09 %, а среднеквадратическое отклонение между ними равно 0,011 %.

Исключение составляет лишь одна точка из [10] при температуре $T = 150$ К, в которой значение относительной погрешности $\delta\rho^+ = 1,57$ %.

Таким образом, система уравнений (5)–(8) позволяет с малой заданной погрешностью описать линию фазового равновесия в рамках модели криволинейного диаметра в диапазоне температур от тройной точки до критической точки. Полученный результат хорошо согласуется с выводами работ [15–19]. Однако, на основе анализа уравнения состояния решеточного газа [20]:

$$\frac{\rho_{rg}}{p_c} F_{rg}(\rho_{rg}, T_{rg}) = \left| \Delta\rho_{rg} \right|^{\delta+1} a_0 x_{rg} + \frac{\rho_{rg}}{p_c} \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau_{rg}^i + \frac{\rho_c}{p_c} \sum_{i=1}^{n_2} B_i \tau_{rg}^i. \quad (16)$$

и преобразований Покровского (см., например [21–23]):

$$\Delta\mu = \frac{\Delta\mu_{rg} - u\tau_{rg}}{1 - uv}, \quad \tau = \frac{\tau_{rg} - v\Delta\mu_{rg}}{1 - uv}, \quad (17)$$

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{rg} + v\Delta s_{rg}, \quad \Delta s = \Delta s_{rg} + u\Delta\rho_{rg}, \quad (18)$$

которые позволяют от решеточного газа перейти к реальной жидкости, можно показать, что криволинейный диаметр f_d удовлетворяет модели Вегнера (1). Здесь F_{rg} – свободная энергия Гельмгольца решеточного газа; ρ_{rg} – плотность решеточного газа; T_{rg} – абсолютная температура решеточного газа; x_{rg} – масштабная переменная, определяемая равенством $x_{rg} = \tau_{rg} / \left| \Delta\rho_{rg} \right|^{1/\beta}$; $\tau_{rg} = T_{rg} / T_c - 1$, где T_c – критическая температура; $\omega_{rg} = \rho_{rg} / \rho_c$, где ρ_c – критическая плотность; a_0 – масштабная функция свободной энергии; p_c – критическое давление; $\Delta\mu = \rho_c / p_c \left[\mu(\rho, T) - \mu_o(T) \right]$; μ и μ_{rg} – химический потенциал реальной системы и решеточного газа соответственно; s и s_{rg} – энтропия реальной системы и решеточного газа соответственно; u и v – постоянные коэффициенты; $\Delta\mu_{rg} = \rho_{rg} / p_c \left[\mu_{rg}(\rho_{rg}, T_{rg}) - \mu_{rg,o}(T_{rg}) \right]$.

При этом вывод о том, что из уравнений (16)–(18) следует, что модель криволинейного диаметра Вегнера не зависит от вида масштабной функции свободной энергии, входящей в выражение (16). Так функция $a(x)$ может быть выбрана в явном виде, то есть задана непосредственно в переменных плотность и температура [24]:

$$a(x_{rg}) = A \left[x_{rg} + x_1^{2-\alpha} - \frac{x_1}{x_2} x_{rg} + x_1^{2-\alpha} \right] + B x_{rg} + x_3^\gamma + C \quad (19)$$

или рассчитаны в параметрической форме на основе, например, линейной модели Скофилда–Литстера–Хо [25]:

$$\Delta\mu_{rg} = a_{rg} r^{\beta\delta} \theta (1 - \theta)^2, \quad \tau_{rg} = r (1 - b^2\theta^2), \quad \Delta\rho_{rg} = k_{rg} r^\beta \theta, \quad (20)$$

где r и θ – криволинейные координаты, соответственно задающие «расстояние» от критической точки и «угол» относительно критической изохоры; $b_0^2 = \gamma - 2\beta / \gamma / 1 - 2\beta$.

Таким образом, в настоящее время вопрос о выборе модели криволинейного диаметра при описании линии насыщения в области сильно развитых флуктуаций плотности является дискуссионным. В то же время, надо иметь в виду, что от выбора модели криволинейного диаметра зависит точность, с которой описывают термодинамическую поверхность уравнения состояния [26–29], в которых линия насыщения используется в качестве опорной кривой [30–33].

Список литературы

1. Wegner F.J. Correction to scaling laws // *Phys. Rev.* – 1972. V 5B, № 11. P. 4529–4536.
2. C.N. Yang, C. P. Yang Critical Point in Liquid-Gas Transitions // *Phys. Rev. Lett.* 13, 303 (1964).
3. Рыков В.А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1988. – 275 с.
4. Рыков С.В., Камоцкий В.И., Рыков В.А. Расчет паровой ветви линии насыщения перфторпропана в пакете MathCad // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2014. № 2. С. 23.
5. Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. С. 20–21.
6. Кудрявцева И.В., Камоцкий В.И., Рыков С.В., Рыков В.А. Расчет линии фазового равновесия диоксида углерода // Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 31.
7. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Уравнение линии насыщения, удовлетворяющее модифицированному правилу криволинейного диаметра // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 9.
8. Itterbeek van A., Verbeke O., Staes K. The equation of state of liquid Ar and CH₄ // *Physica.* – 1963. V. 29, № 6. P. 742–754.
9. Verbeke O.B., Jansoone V., Gielen H, De Boelpaep J. The equation of state of fluid argon and calculation of the scaling exponents // *J. Phys. Chem.* – 1969. – V. 73, № 12. – P. 4076–4085.
10. Stewart R.B., Jacobsen R.T., Becker J.H., Teng J.C.J., Mui P.K.K. Thermodynamic Properties of Argon from the Tripl Point to 1200 K with Pressures to 1000 MPa // VIII Symp. Thermoph. Prop. ed Sengers J.V. Amer. soc. mech. Eng., New York. – 1982. V. 1. С. 97–113.
11. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.
12. Анисимов М.А., Ковальчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Результаты экспериментального исследования теплоемкости C_v аргона в однофазной и двухфазной областях // Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов. – 1978. – Вып. 12. – С. 86–106.
13. Шавандрин А.М., Потопова Н.М., Чашкин Ю.Р. Исследование кривой сосуществования жидкость-пар аргона в широкой области температур методом квазистатических термограмм // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов. – 1975. – Вып. 9. – С. 141–146.
14. Michels A., Levelt I.M., De Graaff W. Compassibility isotherms of argon at temperature between -25 °C and -155 °C, and at densities up to 640 Amagat (pressures up to 1050 atm.) // *Physica.* – 1958. V. 24, № 8. P. 659-671.
15. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Уравнения линии насыщения и упругости хладона R218 // Вестник Международной академии холода. 2013. № 4. С. 54–57.
16. Рыков С.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А. Новое уравнение линии фазового равновесия R32 // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 2. С. 27–29.

17. Рыков С.В., Полторацкий М.И., Рыков В.А., Селина Е.Г. Уравнение линии насыщения R236ea // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 3. С. 41–53.
18. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Уравнение линии насыщения DEE // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 4. С. 22–24.
19. Кудрявцев Д.А., Рыков В.А., Устюжанин Е.Е. Расчет линии упругости перфторпропана в пакете MathCad // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2014. № 3. С. 78–89.
20. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С. 345.
21. Покровский В.Л. О возможности экспериментальной проверки гипотезы конформной инвариантности // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. № 4. С. 219–221.
22. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ – М.: ИВТАН. 1992. № 1 (93). С. 3–80.
23. Лысенков В.Ф., Рыков В.А. Связь параметров модели решеточного газа и уравнения состояния реальной жидкости // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. Вып. 6. С. 1236–1238.
24. Рыков А.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А. Метод расчета параметров масштабной функции свободной энергии // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 5. С. 50–53.
25. Schofield P., Litster I.D., Ho I.T. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23, № 19. P. 1098–1102.
26. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура // Холодильная техника и кондиционирование. 2008. № 2. С. 6–11.
27. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических переменных // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 1. С. 4.
28. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.
29. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008. № 3. С. 30–32.
30. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния хладона R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.
31. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Единое неаналитическое уравнение состояния перфторпропана, удовлетворяющее масштабной теории критических явлений // Вестник Международной академии холода. 2013. № 3. С. 22–26.
32. Рыков С.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А., Свердлов А.В. Единое неаналитическое уравнение состояния, удовлетворяющее масштабной гипотезе // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 3. С. 47–50.
33. Рыков С.В., Рыков В.А. Обобщенная модель масштабного уравнения, основанная на феноменологической теории критических явлений // Фундаментальные исследования. 2014. № 11–9. С. 1916–1920.

Статья поступила в редакцию 14.12.2015 г.