

УДК 536.71

Метод построения в переменных давление-температура единого уравнения состояния, удовлетворяющего масштабной гипотезы

Д-р техн. наук, профессор **Рыков В.А.** togg1@yandex.ru

Шеламов А.А., Душин В.В. togg1@yandex.ru

Университет ИТМО

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

Предложен метод построения единого уравнения состояния, в котором независимыми параметрами состояния являются давление и температура. Показано, что разработанное уравнение состояния описывает не только регулярную часть термодинамической поверхности, но и ее околочритическую область в соответствии с требованиями масштабной теории критических явлений. Уточнена структура термодинамической поверхности вблизи критической точки и показана зависимость критических показателей термодинамических функций от направления подхода к критической точке. В рамках предложенного подхода к описанию термодинамической поверхности обеспечено выполнение предельного перехода в области малых давлений в уравнение состояния идеального газа состояние, уравнения Клайперона-Клаузиуса, правила Планка-Гиббса, а также правильно передана температурная зависимость второго вириального коэффициента.

Ключевые слова: уравнение состояния, давление, плотность, температура, критически индексы, критическая точка.

doi: 10.17586/2310-1148-2016-9-2-28-35

Method of construction in a variable pressure and temperature single equation of state satisfying the scaling hypothesis

D.Sc. **Rykov V.A.** togg1@yandex.ru

Shelamov A.A., Dushin V.V.

ITMO University

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

The method of construction of a single equation of state, which independent state parameters are pressure and temperature. It is shown that the developed equation of state describes not only the regular part of the thermodynamic surface, but also its near-critical point region in accordance with the requirements of the scale theory of critical phenomena. Refined structure of thermodynamic surfaces near the critical point and shows the dependence of the critical indices of the thermodynamic functions of the direction of approach to the critical point. Under the proposed approach to description of thermodynamic surfaces is based on the limit transition in ideal allocation condition, equation clayperon-Clausius, Planck rules-Gibbs, as well as correctly transferred, the temperature dependence of the second virial coefficient.

Keywords: equation of state, pressure, density, temperature, critical indices, critical point.

При построении единых и широкодиапазонных уравнений состояния принято использовать координаты ρ – T (плотность – температура) [1]. В последнее время в этих координатах разработаны уравнения состояния, которые не только в соответствии с требованиями масштабной теории критических явлений передают особенности термодинамической поверхности в асимптотической и широкой окрестности критической точки [2], но и учитывают асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры [3]. В рамках подхода [1] построены уравнения состояния аргона [4], аммиака [5], хладагентов R23 [6], R134a [7], R32 [8], R218 [9] и диоксида углерода [10], на основе которых рассчитаны точные термодинамические таблицы, ряд из которых аттестован в качестве таблиц

ССД [11–13]. Не смотря на достигнутые успехи, использование координат $p-T$ не позволяет достаточно просто включать при поиске коэффициентов уравнения состояния такую важную термодинамическую функцию, как изобарную теплоемкость C_p . Поэтому, методы построения единых уравнений состояния в координатах давление – температура ($p-T$), которые свободны от выше указанного недостатка, также привлекают пристальное внимание [14].

В данной работе рассмотрен метод построения единого уравнения состояния газа и жидкости через известное термодинамическое равенство, связывающее удельный объем v и частную производную химического потенциала μ по давлению p при постоянной температуре T :

$v = \partial\mu/\partial p_T$, в котором функция μ удовлетворяет требованиям масштабной гипотезы.

Едиными уравнениями состояния принято называть такие уравнения, которые правильно передают все характерные закономерности поведения вещества в однофазной области, а также на линии упругости и линии насыщения в диапазоне от тройной точки до критической точки.

К числу характерных закономерностей традиционно относят следующие соотношения [15]:
– предельный переход при $p \rightarrow 0$ к уравнению состояния идеального газа

$$p(p \rightarrow 0, T) = RT\rho, \tag{1}$$

– равенство химических потенциалов на обеих ветвях линии сосуществования жидкость–пар

$$\mu'' - \mu' = 0, \tag{2}$$

– правило Планка-Гиббса

$$(dp_s/dT)_{T=T_c} = (\partial p/\partial T)_{v=v_c, T=T_c}, \tag{3}$$

– критические условия

$$(\partial p/\partial v)_{v=v_c, T=T_c} = \dots = (\partial^4 p/\partial v^4)_{v=v_c, T=T_c} = 0. \tag{4}$$

Здесь R – газовая постоянная; v_c – критический объем; T_c критическая температура; $p = p_s(T)$ – уравнение линии упругости.

Кроме указанных закономерностей необходимо отметить особенности, присущие термодинамической поверхности в асимптотической окрестности критической точки. Согласно современным представлениям, которые базируются на прецизионных экспериментальных исследованиях и масштабной теории (МТ) критических явлений, поведение ряда термодинамических функций чистых веществ в асимптотической окрестности критической точки может быть описано степенными зависимостями [16]:

– на критической изотерме

$$\Delta p = D|\Delta\rho|^{\delta-1}(\Delta\rho), \tag{5}$$

– на линии сосуществования жидкость–пар

$$\Delta\rho = \pm B|\tau|^\beta, \tag{6}$$

$$C_v = A_1|\tau|^{-\alpha}, C_p \sim K_T = \Gamma_1^{-1}|\tau|^{-\gamma}, \tag{7}$$

– на критической изохоре

$$C_v = A^+ |\tau|^{-\alpha}, C_p \sim K_T = \Gamma^+ |\tau|^{-\gamma}, \quad (8)$$

– на линии упругости

$$\frac{d^2 p_s(T)}{dT^2} = P^- |\tau|^{-\alpha}, \quad (9)$$

$$C_v = A_2^- |\tau|^{-\alpha}, C_p \sim K_T = \Gamma_2^- |\tau|^{-\gamma}. \quad (10)$$

Здесь α , β , γ и δ – критические показатели, удовлетворяющие равенствам Гриффитса [17]:

$$a + 2\beta - \gamma = 2, \alpha + \beta(1 + \delta) = 2. \quad (11)$$

Как известно из перечисленных выше соотношений (1)–(10) аналитическими единичными уравнениями состояния, получившими в настоящее время широкое распространение, качественно верно передаются лишь закономерности (1)–(4) [18]. Соотношения (5)–(10) в принципе не могут быть удовлетворены в рамках аналитического описания термодинамической поверхности [19].

В [22] для решения задачи построения единого уравнения состояния в координатах p – T , справедливого в критической области, используется другое строгое термодинамическое равенство:

$$v(p, T) = \frac{v_{on}}{T_{on}} T - T \int_{T_{on}}^T \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_T \frac{dT}{T^2}. \quad (12)$$

В [23] показано, что использование функции $i(p, T)$ в качестве исходной термодинамической функции позволяет верно передать особенности поведения вещества в малой окрестности критической точки (соотношения (3)–(10)). При этом энтальпия $i(p, T)$ задавалась выражением, имеющим сравнительно простую структуру (что связано с наличием интеграла в (12)), аналогичную структуре $F(p, T)$ в [20, 21]. Но в то время, как в [20, 21] такие структуры приводят к особенностям на термодинамической поверхности лишь в критической точке и двухфазной области, в [23] они привели к возникновению особенностей еще на двух линиях, расположенных в сверхкритической области. Таким образом, термодинамическая поверхность разбивается на две области ($v < v_c$ и $v > v_c$), которые необходимо «сшить» на критической изохоре, что является сложной математической задачей.

Дальнейшие исследования показали, что этот недостаток [23] можно устранить, если изначально задавать не энтальпию, а некоторую функцию $\Phi(p, T)$, связанную с энтальпией зависимостью:

$$i(p, T) = \left[\frac{\partial}{\partial 1/T} \Phi(p, T) \right]_p, \quad (13)$$

тем самым, снимая ограничения на структурную форму энтальпии, обусловленную наличием интеграла в (12).

Однако, по своему физическому смыслу функция $\Phi(p, T)$ есть отношение химического потенциала μ к абсолютной температуре T . Поэтому естественно попытаться построить единое уравнение состояния, удовлетворяющее требованиям (1)–(10), используя в качестве исходной

термодинамической функции не энтальпию, а непосредственно химический потенциал. В работе [24] показано, что успех такого подхода целиком зависит от того, насколько удачно будет выбрана структура выражения химического потенциала $\mu(p, T)$, т.к. вид искомого уравнения состояния определяется термодинамическим равенством $v = (\partial\mu/\partial p)_T$.

В [24] на основе тщательного изучения поведения термодинамической поверхности, как в околоскритической области, так и в ее регулярной части, разработана методика выбора структуры химического потенциала в переменных давление–температура, удовлетворяющего требованиям масштабной гипотезы [17].

В данной работе для построения единого уравнения состояния используется модифицированное выражение химического потенциала работы [24], которое более полно (это будет показано ниже) передает поведение вещества в критической области. Оно имеет следующий вид:

$$\mu(p, T) = \mu_0(p, T) + \mu_r(p, T) + \mu_\phi(p, T) + \mu_n(p, T). \quad (14)$$

Здесь $\mu_0(p, T)$ – значение химического потенциала в идеально-газовом состоянии, т.е.:

$$\mu_0(p, T) = \mu^{(0)}(T) + \frac{RT}{M} \ln(p), \quad (15)$$

$\mu_\phi(p, T)$ – член химического потенциала, отвечающий за поведение вещества на линии фазового равновесия системы жидкость–пар, в частности, за выполнение уравнения Клайперона-Клаузиуса; $\mu_r(p, T)$ и $\mu_n(p, T)$ – регулярная и нерегулярная составляющие химического потенциала, соответственно.

Функции $\mu_r(p, T)$ и $\mu_n(p, T)$ задаются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \mu_r(p, T) = v_c p + \frac{RT}{M} \left(-\omega^3 + \frac{1}{2} \omega^6 - \frac{1}{9} \omega^9 \right) + \\ + \sum_{i=1}^{n_1} \sum_{n=3}^{n_2} A_{in} \omega^i \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\mu_n(p, T) = L_1(p, T) K_{11}(p, T) + \tau^2 L_2(p, T) K_{12}(p, T) + \omega^3 N(T), \quad (17)$$

где

$$L_i(p, T) = \omega^3 \left(1 - \frac{9}{4} \omega + \frac{9}{5} \omega^2 - \frac{1}{2} \omega^3 \right) \sum_{j=0, j \neq 1} L_{ij} \tau^j,$$

$$K_{1i}(p, T) = I_1(p, T)^{x_i} + I_2(p, T)^{x_i},$$

$$I_i(p, T) = \left[(-1)^i \Delta\rho - f(\Delta\rho, \tau) + C_0 (\tau^2 + \Gamma_1 \Delta\rho^4)^{\frac{\beta\delta}{2}} \right]^2 + \Gamma_2 \tau^6, \quad (18)$$

$$f(\Delta\rho, \tau) = C_1\tau + C_2(\Delta\rho^2 + \Phi_0\tau^6)^{1-\frac{\alpha}{2}} + C_3(\Delta\rho^2 + \Phi_0\tau^6)^{\beta\delta-\frac{1}{2}} + \\ + \sum_{j=4}^{n_4} C_j\tau^{j-1} + \left(\frac{T}{T_c}\right)\Phi_1\left(\ln 1 + \Delta\rho - \Delta\rho + \frac{\Delta\rho^2}{2}\right), \\ x_1 = \frac{1+\delta}{2\delta}, \quad x_2 = -\frac{\alpha}{2\beta\delta}, \quad \omega = \frac{p}{p_c}, \quad i = 1, 2.$$

Составляющая $\mu_n(p, T)$ химического потенциала, заданная в виде (17), (18), обеспечивает выполнение соотношений (5), (7)–(10), если на линии упругости $p_s(T)$ и ее аналитическом продолжении в однофазной области (т.е. в области параметров состояния $T < T_{mp,m}$ [24]):

$$\Delta\rho - f(\Delta\rho, \tau) = 0. \tag{20}$$

Таким образом, уравнение (19) в рамках данного метода представляет собой уравнение линии упругости.

При этом, в окрестности критической точки из выражения (19) получим:

$$\Delta p_s = C_1\tau + C_2|\tau|^{2-\alpha} + \dots \tag{21}$$

В области же малых плотностей и давлений, согласно (19), имеем:

$$\ln(p_s(T)) = \frac{A^{(0)}}{T} + A^{(1)} + \dots \tag{22}$$

Для того, чтобы в рамках рассматриваемого подхода выполнялись: равенство химических потенциалов (2); правило Планка-Гиббса (3); уравнение Клайперона-Клаузиуса, разобьем термодинамическую поверхность на три части:

$$\mu_\phi(p, T) = \begin{cases} \mu_{\phi 1}(p, T) & \text{при } \rho \leq \rho_c, T \leq T_c, \\ \mu_{\phi 1}(p, T) & \text{при } \rho > \rho_c, T \leq T_c, \\ 0 & \text{при } T > T_c, p > p_c, \end{cases} \tag{23}$$

где

$$\mu_{\phi i}(p, T) = \omega^3 M(T) \Delta p^{\varepsilon_1} \tau^{\varepsilon_2} \Delta p_{ni}^{\varepsilon_3} (1 + (-1)^{i+1} Z_0 \Delta p_{ni}^{1/\delta}), \\ \Delta p_{ni} = (-1)^i (p_s(T) - p) / p_c + W_0 |\tau|^{\beta\delta}, \quad i = 1, 2, \tag{24} \\ M(T) = \sum_{j=0, j \neq 1}^{n_5} M_j \tau^j, \quad Z_0 = \frac{\varepsilon_3^2 M_0}{p_c (\varepsilon_3 + 1/\delta)} C_1^{\varepsilon_1} W_0^{\varepsilon_4}, \\ \varepsilon_3 = \frac{1+\delta}{\delta} + \varepsilon_4, \quad \varepsilon_4 = -\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\beta\delta},$$

где ε_1 и $\varepsilon_2 \in N$ ($\varepsilon_1, \varepsilon_2 \geq 3$).

Подставим зависимости (14) – (17), (21), (23) равенство $v = (\partial\mu/\partial p)_T$ и найдем искомое уравнение состояния:

$$v(p, T) = \frac{RT}{pM} (1 - \omega^3)^3 + \sum_{i=2}^{n_1} \sum_{n=3}^{n_2} A_{in} \frac{i}{p_c \omega^{i-1}} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^n + v_c + \left(\frac{\partial}{\partial p} (\mu_n(p, T) + \mu_\phi(p, T)) \right)_T. \quad (25)$$

В области ($p \rightarrow 0, \rho \rightarrow 0$) уравнение состояния (24) удовлетворяет не только переходит в уравнение Менделеева–Клапейрона, но и верно воспроизводит температурную зависимость коэффициента $B(T)$.

С целью правильно описать линию фазового равновесия системы жидкость–пар доопределим функцию $N T$ (см. (18)) таким образом, чтобы уравнение (24) при $T > T_c$ удовлетворяло соотношению:

$$v(p_s(T), T) = v_c + \sum_{i \geq 4}^{n_6} B_i \tau^i. \quad (26)$$

Отметим, что при этом функция $N T$ в окрестности критической точки ведет себя как $|\tau|^{2-\alpha}$.

Обратимся к анализу критической изотермы. Для этого положим в уравнении (24) $\tau = 0$ и разложим все структурные функции в ряды по малому параметру Δp . В результате получим:

$$\Delta v(\tau \rightarrow 0, \Delta p \rightarrow 0) = 2L_{10} \left(\frac{1 + \delta}{p_c \delta} \right) |\Delta p|^{1/\delta} (1 + O(|\Delta p|^{1-\alpha})). \quad (27)$$

Если $L_{10} \neq 0$, то выражение (26) в малой окрестности критической точки тождественно (5).

Уравнение состояния (24) более детально, чем уравнения работ [20, 21], передает термодинамическую поверхность, структура которой в нашем случае хорошо согласуется с результатами, полученными в рамках МТ [25]. Так, если траектория подхода к критической точке имеет общую касательную с линией упругости в критической точке, а расстояние от траектории подхода до касательной при $\tau \rightarrow 0$ убывает согласно $|\tau|^\varepsilon$, где $\varepsilon \geq \beta\delta$, то термодинамические функции C_p, K_T и C_v в околоскритической области ведут себя согласно степенным законам (7), (8) и (10). В противном случае, т.е. если $\varepsilon < \beta\delta$, поведение C_p, K_T и C_v описывается уже другими степенными зависимостями [24, 25].

Согласно уравнение состояния (24) функции C_p, K_T и C_v имеют особенность только в критической точке и на линии, лежащей в области лабильных состояний вещества.

Отметим также, что уравнение состояния (24) не приводит, в отличие от уравнений работ [20, 21], к возникновению линии псевдокритических точек, положение которых, согласно [26], на термодинамической поверхности устанавливается на основе системы неравенств:

$$(\partial T / \partial S)_v = 0, (\partial v / \partial p)_T = 0.$$

Таким образом, рассмотренное в данной работе уравнение состояния позволяет в соответствии с требованиями (1) – (10) передать основные особенности термодинамической поверхности, как в ее регулярной части, так и в асимптотической окрестности критической точки. Однако, во-первых, количественные характеристики уравнения состояния (24) требуют дополнительных исследований и, во-вторых, необходимо учесть асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры [27, 28].

Литература

1. Рыков В.А. Единое неаналитическое уравнение состояния газа и жидкости и таблицы термодинамических свойств аргона и хладагентов R134a, R218, R134a // Дис. на соискание уч.ст. докт. техн. наук. СПб.: СПбГУНиПТ, 2000. – 456 с.
2. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Непараметрическое масштабное уравнение и феноменологическая теория критических явлений // Фундаментальные исследования. 2014. № 9 (8). С. 1687-1692.
3. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Ассиметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008. № 3. С. 30–32.
4. Кудрявцева И.В. Ассиметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.
5. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области // Вестник Международной академии холода. 2009. № 4. С. 29–32.
6. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Ассиметричное масштабное уравнение состояния хладона R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.
7. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Ассиметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.
8. 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.
9. 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.
10. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Особенности расчета термодинамических характеристик сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях // Процессы и аппараты пищевых производств. 2014. № 1. С. 23.
11. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R23. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 235...460 К и давлений 0,01...25 МПа. ГСССД 214-06. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 08.06.2006 г., № 816-06 кк.
12. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R-218. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 160...470 К и давлений 0,001...70 МПа. ГСССД 211-05. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 08.12.2005 г., № 813-05 кк.
13. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Аммиак. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 196–606 К и давлений 0,001–100 МПа. ГСССД 227-2008. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 15.05.2008 г., № 837-2008 кк.
14. Рыков С.В., Рыков В.А., Карпов Г.А., Свердлов А.В. Особенности описания критической области в переменных давление и температура // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. № 4. С. 25–27.
15. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода // М.: Изд-во стандартов, 1975. – 551 с.
16. Шильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ // М.: Энергия, 1977. – 248 с.
17. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях // УФН, 1974, т. 114, вып. 2, с. 249–294.
18. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Ковальчук Б.А., Берестов А.Т. Оценка возможности применения вириального уравнения состояния для расчета термодинамических функций чистых веществ вблизи критической точки // В сб.: Физические константы и свойства веществ. Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов, 1979, вып. 13, с. 24–39.
19. Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А. Область применимости вириального уравнения для расчета теплоемкости C_v // В сб.: В сб.: Физические константы и свойства веществ. Теплофизические свойства веществ и материалов. – М.: Изд-во стандартов, 1980, вып. 15, с. 143–146.

20. Рыков В.А. Метод построения единого уравнения состояния, удовлетворяющего требованиям масштабной гипотезы // ИФЖ, 1985, т. 48, № 4, с. 642–648.
21. Рыков В.А. Структурная форма единого уравнения состояния, верно воспроизводящего широкую окрестность критической точки // ИФЖ, 1985, т. 49, № 4, с. 686–687.
22. Рыков В.А. Особенности методики построения единого уравнения состояния газа и жидкости, учитывающего поведение энтальпии в широкой области параметров состояния // В кн.: Тезисы Всесоюзной научно-технической конференции «Повышение эффективности процессов и оборудования холодильной и криогенной техники». Л.: ЛТИХП, 1981, с. 83.
23. Лысенков В.Ф., Платунов Е.С., Рыков В.А. Учет особенностей поведения изобарной теплоемкости в околокритической области // В.кн.: Исследование и интенсификация машин и аппаратов холодильной, криогенной техники и кондиционирования воздуха. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982, с. 91–94.
24. Рыков В.А. Выбор структуры химического потенциала, правильно описывающего регулярную и околокритическую области термодинамической поверхности // ИФЖ, 1984, т. 47, № 2, с. 338–339.
25. Greeffits R.B., Weeler J.C. Critical Points in Multicomponent Systems // Phys. Rev. A, 1970, vol. 2, N. 3, p. 1047–1064.
26. Анисимов М.А., Берестов А.Т., Векслер Л.С. и др. масштабная гипотеза и уравнение состояния аргона в широкой окрестности критической точки // ЖЭТФ, 1974, т. 66, вып. 2, с. 742–757.
27. 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.
28. Покровский В.Л. О возможности экспериментальной проверки гипотезы конформной инвариантности // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. № 4 .С. 219–221.

Статья поступила в редакцию 14.12.2015 г.