УДК 536

Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура

Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

Приведенное в данной работе асимметричное масштабное уравнение позволяет рассчитывать равновесные свойства аргона практически во всей области термодинамической поверхности, в которой для аналитических уравнений имеет мест так называемая «критическая катастрофа».

При описании равновесных свойств индивидуальных веществ в окрестности критической точки широкое распространение получили масштабные уравнения состояния в физических переменных плотность-температура:

$$\frac{\rho}{p_{\tilde{n}}}F(\rho,T)=\tau_s^{2-\alpha}a_0(\tilde{x})+\tau_s^{2-\alpha+\Delta}a_1(\tilde{x})+\sum_{i=1}^{n_1}A_i\tau^i+\omega\sum_{i=1}^{n_2}B_i\tau^i. \qquad (1)$$

Здесь F – свободная энергия Гельмгольца; ρ – плотность; T – абсолютная температура; $\tilde{x}$ – обобщенная масштабная переменная, определяемая равенством $\tilde{x}=\tau/\tau_s$; τ_s – переменная, определяющая положение кривой сосуществования на термодинамической поверхности; $\tau=-x_0\tau_s$ – уравнение кривой сосуществования; $\tau=T/T_{\tilde{n}}-1$, где T_c – критическая температура; $\omega=\rho/\rho_c$, где ρ_c – критическая плотность; a_0 и a_1 – масштабные функции свободной энергии; α и Δ – критические индексы; p_c – критическое давление.

Учет асимметрии жидкости и газа приводит к появлению в уравнении состояния (1) еще двух слагаемых, зависящих от масштабных функций $a_2(\tilde{x})$ и $a_3(\tilde{x})$:

$$\begin{aligned}\frac{\rho}{p_{\tilde{n}}}F(\rho,T)=\tau_s^{2-\alpha}a_0(\tilde{x})+\tau_s^{2-\alpha+\Delta}a_1(\tilde{x})+\\+\tau_s^{2-\alpha+\Delta_1}\left(a_2(\tilde{x})+u_2 sign(\Delta\rho)a_2(\tilde{x})\right)+\\+\tau_s^{2-\alpha+\Delta_2}\left(a_3(\tilde{x})+u_3 sign(\Delta\rho)a_3(\tilde{x})\right)+\sum_{i=1}^{n_1}A_i\tau^i+\omega\sum_{i=1}^{n_2}B_i\tau^i.\end{aligned} \qquad (2)$$

Термическое уравнение состояния находится по известному термодинамическому равенству $p = \rho^2 \left(\partial F / \partial \rho\right)_T$:

$$\frac{p}{p_c} = \omega \sum_{i=0}^{3} \tau_s^{1-\alpha+\Delta_i} \left(\left(\tau_s' h_i\left(\tilde{x}\right) - \tau_s a_i\left(\tilde{x}\right)\right) + \right.$$
$$\left. + u_i sign\left(\Delta\rho\right)\left(\tau_s' h_i\left(\tilde{x}\right) - \tau_s a_i\left(\tilde{x}\right)\right)\right) - \sum_{i=1}^{n_1} A_i \tau^i. \quad (3)$$

Для простоты в (3) положили $u_0 = u_1 = 0$. При этом условии изохорная теплоемкость описывается следующим выражением:

$$\frac{T_c^2 \rho}{p_{\tilde{n}} T} C_v\left(\rho, T\right) = -\sum_{i=0}^{3} \tau_s^{-\alpha+\Delta_i} \left(a_i''\left(\tilde{x}\right) + u_i sign\left(\Delta\rho\right) a_i''\left(\tilde{x}\right)\right) -$$
$$-\sum_{i=1}^{n_1} i\left(i-1\right) A_i \tau^{i-2} + \omega \sum_{i=1}^{n_2} i\left(i-1\right) B_i \tau^{i-2}. \quad (4)$$

Масштабные функции, входящие в уравнение состояния (2), имеют следующий вид:

$$a_0(\tilde{x}) = A_{01}\left[\left(\tilde{x} + x_{01}\right)^{2-\alpha} - \frac{x_{01}}{x_{02}}\left(\tilde{x} + x_{02}\right)^{2-\alpha}\right] + B_{01}\left(\tilde{x} + x_{03}\right)^{\gamma} + C_0, \quad (5)$$

$$a_1(\tilde{x}) = A_{11}\left[\left(\tilde{x} + x_{11}\right)^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_{12}}{x_{11}}\left(\tilde{x} + x_{22}\right)^{2-\alpha+\Delta}\right] +$$
$$+ B_{11}\left(\tilde{x} + x_{13}\right)^{\gamma+\Delta} + C_1, \quad (6)$$

$$a_2\left(\tilde{x}\right) = A_{21}\left(\left(\tilde{x} + x_{21}\right)^{2-\alpha+\Delta_1} - \left(\tilde{x} + x_{22}\right)^{2-\alpha+\Delta_1} - \right.$$
$$\left. - \frac{x_{21} - x_{22}}{x_{23} - x_{24}}\left(\left(\tilde{x} + x_{23}\right)^{2-\alpha+\Delta_1} - \left(\tilde{x} + x_{24}\right)^{2-\alpha+\Delta_1}\right)\right) +$$
$$+ B_{21}\left(\left(\tilde{x} + x_{25}\right)^{\beta\delta+\Delta_1} - \frac{x_3}{x_4}\left(\tilde{x} + x_{26}\right)^{\beta\delta+\Delta_1}\right) +$$
$$+ D_{21}\left(\left(\left(\tilde{x} + x_{27}\right)^{\gamma+\Delta_1} - \left(\tilde{x} + x_{28}\right)^{\gamma+\Delta_1}\right) - \right.$$
$$\left. - \frac{x_{27} - x_{28}}{x_{29} - x_{2,10}}\left(\left(\tilde{x} + x_{29}\right)^{\gamma+\Delta_1} - \left(\tilde{x} + x_{2,10}\right)^{\gamma+\Delta_1}\right)\right) + C_2, \quad (7)$$

$$a_3\left(\tilde{x}\right) = A_{31}\left(\left(\tilde{x} + x_{31}\right)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_{31}}{x_{32}}\left(\left(\tilde{x} + x_{32}\right)^{2-\alpha+\Delta_2}\right)\right) +$$
$$+ D_{31}\left(\left(\tilde{x} + x_{34}\right)^{\gamma+\Delta_2}\right) + C_3, \quad (8)$$

$$
u_3 a_3(x) = A_{32}\left(\left(\tilde{x}+x_{31}\right)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_{31}}{x_{32}}\left(\left(\tilde{x}+x_{32}\right)^{2-\alpha+\Delta_2}\right)\right) +
$$
$$
+D_{32}\left(\left(\tilde{x}+x_{34}\right)^{\gamma+\Delta_2}\right) + C_4. \tag{9}
$$

Здесь коэффициенты $A_{01} = -\dfrac{ak\gamma_1}{2\alpha b^2 \alpha_1 (1-\varepsilon)}$, $B_{01} = \dfrac{a}{2k}$, $A_{11} = -\dfrac{ek(\gamma+\Delta)}{2\alpha b^2 \alpha_{11}}$, $B_{11} = \dfrac{e}{2k}$, значения $\tilde{N}_i$ (где $i = 0,1...4$) определяются из равенств: $\left(2-\alpha+\Delta_i\right) a_i\left(\tilde{x} = -x_0\right) - \tilde{x} a_i^{'}\left(\tilde{x} = -x_0\right) = 0$. В результате параметрам уравнения присвоены следующие значения: $\alpha = 0{,}11$; $\beta = 0;325$; $\Delta = 0{,}5$; $\Delta_1 = 1 - \alpha + \beta$; $\Delta_2 = 2\Delta_1$; $x_{01} = 0{,}576$; $x_{02} = 1{,}067$; $x_{03} = 0{,}676$; $x_{11} = 0{,}676$; $x_{12} = 1{,}967$; $x_{13} = 0{,}676$; $x_{21} = 0{,}967$; $x_{22} = 2{,}967$; $x_{23} = 0{,}898$; $x_{24} = 2{,}99$; $x_{25} = 1{,}2$; $x_{26} = 2{,}7$; $x_{27} = 0{,}89$; $x_{28} = 4{,}9$; $x_{29} = 0{,}6$; $x_{2,10} = 3{,}7$; $x_{31} = 3{,}836$; $x_{32} = 4{,}91$; $x_{33} = 0{,}6$; $x_{34} = 1{,}9$; $A_1 = 6{,}084838347525$; $\grave{A}_2 = 11{,}907975305209$; $A_3 = 18{,}906524794669$; $A_4 = -115{,}03704284292$; $B_1 = -5{,}7163584421496$; $B_2 = -40{,}279279267073$; $B_3 = =194{,}50388255443$; $B_4 = -78{,}644358112462$; $a = 14{,}984419271315$; $\tilde{n} = 20{,}702844196735$; $\grave{A}_{21} = -745{,}13567371382$; $\grave{A}_{22} = -1141{,}5178025554$; $B_{21} = 5{,}2554707061464$; $B_{22} = 1{,}9864595693951$; $D_{21} = -119{,}41840232581$; $D_{22} = -206{,}10246605579$; $A_{31} = 3{,}7126817720083$; $D_{31} = 49{,}822759856078$; $D_{32} = 46{,}560426679958$.

Результаты сравнения термических и калорических свойств аргона, рассчитанных по уравнению состояния (2) с опытными данными [2-4] представлены на рис.1 $\div$ 4.

Хотя экспериментальные исследования теплоемкости Ar и плотности на линии фазового равновесия выполнены авторами работ [2, 3] фактически с целью проверить расчетные характеристики масштабных уравнений состояния в параметрической форме, однако описать данные [2-4] с требуемой точностью этими уравнениями не удалось.

Рабочая область уравнения состояния (2) ограничена следующими параметрами состояния: $0{,}7\rho_{\tilde{n}} \le \rho \le 1{,}35\rho_{\tilde{n}}$, $T_{\acute{\imath}} \le T \le 1{,}08T_c$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что предложенное уравнение состояния не уступает по точности и рабочей области известным асимметричным параметрическим уравнения состояния и уравнениям, полученным путем строгого интегрирования преобразований Покровского.

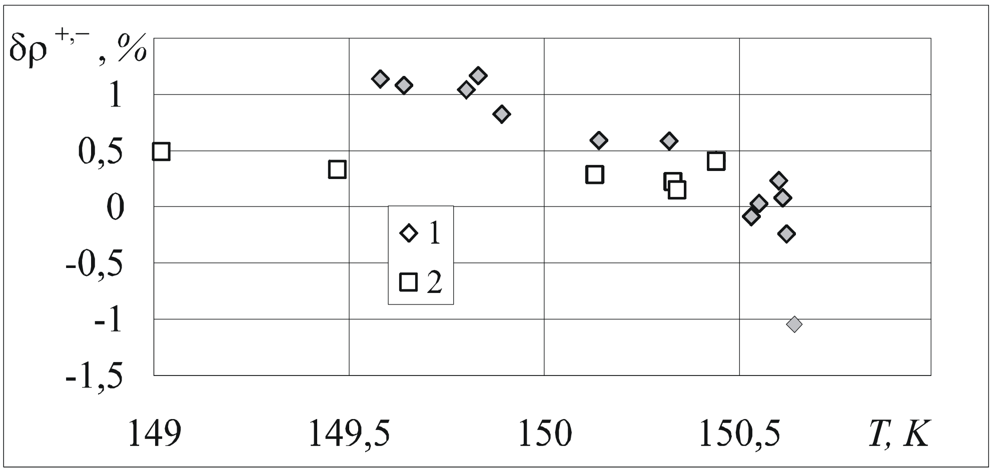

Рис.1. Отклонения значений плотности на линии фазового равновесия, рассчитанных по уравнению состояния (2), от экспериментальных и табличных данных Анисимова [2] в области: 1 – $\rho < \rho_{\hat{e}}$, 2 – $\rho > \rho_{\hat{e}}$.

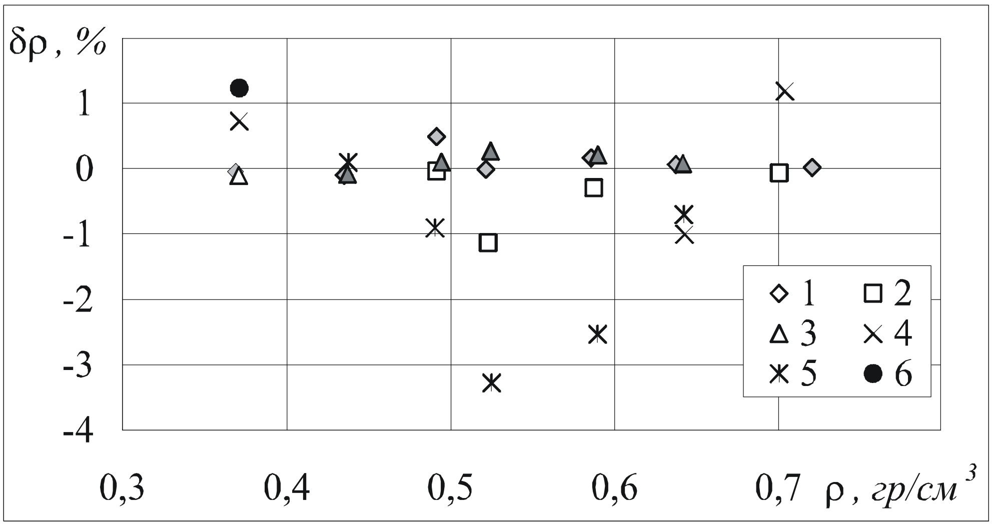

Рис.2. Отклонения значений плотности ρ, рассчитанных по асимметричному уравнению состояния аргона (2), от экспериментальных данных [3] (Michels A. et al.) на изотермах: 1 – 163,15 К, 2 – 158,15 К, 3 – 153,15 К, 4 – 150,65 К; 5 – 151.65, 6 – 150,15.

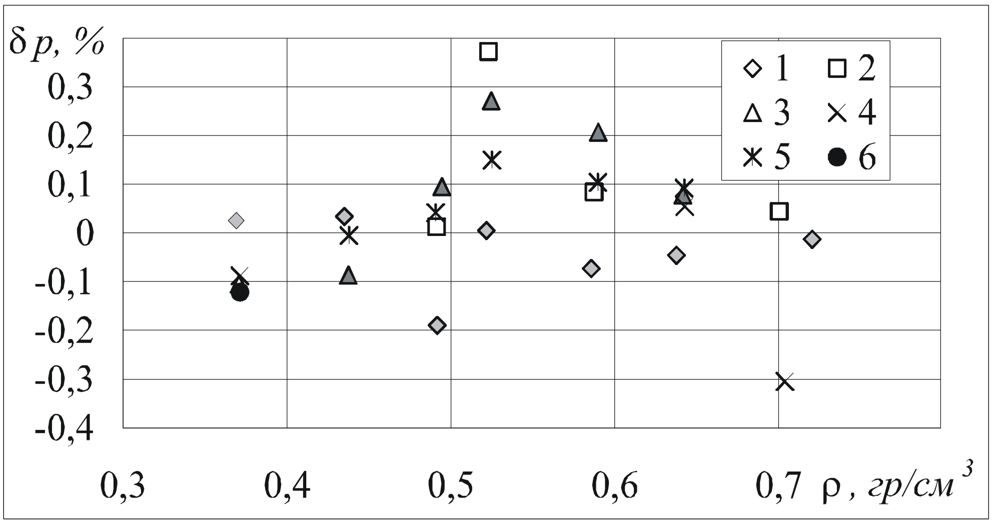

Рис.3. Отклонения значений давления p, рассчитанных по асимметричному уравнению состояния аргона (2), от экспериментальных данных [4] на изотермах: 1 – 163,15 К, 2 – 158,15 К, 3 – 153,15 К, 4 – 150,65 К; 5 – 151.65, 6 – 150,15.

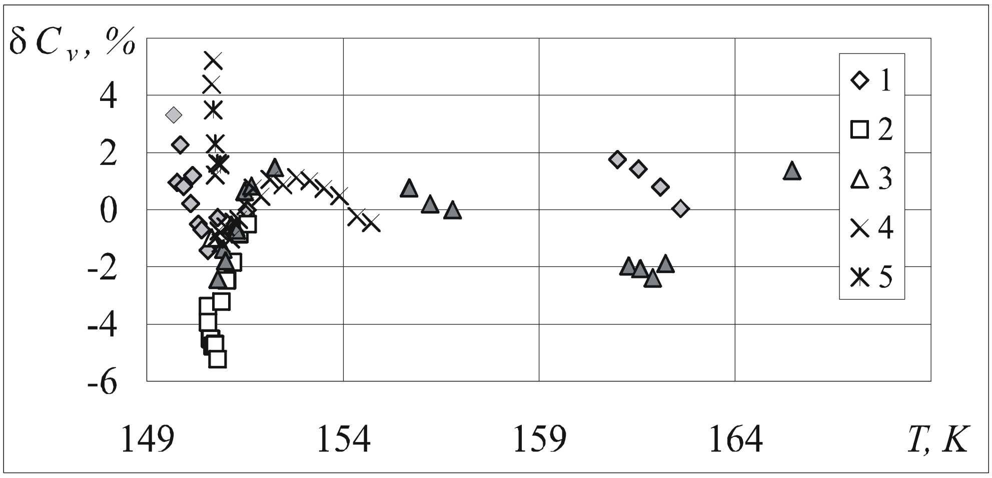

Рис.4. Отклонение значений изохорной теплоемкости, рассчитанных по уравнению (4), от экспериментальных данных [2] на изохорах: 1 – 374,3 кг/м^3; 2 – 457,6 кг/м^3; 3 – 473,6 кг/м^3; 4 – 497,3 кг/м^3; 5 – 534,4 кг/м^3.

Список литературы

1. Рыков В.А. Структура сингулярных членов свободной энергии, верно воспроизводящих неасимптотические поправки термодинамических функций// ИФЖ. -1985. - Т.49, № 6. –С. 1027-1033.
2. 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.

3. Анисимов М.А., Ковальчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости аргона в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую точку // Теплофизические свойства веществ и материалов. –М.: Изд-во стандартов. –1975. Вып. 8. –С. 237-245.
4. Michels A., Levelt I.M., De Graaff W. Compassibility isotherms of argon at temperature between –25^{o}C and –155 ^{o}C, and at densities up to 640 Amagat (pressures up to 1050 atm.) // Physica – 1958. V. 24, № 8. P.659-671.