

УДК 536.71

Уравнение состояния, разработанное на основе анализа поведения изобарной теплоемкости в критической области

канд. техн. наук **Рыков С.В.** togg1@mail.ru
канд. техн. наук **Кудрявцева И.В.** 165627@niuitmo.ru
Университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

На основе феноменологической теории критических явлений и гипотезы об одинаковом характере поведения изобарной теплоемкости на критической и околокритических изохорах в асимптотической окрестности критической точки выведено масштабное уравнение состояния в переменных плотность и температура. В качестве масштаба при построении непараметрического масштабного уравнения состояния впервые предложено использовать скейлинговую составляющую изобарной теплоемкости. Предложенное уравнение состояния удовлетворяет всем требованиям масштабной гипотезы и совпадает по своей структуре с масштабными уравнениями состояния, построенными в рамках метода псевдокритических точек. Использование в качестве независимых переменных плотности и температуры позволяет использовать предложенный подход для построения широкодиапазонных уравнений состояния, удовлетворяющих масштабной гипотезе.

Ключевые слова: масштабное уравнение состояния, изобарная теплоемкость, масштабная теория, спинодаль, линия псевдокритических точек, критические индексы.

The equation of state developed on the basis of the analysis of the isobar heat capacity behaviour in critical area

Ph.D. **Rykov S.V.** togg1@mail.ru
Ph.D. **Kudryavtseva I.V.** 165627@niuitmo.ru
University ITMO
Institute of Refrigeration and Biotechnologies
9, Lomonosov Street, St Petersburg, 191002

On the basis of the phenomenological theory of critical phenomenas and a Benedek hypothesis the scale equation of state in variables density and temperature for an asymptotic neighbourhood of a critical point is output. The offered equation of state meets all requirements of a scale hypothesis and coincides on the structure with the scale equations of state constructed within the limits of a method of pseudo-critical points. As gauge at build-up of a nonparametric scale equation of state for the first time it is offered to use scaling component of an isobar heat capacity. The offered equation of state meets all requirements of a scale hypothesis and coincides on the structure with the scale equations of state constructed within the limits of a

method of pseudo-critical points. Use as independent variables of density and temperature allows to use the offered approach for build-up of the wide-band equations of state satisfying to a scale hypothesis.

Key words: scaling equation of state, isobaric heat capacity, scaling theory, the spinodal, line pseudocritical points.

В работах [1–7] обсуждается проблема построения уравнения состояния скелингового вида в физических переменных. При этом авторы обосновывают свой подход исходя из гипотезы Бенедика [8]. Суть гипотезы [8] заключается в том, что поведение ряда теплофизических свойств на критической и околоскритических изохорах вблизи критической точки описывается похожими зависимостями. Например, если поведение изобарной теплоемкости C_p на критической изохоре передается степенным законом:

$$C_p(\rho, T) \Big|_{\rho=\rho_c} \sim \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\gamma}, \tag{1}$$

то справедливо утверждение:

$$C_p(\rho, T) \Big|_{\rho \neq \rho_c} \sim \left| \frac{T - T_{c_p}(\rho)}{T_c} \right|^{-\gamma}, \tag{2}$$

где γ – критический индекс изотермической сжимаемости; T – абсолютная температура; ρ – плотность; T_c – критическая температура; ρ_c – критическая плотность; $T = T_{c_p}(\rho)$ – уравнение геометрического места точек, в которых расходится изобарная теплоемкость.

Рассмотрим следующее представление масштабной гипотезы:

$$\Delta S \cdot C_p^{\frac{1-\alpha}{\gamma}} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2. \tag{3}$$

Представим параметр m в виде:

$$m = \Delta\rho \cdot C_p^{\frac{\beta}{\gamma}}. \tag{4}$$

Здесь $\Delta S = \rho T_c / p_c s(\rho, T) - s_0(\rho, T)$; s – энтропия; $s_0(\rho, T)$ – регулярная функция температуры; p_c – критическое давление; β – критический индекс кривой сосуществования; $\Delta\rho = \rho / \rho_c - 1$; φ_0 и φ_2 – постоянные коэффициенты.

В асимптотической окрестности критической точки из (1) и (2) получим:

$$C_p(\rho, T) = A |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} x + x_1^{-\gamma}, \tag{5}$$

где $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная; $\tau = T / T_c - 1$; x_1 – параметр линии псевдокритических точек [], значение которого определяется из уравнения:

$$\frac{T_{K_T}(\rho) - T_c}{T_c} = -x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}. \quad (6)$$

Подставим (4) в уравнение (3) и получим:

$$\frac{\rho T_c}{P_c} s(\rho, T) - s_0(\rho, T) = C_p \frac{\alpha-1}{\beta} \left(\varphi_0 + \varphi_2 \Delta\rho^2 C_p \frac{2\beta}{\gamma} \right). \quad (7)$$

Учитывая зависимость (5), найдем

$$\frac{\rho T_c}{P_c} s(\rho, T) - s_0(T) = A \frac{\alpha-1}{\beta} |\Delta\rho|^{1-\alpha/\beta} (x + x_1)^{1-\alpha} \left(\varphi_0 + \varphi_2 A \frac{2\beta}{\gamma} (x + x_1)^{-2\beta} \right). \quad (8)$$

Из (8) найдем выражение для энтропии:

$$\frac{\rho T_c}{P_c} s(\rho, T) = A^* |\Delta\rho|^{1-\alpha/\beta} (x + x_1)^{1-\alpha} + \varphi_2^* (x + x_1)^{\gamma-1} + \frac{\rho T_c}{P_c} s_0(T), \quad (9)$$

где $A^* = A \frac{\alpha-1}{\beta} \varphi_0$; $\varphi_2^* = \varphi_2 \cdot A \frac{2\beta}{\gamma} / \varphi_0$.

Найдем из (9) выражение для свободной энергии Гельмгольца F . Для этого воспользуемся термодинамическим равенством $F = - \int S dT$, в которое и подставим $s(\rho, T)$ из (9):

$$\frac{\rho}{P_c} F(\rho, T) = |\Delta\rho|^{\delta+1} a(x) + \frac{\rho T_c}{P_c} \int_{s_0(T)} s(\rho, T) dT, \quad (10)$$

где $a(x)$ – масштабная функция свободной энергии:

$$a(x) = -\frac{A^*}{2-\alpha} (x + x_1)^{2-\alpha} - \frac{\varphi_2^* A^*}{\gamma} (x + x_1)^{\gamma} + C. \quad (11)$$

Представим интеграл в правой части (1) в следующем виде:

$$\frac{\rho T_c}{P_c} \int_{s_0(T)} s(\rho, T) dT = \frac{\rho}{P_c} F_0(T) + \frac{\rho_c}{P_c} A_0(T). \quad (12)$$

В результате получим выражение для свободной энергии:

$$\frac{\rho}{P_c} F(\rho, T) = |\Delta\rho|^{\delta+1} a(x) + \frac{\rho}{P_c} F_0(T) + \frac{\rho_c}{P_c} A_0(T). \quad (13)$$

Масштабная функция $a(x)$ в (13), согласно (11) имеет вид:

$$a(x) = A(x + x_1)^{2-\alpha} + B(x + x_1)^\gamma + C, \quad (14)$$

где $A = -\frac{A^*}{2-\alpha}$; $B = -\frac{\varphi_2^* A^*}{\gamma}$.

Таким образом, получено физически обоснованное масштабное уравнение (13) в переменных плотность-температура, которое удовлетворяет всем степенным законам, следующим из масштабной гипотезы, и не содержит интегралов от дифференциальных биномов. Обратим внимание, что линия $x = -x_1$ ($\rho \neq \rho_c$) описывает не спинодаль, а линию псевдокритических точек, положение которых на термодинамической поверхности определяется равенствами Рыкова [9–11]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (15)$$

В заключение заметим, что масштабная функция (14) подробно исследована в работах [12–15] и может быть использована при построении как масштабных [16–31], так и широкодиапазонных уравнений состояния [32–37]. Для совершенствования структуры и повышения точности расчета по масштабному уравнению состояния (13) можно использовать данные о поведении вещества на линии фазового равновесия [38–46]. Полученные с помощью уравнения (13) данные находят применение для расчета параметров новых холодильных, криогенных установок и систем жизнеобеспечения [47–55].

Литература

1. Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. Single non-analytic equation of R218 chladon state // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 62. № 6. С. 840–847.
2. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков С.В. Анализ структуры непараметрического уравнения состояния скейлингового вида // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 2.
3. 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.
4. Рыков С.В. Выбор структуры масштабных функций асимметричного уравнения состояния // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2009. № 2. С. 1–6.

5. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Новое уравнение для «кажущейся» теплоты парообразования // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 30.
6. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокиси углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 1. С. 25.
7. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 29.
8. Бенедек Дж. Спектроскопия оптического смещения и ее применения к задачам физики, химии, биологии и техники // УФН. 1972. Т. 106. С. 481–504.
9. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $\partial T/\partial s_v = 0$ и $\partial v/\partial p_T = 0$ // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905.
10. Рыков В.А. Описание широкой окрестности критической точки с помощью масштабной функции свободной энергии // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2349–2350.
11. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. № 3.
12. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С.345.
13. Рыков В.А. Структура сингулярных членов свободной энергии, верно воспроизводящих неасимптотические поправки термодинамических функций // Инженерно-физический журнал. 1985. Т. 49. № 6. С. 1027–1033.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния хладона R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.
18. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2008. № 2. С. 6–11.

19. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и метод псевдокритических точек // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 4.
20. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А. Описание метастабильной области в рамках параметрического представления масштабной теории // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 5.
21. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков С.В. Описание метастабильной области непараметрическими уравнениями состояния скейлингового вида // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 6.
22. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 7.
23. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и расчет равновесных свойств сверхкритических флюидов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 28.
24. Rykov V.A. Method of constructing a single equation of state satisfying the requirements of the scaling hypothesis // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1985. Т. 48. № 4. С. 476–481.
25. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в ρ – T –переменных с учетом неасимптотических членов // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 2069.
26. Рыков В.А. Структура сингулярных членов свободной энергии, верно воспроизводящих неасимптотические поправки термодинамических функций // Инженерно-физический журнал. 1985. Т. 49. № 6. С. 1027–1033.
27. Rykov V.A. Structure of the singular terms in the free energy correctly reproducing the nonasymptotic corrections to the thermodynamic functions // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1986. Т. 49. № 6. С. 1502-1508.
28. Лысенков В.Ф., Рыков В.А., Яковлева М.В. Рабочая область асимптотических масштабных уравнений состояния // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 5. С. 1034.
29. 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.
30. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии в физических переменных // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1. С. 43–45.
31. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий. Санкт-Петербург, 2009. – 198 с.

32. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Ассиметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.
33. 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.
34. 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.
35. Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2009. № 1. С. 35–38.
36. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В. Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 1. С. 5.
37. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Анализ экспериментальной информации о равновесных свойствах R218 на основе неаналитического уравнения состояния // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 1. С. 6.
38. Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. С. 20–21.
39. 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.
40. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 3.
41. Рыков С.В., Рябова Т.В. Расчет линии фазового равновесия аммиака в пакете MathCad // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 8.
42. 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.
43. Кудрявцева И.В., Камоцкий В.И., Рыков С.В., Рыков В.А. Расчет линии фазового равновесия диоксида углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 31.
44. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: проблемы и некоторые решения // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30–55.

45. Ustyuzhanin E. E., Shishakov V. V., Abdulagatov I. M., Popov P. V., Rykov V. A., Frenkel M. L. Scaling Models of Thermodynamic Properties on the Coexistence Curve: Problems and Some Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6. N 8. P. 912–931.

46. Устюжанин Е.Е., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Шишаков В.В., Рыков В.А. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на пограничной кривой: характеристики и критерии // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2008. № 34–35. С. 159–171.

47. Носков А.Н., Петухов В.В. Изменение параметров состояния пара хладагента в элементарном рабочем процессе маслозаполненного холодильного винтового компрессора // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2007. № 1. С. 10–14.

48. Докукин В.Н., Емельянов А.Л., Носков А.Н. Результаты испытаний маслозаполненного винтового компрессора малой производительности в высокотемпературных режимах // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1. С. 6–8.

49. Носков А.Н., Петухов В.В., Чернов Н.П. Результаты испытаний маслозаполненного винтового компрессора малой производительности // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2007. № 1. С. 15–18.

50. Носков А.Н., Зимков А.А. Расчет процесса всасывания маслозаполненного холодильного винтового компрессора // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2012. № 1. С. 2.

51. Носков А.Н., Зимков А.А. Расчет процесса сжатия маслозаполненного холодильного винтового компрессора // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 1. С. 3.

52. Бараненко А.В., Кириллов В.В., Сивачев А.Е. О выборе хладоносителя для систем косвенного охлаждения // Вестник Международной академии холода. 2010. № 2. С. 22–24.

53. Ховалыг Д., Бараненко А.В. Методы расчета градиента давления двухфазного потока при течении в малых каналах // Вестник Международной академии холода. 2012. № 1. С. 3–10.

54. Бараненко А.В., Кириллов В.В. Разработка хладоносителей на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2007. № 3. С. 38–41.

55. Цветков О.Б. Исследования теплофизических свойств холодильных агентов в Санкт-Петербургском государственном университете низкотемпературных и пищевых технологий // Вестник Международной академии холода. 2011. № 1. С. 8–9.