УДК 536

О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара

Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

В настоящее время для описания равновесных свойств жидкости и газа все большее распространение получают неаналитические уравнения состояния. В работе рассмотрен метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию системы жидкость-пар. Предложенное фундаментальное уравнение качественно верно передает поведение равновесных свойств жидкости и пара в широкой окрестности критической точки. Регулярная составляющая свободной энергии позволяет удовлетворить требованию перехода в области малых плотностей и давлений.

Ключевые слова: фундаментальное уравнение состояния, масштабная функция, свободная энергия Гельмгольца.

При описании равновесных свойств жидкости и газа все большее распространение получают неаналитические уравнения состояния [1—3]. В настоящее время они используются для расчета термодинамических таблиц холодильных агентов [4—6] в широкой области параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область. В данной работе рассмотрен один из подходов к построению фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию системы жидкость-пар в области сильно развитых флуктуаций, т.е. в области параметров состояния: по плотности.

Для решения поставленной задачи воспользуемся методом [1], предложенным для построения неаналитических уравнений состояния, передающих поведение жидкости и пара вблизи критической точки в соответствии с моделью решеточного газа. В этом случае искомое фундаментальное уравнение принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}\tilde{F}(\rho,T) &= \tilde{F}_0(T)+\tilde{F}_R(\rho,T)+\tilde{F}_S(\rho,T)+\tilde{F}_{NA}(\rho,T)+\\ &+\tilde{F}_{AS}^{(1)}(\rho,T)+\tilde{F}_{AS}^{(2)}(\rho,T)+\tilde{F}_{AS}^{(3)}(\rho,T)\end{aligned} \tag{1}$$

где $\tilde{F}_0(T)$ — идеально-газовая составляющая свободной энергии,

$$\tilde{F}_R(\rho,T)=\frac{\rho RT}{p_c}\ln\rho+\frac{\rho RT}{p_c}\,\omega\sum_{i=1}^{n_3}\sum_{j=0}^{j_3(i)}C_{ij}\tau_1^{j}(\Delta\rho)^{i}\ , \tag{2}$$

$$\tilde{F}_S(\rho,T)=\frac{\rho}{p_c}RT_c\,f(\omega)\sum_{j=0}^{2}u_{0j}\,f_{0j}(t)|\tau_s|^{2-\alpha}a_0(\tilde{x}),\tag{3}$$

$$\tilde{F}_{NA}(\rho,T)=\frac{\rho}{p_c}RT_c\,f(\omega)\sum_{j=0}^{2}u_{1j}\,f_{1j}(t)|\tau_s|^{2-\alpha+\Delta}a_1(\tilde{x}),\tag{4}$$

$$\tilde{F}_{AS}^{(1)}(\rho,T)=\frac{\rho}{p_c}RT_c\,f(\omega)\sum_{j=0}^{2}u_{2j}\,f_{2j}(t)|\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1}a_2(\tilde{x}),\tag{5}$$

$$\tilde{F}_{AS}^{(2)}(\rho,T)=\frac{\rho}{p_c}RT_c\,f(\omega)\sum_{j=0}^{2}u_{3j}\,f_{3j}(t)|\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1}a_3(\tilde{x}),\tag{6}$$

$$\tilde{F}_{AS}^{(3)}(\rho,T)=\frac{\rho}{p_c}RT_c\,f(\omega)\sum_{j=0}^{1}u_{4j}\,f_{2j}(t)|\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_2}a_4(\tilde{x}).\tag{7}$$

Масштабные функции $a_0(\tilde{x})$ и $a_1(\tilde{x})$, которые входят в выражения (3) и (4), обеспечивающие описание поведение термодинамической поверхности в соответствии с требованиями масштабной теории, разработанной для симметричных систем, выберем в виде, рекомендованном в [2], а именно:

$$a_0(\tilde{x})=A_1\left((\tilde{x}+x_1)^{2-\alpha}-\frac{x_1}{x_2}(\tilde{x}+x_2)^{2-\alpha}\right)+B_2(\tilde{x}+x_2)^{\gamma}+C_0,\tag{8}$$

$$a_1(\tilde{x})=A_1\left((\tilde{x}+x_1)^{2-\alpha+\Delta}-\frac{x_1}{x_2}(\tilde{x}+x_2)^{2-\alpha+\Delta}\right)+B_2(\tilde{x}+x_2)^{\gamma+\Delta}+C_1.\tag{9}$$

Что касается выбора масштабной функции $a_2(\tilde{x})$, входящей в выражение (5), то обратим внимание, что в работе [7] на основе анализа поведения масштабных функций $a_0(\tilde{x})$ и $a_1(\tilde{x})$ сделан вывод о том, что масштабные функции в физических переменных плотность-температура верно воспроизводят термодинамическую поверхность в том случае, если они имеют вблизи критической изохоры следующие асимптотики:

$$f_i(\tilde{x})\big|_{x\to\infty}=b_{1i}\,\tilde{x}^{\alpha+\Delta_i}+b_{2i}\,\tilde{x}^{\gamma+\Delta_i-2}+b_{3i}\,\tilde{x}^{\alpha+\Delta_i-1}+\ldots,\tag{10}$$

$$h_i(\tilde{x})\big|_{x\to\infty}=c_{1i}\,\tilde{x}^{\gamma+\Delta_i}+c_{2i}\,\tilde{x}^{\gamma+\Delta_i-1}+c_{3i}\,\tilde{x}^{\alpha+\Delta_i}+\ldots.\tag{11}$$

Поэтому и структуру масштабной функции $a_2(\tilde{x})$ выберем аналогичной структуре функций (3), (4):

$$a_2(\tilde{x})=A_1\left((\tilde{x}+x_1)^{\beta\delta+\Delta}-\frac{x_1}{x_2}(\tilde{x}+x_2)^{\beta\delta+\Delta}\right)+\tilde{N}_2.\tag{12}$$

Масштабную функцию $a_3(\tilde{x})$ получим непосредственно из выражения для нерегулярной составляющей свободной энергии $\tilde{F}_{AS}^{(2)}(\rho,T)$ (6):

$$a_3(\tilde{x}) = D_{30}\Big(\Big((\tilde{x} + x_{3m})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{4m})^{2-\alpha+\Delta_1}\Big) + \\ + D_{3m}^{*}\Big((\tilde{x} + x_{3m}^{*})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{4m}^{*})^{\gamma+\Delta_1} + C_3\Big)\Big). \qquad (13)$$

Анализ масштабных функций свободной энергии $a_2(\tilde{x})$, $a_3(\tilde{x})$ и рассчитанных на основе (12), (13) масштабных функций химического потенциала $h_2(\tilde{x})$, $h_3(\tilde{x})$ и изохорной теплоемкости $f_2(\tilde{x})$, $f_3(\tilde{x})$ показал, что функции удовлетворяют требованиям (10)—(11).

Масштабную функцию $a_4(\tilde{x})$ выберем по структуре такой же, как и $a_2(\tilde{x})$:

$$a_4(\tilde{x}) = A_1\left((\tilde{x} + x_1)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_1}{x_2}(\tilde{x} + x_2)^{2-\alpha+\Delta_2}\right) + B_2(\tilde{x} + x_2)^{\gamma+\Delta_2} + C_4. \qquad (14)$$

Предложенное фундаментальное уравнение (1) в принципе позволяет решить поставленную в работе задачу. Во-первых, оно качественно верно передает поведение равновесных свойств жидкости и пара в широкой окрестности критической точки. Во-вторых, регулярная составляющая свободной энергии (2) выбрана таким образом, что дает возможность удовлетворить требованию перехода в области малых плотностей и давлений (в уравнение состояния идеального газа), а также обеспечить качественно верное воспроизведение вириальных коэффициентов.

Список литературы

1. Лысенков В.Ф., Платунов Е.С. Структура единого уравнения состояния, учитывающего особенности поведения вещества в околокритической области // ТВТ. – 1983. – Т. 21, № 4. – С. 673–679.
2. Рыков В.А. Структурная форма единого уравнения состояния, верно воспроизводящего широкую окрестность критической точки // ИФЖ. – 1985. – Т. 49, № 4. – С. 686–697.
3. Абдулагатов И.М., Алибеков Б.Г. Уравнения состояния и методы расчета термодинамических свойств метастабильных жидкостей вблизи критической точки жидкость-пар // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Изд-во ИВТАН. – 1988. – № 2 (70). – 111 с.
4. 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.

5. 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.
6. 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.
7. 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. – 275с.