УДК 536

Выбор структуры масштабных функций асимметричного уравнения состояния

Рыков С.В.

Санкт - Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

В статье проведен анализ масштабных функций свободной энергии в физических переменных, уточнена их структура и получено асимметричное масштабное уравнение состояния. Разработан метод определения параметров масштабных функций в физических переменных. В его основу положено сравнение соответствующих составляющих свободной энергии и ее частных производных в физических переменных и в параметрической форме на критической изохоре и критической изотерме. Предложенное в работе асимметричное масштабное уравнение состояния в переменных плотность-температура в соответствии с требованиями современной теории критических явлений передает равновесные свойства реальной системы жидкость-пар в широкой окрестности критической точки.

Ключевые слова: уравнение состояния, аргон, термодинамические свойства, свободная энергия Гельмгольца.

Нерегулярная составляющая свободной энергии $F_{AC}(\rho,T)$, рассчитанная на основе совместного анализа степенного функционала и степенных зависимостей [1], обеспечивает учет асимметрии реальной системы жидкость-пар относительно критической изохоры, критической изотермы и линии фазового равновесия, в соответствии с требованиями современной теории критических явлений. Однако, то обстоятельство, что составляющая свободной энергии передает в соответствии с требованиями современной теории критических явлений особенности термодинамической поверхности, еще не означает, что полученное на ее основе асимметричное масштабное уравнение состояния будет количественно верно передавать термодинамическую поверхность. Для этого необходимо, чтобы асимметричные масштабные функции имели хорошие асимптоты при $x \to \infty$.

В наиболее простом виде масштабную функцию свободной энергии можно представить следующим образом [1, 2]:

$$\begin{aligned} a_2(x) = {} & A_1\left((x+x_1)^{2-\alpha+\Delta_1} - (x+x_2)^{2-\alpha+\Delta_1}\right) + \\ & + B_1(x+x_3)^{\beta\delta+\Delta_1} + D_1\left((x+x_4)^{\gamma+\Delta_1} - (x+x_5)^{\gamma+\Delta_1}\right) + C_1. \end{aligned} \tag{1}$$

Используя соотношение $h_1(x)=e\theta(k|\theta|)^{-\delta-\Delta/\beta}$, найдем масштабную функцию химического потенциала, соответствующую масштабной функции (1):

$$\begin{gathered}h_2(x)=\left(\delta+1+\frac{\Delta_1}{\beta}\right)\Big(A_1\Big((x+x_1)^{2-\alpha+\Delta_1}-(x+x_2)^{2-\alpha+\Delta_1}\Big)+\\+B_1(x+x_3)^{\beta\delta+\Delta_1}+D_1\Big((x+x_4)^{\gamma+\Delta_1}-(x+x_5)^{\gamma+\Delta_1}\Big)+C_1\Big)-\\-\frac{x}{\beta}\Big((2-\alpha+\Delta_1)\Big(A_1\Big((x+x_1)^{1-\alpha+\Delta_1}-(x+x_2)^{1-\alpha+\Delta_1}\Big)\Big)+\\+(\beta\delta+\Delta_1)B_1(x+x_3)^{\beta\delta+\Delta_1-1}+(\gamma+\Delta_1)D_1\Big((x+x_4)^{\gamma+\Delta_1-1}-(x+x_5)^{\gamma+\Delta_1-1}\Big)\Big).\end{gathered}\tag{2}$$

На критической изохоре при приближении к критической точке масштабную функцию химического потенциала (2) можно представить в виде разложения по степеням переменной x:

$$\begin{gathered}h_2(x)\big|_{x\to\infty}=\alpha_1(x_1-x_2)A_1x^{1-\alpha+\Delta_1}+(\beta\delta+\Delta_1)B_1x^{\beta\delta+\Delta_1-1}+\\+(\gamma+\Delta_1)(x_4-x_5)D_1x^{\gamma+\Delta_1-1}+O\Big(x^{\beta\delta+\Delta_1-1}\Big).\end{gathered}\tag{3}$$

Из (3) следует, что нерегулярная составляющая избыточного химического потенциала $\Delta\mu$ из-за наличия в (3) слагаемого, пропорционального $x^{1-\alpha+\Delta_1}$, при подходе к критической изотерме $\Delta\rho\to 0$ имеет вид:

$$\begin{gathered}\Delta\mu_{AC}^{(1)}\Big|_{x\to\infty}\approx|\Delta\rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}\left(A^*\frac{\tau^{1-\alpha+\Delta_1}}{|\Delta\rho|^{(1-\alpha+\Delta_1)/\beta}}+B^*\frac{\tau^{\beta\delta+\Delta_1}}{|\Delta\rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}}\right)=\\=B^*\tau^{\beta\delta+\Delta_1}+A^*\tau^{1-\alpha+\Delta_1}|\Delta\rho|^{1/\beta-\beta}.\end{gathered}\tag{4}$$

Таким образом, уже третья частная производная химического потенциала по плотности на критической изохоре имеет особенность: $\left.\dfrac{\partial^3\mu}{\partial\rho^3}\right|_{\Delta\rho\to 0}\to\infty$.

Это означает, что масштабная функция (1) имеет неудовлетворительные характеристики с точки зрения поведения ее старших производных на критической изохоре, а это может привести к росту погрешности, например, при описании изотермической сжимаемости.

Этот недостаток можно преодолеть, если ввести в функцию (1) еще одно слагаемое, то есть преобразовать к виду:

$$\begin{gathered}a_2(x)=A_{11}\Big((x+x_1)^{2-\alpha+\Delta_1}-(x+x_2)^{2-\alpha+\Delta_1}\Big)+\\+A_{12}\Big(\big(x+x_1^*\big)^{2-\alpha+\Delta_1}-\big(x+x_2^*\big)^{2-\alpha+\Delta_1}\Big)+\\+B_1(x+x_3)^{\beta\delta+\Delta_1}+D_1\Big((x+x_4)^{\gamma+\Delta_1}-(x+x_5)^{\gamma+\Delta_1}\Big)+C_1.\end{gathered}\tag{5}$$

В этом случае при выполнении предельного перехода $x \to \infty$ из выражения (5) следует:

$$h_2(x)\Big|_{x\to\infty} = \alpha_1\Big((x_1 - x_2)A_1 - \Big(x_1^* - x_2^*\Big)A_2\Big)x^{1-\alpha+\Delta_1} +$$
$$+(\beta\delta + \Delta_1)B_1 x^{\beta\delta+\Delta_1} + (\gamma+\Delta_1)D_1(x_4 - x_5)x^{\gamma+\Delta_1-1} + O\Big(x^{\beta\delta+\Delta_1-1}\Big). \tag{6}$$

И для того, чтобы исключить из правой части (6) член, пропорциональный $x^{1-\alpha+\Delta_1}$, достаточно положить:

$$A_2 = \frac{x_1 - x_2}{x_1^* - x_2^*}A_1. \tag{7}$$

В этом случае в выражение $\Delta\mu$ входит слагаемое, пропорциональное $|\Delta\rho|^{\delta+\Delta_1/\beta+1/\beta-(\beta\delta+\Delta_1)/\beta} = |\Delta\rho|^{1/\beta}$.

Следовательно, если $\beta > \dfrac{1}{3}$, то химический потенциал имеет конечные частные производные по плотности на критической изохоре до 2-го порядка включительно, а если $\beta \le \dfrac{1}{3}$, то химический потенциал имеет конечные частные производные по плотности до 3-го порядка включительно.

Чтобы исключить это слагаемое из выражения $\Delta\mu$, достаточно ввести в структуру масштабной функции свободной энергии $a_2(x)$ еще одно слагаемое, а именно $B_2\Big(x + x_3^*\Big)^{\beta\delta+\Delta_1}$. Тогда имеем:

$$a_2(x) = A_1\Big((x + x_1)^{2-\alpha+\Delta_1} - (x + x_2)^{2-\alpha+\Delta_1} -$$
$$-\frac{x_1 - x_2}{x_1^* - x_2^*}\bigg(\Big(x + x_1^*\Big)^{2-\alpha+\Delta_1} - \Big(x + x_2^*\Big)^{2-\alpha+\Delta_1}\bigg)\bigg) + B_1(x + x_3)^{\beta\delta+\Delta_1} +$$
$$+B_2(x + x_4)^{\beta\delta+\Delta_1} + D_1\Big((x + x_4)^{\gamma+\Delta_1} - (x + x_5)^{\gamma+\Delta_1}\Big) + C_1. \tag{8}$$

Из (8) при условии $\Delta\rho \to 0$ следует:

$$h_2(x)\Big|_{x\to\infty} \approx (\beta\delta + \Delta_1)(B_1 + B_2)x^{\beta\delta+\Delta_1} +$$
$$+(\beta\delta + \Delta_1)(\beta\delta + \Delta_1 - 1)\Big(B_1 x_3 + B_2 x_3^*\Big)x^{\beta\delta+\Delta_1-1} + O\Big(x^{\gamma-1+\Delta_1}\Big). \tag{9}$$

Потребуем, чтобы коэффициенты B_1 и B_2, входящие в формулу (9), удовлетворяли равенству:

$$B_1 x_3 - B_2 x_3^* = 0.$$

Тогда в выражении химического потенциала, рассчитанного на основе масштабной функции (8), останется слагаемое, которое пропорционально $|\Delta\rho|^{1+1/\beta}$.

Остальные слагаемые масштабной функции $h_2(x)$ будут пропорциональны $|\Delta\rho|^{\nu}$, где $\nu > 1+1/\beta$. Таким образом, если $\beta \le 1/3$, то первые четыре частные производные химического потенциала по плотности являются конечными на термодинамической поверхности, а если $\beta > 1/3$ то первые три частные производные химического потенциала по плотности принимают конечное значение на термодинамической поверхности.

Итак, масштабная функция свободной энергии:

$$
\begin{aligned}
a_2(x) = A_1\Bigg(& (x+x_1)^{2-\alpha+\Delta_1} - (x+x_2)^{2-\alpha+\Delta_1} - \\
& - \frac{x_1 - x_2}{x_1^* - x_2^*}\left(\left(x + x_1^*\right)^{2-\alpha+\Delta_1} - \left(x+x_2^*\right)^{2-\alpha+\Delta_1} \right)\Bigg) + \\
& + B_1\left((x+x_3)^{\beta\delta+\Delta_1} - \frac{x_3}{x_4}(x+x_4)^{\beta\delta+\Delta_1} \right) + \\
& + D_1\Bigg((x+x_4)^{\gamma+\Delta_1} - (x+x_5)^{\gamma+\Delta_1} - \\
& - \frac{x_4 - x_5}{x_4^* - x_5^*}\left(\left(x+x_4^*\right)^{\gamma+\Delta_1} - \left(x+x_5^*\right)^{\gamma+\Delta_1} \right)\Bigg) + C_1
\end{aligned}
\qquad (10)
$$

обеспечивает в соответствии с требованиями масштабной теории описание равновесных свойств жидкости в окрестности критической точки и имеет в этой области такие асимптотики, которые позволяют рассчитывать на правильное не только качественное, но и количественное описание термодинамической поверхности.

Анализ масштабной функции $a_3(x)$, такой же, как и для функции $a_2(x)$, позволил установить ее структуру:

$$
\begin{aligned}
a_3(x) = A_2\left((x+x_6)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_6}{x_7}\left((x+x_7)^{2-\alpha+\Delta_2} \right) \right) + \\
+ D_2\left((x+x_8)^{\gamma+\Delta_2} - \frac{x_8}{x_9}(x+x_9)^{\gamma+\Delta_2} \right) + C_2.
\end{aligned}
\qquad (11)
$$

При построении уравнения состояния необходимо обеспечить выполнение требования равенства химических потенциалов [3], причем желательно в каждой точке линии упругости, относящейся к рабочей области уравнения состояния. С целью удовлетворить равенству химических потенциалов в структуру масштабных функций (10) и (11) введены постоянные C_1 и C_2. Однако, если при построении асимметричного масштабного уравнения состояния использовать масштабные функции $a_2(x)$ и $a_3(x)$,

$$a_2(\tilde{x}) = A_1\Bigg((\tilde{x}+x_{1i})^{2-\alpha+\Delta_i} - (\tilde{x}+x_{2i})^{2-\alpha+\Delta_i} -$$

$$-\frac{x_1-x_2}{x_1^*-x_2^*}\left(\left(\tilde{x}+x_1^*\right)^{2-\alpha+\Delta_1} - \left(\tilde{x}+x_2^*\right)^{2-\alpha+\Delta_1}\right)\Bigg)+$$

$$+B_1\left((\tilde{x}+x_3)^{\beta\delta+\Delta_1} - \frac{x_3}{x_4}(\tilde{x}+x_4)^{\beta\delta+\Delta_1}\right)+ \tag{12}$$

$$+D_1\Bigg((\tilde{x}+x_4)^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x}+x_5)^{\gamma+\Delta_1} -$$

$$-\frac{x_4-x_5}{x_4^*-x_5^*}\left(\left(\tilde{x}+x_4^*\right)^{\gamma+\Delta_1} - \left(\tilde{x}+x_5^*\right)^{\gamma+\Delta_1}\right)\Bigg)+C_1$$

и

$$a_3(x) = A_1\left((\tilde{x}+x_6)^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_6}{x_7}\left((\tilde{x}+x_7)^{2-\alpha+\Delta_2}\right)\right)+$$

$$+D_1\left((\tilde{x}+x_8)^{\gamma+\Delta_2} - \frac{x_8}{x_9}(\tilde{x}+x_9)^{\gamma+\Delta_2}\right)+C_2. \tag{13}$$

Так как $\tilde{x} = \tau/\tau_s$, то при $\Delta\rho \to 0$ имеем $\tilde{x} = x\left(1-\Delta\rho^{\Delta/\beta}\right)$, и, следовательно, масштабные функции (12) и (13) имеют те же расчетные характеристики, что и функции (10), (11). В асимптотической окрестности критической изохоры имеем:

$$a_2(\tilde{x})\big|_{\Delta\rho\to 0} = a_{1i}\,\tilde{x}^{2-\alpha+\Delta_2} + a_{2i}\tilde{x}^{\gamma+\Delta_2} + a_{3i}\tilde{x}^{\gamma-1+\Delta_2} + \ldots; \tag{14}$$

$$f_2(\tilde{x})\big|_{\Delta\rho\to 0} = b_{1i}\,\tilde{x}^{-\alpha+\Delta_2} + b_{2i}\tilde{x}^{\gamma+\Delta_2-2} + b_{3i}\tilde{x}^{-\alpha+\Delta_2-1} + \ldots; \tag{15}$$

$$h_2(\tilde{x})\big|_{\Delta\rho\to 0} = c_{1i}\,\tilde{x}^{\beta\delta+\Delta_1} + c_{2i}\tilde{x}^{\beta\delta+\Delta_1-1} + c_{3i}\tilde{x}^{\gamma-1+\Delta_1} + \ldots. \tag{16}$$

Таким образом, масштабные функции (12) и (13) по своим аналитическим характеристикам не уступают масштабным функциям, которые, согласно [4, 5], имеют следующие асимптоты:

$$a_i((\tilde{x})\big|_{x\to\infty} = a_{1i}\,\tilde{x}^{2-\alpha+\Delta_i} + a_{2i}\tilde{x}^{\gamma+\Delta_i} + a_{3i}\tilde{x}^{\gamma-1+\Delta_i} + \ldots; \tag{17}$$

$$f_i(\tilde{x})\big|_{x\to\infty} = b_{1i}\,\tilde{x}^{-\alpha+\Delta_i} + b_{2i}\tilde{x}^{\gamma+\Delta_i-2} + b_{3i}\tilde{x}^{-\alpha+\Delta_i-1} + \ldots; \tag{18}$$

$$h_i(\tilde{x})\big|_{x\to\infty} = c_{1i}\,\tilde{x}^{\gamma+\Delta_i} + c_{2i}\tilde{x}^{\gamma+\Delta_i-1} + c_{3i}\tilde{x}^{-\alpha+\Delta_i} + \ldots. \tag{19}$$

где a_{ij}, b_{ij}, c_{ij} – постоянные коэффициенты; $i = 0$ или 1; $\Delta_0 = 1$ и $\Delta_1 = \Delta$.

Предложенное асимметричное масштабное уравнение состояния в переменных плотность-температура в соответствии с требованиями современной теории критических явлений передает равновесные свойства реальной системы жидкость-пар в широкой окрестности критической точки.

Метод расчета параметров масштабных функций в физических переменных асимптотических, неасимптотических и асимметричных членов термодинамических функций путем вывода и решения системы равенств, связывающих параметры асимметричных уравнений состояния в параметрической форме и уравнений в физических переменных на критической изохоре и критической изотерме. Этот метод позволил, во-первых, уменьшить число подгоночных параметров. Во-вторых, улучшить экстраполяционные характеристики масштабных функций изохорной теплоемкости, в-третьих, построить масштабные уравнения состояния, как для асимптотической окрестности критической точки, так и для более широкой области параметров состояния, которые качественно верно передают область метастабильных состояний, частности, воспроизводят на термодинамической поверхности границу устойчивости однородного состояния вещества (спинодаль).

Список литературы

1. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Выбор структуры асимметричных масштабных функций свободной энергии в физических переменных // Вестник Международной академии холода. – 2009. – № 1. – С. 43–45.
2. Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии и уравнения состояния // Тезисы докладов XXII международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество», – 2007, С. 175–176.
3. Widom B., Rice O.K. Critical isothermal and the equation of state of liquid-vapour systems // J. Phys. Chem. – 1955, – V.23, № 7, – P. 1250–1255.
4. Лысенков В.Ф. Методы описания термодинамических свойств газов и жидкостей, учитывающие особенности критической области // Дис. на соискание уч.ст. докт. техн. наук. – Л.: ЛТИХП, 1992. – 517 с.
5. Рыков В.А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ЛТИХП, 1988. – 16 с.

Selection of scale functions structure in asymmetric equation of state

S.V.Rykov

Saint-Petersburg State University of Refrigeration
& Food Engineering

The paper presents the analysis of scale functions of free energy in physical variables, their structure being specified and an asymmetric scale equation of state being derived. A method to define scale function parameters in physical variables has been developed. It is based on comparison of appropriate components of free energy and its partial derivatives in physical variables and parametrically on the critical isochore and critical isotherm. In compliance with the requirements of recent theory of critical phenomena the asymmetric scale equation of state in density-temperature variables proposed in the paper reproduces equilibrium properties of a real system – liquid-vapor – widely about the critical point.

Key words: equation of state, argon, thermodynamic properties, Helmholtz free energy.