УДК 536.71

К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических переменных

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

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

В работе проведен подробный анализ одного из современных подходов к построению масштабного уравнения состояния вещества. Отмечены положительные и отрицательные стороны такого подхода. Проведено сравнение с масштабным уравнением авторов.
Ключевые слова: масштабное уравнение, линия псевдокритических точек, критические индексы.

До настоящего времени является актуальной задача построения в физических переменных уравнения состояния жидкости и газа, которое с одинаковой точностью описывало бы как регулярную часть термодинамической поверхности, так и окрестность критической точки [1–6]. И это несмотря на то, что решению этой проблемы – построению единого уравнения состояния, описывающего всю термодинамическую поверхность системы жидкость–газа с учетом требований современной теории критичеких явлений за последние полвека посвящено большое число работ, среди них [7–10]. Особенно непростым является выбор нерегулярной составляющей единого уравнения состояния в физических переменных. В работе [6] эта задача решается в переменных плотность-температура на основе предложенного авторами неаналитического уравнения состояния

$$p(\omega,t)/p_c = \left(1-\exp\left(-\lambda\tau^2-\mu\Delta\rho^2\right)\right)\cdot p_{clas}(\omega,t)/p_c + \\ +\exp\left(-\lambda\tau^2-\mu\Delta\rho^2\right)\cdot p_{scal}(\omega,t)/p_c, \tag{1}$$

где p – давление; p_c – критическое давление; $p = p_{clas}(\omega,t)$ – аналитическое уравнение состояния; $p = p_{scal}(\omega,t)$ – масштабное уравнение состояния; $\omega = \rho/\rho_c$ и $t = T/T_c$ – приведенные плотность и температура, соответственно; ρ_c – критическая плотность; T_c – критическая температура; $\Delta\rho = \omega - 1$; $\tau = t - 1$; λ и μ – постоянные.

Масштабное уравнение $p = p_{scal}(\omega,t)$ в (1) имеет следующий вид [6]:

$$
\begin{gathered}
p/p_c = 1 - k\left(q_p - q\right)^{\gamma} \Delta\rho \left|\Delta\rho\right|^{\delta-1}\left(1 + \frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right) + \\
+ k\left(\tau + q_p\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma}\left(\Delta\rho + \Delta\rho^2\right) - \\
- k\tau\left|\tau\right|^{\gamma-1}\Delta\rho^2\left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta}\cdot\frac{q_p\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}}{\tau}\right) + \left(M - a_p\right)\tau
\end{gathered} \tag{2}
$$

Неаналитическое уравнение (2) получено из предложенного в [6] уравнения состояния

$$
\begin{gathered}
p/p_c = 1 - k\left(q_p - q\right)^{\gamma} \Delta\rho \left|\Delta\rho\right|^{\delta-1}\left(1 + \frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right) + \\
+ k\left(\tau + q_p\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma}\left(\Delta\rho + \Delta\rho^2\right) - k\int_0^{\Delta\rho} y\left(\tau + q_p\left|y\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma} dy + \\
+ \left(M - a_p\right)\tau + C_s\tau^{2-\alpha}/(2-\alpha)
\end{gathered} \tag{3}
$$

путем вычисления определенного интеграла, входящего (3), в приближении

$$
q_p\frac{\left|y\right|^{1/\beta}}{\tau} << 1 \tag{4}
$$

Из (2) следует, что уже первая частная производная $\left(\partial p/\partial T\right)_{\rho}$ расходится в каждой точке критической изотермы. Однако авторы [6] справедливо указывают, что выражение (1) «не пригодно в пределе $\tau \to 0$, $\Delta\rho \to -1$». С нашей точки зрения выражения (1) и (3) некорректны в более широкой области, т.е. если $\tau \to 0$, $\Delta\rho$ №0, т. е., по крайней мере, практически в любой точке критической изотермы за исключением критической точки.

В целом структура уравнения (2) представляется довольно сложной. Действительно, вычисляя интеграл (алгоритм вычисления интеграла подробно изложен в [5]), входящий в уравнение состояния (2), получим выражение, трудоемкое для практического применения:

$$
\begin{gathered}
p/p_c = 1 - k\left(q_p - q\right)^{\gamma} \Delta\rho \left|\Delta\rho\right|^{\delta-1}\left(1 + \frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right) + \\
+ k\left(\tau + q_p\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma}\left(\Delta\rho + \Delta\rho^2\right) - \frac{k\beta}{q^{2\beta}}\left(\tau + q_p\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha} \times
\end{gathered}
$$

$$\times\left(\frac{1}{2-\alpha}+\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{(2\beta-n)!}{n!(n+2-\alpha)}\left(\frac{\tau}{\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}}\right)^n\right)+\left(M-a_p\right)\tau .$$

Наиболее простое уравнение состояния, в основном, удовлетворяющее требованиям МТ, согласно (5), имеет вид:

$$p/p_c=1-k\left(q_p-q\right)^{\gamma}\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(1+\frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right)+$$
$$+k\left(\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma}\left(\Delta\rho+\Delta\rho^2\right)-\frac{k\beta}{q^{2\beta}(2-\alpha)}\left(\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha}+$$
$$+\left(M-a_p\right)\tau .$$

С другой стороны, в работах [7–10] для асимптотической окрестности критической точки предложено масштабное уравнение состояния в физических переменных:

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho,T)=|\Delta\rho|^{\delta+1}a_0(x)+\frac{\rho}{p_c}F_0(T)+A_0(T) . \qquad (5)$$

Где $F(\rho,T)$ – свободная энергия Гельмгольца; $F_0(T)$ и $A_0(T)$ – аналитические функции температуры, а масштабная функция свободной энергии $a_0(x)$, предложенная Рыковым В.А., определяется выражением:

$$a(x)=A_1|x+x_1|^{2-\alpha}+A_2|x+x_2|^{2-\alpha}+B_3|x+x_3|^{\gamma}+C_0 . \qquad (6)$$

Как показано в работах Рыкова В.А. [8–12], такой выбор масштабной функции свободной энергии позволяет удовлетворить всем требованиям масштабной теории и качественно верно описать область метастабильных состояний – воспроизвести на термодинамической поверхности термическую спинодаль в соответствии с равенством:

$$\left(\partial p/\partial v\right)_T=0 .$$

Казалось бы, масштабная функция (6) имеет много неопределенных параметров. Если считать, что критические индексы суть универсальные величины, то их семь: четыре линейных и три нелинейных. На самом деле их только два и те линейные. Убедимся в этом.

Как известно, масштабные функции химического потенциала $h(x)$, изохорной теплоемкости $f(x)$ и изотермической сжимаемости $f_z(x)$ связаны с масштабной функцией $a_0(x)$ равенствами:

$$h(x) = (\delta+1)a(x) + (x/\beta)a'(x), \quad (7)$$

$$f(x) = -a''(x), \quad (8)$$

$$f_z(x) = \frac{\beta^2}{(2-\alpha)\beta\delta a(x) + (\beta+2\alpha-3)xa'(x) + x^2a''(x)}. \quad (9)$$

Согласно формуле (8), для того, чтобы обеспечить выполнение равенства химических потенциалов в каждой точке линии насыщения $x = -x_0$ достаточно потребовать, чтобы постоянная C_0 находилась из равенства:

$$x_0 a'(x=-x_0) + (2-\alpha)a(x=-x_0) = 0.$$

На основе совместного анализа масштабных функции

$$f(x) = \alpha_1\left(A_1|x+x_1|^{-\alpha} + A_2|x+x_2|^{-\alpha}\right) + \gamma_1 B_3|x+x_3|^{\gamma-2}, \quad (10)$$

$$h(x) = (\delta+1)\Big[A_1|x+x_1|^{2-\alpha} + A_2|x+x_2|^{2-\alpha} + B_3|x+x_3|^{\gamma} +$$
$$+C_{02}\Big] - \frac{x}{\beta}\Big[(2-\alpha)\left(A_1|x+x_1|^{1-\alpha} + A_2|x+x_2|^{1-\alpha}\right) + \gamma B_3|x+x_3|^{\gamma-1}\Big], \quad (11)$$

рассчитанных на основе (6)–(9), и соответствующих им масштабных функций линейной модели (ЛМ):

$$h_0(x) = \frac{a\theta\left(1-\theta^2\right)}{\left(k|\theta|\right)^{\beta}}, \quad (12)$$

$$f_0^{лм}(x) = \frac{ak}{2\alpha b^2}\gamma(\gamma-1)\left(k|\theta|\right)^{\alpha/\beta}, \tag{13}$$

$$f_z^{лм}(x) = \frac{k}{a}\left(k|\theta|\right)^{\gamma/\beta}\frac{1}{1+\left(2\gamma b^2-3\right)\theta^2}. \tag{14}$$

В формулах (12)–(14) масштабная переменная определяется равенством

$$x = \frac{1-b^2\theta^2}{\left(k|\theta|\right)^{1/\beta}}$$

получим систему уравнений, устанавливающую связь между параметрами масштабных функций в физических переменных и линейной модели:

$$A_1 + A_2 = -\frac{ak\gamma_1}{2\alpha b^2\alpha_1} \qquad B_3 = \frac{a}{2k} \tag{15}$$

$$-\frac{(\delta+1)k_1\gamma_1}{2\alpha b^2\alpha_1}\left[\phi_1^{2-\alpha} - \phi_{01}^{2-\alpha} - \phi_{01}^{1-\alpha} - \varepsilon\left(\phi_2^{2-\alpha} - \phi_{02}^{2-\alpha} - \phi_{02}^{1-\alpha}\right)\right] +$$
$$+\frac{\gamma_1}{2k_1}\left(\phi_3^{\gamma} - \phi_{03}^{\gamma} - \frac{\gamma}{2-\alpha}\phi_{30}^{\gamma-1}\right) = \frac{a}{b}\left(1-\frac{1}{b^2}\right)\left(\frac{k_1}{b}\right)^{\delta}, \tag{16}$$

$$-\frac{k_1}{\alpha b^2}\left(\phi_1^{-\alpha} - \varepsilon\phi_2^{-\alpha}\right) + \frac{1}{k_1}\phi_3^{\gamma-2} = \frac{k_1}{\alpha b^2}\left(\frac{k_1}{b}\right)^{\alpha/\beta}, \tag{17}$$

$$-\frac{k_1}{\alpha b^2}\left(\phi_{01}^{-\alpha} - \varepsilon\phi_{02}^{-\alpha}\right) + \frac{1}{k_1}\phi_{03}^{\gamma-2} = \frac{k_1}{\alpha b^2}k_1^{\alpha/\beta}, \tag{18}$$

где $\varepsilon = \phi_1/\phi_2$; $\phi_i = x_i / x_0$ (i=1 или 2); $\phi_{i0} = \phi_i - 1$; $k_1 = \left(b^2 - 1\right)^{\beta}$.

Параметры ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 являются универсальными с точностью до универсальности критических индексов. Следовательно, для данного набора критических индексов достаточно один раз решить систему уравнений (19), найти значения x_1, x_2 и x_3 по формуле

$$x_i = \phi_i^* x_0, \tag{19}$$

и из (3.49), (3.59) определить A_1, A_2 и B_3. В формуле (3.62) ϕ_i^* – решения системы (3.61) для заданного набора критических индексов.

В силу универсальности x_1, x_2 и x_3 уравнение

$$x + x_1 = 0, \tag{20}$$

описывает линию особых точек изохорной теплоемкости, т.е. (20) – это уравнение линии псевдокритических точек.

Разработанная на основе анализа степенных функционалов и метода псевдокритических точек масштабная функция свободной энергии (6) в физических переменных не уступает в точности описания однофазной области параметрическим масштабным функциям (12–14) уравнения ЛМ.

Согласно масштабной теории критических явлений, поведение изотермической сжимаемости $K_T = \rho^{-1}(\partial\rho/\partial p)_T$ определяется следующим выражением. Найдем для функции (2) значение частной производной $(\partial p/\partial\rho)_T$:

$$\frac{\rho_c}{p_c}\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_T = -k\left(q_p - q\right)^\gamma\left(|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(1+\frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right)+\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\frac{\delta}{\delta+1}\right)+$$
$$+sign(\Delta\rho)\frac{k\gamma}{\beta}\left(\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-1}|\Delta\rho|^{1/\beta-1}\left(\Delta\rho+\Delta\rho^2\right)-$$
$$+k\left(\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^\gamma(1+2\Delta\rho)-k\Delta\rho\left(\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^\gamma.$$

На линии $\tau = -q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}$, которую авторы [6] позиционируют как линию сингулярности изохорной теплоемкости, из (20) получим

$$\frac{\rho_c}{p_c}\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_T = -k\left(q_p - q\right)^\gamma\left(|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(1+\frac{\delta}{\delta+1}\Delta\rho\right)+\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\frac{\delta}{\delta+1}\right). \tag{21}$$

Но автором работ [13,14] впервые показано, что если на некоторой линии расходится изохорная теплоемкость, то в каждой точке этой линии, за исключением критической точки выполняются равенства:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = 0 \quad \left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{22}$$

Выражение (21) ни одному равенству (22) не удовлетворяет, следовательно линия $\tau = -q_p \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}$ не является линией сингулярности изохорной теплоемкости.

В заключении заметим, что не смотря на то, что масштабное уравнение состояния в физических переменных (3) имеет сложную структуру, предложенный авторами подход представляется интересным и перспективным.

Список литературы:

1. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния хладона R23 // Вестник Международной академии холода. – 2012. – № 4.
2. 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.
3. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008 г. Выпуск № 2. С. 36–39.
4. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008 г. Выпуск № 3. С. 30–32.
5. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен В.Г. Скейлинговское уравнение состояния в реальных переменных для флюидов с учётом асимметрии // Вестник СибГУТИ. 2009. № 3. С. 105–116.
6. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен В.Г. Объединенное уравнение состояния флюидов, включающее регулярную и скейлинговую часть // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. Т. 3. № 3. 2008. С. 13–29.
7. Рыков В.А. Анализ масштабного уравнения состояния, основанного на гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59, № 9. – С. 2354–2356.
8. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. – 1986. – Т.25, № 2. – С. 345.
9. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния, верно воспроизводящее метастабильную область // Инженерно-физический журнал. – 1985. – Т. 49, № 3. – С. 506–507.
10. Рыков В.А. Масштабные функции свободной энергии Ar, C_2H_6, CO_2, Xe, N_2, O_2. // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59, Вып. 3. – С. 792.
11. Рыков В.А. Метод расчета ρ-T- параметров границы устойчивости однородного состояния вещества // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59, № 8. – С. 2070–2072.
12. Рыков В.А. Методика выбора масштабной функции свободной энергии // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58, № 11. – С. 2852–2853.
13. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. –1986. – Т. 60, № 3. – С. 789–793.

14. 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. 2905–2906.
15. Лысенков В.Ф., Шустров А.В. О возможности построения масштабного уравнения состояния газа и жидкости в физических переменных // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т. 47, № 4. – С. 602–608.

To a question of the description of a thermodynamic surface, including critical region, by equations of state in physical variables

Rykov A.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A.

National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics

In article the detailed analysis of one of the up-to-date approaches to build-up of a scale equation of state of substance is spent. Plus are scored and negative sides of such approach. Comparison with the scale equation of authors is spent.
Key words: scale equation, pseudocritical points line, critical index.