

УДК 536.71

Правило криволинейного диаметра и масштабное уравнение в переменных давление-температура

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ

togg1@yandex.ru

Университет ИТМО

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В настоящее время для описания линии фазового равновесия в критической области используется множество моделей, но ни одна из них не имеет достаточного обоснования в рамках современной теории критических явлений. На основе гипотезы об одинаковом характере поведения изобарной теплоемкости на критической и околокритических изотермах в окрестности критической точки и новой формулировке феноменологической теории Мигдала впервые разработано масштабное уравнение в переменных давление-температура. В рамках предложенного подхода впервые получено физически обоснованное уравнение для критической области. Полученные результаты могут применяться при построении как масштабных, так и широкодиапазонных уравнений состояния, в структуре которых линия насыщения выполняет роль опорной кривой, а также при расчете термодинамических циклов при проектировании холодильной и криогенной техники.

Ключевые слова: линия насыщения, линия упругости, критические индексы, критическая точка, феноменологическая теория Мигдала, давление, плотность.

Curvilinear diameter rule and scaled equation with variables of pressure and temperature

Ph. D. S. V. RYKOV

togg1@yandex.ru

ITMO University

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

A lot of models describing phase equilibrium in critical range are used. At the same time none of them has been justified properly in terms of modern theory of critical phenomena. Based on the hypothesis of the similarity of the isobar thermal capacity on critical and near-critical isotherms near critical point and new formulation of Migdal phenomenological theory scaled equation with variables of pressure and temperature have been developed for the first time. In the framework of the approach in question the physically justified equation for critical range have been obtained for the first time. The results obtained can be applied in scaled and wide range equations of state where saturation line is a supporting curve and in calculations for thermodynamic cycles in designing refrigeration and cryogenic technique.

Keywords: saturation line, critical indexes, critical point, Migdal phenomenological theory, pressure, density.

При построении уравнений состояния, учитывающих особенности поведения вещества в окрестности критической точки, принято описывать линию насыщения с учетом правила криволинейного диаметра [1–4]:

$$\frac{\rho^- + \rho^+}{2\rho_c} - 1 = A|\tau|^{1-\alpha} + o(|\tau|^{1-\alpha}), \dots \quad (1)$$

где ρ^- и ρ^+ — плотность на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения, соответственно; $\tau = t - 1$; $t = T/T_c$ — приведенная температура; T_c — критическая температура; ρ_c — критическая плотность; α — критический индекс изохорной теплоемкости.

С другой стороны, в работах [5–8] для описания паровой ветви линии фазового равновесия использовано уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T(dp_i(t)/dt)}, \quad (2)$$

в котором давление на линии упругости от тройной точки T_t до критической точки T_c рассчитывается по уравнению [9]:

$$p_s = p_c \exp\left(-a_0/t\tau^2\right) \times \left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i\tau^{m(i)}\right), \quad (3)$$

где a_i — постоянные коэффициенты; p_c — критическое давление; Δ — «неасимптотический» критический индекс; $s(i)$ — массив из натуральных чисел, а функция $r^*(t)$, имеющая физический смысл «кажущейся» теплоты парообразования, описывается выражением

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(d_0 + d_1|\tau|^\beta + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^6 d_i\tau^{m(i)} \right), \quad (4)$$

где d_i — постоянные коэффициенты; β — критический индекс кривой сосуществования; $m(i)$ — массив из натуральных чисел.

Из (2)–(4) непосредственно следует, что в асимптотической окрестности критической точки имеет место предельный переход

$$\Delta\rho^- = -\frac{d_1}{d_0}|\tau|^\beta + \left(\frac{d_1}{d_0}\right)^2|\tau|^{2\beta} + o(|\tau|^{2\beta}). \quad (5)$$

Данный подход к расчету плотности насыщенного пара (2)–(4) апробирован на примере описания линии фазового равновесия аргона [10] и диоксида углерода [11] и использован для расчета точных термодинамических таблиц аммиака [12], хладагентов R134a [13], R23 [14] и R218 [15]. Таким образом, результаты, полученные в [10–15], приводят к модели [1–4, 16]:

$$\frac{\rho^- + \rho^+}{2\rho_c} - 1 = A|\tau|^{2\beta} + o(|\tau|^{2\beta}), \quad (6)$$

которая, по крайней мере, по точности описания паровой ветви линии насыщения не уступает модели Вегнера (1).

Покажем, что зависимость (6), а, следовательно, и (5), может быть строго доказана в рамках масштабной гипотезы, которая, по аналогии с феноменологической теорией Мигдала [17], записывается в виде уравнения:

$$\Delta\mu \cdot (C_p)^{\frac{2-\alpha}{\gamma}} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2, \quad m = |\tau|^\beta C_p^\gamma. \quad (7)$$

Здесь $\Delta\mu = \rho_c / p_c (\mu(p, T) - \mu_0(T))$; $\mu_0(T)$ — регулярная функция температуры; p_c — критическое давление; γ — критический индекс коэффициента изотермической сжимаемости K_T ; φ_0 и φ_2 — постоянные коэффициенты.

В отличие от масштабных уравнений [18–20], в предлагаемом подходе в качестве независимых переменных выбраны не (ρ, T) , а (p, T) координаты. В этом случае функция $\mu(p, T)$ является характеристической и уравнение состояния может быть рассчитано на основе равенства $v = (\partial\mu/\partial p)_T$ в виде зависимости удельного объема v от давления и температуры: $v = v(p, T)$. Тогда, чтобы ответить на поставленный выше вопрос о том, какая из моделей (1) или (5), (6) имеет место, достаточно разложить в ряд по степеням τ функцию $v = v(p = p_s, T)$.

Воспользуемся тем, что в асимптотической окрестности критической точки поведение изобарной теплоемкости, согласно [21], описывается зависимостью:

$$C_p(\rho, T) = A \left| \Delta p - a_1 \tau + x_1 \cdot \text{sign}(\Delta p_s) \tau^{\beta\delta} \right|^{-\gamma/(\beta\delta)}, \quad (8)$$

где $\Delta p = p / p_c - 1$; $\Delta p_s = p_s(\tau) / p_c - 1$;

$p_s(T) = p_c \cdot (1 - a_0 |\tau| + a_1 |\tau|^{2-\alpha})$ — уравнение линии упругости для асимптотической окрестности критической точки; A, a_0, a_1, x_1 — постоянные коэффициенты; δ — критический индекс критической изотермы.

Зависимость (8) означает, что в асимптотической окрестности критической точки поведение C_p и изотермической сжимаемости на критической изотерме и около критических изотермах носит аналогичный характер. Преобразуем (8) к виду:

$$C_p(\rho, T) = A \cdot \tau^{-\gamma} \cdot |x + x_1|^{-\frac{\gamma}{\beta\delta}}, \quad (9)$$

где $x = \text{sign}(\Delta p_s) \cdot (\Delta p - a_1 \tau) / \tau^{\beta\delta}$ — масштабная переменная.

Подставим (9) в уравнение (7) и получим:

$$\Delta\mu = \tau^{2-\alpha} \left(A_1 \cdot (x + x_1)^{\frac{2-\alpha}{\beta\delta}} + B_1 \cdot (x + x_1)^{\frac{\gamma}{\beta\delta}} \right). \quad (10)$$

Подставим (10) в термодинамическое равенство $v = (\partial\mu/\partial p)_T$ и найдем термическое уравнение состояния:

$$\frac{\rho_c T_c}{p_c} v(p, T) = \text{sign}(\Delta p_s) \cdot |\tau|^\beta \times \left(A_1^* (x + x_1)^{\frac{1}{\delta}} + B_1^* (x + x_1)^{-\frac{1}{\delta}} \right), \quad (11)$$

где $A_1^* = \frac{2-\alpha}{\beta\delta} A_1$; $B_1^* = \frac{\gamma}{\beta\delta} B_1$.

Из (11) в приближении $\tau \rightarrow 0$ найдем искомые зависимости для v^- и v^+ :

$$\frac{T_c}{p_c} (v^\pm / v_c - 1) = \text{sign}(\Delta p_s) \times \tau^\beta \left(A^* (1 + a^* \cdot \tau^\beta + o(\tau^\beta)) + B^* (1 - a^* \cdot \tau^\beta + o(\tau^\beta)) \right), \quad (12)$$

где $a^* = \frac{a_1}{\delta x_1} \text{sign}(\Delta p_s)$; $A^* = A_1^* \cdot |x_1|^{\frac{1}{\delta}}$; $B^* = B_1^* \cdot |x_1|^{-\frac{1}{\delta}}$.

Из (12) непосредственно следует, учитывая тождество $\rho = 1/v$, что в асимптотической окрестности критической точки имеет место следующая зависимость:

$$\Delta\rho^\pm = \pm A \cdot |\tau|^\beta + B \cdot |\tau|^{2\beta} + o(\tau^{2\beta}), \quad (13)$$

где A и B — постоянные коэффициенты.

Так как выражение (13) рассчитано на основе феноменологической теории (7) и экспериментально обоснованной зависимости (8), то это является весомым аргументом в пользу модели линии насыщения, используемой в работах [10–15]. Заметим, что если в соответствии с рекомендациями [8] выбрать структуру жидкостной ветви линии насыщения в виде зависимости:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + \frac{d_1}{d_0} |\tau|^\beta + \frac{d_2}{d_0} |\tau|^{\beta+\Delta} - \left(\frac{d_1}{d_0} \right)^2 |\tau|^{2\beta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau + \sum_{i=5}^6 A_i \tau^{s(i)}, \quad (14)$$

то получим систему взаимосогласованных уравнений (2)–(4) и (14), которая передает линию фазового равновесия в диапазоне температур от тройной точки до критической точки, причем в критической области в этом случае выполняется равенство (6) и предельный переход [8]:

$$\frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = A_1 \tau^\beta + A_2 \tau^{\beta+\Delta} \dots \quad (14)$$

В заключение заметим, что полученные результаты могут найти важное применение при построении как масштабных, и широкодиапазонных уравнений состояния, в структуре которых линия насыщения выполняет роль опорной кривой, а также при расчете термодинамических циклов при проектировании холодильной и криогенной техники [22–24].

Список литературы

1. 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. No. 8. P. 912–931.

2. 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.
3. Устюжанин Е. Е., Шишаков В. В., Абдулагатов И. М., Рыков В. А., Попов П. В. Давление насыщения технически важных веществ: модели и расчеты для критической области // Вестник Московского энергетического института. 2012. №2. С. 34–43.
4. 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.
5. Рыков В. А. Метод расчета p - T -параметров границы устойчивости однородного состояния вещества // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. №8. С. 2070.
6. Рыков С. В., Самолетов В. А., Рыков В. А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. №4. С. 20–21.
7. 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.
8. 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.
9. Рыков В. А. Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К. // Вестник Международной академии холода. 2000. №4.
10. 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.
11. Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Рыков С. В., Селина Е. Г., Курова Л. В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокси углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия. «Процессы и аппараты пищевых производств». 2013. №1. С. 25.
12. 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.
13. Устюжанин Е. Е., Рыков В. А., Попов П. В., Реутов Б. Ф. Таблицы стандартных справочных данных. Хладон R134a. Термодинамические свойства на линиях кипения и конденсации в диапазоне температур 169.85...374.13 К, ГСССД 182–97. Протокол №18 от 23.12.97. Деп. ВНИЦСМВ №774–97 кк, 27.12.97 (2003), 24 с.
14. 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.
15. 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.
16. Polikhronidi N. G., Abdulagatov I. M., Batoryova R. G., Stepanov G. V., Ustuzhanin E. E., Wu J. T. Experimental Study of the Thermodynamic Properties of Diethyl Ether (DEE) at Saturation // Int. J. Thermophys. 2011. No 32. p. 559.
17. Мигдал А. А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. №4. С. 1559–1573.
18. 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.
19. Рыков В. А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. №2. С. 345.
20. Рыков В. А. Масштабное уравнение состояния в p - T -переменных с учетом неасимптотических членов // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. №8. С. 2069.
21. Рыков В. А. Выбор структуры химического потенциала, правильно описывающего регулярную и околокритическую области термодинамической поверхности // Инженерно-физический журнал. 1984. Т. 47, №2. С. 338.
22. Бараненко А. В., Кириллов В. В. Разработка хладоносителей на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов // Холодильная техника и кондиционирование. 2007. №3. С. 38–41.
23. 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.
24. 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.

References

1. 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. No. 8. p. 912–931.
2. Ustyuzhanin E. E., Abdulagatov I. M., Popov P. V., Shishakov V. V., Rykov V. A. Skeylingovy models for the description of thermodynamic properties on a boundary curve: characteristics and criteria. *Ul'trazvuk i termodinamicheskie svoystva veshchestva*. 2008. No 34–35. p. 159–171. (in Russian)
3. Ustyuzhanin E. E., Shishakov V. V., Abdulagatov I. M., Rykov V. A., Popov P. V. Saturation pressure of technically important substances: models and calculations for critical area. *Vestnik Moskovskogo energeticheskogo instituta*. 2012. No 2. p. 34–43. (in Russian)
4. Rykov A. V., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. The equation of a line of the phase equilibrium, satisfying to the modified rule of curvilinear diameter. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya. Kholodil'naya tekhnika i konditsionirovanie*. 2013. No 2. p. 9. (in Russian)
5. Rykov V. A. Method of calculation of p - T -parameters of boundary of stability of a uniform status of substance. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1985. vol. 59. No 8. p. 2070. (in Russian)

6. Rykov S. V., Samoletov V. A., Rykov V. A. Line of saturation of ammonia. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2008. No 4. p. 20–21. (in Russian)
7. Rykov A. V., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. The equation of the saturation and elasticity line of the R218 refrigerant. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2013. No 4. p. 54–57. (in Russian)
8. Kudryavtseva I. V., Rykov A. V., Rykov V. A. The modified equation of the saturation line, meeting requirements of the scale theory. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya. Kholodil'naya tekhnika i konditsionirovanie*. 2013. No 2. p. 3. (in Russian)
9. Rykov V. A. Thermodynamic properties of R23 on the line of saturation in the range of temperatures from 180 to 298 K. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2000. No 4. (in Russian)
10. Rykov S. V. Method of creation of an asymmetrical scale equation of state in physical variables. Thesis. — St. Petersburg. 2009. (in Russian)
11. Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. V., Selina E. G., Kurova L. V. Calculation method of density and heat of vaporization of carbon dioxide. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya. Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv*. 2013. No 1. p. 25. (in Russian)
12. Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E., Popov P. V., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. Ammonia. Density, an enthalpy, an entropy, isobaric and isochoric heat capacities, sonic speed in the range of temperatures 196–606 K and pressure of 0,001–100 MPa. GSSSD 227–2008. Dep. v FGUP «Standartinform» 15.05.2008 g., №837–2008 kk. (in Russian)
13. Ustyuzhanin E. E., Rykov V. A., Popov P. V., Reutov B. F. Tables of standard handbook data. R134a freon. Thermodynamic properties on lines of boiling and condensation in the range of temperatures 169.85 ... 374.13 K. GSSSD 182–97. Protokol №18 ot 23.12.97. Dep. VNITsSMV №774–97 kk, 27.12.97 (2003), 24 p. (in Russian)
14. Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E., Popov P. V., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. R23 freon. Density, an enthalpy, an entropy, isobaric and isochoric heat capacities, sonic speed in the range of temperatures 235...460 K and pressure 0,01...25 MPa. GSSSD 214–06. Dep. v FGUP «Standartinform» 08.06.2006 g., №816–06 kk. (in Russian)
15. Rykov V. A., Ustyuzhanin E. E., Popov P. V., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V. R-218 freon. Density, an enthalpy, an entropy, isobaric and isochoric heat capacities, sonic speed in the range of temperatures 160...470 K and pressure 0,001...70 MPa. GSSSD 211–05. Dep. v FGUP «Standartinform» 08.12.2005 g., №813–05 kk. (in Russian)
16. Polikhronidi N. G., Abdulagatov I. M., Batoryova R. G., Stepanov G. V., Ustuzhanin E. E., Wu J. T. Experimental Study of the Thermodynamic Properties of Diethyl Ether (DEE) at Saturation. *Int. J. Thermophys.* 2011. No 32. p. 559.
17. Migdal A. A. Equation of state near critical point. *ZhETF*. 1972. vol. 62. No 4. p. 1559–1573. (in Russian)
18. Kozlov A. D., Lysenkov V. F., Popov P. V., Rykov V. A. Single non-analytic equation of R218 chladon state. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 1992. vol. 62. No 6. p. 840–847.
19. Rykov V. A. Scale equation of state in physical variables. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1986. vol. 25. No 2. p. 345.
20. Rykov V. A. Scale equation of state in r-T-variable taking into account nonasymptotic members. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1985. vol. 59. No 8. p. 2069.
21. Rykov V. A. Choice of structure of the chemical potential which is correctly describing the regular and near-critical areas of a thermodynamic surface. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 1984. Vol. 47, No 2. p. 338. (in Russian)
22. Baranenko A. V., Kirillov V. V. Development of hladonositel on the basis of electrolytic water propylene glycol solutions. *Kholodil'naya tekhnika i konditsionirovanie*. 2007. No 3. p. 38–41. (in Russian)
23. Baranenko A. V., Kirillov V. V., Sivachyov A. E. On the selection of a coolant for indirect refrigeration systems. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2010. No 2. p. 22–24. (in Russian)
24. Khovalyg D., Baranenko A. V. Methods for calculating the pressure gradient of a two-phase flow through small-diameter conduits. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*. 2012. No 1. p. 3–10. (in Russian)

24-я Международная выставка
продуктов питания и напитков

WorldFood Moscow

Москва, ЦВК «Экспоцентр»

14 – 17 сентября 2015

+7 (495) 935-73-50, +7 (495) 788-55-85
worldfood@ite-expo.ru
www.ite-expo.ru

ВСЕЬ МИР
ПИТАНИЯ

Организатор выставки:
ITE Москва

