

# Асимметричное масштабное уравнение состояния

С.В. РЫКОВ, канд. техн. наук А.Ш. БАГАУТДИНОВА, канд. техн. наук И.В. КУДРЯВЦЕВА, д-р техн. наук В.А. РЫКОВ  
СибГУИПТ

---

*The equation of state describing a wide vicinity of a critical point and considering asymmetry a liquid-gas concerning critical isochore according to requirements of the modern theory of the critical phenomena is offered. The equation is developed within the limits of the approach offered for model lattice gas. It allows using the equation of state for construction wide-range equations of state. This equation allows counting equilibrium properties of individual substances practically in all area of a thermodynamic surface in which for the analytical equations "critical accident" has places so-called. The asymmetric scale equation of state in physical variables is approved on an argon example. The working area of the equation of state is limited by following parameters of a condition:  $0,7p_c \leq p \leq 1,35p_c$ ,  $T_u \leq T \leq 1,08T_c$ . The received results allow to draw a conclusion that the offered equation of a condition does not concede on accuracy and working area known asymmetric parametrical the equation of state.*

---

В настоящее время твердо установлено, что аналитические уравнения состояния даже качественно не передают поведение термодинамической поверхности в широкой окрестности критической точки. Однако до сих пор не удалось разработать в физических переменных неаналитическое уравнение состояния, которое учитывало бы асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры. Исключение составляет только асимметричное масштабное уравнение состояния, которое получено на основе масштабного уравнения в физических переменных для решёточного газа путем строгого интегрирования преобразований Покровского. Однако указанный подход, как и асимметричные масштабные уравнения в параметрической форме, не позволяют разработать единое уравнение состояния, верно воспроизводящее критическую область термодинамической поверхности.

В данной работе предложено уравнение состояния, описывающее широкую окрестность критической точки и учитывающее асимметрию жидкость–газ относительно критической изохоры в соответствии с требованиями современной теории критических явлений. При

этом данное уравнение разработано в рамках подхода, предложенного в [3, 4] для модели решеточного газа:

$$\frac{p}{p_c} F(p, T) = \tau_s^{2-\alpha} a_0(\tilde{x}) + \tau_s^{2-\alpha+\lambda} a_1(\tilde{x}) + \sum_{i=1}^n A_i \tau^i + \omega \sum_{i=1}^m B_i \tau^i. \quad (1)$$

Асимметричное масштабное уравнение состояния в физических переменных, рассмотренное в этой статье, апробировано на примере описания равновесных свойств хорошо изученных веществ. Это уравнение позволяет рассчитывать равновесные свойства индивидуальных веществ практически во всей области термодинамической поверхности, в том числе в окрестности критической точки, в которой для аналитических уравнений имеет место так называемая “критическая катастрофа”. При выборе образцового вещества обращалось внимание не только на представительность массива экспериментальных данных, полученных в широкой окрестности критической точки, и их точность, но и на то, насколько согласованы разнородные экспериментальные данные между собой. В значительной степени этим требованиям отвечает аргон. Поэтому в первую очередь предложенное масштабное уравнение состояния апробировано при описании термической и калорической поверхности аргона.

Учет асимметрии жидкости и газа приводит к появлению в уравнении состояния (1) еще двух слагаемых, зависящих от масштабных функций  $a_2(\tilde{x})$  и  $a_3(\tilde{x})$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \rho} F(\rho, T) = & \tau_s^{2-\alpha} a_0(\tilde{x}) + \tau_s^{2-\alpha+\Delta_1} a_1(\tilde{x}) + \\ & + \tau_s^{2-\alpha+\Delta_2} [a_2(\tilde{x}) + u_2 \operatorname{sign}(\Delta\rho) a_2(\tilde{x})] + \\ & + \tau_s^{2-\alpha+\Delta_3} [a_3(\tilde{x}) + u_3 \operatorname{sign}(\Delta\rho) a_3(\tilde{x})] + \sum_{i=1}^n A_i \tau^i + \omega \sum_{i=1}^n B_i \tau^i. \end{aligned} \quad (2)$$

Термическое уравнение состояния рассчитаем на основе (2) по формуле  $p = \rho^2 (\partial F / \partial \rho)_T$ :

$$\begin{aligned} \frac{p}{p_c} = & \omega \sum_{i=0}^3 \tau_s^{1-\alpha+\Delta_i} \{ [\tau_s h_i(\tilde{x}) - \tau_s a_i(\tilde{x})] + \\ & + u_i \operatorname{sign}(\Delta\rho) [\tau_s h_i(\tilde{x}) - \tau_s a_i(\tilde{x})] \} - \sum_{i=1}^n A_i \tau^i. \end{aligned} \quad (3)$$

где  $u_0 = u_1 = 0$ .

Изохорная теплоемкость, рассчитанная на основе (2) и  $C_v = -T(\partial^2 F / \partial T^2)_\rho$ , описывается следующим выражением:

$$\begin{aligned} \frac{T_c^2 \rho}{p_c T} C_v(\rho, T) = & - \sum_{i=0}^3 \tau_s^{1-\alpha+\Delta_i} [a_i(\tilde{x}) + u_i \operatorname{sign}(\Delta\rho) a_i(\tilde{x})] - \\ & - \sum_{i=1}^n i(i-1) A_i \tau^{i-2} + \omega \sum_{i=1}^n i(i-1) B_i \tau^{i-2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Масштабные функции, входящие в уравнения (2) и (4), имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} a_0(\tilde{x}) = & A_{01} \left[ (\tilde{x} + x_{01})^{2-\alpha} - \frac{x_{01}}{x_{02}} (\tilde{x} + x_{02})^{2-\alpha} \right] + \\ & + B_{01} (\tilde{x} + x_{03})^\gamma + C_0; \\ a_1(\tilde{x}) = & A_{11} \left[ (\tilde{x} + x_{11})^{2-\alpha+\Delta_1} - \frac{x_{12}}{x_{11}} (\tilde{x} + x_{12})^{2-\alpha+\Delta_1} \right] + \\ & + B_{11} (\tilde{x} + x_{13})^{\gamma+\Delta_1} + C_1; \\ a_2(\tilde{x}) = & A_{21} \{ (\tilde{x} + x_{21})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{22})^{2-\alpha+\Delta_1} - \\ & - \frac{x_{21}-x_{22}}{x_{23}-x_{24}} [(\tilde{x} + x_{23})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{24})^{2-\alpha+\Delta_1}] \} + \\ & + B_{21} \left[ (\tilde{x} + x_{25})^{1-\alpha+\Delta_1} - \frac{x_{25}}{x_{26}} (\tilde{x} + x_{26})^{1-\alpha+\Delta_1} \right] + \\ & + D_{21} \{ (\tilde{x} + x_{27})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{28})^{\gamma+\Delta_1} \} - \\ & - \frac{x_{27}-x_{28}}{x_{29}-x_{210}} [(\tilde{x} + x_{29})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{210})^{\gamma+\Delta_1}] + C_2; \end{aligned} \quad (5)$$

$$a_3(\tilde{x}) = A_{31} \left[ (\tilde{x} + x_{31})^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_{31}}{x_{32}} (\tilde{x} + x_{32})^{2-\alpha+\Delta_2} \right] + \\ + D_{31} (\tilde{x} + x_{34})^{\gamma+\Delta_2} + C_3.$$

Также представим выражения  $u_i a_i(\tilde{x})$  в виде:

$i = 2$ ,

$$\begin{aligned} u_2 a_2(\tilde{x}) = & A_{22} \{ (\tilde{x} + x_{1})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{2})^{2-\alpha+\Delta_1} - \\ & - \frac{x_{21}-x_{22}}{x_{23}-x_{24}} [(\tilde{x} + x_{23})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{24})^{2-\alpha+\Delta_1}] \} + \\ & + B_{22} \left[ (\tilde{x} + x_{25})^{1-\alpha+\Delta_1} - \frac{x_{25}}{x_{26}} (\tilde{x} + x_{26})^{1-\alpha+\Delta_1} \right] + \\ & + D_{22} \{ (\tilde{x} + x_{27})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{28})^{\gamma+\Delta_1} \} - \\ & - \frac{x_{27}-x_{28}}{x_{29}-x_{210}} [(\tilde{x} + x_{29})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{210})^{\gamma+\Delta_1}] \} + C_4; \end{aligned} \quad (6)$$

$i = 3$ ,

$$\begin{aligned} u_3 a_3(\tilde{x}) = & A_{32} \left[ (\tilde{x} + x_{31})^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_{31}}{x_{32}} (\tilde{x} + x_{32})^{2-\alpha+\Delta_2} \right] + \\ & + D_{32} (\tilde{x} + x_{34})^{\gamma+\Delta_2} + C. \end{aligned}$$

Здесь коэффициенты

$$A_{01} = -\frac{ak\gamma_1}{2ab^2a_1(1-\varepsilon)}, \quad B_{01} = \frac{a}{2k}, \quad A_{11} = -\frac{ek(\gamma-\Delta)}{2ab^2a_{11}}, \quad B_{11} = \frac{e}{2k},$$

значения  $C_i$  (где  $i = 0, 1, \dots, 5$ ) определяются из равенства:

$$(2-\alpha+\Delta_i) a_i(\tilde{x} = -x_0) - \tilde{x} a_i(\tilde{x} = -x_0) = 0.$$

В результате параметрам уравнения присвоены следующие значения:

$$\begin{aligned} \alpha = 0,11; \beta = 0,325; \Delta = 0,5; \Delta_1 = 1 - \alpha + \beta; \Delta_2 = 2\Delta_1; \\ x_{01} = 0,576; x_{02} = 1,067; x_{03} = 0,676; x_{11} = 0,676; x_{12} = \\ = 1,967; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{13} = 0,676; x_{21} = 0,967; x_{22} = 2,967; x_{23} = 0,898; x_{24} = \\ = 2,99; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{25} = 1,2; x_{26} = 2,7; x_{27} = 0,89; x_{28} = 4,9; x_{29} = 0,6; \\ x_{2,10} = 3,7; \end{aligned}$$

$$x_{31} = 3,836; x_{32} = 4,91; x_{33} = 0,6; x_{34} = 1,9;$$

$$A_1 = 6,084838347525; A_2 = 11,907975305209;$$

$$A_3 = 18,906524794669; A_4 = -115,03704284292;$$

$$B_1 = -5,7163584421496; B_2 = -40,279279267073;$$

$$B_3 = -194,50388255443; B_4 = -78,644358112462;$$

$$a = 14,984419271315; c = 20,702844196735;$$

$$A_{21} = -745,13567371382; A_{22} = -1141,5178025554;$$

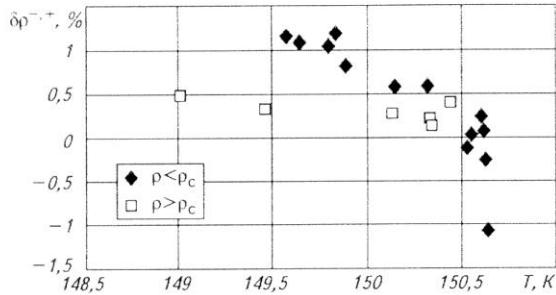


Рис. 1. Отклонения значений плотности на линии фазового равновесия, рассчитанных по уравнению (3), от экспериментальных и табличных данных М.А. Анисимова [1]

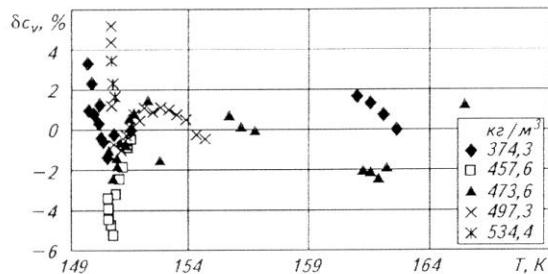


Рис. 2. Отклонение значений изохорной теплоемкости, рассчитанных по уравнению (4), от экспериментальных данных М.А. Анисимова и др. [1]

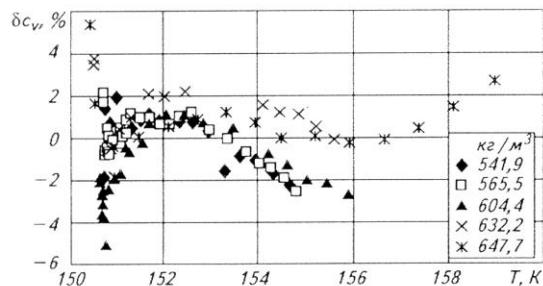


Рис. 3. Отклонение значений изохорной теплоемкости, рассчитанных по уравнению (4), от экспериментальных данных М.А. Анисимова и др. [1]

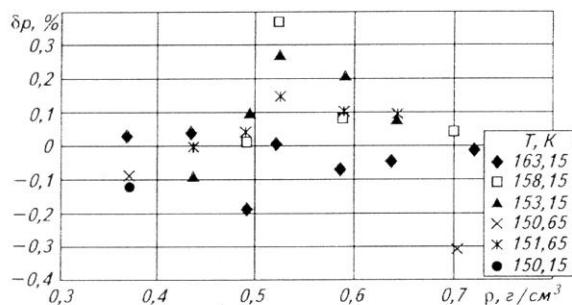


Рис. 4. Отклонения значений давления  $p$ , рассчитанных по асимметричному уравнению состояния аргона (3), от экспериментальных данных [5] (Michels A. et al.)

$$B_{21} = 5,2554707061464; B_{22} = 1,9864595693951; \\ D_{21} = -119,41840232581; D_{22} = -206,10246605579; \\ A_{31} = 3,7126817720083; D_{31} = 49,822759856078; \\ D_{32} = 46,560426679958.$$

Результаты сравнения термических и калорических свойств аргона, рассчитанных по уравнению состояния (3), с соответствующими опытными данными представлены на рис. 1 – 4.

Рабочая область уравнения состояния (2) ограничена следующими параметрами состояния:

$$0,7p_c \leq p \leq 1,35p_c, T_n \leq T \leq 1,08T_c.$$

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что предложенное уравнение состояния не уступает по точности и рабочей области известным асимметричным параметрическим уравнениям состояния и уравнениям, полученным путем строгого интегрирования преобразований Покровского.

#### Список литературы

1. Анисимов М.А., Ковалчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Результаты экспериментального исследования теплоемкости  $C_v$  аргона в однофазной и двухфазной областях // Термофизические свойства веществ и материалов. — М.: Изд-во стандартов. 1978. Вып.12.
2. Анисимов М.А., Ковалчук Б.А., Рабинович В.А., Смирнов В.А. Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости аргона в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую точку // Термофизические свойства веществ и материалов. — М.: Изд-во стандартов. 1975. Вып. 8.
3. Паташинский А.З., Покровский В.Л. О поведении упорядочивающихся систем вблизи точки фазового перехода//ЖЭТФ. 1966. Т.50. № 2.
4. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука. 1976. Т.24, № 2.
5. Michels A., Levelt I.M., De Graaff W. Compressibility isotherms of argon at temperature between  $-25^{\circ}\text{C}$  and  $-155^{\circ}\text{C}$ , and at densities up to 640 Amagat (pressures up to 1050 atm.) // Physica 1958. V. 24, № 8.