УДК 536.71

Анализ структуры непараметрического уравнения состояния скейлингового вида

канд. техн. наук Кудрявцева И.В., Рыков А.В., *канд. техн. наук* Рыков С.В.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Работа посвящена построению масштабного уравнения состояния в физических переменных. Полученное в работе уравнение состояния в отличие от масштабных непараметрических уравнений состояния, разработанных на основе феноменологической теории Мигдала имеет простую структуру и не содержат интегралов от дифференциальных биномов.
Ключевые слова: уравнение состояния, масштабная теория, критическая область.

The analysis of structure of nonparametric scaling equation of state

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

National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics

Operation is devoted build-up of the scale equation of state in physical variables. The equation of state gained in operation unlike the scale nonparametric equations of state developed on the basis of the phenomenological theory of Migdal has simple structure and do not contain integrals from differential binomials.
Key words: equation of state, the scale theory, critical area.

Проблеме построения масштабного уравнения в физических переменных посвящено значительное число работ [1–11]. Обусловлено это тем, что, в отличие от масштабных уравнений состояния, заданных в параметрической форме [12–15], масштабные уравнения состояния, разработанные в переменных плотность-температура, могут эффективно использоваться при построении широкодиапазонных и единых уравнений состояния, удовлетворяющих масштабной теории критических явлений [16–23].

Уравнение состояния непараметрического вида, предложенное в [24] на основе подхода Мигдала [25] имеет сложную форму, так как содержит в своей структуре интегралы от дифференциальных биномов. Цель данного исследования – упростить структуру

Кудрявцева И.В. и др. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СКЕЙЛИНГОВОГО ВИДА/ Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков С.В.// Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование », 2013. - №2. [Электронный ресурс]: http://refrigeration.ihbt.ifmo.ru/

предложенного в [24], то есть привести его к виду, более удобному для расчетов равновесных свойств сверхкритических флюидов, но при этом сохранить возможность качественно верно, т. е. в соответствии с требованиями масштабной теории критических явлений, передавать особенности термодинамической поверхности в области сильно развитых флуктуаций плотности.

Уравнение состояния [24] получено в форме свободной энергии Гельмгольца $F\ \rho$:

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho,T)=A^{-1}\left(\int\Delta\rho\left(\tau+x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma}d(\Delta\rho)+\right. \tag{1}$$

$$\left.+\varphi_3^*\int\Delta\rho^3\left(\tau+x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta}d(\Delta\rho)\right)+\frac{\rho}{p_c}\mu_0(T)+\frac{\rho_c}{p_c}F_0(T),$$

где $\Delta\mu=\rho\ \ \mu\ \rho\ -\mu$; ρ и p_c – критическая плотность и критическое давление, соответственно; ρ – плотность; T – абсолютная температура; μ и $F_0\ T$ – регулярные функции температуры; β и γ – критические индексы; A – постоянный множитель; $\Delta\rho=\rho\ \rho\ -$; $\tau=\ -$; T_c – критическая температура; $\varphi\ =\varphi$; φ – параметр уравнения Мигдала; x_1 – параметр линии псевдокритических точек, положение которых на термодинамической поверхности определяется системой равенств [26]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v=0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T=0. \tag{2}$$

Анализ уравнения (1) показал, что из его структуры можно выделить составляющую, отвечающую за поведение энтропии и изохорной теплоемкости в критической области:

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho,T)=-A^{-1}\frac{\beta}{x_1^{2\beta}}\frac{\left(\tau+x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha}}{2-\alpha}\left(1+\frac{1}{x_1^{2\beta}}\varphi_3^*\right)+ \tag{3}$$

$$+\frac{\rho}{p_c}\mu_0(T)+\frac{\rho_c}{p_c}F_0(T).$$

Однако выражение (3) даже качественно не передает в асимптотической окрестности критической точки поведение изотермической сжимаемости K_T. Действительно, из (3) следует:

$$\frac{p}{p_c} = -A^* x_1 \frac{\rho}{\rho_c} \cdot \frac{2-\alpha}{\beta} \cdot \Delta\rho \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta-2} \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{1-\alpha} + \\ + A^* \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha} - \frac{\rho_c}{p_c} F_0(T), \quad (4)$$

где

$$A^* = -\frac{\beta}{A x_1^{2\beta}(2-\alpha)} \left(1 + \frac{1}{x_1^{2\beta}} \varphi_3^*\right)$$

и используя известное термодинамическое равенство, получим искомое выражение для изотермической сжимаемости:

$$\frac{\rho_c}{p_c} \rho K_T^{-1} = A^* \frac{\rho}{\rho_c} \frac{\alpha_1}{\beta^2} \left|\Delta\rho\right|^{2/\beta-2} x_1^2 \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{-\alpha} + \\ + A^* \frac{\rho}{\rho_c} \frac{(2-\alpha)}{\beta^2} \left(\frac{1}{\beta} - 1\right) \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta-2} x_1 \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{1-\alpha}. \quad (4)$$

Для того чтобы устранить данный недостаток (3), проинтегрируем по частям интегралы, входящие в (1). В результате получим:

$$\int \Delta\rho \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma} d(\Delta\rho) = \frac{1}{2} (\Delta\rho)^2 \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma} - \\ - 2^{-1} \int (\Delta\rho)^2 d\left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma}, \quad (5)$$

$$\int \Delta\rho^3 \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta} d(\Delta\rho) = 2^{-1} \Delta\rho^4 \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta} - \\ - \frac{1}{4} \int (\Delta\rho)^4 d\left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta}. \quad (6)$$

Перепишем уравнение (3) в соответствии с полученными результатами, причем ограничимся, с целью получить наиболее простую структуру уравнения, только первым слагаемым в (5):

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = \frac{1}{2A} (\Delta\rho)^2 \left(\tau + x_1 \left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma} + \frac{\rho}{p_c} \mu_0(T) + \frac{\rho_c}{p_c} F_0(T) \quad (7)$$

Уравнение (7) в соответствии со степенным законом

$$K_T \,\square\, \left|\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right|^{-\gamma} \qquad (8),$$

описывает изотермическую сжимаемость, и тем самым удовлетворяет в этом отношении требованиям МТ. Однако из (7) непосредственно следует, что изохорная теплоемкость описывается в критической области зависимостью:

$$\frac{\rho}{p_c T} C_v(\rho, T) = -\frac{\gamma(\gamma-1)}{2AT_c^2}(\Delta\rho)^2\left(\tau + x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2} - \frac{\rho}{p_c}\mu_0''(T) - \frac{\rho_c}{p_c}F_0''(T), \qquad (9)$$

что не согласуется с результатами, полученными в рамках МТ.

Это противоречие может быть устранено, если «объединить» уравнения (3) и (7):

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho, T) = -A^{-1}\frac{\beta}{x_1^{2\beta}}\frac{\left(\tau + x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha}}{2-\alpha}\left(1 + \frac{1}{x_1^{2\beta}}\varphi_3^*\right) + \qquad (10)$$

$$+\frac{1}{2A}(\Delta\rho)^2\left(\tau + x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma} + \frac{\rho}{p_c}\mu_0(T) + \frac{\rho_c}{p_c}F_0(T).$$

Запишем (10) в общем виде:

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho, T) = |\Delta\rho|^{\delta+1}a(x) + \frac{\rho}{p_c}\mu_0(T) + \frac{\rho_c}{p_c}F_0(T). \qquad (11)$$

В уравнении (11) масштабная функция свободной энергии $a\ x$ имеет следующий вид:

$$a_0\ x\ = \qquad + \qquad + \qquad + \qquad + \quad , \qquad (12)$$

где $B^* =$.

Масштабное уравнение (11), (12) качественно верно в соответствии со степенными законами, следующими из масштабной теории, передает поведение всех термодинамических функций в асимптотической окрестности критической точки. В отличие от масштабных непараметрических уравнений состояния, разработанных на основе феноменологической теории Мигдала [20], термодинамические функции, рассчитанные на основе (11), (12) имеют простую структуру и не содержат интегралов от дифференциальных биномов.

Список литературы:

1. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С.345.

2. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. Вывод уравнения масштабной теории на основе метода «псевдоспинодальной» кривой // Инженерно-физический журнал. 1983. Т. 45. № 6. С. 1027–1028.

3. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Ассиметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.

4. Рыков А.В. Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Ассиметричное масштабное уравнение состояния R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.

5. Рыков В.А. Метод расчета ρ-Т параметра спинодали // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. 50, №4. С. 675–676.

6. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С.345.

7. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в ρ-Т-переменных с учетом неасимптотических членов // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 8. С. 2069–2070.

8. Рыков В.А. «Структурная форма» свободной энергии, воспроизводящая широкую окрестность критической точки // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 3. С. 783–784.

9. Sorensen C.M., Semon M.D. Scaling equation of state derived from the pseudospinodal // Phys. Rev. (A). 1980. V. 21, № 1. P. 340–346.

10. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2605–2607.

11. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ. 2009.

12. Лысенков В.Ф., Рыков В.А., Яковлева М.В. Рабочая область асимптотических масштабных уравнений состояния // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28, № 5. С. 1034.

13. Schofield P, Litster I.D., Ho I.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23, № 19. P. 1098–1102.

14. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. – М.: ИВТАН. 1992. № 1 (93). С. 3–80.

15. Лысенков В.Ф., Шустров А.В. Модифицированное уравнение Мигдала и вывод на его основе линейной и кубической моделей масштабной теории // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27, № 4. С. 605–608.

16. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.

17. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Ассиметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.

18. Рыков А.В. и др. Анализ экспериментальной информации о равновесных свойствах R218 на основе неаналитического уравнения состояния / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 1. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

19. Рыков С.В. и др. Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 1. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

20. Кудрявцева И.В. и др. Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 2. – Режим доступа: http://processes.open-mechanics.com/

21. Кудрявцева И.В. и др. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокиси углерода / Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 1. – Режим доступа: http://processes.open-mechanics.com/

22. Козлов А.Д., Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Единое неаналитическое уравнение состояния хладона 218 // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 62. № 6. С. 840–847.

23. 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.

24. Кудрявцева И.В. и др. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и метод псевдокритических точек / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

25. Мигдал А.А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559–1573.

26. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $\partial \;\; \partial \;\; {}_{v} =$ и $\partial \;\; \partial \;\; {}_{t} =$ // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905.