УДК 536.71

Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории

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

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

В статье рассмотрен способ расчета теплофизических свойств на линии насыщения, с учетом особенностей критической области. Предложены модифицированные уравнения для паровой и жидкостной ветвей линии насыщения.
Ключевые слова: линия насыщения, линия упругости, плотность, аргон.

The modified equation of the saturation line, meeting requirements of the scale theory

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

National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics

In article the calculation expedient thermalphysic properties on a saturation line, taking into account features of critical area is viewed. The modified equations for vapor and liquid branches of a saturation line are offered.
Key words: saturation line, elasticity line, density, argon.

При построении уравнений состояния, учитывающих особенности поведения вещества в окрестности критической точки, необходимо описывать линию насыщения с учетом правила криволинейного диаметра [1–3]. Суть этого правила заключается в том, что в области сильно развитых флуктуаций имеет место соотношение:

$$\frac{\rho^- + \rho^+}{2\rho_c} - 1 \square A\tau^{1-\alpha} + B\tau \quad , \tag{1}$$

где ρ и ρ – плотность на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения, соответственно; $\tau = \ -\ $; $t =$ – приведенная температура; T_c – критическая температура; ρ – критическая плотность; α – критический индекс изохорной теплоемкости.

Если имеется надежная экспериментальная информация о ρ и ρ и давлении на линии насыщения, то задачу описания линии фазового равновесия можно решать на основе системы равенств [4]:

$$\begin{cases} p_s\left(T_s\left(\rho^-\right)\right) = p_s\left(T_s\left(\rho^+\right)\right), \\ T_s\left(\rho^-\right) = T_s\left(\rho^+\right). \end{cases} \tag{1}$$

Для описания давления на линии упругости от тройной точки T_t до критической точки T_c воспользуемся уравнением:

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

где a_i – постоянные коэффициенты; p_c – критическое давление; Δ – «неасимптотический» критический индекс; $s\ \ i$ – массив из натуральных чисел.

Уравнение (2), с одной стороны, обеспечивает асимптотически правильное поведение линии упругости в области малых давлений, а с другой – удовлетворяет требованиям масштабной теории (МТ).

Для описания паровой ветви линии насыщения в [4–8] использовано уравнение Клапейрона-Клаузиуса в виде:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T\left(dp_н(t)/dt\right)}, \tag{3}$$

где $r^*\ \ t$ – «кажущаяся» теплота парообразования, связанная с теплотой парообразования r зависимостью $r = \quad -\rho \quad \rho$ и которая в [4, 8–10] задается выражением:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c}\left(d_0 + d_1|\tau|^{\beta} + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^{9} d_i \tau^{m(i)}\right), \tag{4}$$

где d_i – постоянные коэффициенты; β – критический индекс кривой сосуществования; $m\ \ i$ – массив из натуральных чисел.

В работах [4, 11] для описания плотности на жидкостной ветви линии насыщения использовано уравнение вида:

$$T_s(\rho) = T_c\left(1 - x_0|\Delta\rho|^{1/\beta} + c_1|\Delta\rho|^{\delta} + c_2|\Delta\rho|^{3/(2\beta)} + c_3|\Delta\rho|^{\delta-\alpha/\beta} + \sum_{i=4}^{N} c_i(\Delta\rho)^{n(i)}\right), \tag{5}$$

где c_i – постоянные коэффициенты; δ – критический индекс критической изотермы; $n\ \ i$ – массив из натуральных чисел; x_0 – значение «масштабной» переменной x на линии насыщения.

Рассмотрим теперь, насколько обоснован выбор уравнения (5). Преобразуем (5) к виду:

$$|\Delta\rho|^{1/\beta} = -\frac{1}{x_0}\Delta T_s\left(1 - \frac{c_1}{x_0}|\Delta\rho|^{\delta-1/\beta} - \frac{c_2}{x_0}|\Delta\rho|^{1/(2\beta)} - \frac{c_3}{x_0}|\Delta\rho|^{\delta-(1+\alpha)/\beta} - \ldots\right), \tag{6}$$

где $\Delta \quad = \quad \rho \quad - \quad = \tau$.

Учитывая, что в окрестности критической точки на паровой ветви линии насыщения имеет место асимптотика:

$$\frac{\rho^-}{\rho_c} - 1 = -A_1 |\tau|^\beta \left(1 + \frac{A_2}{A_1} |\tau|^\Delta\right), \tag{7}$$

из (6) получим следующее выражение для $|\Delta\rho|$:

$$\begin{aligned} |\Delta\rho| = \frac{1}{x_0^\beta} |\tau_н|^\beta \Bigg(1 &+ \frac{\beta c_1 A_1^{\delta - 1/\beta}}{x_0} |\tau_н|^{\beta\delta - 1} \left(1 + \frac{A_2}{A_1} (\delta - 1/\beta) |\tau_н|^\Delta\right) + \\ &+ \frac{\beta c_2 A_1^{1/(2\beta)}}{x_0} |\tau_н|^{1/2} \left(1 + \frac{A_2}{2\beta A_1} |\tau_н|^\Delta\right) + \\ &+ \frac{\beta c_3 A_1^{\delta - (1+\alpha)/\beta}}{x_0} |\tau_н|^{\beta\delta - 1 - \alpha} \left(1 + \frac{A_2}{A_1} \left(\delta - \frac{1+\alpha}{\beta}\right) |\tau_н|^\Delta\right) + \ldots \Bigg). \end{aligned} \tag{8}$$

Поскольку, $1 - \alpha + \Delta > \quad - \quad \alpha + \Delta > \beta + \qquad + \Delta >$, окончательно получим:

$$\begin{aligned} |\Delta\rho| = \frac{1}{x_0^\beta} |\tau_н|^\beta &+ \frac{\beta c_1 A_1^{\delta - 1/\beta}}{x_0^{\beta+1}} |\tau_н|^{1-\alpha} + \frac{\beta c_2 A_1^{1/(2\beta)}}{x_0^{\beta+1}} |\tau_н|^{\beta + 1/2} + \\ &+ \frac{\beta c_3 A_1^{\delta - (1+\alpha)/\beta}}{x_0^{\beta+1}} |\tau_н|^{1 - 2\alpha} + o(\tau). \end{aligned} \tag{9}$$

Однако, согласно современной теории критических явлений, паровая ветвь линии насыщения описывается зависимостью [8]:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + A_1 |\tau|^\beta + A_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau. \tag{10}$$

Из (9) следует, что выражение (5) не удовлетворяет этому требованию. Поэтому, выберем структуру уравнения жидкостной ветви линии насыщения таким образом, чтобы в критической области иметь (10):

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + A_1 |\tau|^\beta + A_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau + \sum_{i=5}^{N} A_i \tau^{n(i)}. \tag{11}$$

Так как уравнение (3) для паровой ветви линии насыщения является физически обоснованным, модифицируем структуру функций, входящих в (3) таким образом, чтобы в окрестности критической точки имело место следующее разложение по степеням τ [12, 13]:

$$\frac{\rho^-}{\rho_c} = 1 + B_1|\tau|^\beta + B_2|\tau|^{\beta+\Delta} + B_3|\tau|^{1-\alpha} + B_4\tau \quad , \qquad (13)$$

где B_i – постоянные коэффициенты.

Уравнение (3) в соответствии с (2) и (4) имеет вид:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{d_0 + d_1|\tau|^\beta + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^{9} d_i\tau^{m(i)}}{t\rho_c \frac{d}{dt}\left(\exp\left(-a_0/t\tau^2\right)\left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^{7} a_i\tau^{s(i)}\right)\right)} \quad . \qquad (14)$$

Разложим выражения в числителе и знаменателе (14) по малому параметру τ:

$$\frac{\rho^-}{\rho_c} = \frac{a_1\left(1 - (2-\alpha)\frac{a_2}{a_1}|\tau|^{1-\alpha} - (2-\alpha+\Delta)\frac{a_3}{a_1}|\tau|^{1-\alpha+\Delta} + O\left(\tau^2\right)\right)}{d_0\left(1 + \frac{d_1}{d_0}|\tau|^\beta + \frac{d_2}{d_0}|\tau|^{\beta+\Delta} + \frac{d_3}{d_0}|\tau|^{1-\alpha} + O(\tau)\right)} \qquad (15)$$

или, учитывая что $a_1 =$, из (15) получим:

$$\Delta\rho^- = -\frac{d_1}{d_0}|\tau|^\beta + \left(\frac{d_1}{d_0}\right)^2|\tau|^{2\beta} - \frac{d_2}{d_0}|\tau|^{\beta+\Delta} - \frac{d_3}{d_0}|\tau|^{1-\alpha} - \qquad (16)$$

$$-(2-\alpha)\frac{a_2}{a_1}|\tau|^{1-\alpha} + \left(\frac{d_1}{d_0}\right)^3|\tau|^{3\beta} + O(\tau) \quad .$$

В работах [1, 12, 13] на основе совместного анализа результатов современной теории критических явлений и прецизионных опытных данных о ρ и ρ для ряда технически важных веществ обоснованы (1) и асимптотическая зависимость для приведенной полуразности плотности на жидкостной и паровой ветвях линии насыщения, т.е. выражение:

$$\frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} \square A_1\tau^\beta + A_2\tau^{\beta+\Delta} \quad . \qquad (17)$$

Из (2)÷(4) и (11) соотношения (1) и (17) непосредственно не следуют. Для того чтобы зависимости (1) и (2) выполнялись в рамках рассматриваемого подхода, необходимо потребовать выполнения тождеств $A_1 \equiv -$; $A_2 \equiv -$, где $A_1 = -$; $A_2 = -$. Кроме того, надо изменить структуру уравнения «кажущейся» теплоты парообразования (4) в соответствии с (16):

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c}\left(d_0 + d_1|\tau|^\beta - \frac{d_1^2}{a_1}d_1^2|\tau|^{2\beta} + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} + \frac{d_1^3}{a_1^2}|\tau|^{3\beta} + \sum_{i=4}^{9} d_i\tau^{m(i)}\right) . \qquad (18)$$

Отметим, что значения a_1, d_0, d_1 и x_0 связаны зависимостями $x_0 = \quad ^{1/\beta}$ и $d_0 = $. Для того, чтобы выполнялись (1) и (17), запишем (11) в виде:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + d_1|\tau|^{\beta} + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + A_3|\tau|^{1-\alpha} + A_4\tau + \sum_{i=5}^{N} A_i\tau^{n(i)} \qquad (19)$$

В окрестности критической точки из (19) получим:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c}\left(d_0 + d_1|\tau|^{\beta} + \frac{d_1^2}{a_1}d_1^2|\tau|^{2\beta} + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} - \frac{d_1^3}{a_1^2}|\tau|^{3\beta} + O(\tau)\right). \qquad (20)$$

Уравнение (20), описывающее поведение «кажущейся» теплоты парообразования в широкой окрестности критической точки, является физически обоснованным, так как получено на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса и выражения для линии упругости, структура асимптотической составляющей которой в околокритической области:

$$p_s = p_c\left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \ldots\right), \qquad (21)$$

строго обоснована в рамках масштабной теории критических явлений [14].

Таким образом, полученные модифицированные уравнения для паровой ветви (3), (20) и жидкостной ветви (19) линии насыщения удовлетворяют требованиям современной теории критических явлений и верно воспроизводят скейлинговые зависимости (1) и (17). Важным обстоятельством является также то, что предложенные в работе уравнения линии фазового равновесия можно использовать для построения обобщенной масштабной переменной , которая используется для построения как масштабных, так и широкодиапазонных уравнений состояния, удовлетворяющих МТ [15–28]. Действительно, масштабная переменная (она впервые использована в работах [29]) определяется на основе равенства:

$$, \qquad (22)$$

где функция τ выбирается из условия $\tau = -$, тем самым обеспечивается правильное описание линии насыщения T_s ρ от тройной точки до критической. На основе [30, 31] авторами ведется подготовка использования результатов работы при чтении специальных курсов направления 141200.68 в магистратуре.

Список литературы:

1. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств вещества на линии насыщения: перспективы и ограничения // Вестник Московского энергетического института. 2011. № 6. С. 167–179.

2 Устюжанин Е.Е., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Шишаков В.В., Рыков В.А. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: характеристики и критерии // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2009. № 36. С. 110–112.

3. Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane // J. Chem. Thermodynamics, 1986. Vol. 18. No. 8. P. 739–760.

4. 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/

5. Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. С. 20–21.

6. Рыков В.А. Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К // Вестник Международной академии холода. 2000. № 4. С. 30–32.

7. Рыков В.А. Термодинамические свойства R218 на линии насыщения // Известия СПбГУНиПТ. 2000. № 1. С. 145–149.

8. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2009, – 198 с.

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

10. Кудрявцева И.В. Структура единого асимметричного уравнения состояния жидкости и газа, воспроизводящего окрестность критической точки // Сборник «Проблемы пищевой инженерии», СПбГУНиПТ. СПб. 2006 г., Деп. в ВИНИТИ 23.06.06. № 833-В2006.

11. 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/

12. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств вещества на линии насыщения: перспективы и ограничения // Вестник Московского энергетического института. 2011. № 6. С. 167–179.

13. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: проблемы и некоторые решения // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30–55.

14. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 298 с.

15. 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.

16. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 789–793.

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

18. Rykov V.A., Varfolomeeva G.B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis // Journal of Engineering Physics. 1985. T. 48. № 3. C. 341–345.

19. Rykov V.A. Structure of the singular terms in the free energy correctly reproducing the nonasymptotic corrections to the thermodynamic functions // Journal of Engineering Physics. 1986. T. 49. № 6. C. 1502–1508.

20. Рыков С.В. Выбор структуры масштабных функций асимметричного уравнения состояния // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2009. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

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

22. Рыков С.В. и др. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2008. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

23. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008. № 3. С. 30–32.

24. Рыков А.В. и др. К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических переменных / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 1. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

25. 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.

26. 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/

27. Рыков А.В. и др. Уравнение линии насыщения, удовлетворяющее модифицированному правилу криволинейного диаметра / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

28. Рыков А.В. и др. Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

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

30. Арет В.А. и др. О подготовке учебных материалов для обучения инженеров в интернете / Арет В.А., Кулаев Д.Х., Малявко Д.П., Морозов Е.А. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2006. – № 1. – Режим доступа: http://processes.open-mechanics.com/

31. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Селина Е.Г., Рыков В.А., Курова Л.В. Современные технологии обучения на примере освоения методов расчета равновесных свойств

индивидуальных веществ // Материала XIX Международной научно-методической конференции “Современное образование: содержание, технологии, качество”. Санкт-Петербург, 24 апреля 2013 г. Т. 1. С. 103–104.