

Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области

Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В.

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

Полученное в работе уравнение учитывает асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры. Количественная оценка его точности и размера рабочей области проведена на примере описания равновесных свойств хладагента R218. Погрешность описания плотности и изохорной теплоемкости в однофазной области, теплоты парообразования, давления и плотности на линии фазового равновесия предложенным неаналитическим уравнением состояния сравнима с погрешностью соответствующих экспериментальных данных.

Ключевые слова: R218, асимметричное уравнение состояния, фундаментальное уравнение состояния, равенство химических потенциалов, термодинамические свойства.

Рассмотренный в работе метод является развитием метода построения широкодиапазонного уравнения состояния, предложенного в работе [7]. Уравнения состояния, разработанные в рамках подхода [7], качественно удовлетворяют всем требованиям, которые обычно предъявляют к единым аналитическим уравнениям состояния и обеспечивают, во-первых, предельный переход в области малых плотностей ρ и давлений P к уравнению состояния идеального газа:

$$p(\rho \rightarrow 0, T) = R\rho T \quad (1)$$

Во-вторых, равенство химических потенциалов μ на обеих ветвях линии насыщения:

$$\mu^+ = \mu^- \quad (2)$$

В-третьих, выполнение правила Планка-Гиббса:

$$\left(\frac{dp_H}{dT} \right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=v_c, T=T_c} \quad (3)$$

В-четвертых, критических условий:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{v=v_c, T=T_c} = \dots = \left(\frac{\partial^4 p}{\partial \rho^4} \right)_{v=v_c, T=T_c} = 0 \quad (4)$$

Однако, при описании широкой окрестности критической точки автор [7] ограничился передачей особенностей поведения вещества в соответствии с моделью решеточного газа и не учел асимметрию реальной жидкости относительно критической изохоры. Пути устранения этого недостатка подхода, развитого в [7], и обсуждаются в данной работе.

С этой целью были проанализированы уравнения состояния, в которых учитывалась асимметрия системы жидкость-газ относительно критической изохоры [4, 6]. Обратим внимание, что в соответствии с современной теорией критических явлений [5], равновесные свойства реальной системы жидкость-газ на изолиниях в окрестности критической точки, должны удовлетворять следующим зависимостям:

– на критической изотерме:

$$\begin{aligned} \Delta p|_{\tau=0} &= \pm D_0 |\Delta \rho|^\delta + D_1 |\Delta \rho|^{\delta+1} \pm D_2 |\Delta \rho|^{\delta+\Delta/\beta} + |\Delta \rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}, \\ \Delta \mu|_{\tau=0} &= \pm B_1 |\Delta \rho|^\delta \pm B_2 |\Delta \rho|^{\delta+\Delta/\beta} + |\Delta \rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}, \\ \tilde{C}_v|_{\tau=0} &= C_1^{(1)} |\Delta \rho|^{-\alpha/\beta} + C_2^{(1)} |\Delta \rho|^{(-\alpha+\Delta)/\beta} \pm C_3^{(1)} |\Delta \rho|^{(-\alpha+\Delta_1)/\beta}, \end{aligned} \quad (5)$$

– на критической изохоре:

$$\begin{aligned} \Delta p|_{\Delta \rho=0} &= D_{-1} |\tau| + D_0 |\tau|^{2-\alpha} + D_1 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + D_2 |\tau|^{1+\Delta_2}, \\ \Delta p|_{\Delta \rho=0} &= D_{-1} |\tau| + D_0 |\tau|^{2-\alpha} + D_1 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + D_2 |\tau|^{1+\Delta_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

– на линии равновесия:

$$\Delta p|_{\tau=\tau_x} = D_{-1} |\tau_x| + D_0 |\tau_x|^{2-\alpha} + D_1 |\tau_x|^{2-\alpha+\Delta} + D_2 |\tau_x|^{2-\alpha+\Delta_1}, \quad (7)$$

Подходы к решению поставленной проблемы можно разбить на две группы: соответственно, основанные на параметрическом подходе [2, 3] и основанные на методе построения масштабных асимметричных уравнений состояния в физических переменных [4, 6, 7]. Область применения уравнений состояния, основанных на параметрической модели, в основном, ограничена широкой окрестностью критической точки. В тоже время, в работах [4, 6] показано, что предложенные в них уравнения состояния ни качественно, ни количественно не уступают параметрическим уравнениям состояния. В силу того, что регулярная

часть термодинамической поверхности описывается и количественно и качественно верно едиными уравнениями состояния в физических переменных, представляется целесообразным для решения обозначенной в данной работе проблемы в дальнейшем использовать физические переменные плотность-температура.

Фундаментальное уравнение состояния, положенное в основу рассматриваемого в данной работе метода, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{\rho_c} F(\rho, T) = & \zeta(T_s, T) \left(\sum_{i=0}^{m_1} |\tilde{\tau}_s|^{2-\alpha+\Delta_i} u_i a_i(\tilde{x}) + \frac{\rho}{\rho_c} \tilde{F}_0(T) + A_0(T) \right) + \\ & + \frac{\rho}{\rho_c} F_0(T) + \frac{RT \ln(\rho/\rho_c)}{\rho_c} \left(1 - \left(\frac{T_s}{T} \right)^{m_0} \right)^{m_0} + \\ & + \frac{RT_c \rho_c}{\rho_c} \left(1 - \frac{T_s}{T} \right)^{m_0} \sum_{i=1}^{m_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{j-1} \omega^j, \end{aligned} \quad (8)$$

где $F_0(T)$ – идеально-газовая составляющая свободной энергии Гельмгольца; $T_s = T_s(0)$ – уравнение линии насыщения; $a_i(\tilde{x})$ – масштабные функции свободной энергии [3]:

$$a_0(\tilde{x}) = A_{01} \left[(\tilde{x} + x_{01})^{2-\alpha} - \frac{x_{01}}{x_{02}} (\tilde{x} + x_{02})^{2-\alpha} \right] + B_{01} (\tilde{x} + x_{03})^\gamma + C_0 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} a_1(\tilde{x}) = & A_{11} \left[(\tilde{x} + x_{11})^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_{12}}{x_{11}} (\tilde{x} + x_{22})^{2-\alpha+\Delta} \right] + \\ & + B_{11} (\tilde{x} + x_{13})^{\gamma+\Delta} + C_1, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} a_2(x) = & A_{21} \left((\tilde{x} + x_{21})^{2-\alpha+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{22})^{2-\alpha+\Delta_1} \right) + \\ & + B_{21} \left((\tilde{x} + x_{25})^{\beta\delta+\Delta_1} - \frac{x_3}{x_4} (\tilde{x} + x_{26})^{\beta\delta+\Delta_1} \right) + \\ & + D_{21} \left((\tilde{x} + x_{27})^{\gamma+\Delta_1} - (\tilde{x} + x_{28})^{\gamma+\Delta_1} \right) + C_2, \end{aligned} \quad (11)$$

$$a_3(x) = A_{31} \left((\tilde{x} + x_{31})^{2-\alpha+\Delta_2} - \frac{x_{31}}{x_{32}} (\tilde{x} + x_{32})^{2-\alpha+\Delta_2} \right) + D_{31} (\tilde{x} + x_{34})^{\gamma+\Delta_2} + C_3. \quad (12)$$

Здесь \tilde{x} – обобщенная масштабная переменная Рыкова; $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \Delta_i$ – критические индексы.

В формуле (8) функции $\tilde{F}_0(T)$ и $A_0(T)$ – это аналитические функции температуры, которые представлены в виде:

$$\tilde{F}_0(T) = \sum_{i=3}^{m_1} a_i \tau^{i-1} \quad A_0(T) = \sum_{j=0}^{m_2} b_j \tau^j$$

Функция $\zeta(T_s, T)$ представлена в виде произведения двух функций:

$$\zeta(T_s, T) = \vartheta(T_s, T) \cdot \chi(T). \quad (13)$$

Если в термическое уравнение, полученное на основе (8) подставить $T = T_s$, то в результате получим выражение для давления на линии упругости:

$$P_H = -P_C \left[\sum_{i=0}^{n_1} u_{ij} \left| \frac{\tau_s}{x_0} \right|^{2-\alpha+\Delta_i} a_i(x_0) + A_0(T_s) \right] \chi(T_s). \quad (14)$$

Функция $\vartheta(T_s, T)$ выбрана в соответствии с [7]:

$$\vartheta(T_s, T) = k_0 \left(\frac{T_s(\omega)}{T} \right)^{k_0-1} - (k_0 - 1) \left(\frac{T_s(\omega)}{T} \right)^{k_0}. \quad (15)$$

в которой показатель степени $k_0 \in 2$.

Обратим внимание, что частная производная $\vartheta'_\omega = (\partial \vartheta / \partial \omega)_T$ обращается в нуль в каждой точке линии фазового равновесия.

Термическое уравнение состояния с учетом уточнений, сделанных о функциях $\zeta(T_s, T)$ и $\vartheta(T_s, T)$, принимает следующий вид:

$$\frac{P}{P_c} = \sum_{i=0}^{n_1} \mu_{ij} |\tilde{\tau}_s|^{1-\alpha+\Delta_i} \left[\omega \zeta(T_s, T) \tilde{\tau}_s' h_i(\tilde{x}) + \tilde{\tau}_s (\omega \zeta'_{\omega} - \zeta(T_s, T)) a_i(\tilde{x}) \right] +$$

$$+ \omega^2 \mathfrak{D}'_{\omega} \sum_{i=3}^{m_1} a_i \tau^{i-1} + \left(\omega \zeta'_{\omega} - \zeta(T_s, T) \sum_{i=1}^{m_2} b_i \tau^i \right) + \frac{\rho TR}{P_c} \Delta T_{sm}^{m_0-1} \times$$

$$\times \left[\Delta T_{sm} - m_0 n_0 \omega \ln \omega \left(\frac{T_s(\omega)}{T} \right) \cdot \left(\frac{T_s(\omega)}{T} \right)^{m_0-1} \right] + \zeta(T_s, T) - \omega \zeta'_{\omega} +$$
(16)

$$+ \frac{RT_c \rho_c}{P_c} \sum_{i=2}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \omega^j \left[(i-1) \Delta T_s - n_0 \frac{\omega T_s'(\omega)}{T} \right] \frac{\Delta T_s^{m_0-1}}{t^{j-1}}.$$

В силу того, что $\mu = F + p/\rho$, используя формулы (8) и (16), можно показать, что равенство (1) в рамках рассмотренного в работе подхода выполняется строго в каждой точке линии фазового равновесия.

Предложенное в данной работе фундаментальное асимметричное уравнение состояния также верно, как и асимметричное масштабное уравнение состояния [10], передает как требования (1) и (4), так и зависимости (5) и (7).

Количественная оценка его точности и размера рабочей области проведена на примере описания равновесных свойств хладона R218. Погрешность описания плотности и изохорной теплоемкости в однофазной области, теплоты парообразования, давления и плотности на линии фазового равновесия предложенным фундаментальным асимметричным уравнением состояния сравнима с погрешностью соответствующих экспериментальных данных. Полученные результаты (см. рис. 1 и рис. 2) позволяют сделать вывод о том, что рабочая область фундаментального асимметричного уравнения состояния (8) ограничена по температуре диапазоном 190÷430 К, а по давлению 50 МПа.

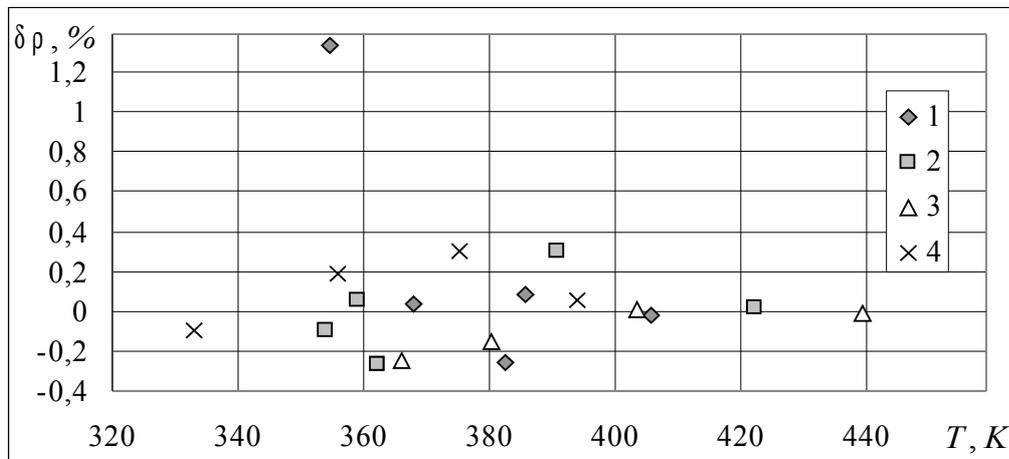


Рис. 1. Отклонения значений плотности, рассчитанных по уравнению состояния (16) данной работы, от экспериментальных данных [1]: 1 – 564,6 кг/м³; 2 – 479,9 кг/м³; 3 – 375,3 кг/м³; 4 – 187,8 кг/м³.

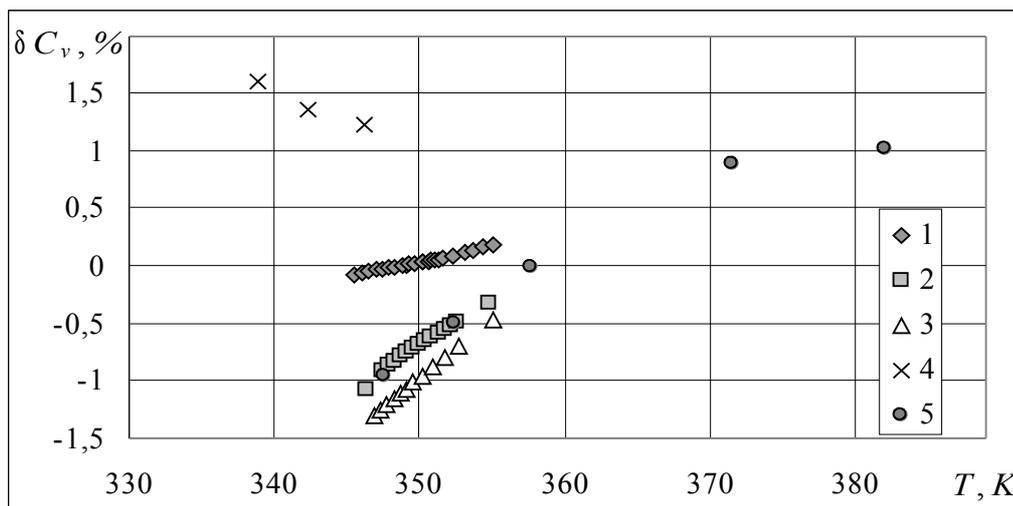


Рис.2. Отклонения значений C_v хладагента 218, рассчитанных на основе фундаментального асимметричного уравнения состояния (8) данной работы, от опытных данных Рыкова В.А. [6] и Рябушевой Т.И. [9]. Изохоры: 1 – 806 кг/м³; 2 – 503 кг/м³; 3 – 685 кг/м³; 4 – 377 кг/м³; 5 – 995 кг/м³.

Список литературы:

1. Brown I. A. Physical properties of perfluoropropane // J. Chem. Eng. Data. – 1963. Vol. 8, № 11. P. 106–108.
2. Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H. A universal representation of the thermodynamic properties of fluids in the critical region // Intern. J. Thermoph. – 1984. – V.5, № 2. – P. 195–208.
3. Адамов Ш.П., Анисимов М.А., Киселев С.Б., Смирнов В.А. Уравнение состояния и методы расчета теплофизических свойств в окрестности критической точки // ИФЖ. – 1981, – Т. 40, № 2, – С. 163–164.
4. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. – 2008. – № 2. – С.36–39.
5. Ма Ш. Современная теория критических явлений. – М.: Мир. – 1980. – 298 с.
6. Рыков В.А. Анализ закономерностей изменения термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров состояния, включая окрестность критической точки и метастабильную область // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Л.: ЛТИХП, – 1988. – 275 с.
7. Рыков В.А. Единое неаналитическое уравнение состояния газа и жидкости и таблицы термодинамических свойств аргона и хладагентов R134a, R218, R134a // Дис. на соискание уч.ст. докт. техн. наук. СПб.: СПбГУНиПТ, 2000. – 456 с.
8. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Выбор структуры асимметричных масштабных функций свободной энергии в физических переменных // Вестник Международной академии холода. – 2009. – № 1. – С. 43–45.

9. Рябушева Т.И. Исследование изохорной теплоемкости холодильных агентов // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – Л.: ЛТИХП, – 1979. –189 с.

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

Method of construction of the fundamental equation of state considering features of critical area

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

*National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics*

The equation received in work considers asymmetry of a real liquid concerning critical isochoruses. The quantitative estimation of its accuracy and the size of working area is spent on an example of the description of equilibrium properties R218. The error of the description of density and isochoric thermal capacities in single-phase area, warmth of steam formation, pressure and density on a line of phase balance the offered not analytical equation of state is comparable with a margin error corresponding experimental data.

Key words: R218, asymmetrical equation of state, fundamental equation of state, equality of the chemical potentials, thermodynamic properties.