

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ МАСШТАБНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ФЛЮИДОВ С УЧЕТОМ АСИММЕТРИИ

П. П. Безверхий^{a,b*}, В. Г. Мартынец^a, Э. В. Матизен^a

^a Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия

^b Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 20 марта 2009 г.

Предложено непараметрическое масштабное уравнение состояния в явной форме с учетом асимметрии реальной жидкости, которое в приведенных переменных плотности $(\rho - \rho_c)/\rho_c$ и температуры $(T - T_c)/T_c$ адекватно описывает P - ρ - T -данные вблизи критических точек флюидов. Аппроксимация новым уравнением P - ρ - T -данных He^4 , SF_6 и изобутана в критической области показывает, что вполне достаточно учитывать асимметрию по плотности в членах уравнения состояния. Расчет асимметрии пограничной кривой по константам асимметричного уравнения состояния приводит к совпадению с ходом «закона прямолинейного диаметра» для экспериментальных кривых насыщения в данных жидкостях не только в асимптотической, но и в достаточно далекой по плотности от критической точки области ($|(\rho - \rho_c)/\rho_c| < 0.5$). Предлагаемое асимметричное уравнение состояния описывает P - ρ - T -данные в критической области ($|(\rho - \rho_c)/\rho_c| < 0.1$) с погрешностью, не превышающей экспериментальную. Получены также явные выражения энтропии и теплоемкости, учитывающие асимметрию по плотности при их расчете с использованием констант уравнения состояния. Новое уравнение сохраняет преимущества простоты применения к описанию P - ρ - T -данных и теплоемкости в отличие от параметрических уравнений состояния на основе линейной модели Скофилда.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Jk, 64.10.+h

1. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Масштабные уравнения состояния применяются для описания симметричных систем, подобных модели Изинга, вблизи критических точек. Для расширения области применимости скэйлинга предложены варианты этих уравнений, учитывающие асимметрию и неасимптотическое поведение реальных жидкостей, см., например, [1–3]. Одновременно усложнился вид таких уравнений состояния, так как они получены на основе параметрической линейной модели Скофилда [4].

В этой работе для учета асимметрии реальных жидкостей относительно критической изохоры применен метод, использованный нами ранее для получения простого симметричного масштабного уравнения состояния для флюидов, которое в явном виде

выражает давление P как функцию $\tau = (T - T_c)/T_c$, $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ (ρ — плотность, T — температура) и описывает не только P - ρ - T -данные, но и теплоемкость в критической области [5–8]. Следуя этому методу, запишем выражение для обобщенного упорядочивающего поля h_1 (аналога химического потенциала для симметричных систем) в виде

$$h_1 = mA_1|A_1|^{\delta-1} + kA_1[(h_2 - h_p)^\gamma - (h_b - h_p)^\gamma - |h_b|^\gamma], \quad (1)$$

где

$$h_b = -q|A_1|^{1/\beta}, \quad h_p = -q_p|A_1|^{1/\beta}. \quad (2)$$

В уравнениях (1), (2) h_2 — обобщенное неупорядочивающее поле (аналог температуры), сопряженное обобщенной плотности A_2 (аналог энтропии), A_1 — сопряженная полю h_1 обобщенная плотность (аналог плотности системы), входящие в дифференциал $d\Phi = A_1 dh_1 + A_2 dh_2$ термодинамического

*E-mail: ppb@che.nsk.su

потенциала симметричной системы; γ — критический индекс сжимаемости на критической изохоре, β — индекс пограничной кривой, $\delta = (\gamma + \beta)/\beta$ — индекс критической изотермы; m, k — системно-зависимые подгоночные константы. Поле h_b — значения h_2 на кривой насыщения (бинодали), h_p — значения h_2 на S -спинодали (кривой расходимости обобщенной восприимчивости $(\partial A_2/\partial h_2)_{h_1}$, расположенной в лабильной области [6]). В уравнении (2) $q = (m/k)^{1/\gamma}$ и q_p — коэффициенты бинодали и S -спинодали, связанные соотношением универсальности $q_p/q = 4.0015$ [8] при значениях $\gamma = 1.239$, $\beta = 0.3255$ для трехмерной модели Изинга [1], принятых в качестве универсальных в данной статье для описания разных по асимметрии He^4 , SF_6 и изобутана. Спинодаль $h_s = -q_s|A_1|^{1/\beta}$ для уравнения (1) (кривая расходимости обобщенной сжимаемости $(\partial A_1/\partial h_1)_{h_2}$, ограничивающая область лабильных состояний), где h_s — значения h_2 на спинодали, находится из обычного определения $(\partial h_1/\partial A_1) = 0$ при $h_2 = \text{const}$. При этом отношение $q_s/q = 2.4196$ находится путем численного решения соответствующего нелинейного уравнения [8] при известном отношении $q_p/q = 4.0015$.

Перейдем к описанию критической области жидкости с помощью преобразований Покровского [9], выбрав в качестве аналога поля h_1 отклонение химического потенциала μ от его значения μ_c в критической точке. Согласно [9], $\mu - \mu_c, \Delta\rho, \sigma, \tau$ являются линейной комбинацией полей и сопряженных им плотностей симметричной системы:

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= A_1 + bA_2, & \sigma &= A_2 + aA_1, \\ h_1 &= \eta + a\tau, & h_2 &= \tau + b\eta, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\eta = (\mu - \mu_c)(\rho_c/P_c)$, $\sigma = (s - s_c)(T_c/P_c)$, P — давление, s — энтропия единицы объема, индекс «с» отмечает критическое значение величины, a и b — константы, определяющие величину «перемешивания» полей.

Используя уравнение (1), получим уравнения состояния в симметричных переменных, связанных через уравнения (3) с измеряемыми величинами P, ρ и T . Очевидно, дифференциал $dP = \rho d\mu + s dT$ [10] в безразмерных переменных имеет вид

$$d\pi = (1 + \Delta\rho) d\eta + (\sigma + s_c T_c/P_c) d\tau, \quad (4)$$

или, переходя с помощью формул (3) к переменным симметричной модели,

$$d\pi = \left(\frac{1-bM}{1-ab} + A_1 \right) dh_1 + \left(\frac{M-a}{1-ab} + A_2 \right) dh_2. \quad (5)$$

Здесь $\pi = (P - P_c)/P_c$, $M \equiv s_c T_c/P_c$.

Дифференциал $d\pi$ (5) также является полным в силу полноты $d\Phi$ для симметричной системы. Это позволяет получить выражение для A_2 [8]:

$$A_2 = -k\gamma \int A_1 \left(h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta} \right)^{\gamma-1} \times dA_1 + \varphi_1(h_2), \quad (6)$$

где $\varphi_1(h_2)$ — неизвестная функция, связанная с регулярной частью A_2 . Интеграл в формуле (6) может быть записан в виде ряда (при $h_2 > 0$ и при $h_b < h_2 < 0$). Разлагая в ряд подынтегральную функцию (с предварительной заменой переменной интегрирования A_1 на $t = h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta}$ при условии $h_2 < t$) и интегрируя, получим выражение для A_2 в виде

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{k\gamma\beta (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^{1-\alpha}}{q_p^{2\beta}} \times \\ &\times \left[\frac{1}{\alpha-1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2\beta-n)!}{n!(n+\alpha-1)} \frac{(-h_2)^n}{(h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^n} \right] + \\ &+ C_1 h_2, \end{aligned} \quad (7)$$

где для φ_1 выбран простейший вид $\varphi_1(h_2) = C_1 h_2$, C_1 — константа. Из выражения (7) можно получить асимптотический вид A_2 на критической изохоре ($A_1 = 0$):

$$A_2(h_2, A_1 = 0) = C_s h_2^{1-\alpha} + C_1 h_2, \quad (8)$$

где $1 - \alpha = \gamma + 2\beta - 1$, $C_s = k\beta\gamma B(\alpha - 1, 2\beta)/q_p^{2\beta}$, $B(\alpha - 1, 2\beta)$ — бета-функция Эйлера, значение которой при $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.3255$ равно 2.6396.

Получив аналитический вид для A_2 (6), восстановив $d\pi$ (5), интегрируя первый член (5) по h_1 от 0 до h_1 при $h_2 = \text{const}$, а второй член (5) по h_2 от 0 до h_2 при $h_1 = 0$ (меняя порядок интегрирования в нем и считая, что условие $h_1 = 0$ выполняется при $A_1 = 0$), имеем для давления в симметричных переменных:

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{1-bM}{1-ab} h_1 - \frac{k\delta}{1+\delta} (q_p - q)^\gamma |A_1|^{\delta+1} + \\ &+ k A_1^2 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^{\gamma-k} \int_0^{A_1} x \left(h_2 + q_p |x|^{1/\beta} \right)^\gamma dx + \\ &+ \frac{(M-a)h_2}{1-ab} + \frac{C_s h_2^{2-\alpha}}{2-\alpha} + \frac{C_1 h_2^2}{2}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $h_1 = -k(q_p - q)^\gamma A_1 |A_1|^{\delta-1} + k A_1 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma$ следует из уравнений (1), (2). Это уравнение состояния в силу условий (3) при $b = 0$ ($\Delta\rho = A_1, \tau = h_2$)

совпадает с полученной ранее формой симметричного уравнения состояний [6]. В симметричной модели пограничная кривая находится из условия $h_1 = 0$, которое для уравнения (1) приводит к зависимости (2) для $h_2 = h_b$ со значением $q = (m/k)^{1/\gamma}$. Для учета асимметрии кривой насыщения согласно (3) имеем на кривой равновесия фаз ($h_1 = 0$) $\eta = -a\tau$, $h_2 = (1 - ab)\tau$, т. е. ввиду предполагаемой малости b можно считать $h_2 = \tau$. Следовательно, асимметрия в основном определяется преобразованием плотности $\Delta\rho = A_1 + bA_2$, где интеграл в формуле (6) вдоль кривой насыщения в пределах от 0 до A_1 может быть записан точным выражением с учетом связи $h_2 = -q|A_1|^{1/\beta}$ и вида интеграла на нижнем пределе (8):

$$A_2 = \left[-\frac{k\gamma\beta(q_p - q)^{\gamma-1}}{q^{1-\alpha}(1-\alpha)} - C_s \right] |h_2|^{1-\alpha}. \quad (10)$$

Подставляя $h_2 = \tau$ и $A_1 = \Delta\rho - bA_2$ (где A_2 определяется формулой (10)) в выражение $h_2 = -q|A_1|^{1/\beta}$, запишем асимметричный вид бинодали

$$\Delta\rho = \pm \left(\frac{\tau}{-q} \right)^\beta - b \left[\frac{k\gamma\beta}{1-\alpha} \frac{(q_p - q)^{\gamma-1}}{q^{1-\alpha}} + C_s \right] |\tau|^{1-\alpha}$$

и «закон прямолинейного диаметра»

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2\rho_c} = 1 - b \left[\frac{k\beta\gamma(q_p - q)^{\gamma-1}}{(1-\alpha)q^{1-\alpha}} + C_s \right] |\tau|^{1-\alpha}. \quad (11)$$

Эти выражения соответствуют асимметрии по скейлингу [9]. Асимметричный вид спинодали соответствует бинодали с заменой q на q_s .

Для получения асимметричного уравнения состояния из формулы (9) с помощью преобразований (3) применим также приближение $h_2 = \tau$, учитывая, что на критической изохоре ($A_1 = 0$) выполняется условие $h_1 = 0$, как и для кривой равновесия фаз. Замена A_1 в уравнении состояния (9) на выражение $A_1 = \Delta\rho - bA_2(\tau, A_1 \approx \Delta\rho)$ в качестве первого приближения, где интеграл A_2 в пределах $0-\Delta\rho$ представляется формулой (6) или (7), приводит к громоздкому и неудобному для практики выражению асимметричного уравнения состояния. Поэтому запишем интеграл в выражении (6), преобразуя его по формуле «взятия по частям» в пределах от 0 до $\Delta\rho$ к виду, содержащему под интегралом множитель $(h_2 + q_p|A_1|^{1/\beta})^\gamma$, который можно разложить по отношению $q_p|A_1|^{1/\beta}/h_2 < 1$ с хорошей точностью ($\gamma \approx 1$) до членов первого порядка [5]. В результате получаем аппроксимационную формулу для A_2 :

$$A_2 = -k\gamma \int_0^{\Delta\rho} x \left(\tau + q_p|x|^{1/\beta} \right)^{\gamma-1} dx \approx \approx -k\gamma|\tau|^{\gamma-1} \frac{\Delta\rho^2}{2}, \quad (12)$$

где принято в качестве нулевого приближения $A_1 \approx \Delta\rho$ с учетом того, что $\Delta\rho$ для симметричной системы мало отличается от $\Delta\rho$ реальной жидкости. Расчет с константами симметричного уравнения состояния показывает, что поведение аппроксимации A_2 (12) и точной формулы (7) для A_2 в пределах $0-\Delta\rho$ практически совпадает в широком интервале по $\Delta\rho$ вне асимптотической области. В результате имеем простое преобразование A_1 в плотность с учетом асимметрии:

$$A_1 = \Delta\rho + bk\gamma|\tau|^{\gamma-1} \frac{\Delta\rho^2}{2}. \quad (13)$$

Разлагая в ряд с такой же точностью скобку $(h_2 + q_p|x|^{1/\beta})^\gamma$ под интегралом в уравнении состояния (9) и учитывая выражение для h_1 , формулу (13) для A_1 и $\tau = h_2$, получим масштабное уравнение состояния с асимметричными членами, удобное для аппроксимации $P-\rho-T$ -данных:

$$\begin{aligned} \pi = \frac{1 - bM}{1 - ab} & \left[-k(q_p - q)^\gamma A_1 |A_1|^{\delta-1} + \right. \\ & \left. + kA_1 \left(\tau + q_p|A_1|^{1/\beta} \right)^\gamma \right] - \\ & - \frac{k\delta}{1 + \delta} (q_p - q)^\gamma |A_1|^{\delta+1} + kA_1^2 \left(\tau + q_p|A_1|^{1/\beta} \right)^\gamma - \\ & - k|\tau|^{\gamma-1} A_1^2 \left(\frac{\tau}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta} q_p|A_1|^{1/\beta} \right) + \frac{(M-a)\tau}{1-ab}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$A_1 = \Delta\rho + bk\gamma|\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2/2.$$

При выводе выражения (14) учтено, что интеграл в уравнении состояния (9) на нижнем пределе равен $-C_s h_2^{(2-\alpha)}/(2-\alpha) - C_1 h_2^2/2$. Следует отметить, что приближенное выражение для интеграла, примененное в уравнении состояния (14), непригодно в пределе $\tau \rightarrow 0$ и $\Delta\rho \rightarrow -1$ (разложение интеграла в формуле (9) в этом пределе ведется по $h_2/q_p|x|^{1/\beta} < 1$). При вычислении производных от давления также следует пользоваться исходным уравнением состояния (9), приближением (13) для A_1 и $\tau = h_2$. Например, для сжимаемости из уравнений (9), (13) получаем выражение

$$(\partial\Delta\rho/\partial\pi)_\tau = \left[- (q_p - q)^\gamma \delta |A_1|^{\delta-1} + \left(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta} \right)^{\gamma-1} \left(\tau + \delta q_p |A_1|^{1/\beta} \right) \right]^{-1} \times \times [k(k_1 + A_1)(1 + bk\gamma\tau^{\gamma-1}\Delta\rho)]^{-1},$$

где $k_1 = (1 - bM)/(1 - ab)$ и A_1 находятся из формулы (13). Преобразования $\sigma = A_2 + aA_1$ для энтропии, $\tau = h_2$ и выражения (7), (13) позволяют учесть также асимметрию в поведении энтропии и теплоемкости. Для теплоемкости C_v на изохоре получаем

$$\frac{T_c^2 \rho C_v}{P_c T} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau} \right)_\rho = -k\gamma(\gamma - 1) \times \times \int \left(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta} \right)^{\gamma-2} A_1 dA_1 + bk\gamma(\gamma - 1) \times \times \left[a - k\gamma A_1 \left(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta} \right)^{\gamma-1} \right] \times \times \frac{|\tau|^{\gamma-2} \Delta\rho^2}{2} + C_1, \quad (15)$$

где интеграл представлен рядом в явном виде (для $\tau > \tau_b$ — температуры бинодали):

$$\int \left(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta} \right)^{\gamma-2} A_1 dA_1 = = - \frac{\beta(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta})^{-\alpha}}{q_p^{2\beta}} \times \times \left[\frac{1}{\alpha} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2\beta - n)!}{n!(n + \alpha)} \frac{(-\tau)^n}{(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta})^n} \right],$$

а вместо A_1 подставляется (13). На критической изохоре ($A_1 = 0$) из формулы (15) следует:

$$\frac{T_c^2 \rho C_v}{P_c T} = \left[k\beta\gamma(\gamma - 1) \frac{B(\alpha, 2\beta)}{q_p^{2\beta}} \right] \tau^{-\alpha} + C_1,$$

где $B(\alpha, 2\beta) = 9.8340$ — бета-функция Эйлера (при $\alpha = 0.11, \beta = 0.3255$). Формула для C_v (15) при $b = 0$ переходит в уравнение для теплоемкости симметричной системы, расчет по которому совпадает с данными C_v для He^4 с погрешностью до 4% [5].

В асимметричном уравнении состояния (14) подгоночными константами являются k, q (или m), a, b . Безразмерная энтропия M в критической точке может также быть подгоночной константой или ее значение рассчитывается из термодинамических данных. Асимметричное уравнение состояния (14) содержит до пяти подгоночных констант и по структуре сходно с простым симметричным уравнением состояния в явном виде, предложенным нами ранее в качестве нулевого приближения [11] для описания только P - ρ - T -данных.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Для определения подгоночных констант уравнения (14) мы взяли P - ρ - T -данные по He^4 [12] и по SF_6 [13], являющиеся наиболее точными в критической области, при получении которых интервал по плотности был достаточно широким ($|\Delta\rho| < 0.5$). Это важное условие, так как асимметрия пограничной кривой для этих систем, как показал анализ данных [14, 15], экспериментально становится заметной для He^4 при $|\Delta\rho| > 0.3$, для SF_6 — при $|\Delta\rho| > 0.25$. Внутри этих интервалов плотности бинодаль может быть описана также симметричной кривой в пределах погрешности эксперимента. Для изобутана ($i\text{-C}_4\text{H}_{10}$) мы использовали P - ρ - T -данные в интервале от 380 К до 500 К из нескольких работ разных авторов [16–22], так как данных для критической области в пределах $|\Delta\rho| < 0.5$ и $|\tau| < 0.2$ в рамках одной работы нет (несмотря на значительное число исследований), и построенные на основе их данных многоконстантные справочные уравнения состояния в виде полиномов, см., например, недавнюю статью с обзором [23].

Для аппроксимации P - ρ - T -данных уравнением (14) нами использованы экспериментальные величины P_c, ρ_c, T_c , рекомендованные в работах для гелия [24] ($T_c = 5.1968$ К, $P_c = 0.227195$ МПа (1704.1 Торр), $\rho_c = 69.56$ кг/м³) и для SF_6 [13] ($T_c = 318.723$ К, $P_c = 3.755$ МПа, $\rho_c = 742.26$ кг/м³). Эти же значения P_c, ρ_c, T_c использовались нами ранее при аппроксимациях P - ρ - T -данных симметричным непараметрическим уравнением состояния (см., например, [5]) и объединенным уравнением состояния [17]. Массивы данных включали 20 изотерм, 553 точки ($-0.030 < \tau < 0.035$) для He^4 [12] и 24 изотермы, 555 точек ($-0.30 < \tau < 0.08, P \leq 10$ МПа) для SF_6 [13], из которых выбирались точки в заданных интервалах по плотности. Сводный массив данных для изобутана включал 17 изотерм, 217 точек ($-0.08 < \tau < 0.23, P \leq 22$ МПа). Значения $T_c = 407.81$ К, $P_c = 3.629$ МПа, $\rho_c = 225.5$ кг/м³ для изобутана, которые использованы ранее и в других уравнениях состояния, взяты из работ [23, 25], так как экспериментальные величины у разных авторов находятся в интервалах: по T_c — от 407.76 К [18] до 407.885 К [16], по ρ_c — от 221 кг/м³ [20] до 233 кг/м³ [18]. Для адекватного сравнения разных систем значения критических индексов при аппроксимациях данных этих флюидов не были подгоночными, а взяты из трехмерной модели Изинга [1].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ АППРОКСИМАЦИИ

Для нахождения подгоночных констант уравнения состояния (14) применялись стандартный метод наименьших квадратов (для линейных систем нормальных уравнений) и метод конфигураций (для нелинейных уравнений). Среднеквадратичная погрешность аппроксимации σ оценивалась по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-n} \sum_1^N (P_{i,exp} - P_{i,calc})^2},$$

где N — число точек выборки из массива данных, n — число констант уравнения состояния, $P_{i,exp} - P_{i,calc}$ — разность между экспериментальным и расчетным значением давления. При изменении P более, чем в 5–10 раз в интервалах по ρ и T , минимизировался также и относительный вклад этой разности в квадратичный функционал, при этом

$$\sigma\% = \sqrt{\frac{1}{N-n} \sum_1^N \left(\frac{P_{i,exp} - P_{i,calc}}{P_{i,exp}} \right)^2} \cdot 100\%.$$

При оптимальных значениях констант асимметричного уравнения состояния (14) для He^4 ($q = 0.48643$, $k = 6.9864$, $a = 0.8680$, $b = -0.00965$, $M = 4.8598$ при $\sigma/P_c = 0.22\%$), для SF_6 ($q = 0.2080$, $k = 14.6102$, $a = 0.9444$, $b = -0.0148$, $M = 8.4043$ при $\sigma\% = 0.53\%$) и изобутана ($q = 0.19790$, $k = 13.0811$, $a = 1.8701$, $b = -0.0195$, $M = 9.3781$ при $\sigma\% = 0.54\%$) в интервале аппроксимации $-0.45 < \Delta\rho < 0.45$ описание P - ρ - T -данных этих систем осуществляется с погрешностью, сравнимой с погрешностью для симметричного уравнения состояния [6] в тех же интервалах аппроксимации по $\Delta\rho$ и τ (для He^4 имеем $\sigma/P_c = 0.23\%$, для SF_6 величина $\sigma\% = 0.61\%$, для изобутана $\sigma\% = 0.45\%$).

Из сравнения значений σ очевидно, что для описания P - ρ - T -данных He^4 , SF_6 и изобутана в критической области вполне достаточно симметричного уравнения состояния, что подтверждает ранее использованное предположение о возможности пренебрежения асимметричными добавками при получении непараметрического уравнения состояния в первом приближении [6]. Однако при описании кривых фазового равновесия (закона «прямолинейного диаметра») и изотерм при $\tau < 0$ необходим учет асимметрии для всех систем, причем выбор интервала P - ρ - T -данных по $\Delta\rho$ для описания асимметричным уравнением состояния зависит от степени асимметрии системы, которая для SF_6 и изобутана заметно больше, чем для He^4 .

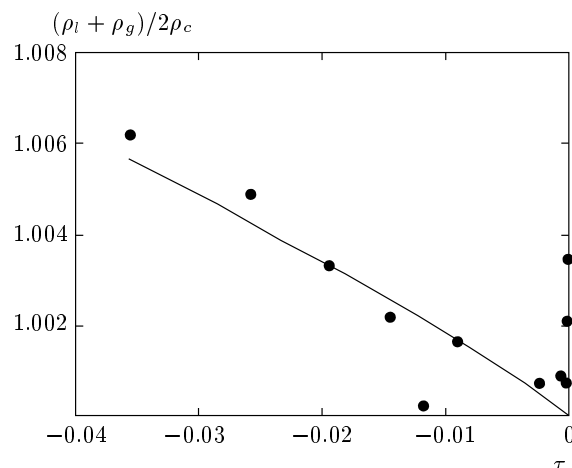


Рис. 1. Асимметрия бинадали в окрестности критической точки He^4 : • — данные работы [14], линия — расчет по формуле (11) с константами асимметричного уравнения состояния

На рис. 1–3 показано поведение полусуммы $(\rho_l + \rho_g)/2\rho_c$ (11), для расчета которой использованы константы асимметричного уравнения состояния, в сравнении с экспериментальными данными (точки) по кривой насыщения для He^4 [14] в критической области, SF_6 [15] и изобутана [17, 26–28], для которых данные получены в более широком интервале по τ . Хорошее согласие с независимыми данными по кривым фазового равновесия этих систем показывает применимость асимметричного непараметрического уравнения состояния для предсказания поведения и других особенностей термодинамических свойств систем в широкой окрестности критической точки.

Среднее отклонение данных в критической области относительно асимметричного уравнения состояния сравнимо с погрешностью измерений P - ρ - T -данных этих систем в интервале $|\Delta\rho| < 0.4$. Вне этого интервала отклонение растет с удалением от критической точки, что закономерно с учетом того, что масштабные уравнения состояния являются асимптотическими. Для лучшего описания эксперимента в широких интервалах состояний необходим учет неасимптотических поправок [29] или объединение («сшивка») масштабного уравнения с регулярным уравнением, см., например, [30, 31]. Аппроксимация такими уравнениями дает меньшую погрешность, что естественно, поскольку вводятся дополнительные подгоночные константы. Непараметрическое асимметричное уравнение состояния в явном виде с минимальным числом системно-зависимых констант дает преимуще-

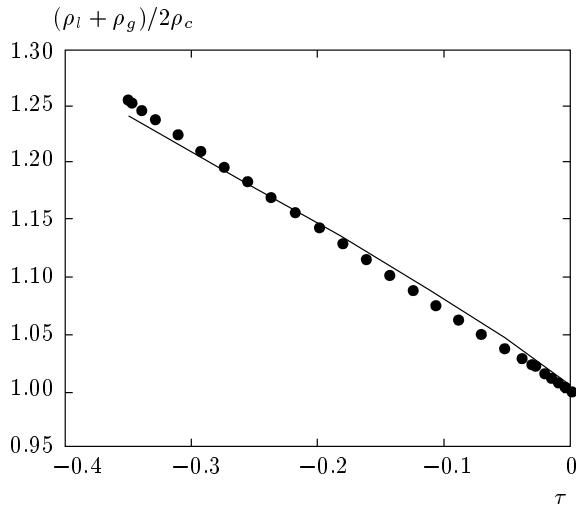


Рис. 2. «Прямолинейный диаметр» кривой равновесия фаз SF₆. Точки — данные работы [15], линия — расчетное поведение асимметрии бинодали по (11) с константами асимметричного уравнения состояния, полученными при аппроксимации P - ρ - T -данных SF₆ [13] в критической области

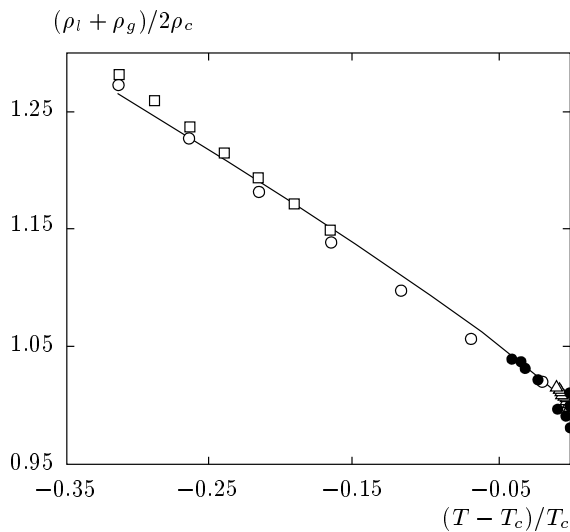


Рис. 3. Изобутан. Поведение «прямолинейного диаметра», рассчитанное по формуле (11) с константами асимметричного уравнения состояния (14). Линия — расчет, точки — экспериментальные данные кривой равновесия фаз: \circ — [17], \square — [26], \bullet — [27], \triangle — [28]

щества простоты использования по сравнению с другими видами масштабных уравнений состояния на основе линейной модели [1, 2, 4] при описании термодинамических данных.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе новой функциональной зависимости скэйлингового поля с учетом бинодали и S -спинодали в явной форме получено асимметричное непараметрическое уравнение состояния, дающее простое описание асимметрии термических и калорических свойств жидкостей в явном виде. Это уравнение состояния имеет пять подгоночных констант. Новое уравнение состояния имеет правильные асимптотики различных термодинамических свойств в критической точке. В широкой области состояний вокруг критической точки оно описывает корректно P - ρ - T -зависимости разных систем в пределах погрешности до 0.5%. Предлагаемое асимметричное уравнение состояния проще, чем известные параметрические уравнения состояния, удобнее при практическом применении и дает простое выражение для асимметрии бинодали, верно предсказывающее поведение «прямолинейного диаметра» экспериментальных кривых фазового равновесия разных по асимметрии систем (He⁴, SF₆, изобутан) в критической области. Сравнение расчетной асимметрии по плотности для C_v в рамках данной модели с данными по теплоемкости этих систем возможно при наличии данных C_v на изотермах в критической области.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта № 81 и РФФИ (грант № 06-08-00456-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. A. Agayan, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers, *Phys. Rev. E* **64**, 026125-1-19 (2001).
2. S. B. Kiselev and D. G. Friend, *Fluid Phase Equilib.* **162**, 51 (1999).
3. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен и др., *ТВТ* **26**, 700 (1988).
4. P. Schofield, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 606 (1969).
5. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, *ТВТ* **45**, 510 (2007).
6. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, *ЖЭТФ* **132**, 162 (2007).
7. P. P. Bezverkhy, V. G. Martynets, and E. V. Matizen, *J. Engin. Thermoph.* **16**, 164 (2007).

8. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, ЖФХ **81**, 978 (2007).
9. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, 3-е изд., Наука, Москва (1976).
11. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, ЖЭТФ **126**, 1146 (2004).
12. В. Ф. Кукарин, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен и др., ФНТ **6**, 549 (1980).
13. M. Funke, R. Kleinrahm, and W. Wagner, J. Chem. Thermodynamics **34**, 717 (2002).
14. P. R. Roach, Phys. Rev. **170**, 213 (1968).
15. M. Funke, R. Kleinrahm, and W. Wagner, J. Chem. Thermodynamics **34**, 735 (2001).
16. G. Masui, Y. Honda, and M. Uematsu, J. Chem. Thermodynamics **38**, 1711 (2006).
17. H. Miyamoto, T. Koshi, and M. Uematsu, J. Chem. Thermodynamics **40**, 1222 (2008).
18. Y. Kayukawa, M. Hasumoto, Y. Kano et al., J. Chem. Eng. Data **50**(2), 556 (2005).
19. H. Miyamoto and M. Uematsu, J. Chem. Thermodynamics **38**, 360 (2006).
20. J. A. Beattie, D. G. Edwards, and S. Marple, J. Chem. Phys. **17**, 576 (1949).
21. J. A. Beattie, S. Marple, and D. G. Edwards, J. Chem. Phys. **18**, 127 (1950).
22. M. Waxman and J. S. Gallagher, J. Chem. Eng. Data **28**(2), 241 (1983).
23. D. Bucker and W. Wagner, J. Phys. Chem. Ref. Data **35**, 929 (2006).
24. В. Ф. Кукарин, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен и др., ФНТ **7**, 1501 (1981).
25. J. M. H. Levelt Sengers, B. Kamgar-Parsi, and J. V. Sengers, J. Chem. Eng. Data **28**(4), 354 (1983).
26. S. Glos, R. Kleinrahm, and W. Wagner, J. Chem. Thermodynamics **36**, 1037 (2004).
27. Y. Higashi, J. Chem. Eng. Data **51**, 406 (2006).
28. R. Goodwin and W. Haynes, NBS Tech. Note No.1051 (1982).
29. А. Т. Берестов, ЖЭТФ **72**, 348 (1977).
30. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, СФТП **3**, 13 (2008).
31. M. S. Shin, Y. Lee, and H. Kim, J. Chem. Thermodynamics **40**, 174 (2008).