

УДК: 536.71

Простое фундаментальное уравнение состояния жидкости, газа и флюида для ксенона

А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, О.С. Дутова

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

С помощью развитых ранее авторами методов и подходов получено новое фундаментальное малопараметрическое уравнение состояния (в виде приведенной функции Гельмгольца) для описания термодинамических свойств ксенона. Оно позволяет с достаточно высокой точностью, близкой к точности эксперимента, описывать термические свойства газа, жидкости и флюида в интервале плотностей от плотности в идеальном газе до плотности в тройной точке, за исключением критической области. Рассчитаны calorические свойства и скорость звука ксенона без привлечения каких либо calorических данных, за исключением энтальпии идеального газа. Полученные в результате вычислений значения изобарной теплоемкости, скорости звука и других термодинамических свойств хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фундаментальное уравнение, фактор сжимаемости, температура, давление, плотность, энтальпия, теплоемкость, скорость звука.

Введение

Впервые calorические функции ксенона были рассчитаны в работе [1] графоаналитическим методом по опубликованным ранее экспериментальным PVT -данным [2] для температуры 0–150 °С при давлениях до 280 МПа. Авторы работы [3] скорректировали полученные результаты измерений в области 289,8 К до 573 К при плотностях от 0,13 до 1,31 г/см³ (приблизительно от 2 до 40 МПа) с использованием уравнения Битти-Бриджмена. Разброс данных при плотностях от 0,13 и 0,786 г/см³ составляет от 0,14 до 0,31 %, при более высоких плотностях он колеблется от 0,69 до 2,23 %. Авторы публикации [4] предложили уравнение состояния в вириальной форме для газообразного ксенона, коэффициенты которого определяются по опытным PVT -данным [2] и коэффициентам сжимаемости, экстраполированным до 1200 К и 100 МПа; это уравнение содержит 25 подгоночных коэффициентов. Было отмечено, что входные данные представлены в пределах среднеквадратичного отклонения 0,05 %, уравнение дает реалистичные значения второго вириального коэффициента и применимо к нормальной температуре кипения, включая кривую насыщенного пара. Авторы работы [5] описали полученные ими PVT -данные ($T = 165–289,74$ К и $\rho/\rho_c = 1,5–3,1$), включая значения на кривой насыщения, с помощью уравнения состояния, предложенного Стробриджем (модифицированное уравнение Бенедикта–Вебба–Рубина с 16 коэффициентами). При этом среднее квадратическое отклонение расчетных значений плотности от экспериментальных данных составило 0,03 %, а максимальное — 0,2 %.

В монографии [6] жидкая фаза ксенона описывалась уравнением с шестью коэффициентами, а газовая фаза — уравнением состояния вириального вида с 36 коэффициентами. Входные данные включали экспериментальные и расчетные данные до 1300 К

и 100 МПа. В области перекрытия и в критической области расчетные значения обоих уравнений были дополнительно сглажены графоаналитическим методом. Авторы оценили погрешности в термодинамических функциях как $\delta V = \pm 0,15 \%$, $\Delta h = 0,15$ кДж/кг, $\Delta s = 0,001$ кДж/кг·К и $\delta c_p = \pm 2 \%$. В перекрывающихся и критических областях величина отклонений могла иметь большие значения.

В работе [7] было разработано фундаментальное уравнение состояния в форме зависимости приведенной функции Гельмгольца от плотности и температуры. На линии насыщения это уравнение дополняется температурными зависимостями давления насыщения, плотности насыщенной жидкости. Полученные уравнения позволяют рассчитывать термические и калорические свойства ксенона в интервале температур от 161,36 до 700 К и давлений до 350 МПа. Сравнение рассчитанных P - ρ - T данных с экспериментальными показало, что отклонения обычно находятся в пределах экспериментальной ошибки, за исключением скорости звука. Критическая область описана авторами [7] очень точно, и стандартное отклонение от экспериментальных P - ρ - T данных составило менее 0,04 %. Количество эмпирических подгоночных коэффициентов менялось в зависимости от рассматриваемой области и достигало 100 и более коэффициентов. В работе [8] были разработаны фундаментальные малопараметрические уравнения состояния в виде приведенной функции Гельмгольца для описания термодинамических свойств 20-ти веществ. Уравнение состояния для ксенона из этой работы позволяет с достаточно высокой точностью описывать термические свойства ксенона: до 0,2 % по плотности до 100 МПа с увеличением до 1 % при более высоких давлениях; до 0,2 % по давлению пара, до 1 % по скорости звука и 2 % по теплоемкости. Это уравнение представляет собой степенной ряд по дробным степеням температуры и плотности; очевидно, что в этом случае коэффициенты уравнения никакого физического смысла не имеют.

В работах [9–17] в рамках развитого авторами феноменологического подхода были получены физически обоснованные полуэмпирические единые (термические и калорические) уравнения состояния жидкости, газа и флюида для описания термодинамических свойств «нормальных» веществ (инертные газы, азот, кислород, диоксид углерода и др.). При анализе дифференциальных уравнений термодинамики была установлена предпочтительная структура фактора сжимаемости $Z = PV/(RT)$ и строго показано, что фактор сжимаемости должен содержать в качестве одного из слагаемых функцию только плотности. В разработанных малопараметрических уравнениях впервые удалось строго выполнить классические критические условия практически без потери точности описания исходных PVT -данных, при этом число эмпирических подгоночных коэффициентов обычно не превышало 9–10. Эти уравнения позволяют с удовлетворительной точностью рассчитывать термические и калорические характеристики «нормальных» веществ в интервале от идеально-газового состояния до плотности жидкости в тройной точке, при температурах и давлениях соответственно в 2–5 и 5–7 раз превышающих критические параметры (за исключением окрестности критической точки).

В настоящее время принято описывать термодинамические свойства вещества с помощью так называемых «фундаментальных» уравнений состояния, которые описывают приведенную функцию Гельмгольца α с независимыми переменными — температурой T и плотностью ρ (и, следовательно, с удельным объемом V), как

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha^r = F/(RT) = \varphi(T, \rho), \quad (1)$$

здесь α — приведенная функция Гельмгольца, α^0 — приведенная функция Гельмгольца идеального газа, α^r — приведенная избыточная функция Гельмгольца, F — свободная энергия Гельмгольца, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная, ρ — плотность. Уравнение состояния, записанное в рассматриваемой форме, имеет определенные преимущества по сравнению с уравнением состояния для фактора сжимаемости $Z = Z(T, V)$,

поскольку для расчета физических характеристик однокомпонентного вещества по формуле (1) в основном используется процедура дифференцирования, в то время как при расчетах этих свойств с помощью фактора сжимаемости часто приходится использовать процедуру интегрирования, что можно выполнить (например, в квадратурах) далеко не всегда.

Фактор сжимаемости $Z = P/(\rho RT)$, где P — давление, связан с приведенной избыточной функцией Гельмгольца α^r соотношением

$$Z(\rho, T) = 1 + \rho \left(\frac{\partial \alpha^r(\rho, T)}{\partial \rho} \right)_T = 1 + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r(\omega, \tau)}{\partial \omega} \right)_\tau, \quad (2)$$

здесь $\tau = T_c/T$ — приведенная обратная температура, T_c — критическая температура, $\omega = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность, ρ_c — плотность вещества в критической точке. Поскольку α непосредственно в опыте не измеряется, то если известно уравнение для $Z = P/(\rho RT)$, с помощью (2) может быть найдено уравнение для избыточной приведенной функции Гельмгольца α^r .

В работе [14] было показано, что уравнение для фактора сжимаемости Z должно содержать в качестве одного из слагаемых функцию только плотности:

$$Z(T, \rho) = 1 + f_1(T, \rho) + f_2(\rho). \quad (3)$$

Уравнение (3) построено так, что при $\rho \rightarrow 0$ фактор сжимаемости $Z(T, \rho) \rightarrow 1$ (случай идеального газа), а при $T \rightarrow +\infty$ (то есть, когда энергией межмолекулярного взаимодействия можно пренебречь по сравнению с кинетической энергией молекул), фактор сжимаемости $Z(T, \rho) = 1 + f_2(\rho)$.

Из соотношений (2) и (3) следует, что «правильная» приведенная функция Гельмгольца, так же, как и фактор сжимаемости, должна содержать в качестве одного из слагаемых функцию только плотности, то есть

$$\alpha(T, \rho) = \alpha^0(T, \rho) + \lambda(T, \rho) + \psi(\rho). \quad (4)$$

Функция $\psi(\rho)$ в $\alpha(T, \rho)$ так же, как и функция плотности, которая присутствует в уравнении для фактора сжимаемости Z , выбирается из соображений оптимального описания термодинамических характеристик вещества; в некоторых случаях функция $\psi(\rho)$ может быть найдена из выражения для функции плотности в уравнении для Z путем интегрирования.

Следует отметить, что функция только плотности из уравнения для фактора сжимаемости, представленная в публикации [16], при интегрировании (2) дает очень сложное выражение для $\psi(\rho)$ в (4), в связи с чем в работе [18] было предложено новое аппроксимационное уравнение для этой функции в соотношении (4). Как показал анализ, качество описания термодинамических характеристик однокомпонентных веществ при этом несколько улучшилось по сравнению с результатами расчета термодинамических характеристик из работы [16].

Фундаментальное малопараметрическое уравнение состояния **ксенона**

Полученное в работе [18] фундаментальное приведенное малопараметрическое уравнение состояния для высокоточного описания термодинамических свойств нормальных однокомпонентных веществ в газовом, жидком и флюидном состояниях (кроме окрестности критической точки жидкость–пар) в приведенных переменных и имеет вид:

$$\begin{aligned} \alpha^r(\omega, \tau) = & a_1(e^\tau - 1 - \tau)(\omega - \omega_1)^3 \omega + a_2 \tau \omega + a_3(e^{-\tau} - 1)\omega + \\ & + a_4(e^{3\tau} - 1 - 3\tau)(\omega - \omega_1)^5 \omega + a_5(e^{6\tau} - 6\tau)(\omega - \omega_1)^4 \omega^2 + a_6(e^{-3\tau} - 1)\omega + \\ & + a_7 \ln(1 - Z_c \omega) + a_8 \omega / (1 - Z_c \omega) + a_9 \omega^2 / (1 - Z_c \omega)^2 + a_{10} \omega^3 / (1 - Z_c \omega)^3, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\alpha^r(\omega, \tau)$ — избыточная приведенная функция Гельмгольца, Z_c — фактор сжимаемости в критической точке, $\omega_l = \rho_{tr}/\rho_c$ — приведенная плотность в тройной точке, ρ_{tr} — плотность в тройной точке. Здесь учтено, что в соответствии с правилом Филиппова–Тиммерманса $\rho_c/\rho_0 = Z_c$, где ρ_0 — плотность жидкости, переохлажденной до абсолютного нуля температуры.

Уравнение для расчета коэффициентов, входящих в (1), (5), имеет вид:

$$\begin{aligned}
 P &= \rho RT \left(1 + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_T \right) = \\
 &= \rho RT (1 + \omega (a_1 (e^\tau - 1 - \tau) (\omega - \omega_l)^2 (4\omega - \omega_l) + a_2 \tau + a_3 (e^{-\tau} - 1) + \\
 &+ a_4 (e^{3\tau} - 1 - 3\tau) (\omega - \omega_l)^4 (6\omega - \omega_l) + a_5 (e^{6\tau} - 6\tau) (\omega - \omega_l)^3 2\omega (3\omega - \omega_l) + \\
 &+ a_6 (e^{-3\tau} - 1) - \frac{a_7 Z_c}{(1 - Z_c \omega)} + \frac{a_8}{(1 - Z_c \omega)^2} + \frac{a_9 2\omega}{(1 - Z_c \omega)^3} + \frac{a_{10} 3\omega^2}{(1 - Z_c \omega)^4})).
 \end{aligned} \quad (6)$$

Все входящие в уравнение (6) переменные — температура, давление и плотность — могут быть измерены или взяты из справочных таблиц; единственной характеристикой, которая может быть выражена явно, является давление. В этой связи подгоночные коэффициенты, входящие в (5), (6), находились путем минимизации относительных отклонений между рассчитанными по (6) и исходными (табличными или экспериментальными) данными по давлению, например, методом наименьших квадратов.

Известно, что плотность и сжимаемость вещества в широком диапазоне параметров состояния изменяются весьма значительно (на несколько порядков величины). Поэтому для оптимального описания термодинамической поверхности при минимизации относительных значений давления по (6) необходимо ввести весовые множители. Поскольку относительная погрешность измерения плотности является единственной (не считая температуры) более или менее консервативной характеристикой в широком диапазоне параметров состояния, то для расчета весовых множителей использовалось следующее соотношение:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{-\Delta P}{(\partial P / \partial V)_T \cdot V} = \frac{-\Delta P / P}{(\partial P / \partial V)_T \cdot (V / P)}. \quad (7)$$

Вначале коэффициенты искомого уравнения находились путем минимизации относительных отклонений рассчитанных значений давления $\Delta P / P$ от исходных (табличных или надежных экспериментальных) данных без учета весовых множителей; давление рассчитывалось по уравнению (6). Затем каждой точке из числа исходных данных присваивались весовые множители $G = P / ((\partial P / \partial V)_T \cdot V)$, обратно пропорциональные знаменателю в уравнении (7). Далее производился повторный расчет входящих в (5) и (6) коэффициентов с учетом весовых множителей, определенных по (7).

После нахождения коэффициентов искомого уравнения (5), значения плотности при заданной температуре и давлении рассчитывались из уравнения (6) численным методом. В уравнениях (5), (6) для ксенона (регулярная часть) присутствовало 10 эмпирических подгоночных коэффициентов.

Сопоставление с экспериментом и табличными данными по термическим свойствам

Подгоночные коэффициенты уравнения (6) для ксенона находились по методике, описанной выше. Для расчета приведенной функции Гельмгольца в идеально-газовом состоянии α^0 использовались данные [8]. Коэффициенты уравнений (5), (6) для ксенона

приведены в таблице, там же приведены критические параметры и параметры тройной точки из этой работы. С помощью индивидуальных коэффициентов, полученных по уравнению (6), численным методом рассчитывались значения плотности ксенона при заданных значениях температуры и давления. Среднеквадратичные σ и средневзвешенные значения AAD относительных отклонений плотности от табличных данных [8], рассчитанные по уравнениям (5), (6) в интервале плотностей от нулевой до плотности в тройной точке, приведены в таблице. Вычисления проводились в следующих диапазонах параметров: при температурах до 700 К и давлениях до 25 МПа. Как показали расчеты, отклонения полученных по (5), (6) значений плотности ксенона от табличных данных [8] в основном не превышают расхождений между экспериментальными данными разных авторов; сопоставление результатов измерений плотности, полученных разными авторами, также приведено в работах [7, 8]. Результаты, указанные в таблице, свидетельствуют о том, что уравнения (5), (6) соответствуют требованиям, предъявляемым к уравнениям состояния для инженерных расчетов (см. [8]): $(\Delta\rho/\rho) \leq 0,2\%$ при $P \leq 30$ МПа, $(\Delta\rho/\rho) = 0,5\%$ при $P > 30$ МПа и $(\Delta P/P) \leq 0,2\%$ в расширенной критической области. Так, если рассчитать среднеквадратичное отклонение вычисленных по (6) значений давления от табличных [8] в интервале приведенных плотностей от 0,6 до 1,4, получим значение $(\Delta P/P) \cong 0,17\%$, если исключить из рассмотрения два рассчитанных по (6) значения давления непосредственно в окрестности критической точки. Однако в настоящей работе авторы не стремились выполнить три известных критических условия в критической точке, описанной в таблице, поскольку, как показал анализ, качество исходных экспериментальных и табличных данных по теплофизическим свойствам ксенона значительно уступает качеству данных по таким хорошо изученным веществам, как, например, аргон или диоксид углерода.

Отметим, что расхождение между рассчитанным по (6) значением давления в критической точке и табличным значением давления зависит не только от расхождения между расчетными и табличными значениями плотности в критической точке, но и от соответствующей производной от давления по объему $\Delta P = (\partial P / \partial V)_T^c \Delta V$. А поскольку при расчете по уравнению (6) условие равенства нулю производной в критической точке $(\partial P / \partial V)_T^c$ не выполняется, то расхождения между рассчитанными и табличными значениями по давлению могут быть весьма значительными. В рассматриваемом случае при расчете давления в критической точке это расхождение составило 1,4 %.

На рис. 1 приведены результаты сопоставления рассчитанных по (5), (6) значений плотности ксенона с «эталонными» табличными данными [8] при заданных температуре и давлении. Как видно из рисунка и таблицы, расхождения между рассчитанными в настоящей работе и табличными данными [8] в основном не превышают 0,3–0,4 %. Заметим,

Таблица
Константы уравнения (5), критические параметры, параметры тройной точки, средневзвешенное (AAD) и среднеквадратичное (σ) отклонения рассчитанных значений плотности от табличных для ксенона

Параметры	Значения
a_1	$0,936825 \cdot 10^{-2}$
a_2	-1,744413
a_3	$-2,72934 \cdot 10^{-1}$
a_4	$2,783863 \cdot 10^{-5}$
a_5	$-7,760901 \cdot 10^{-6}$
a_6	$-2,0742170 \cdot 10^{-1}$
a_7	-1,37427
a_8	$2,6240390 \cdot 10^{-2}$
a_9	$4,650419 \cdot 10^{-4}$
a_{10}	$-2,459894 \cdot 10^{-5}$
AAD, %	0,149
σ , %	0,31
Z_c	0,288931
ω_t	2,689455
T_c , К	289,73
P_c , МПа	5,842
ρ_c , кг/м ³	1102,9
T_{tr} , К	161,36
P_{tr} , кПа	81,571
ρ_{tr} , кг/м ³	2966,2

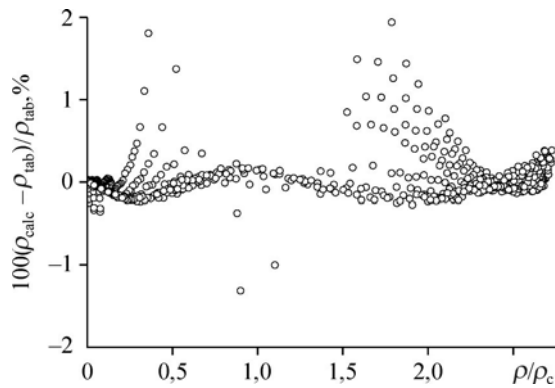


Рис. 1. Сопоставление рассчитанных по уравнению (5) значений плотности ксенона ρ_{calc} с табличными данными ρ_{tab} [8].

что уравнение состояния для расчета термодинамических свойств ксенона было получено в работе [8] путем совместной обработки разнородных экспериментальных данных различных авторов по плотности, энтальпии, изобарной и изохорной теплоемкости и других термодинамических характеристик.

Следует отметить, что расхождения между рассчитанными по (5), (6) и экспериментальными значениями плотности, полученными разными авторами (см. рис. 2), в основном не превышают расхождений между рассчитанными по (6) и табличными значениями плотности Хе [8] (рис. 1), за исключением данных в околоскритической области и области высоких давлений.

Расчет калорических свойств и скорости звука

Известно, что с помощью дифференциальных уравнений термодинамики по фундаментальному уравнению состояния (5) могут быть рассчитаны такие калорические свойства веществ, как энтальпия, энтропия, изохорная и изобарная теплоемкости и другие. Однако далеко не каждое уравнение состояния, удовлетворительно описывающее зависимость плотности от температуры и давления в широком диапазоне параметров состояния, позволяет рассчитывать калорические свойства веществ с приемлемой точностью. Поэтому обычно для расчета эмпирических коэффициентов, входящих в искомое уравнение состояния, в качестве исходных используются данные по совокупности термических и калорических характеристик того или иного вещества.

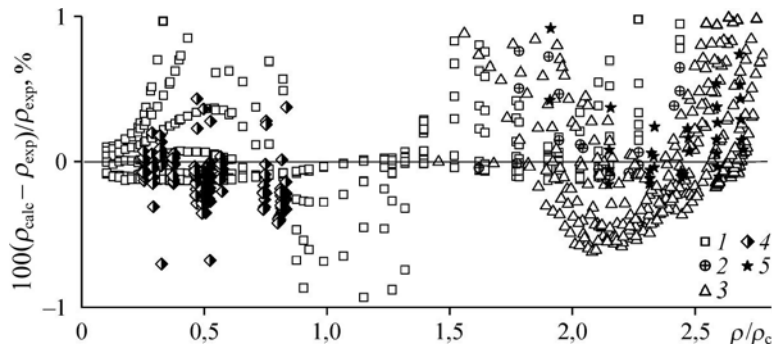


Рис. 2. Отклонение рассчитанных по (5) значений плотности ксенона от экспериментальных данных.

- 1 — данные работы [2] в газовой фазе ($T = 273\text{--}423\text{ К}$, $P = 1,67\text{--}283\text{ МПа}$),
- 2 — данные работы [2] в жидкой фазе ($T = 273\text{--}323\text{ К}$, $P = 0,48\text{--}283\text{ МПа}$),
- 3 — данные работы [19] в жидкой фазе ($T = 170\text{--}289,74\text{ К}$, $P = 0,48\text{--}331,14\text{ МПа}$),
- 4 — данные работы [6] в газовой фазе ($T = 300\text{--}727\text{ К}$, $P = 4,4\text{--}45\text{ МПа}$),
- 5 — данные работы [20] ($T = 162,42\text{--}273,5\text{ К}$, $P = 0,52\text{--}48,8\text{ МПа}$).

Как показали расчеты, с помощью уравнения (5), коэффициенты которого рассчитаны только по P - ρ - T данным, можно вычислить с приемлемой точностью ряд калорических характеристик однокомпонентного вещества, если известны калорические свойства вещества в идеально-газовом состоянии α^0 (см. работу [8]). Калорические свойства ксенона рассчитывались из фундаментального уравнения состояния (5) с помощью следующих соотношений термодинамики [18]:

$$\frac{H}{RT} = \tau \left[\left(\frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau} \right)_{\omega} + \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \tau} \right)_{\omega} \right] + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} + 1, \quad (8)$$

$$\frac{C_p}{R} = \frac{C_v}{R} + \frac{\left[1 + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} - \omega \tau \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega \partial \tau} \right) \right]^2}{\left[1 + 2\omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} + \omega^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega^2} \right)_{\tau} \right]}, \quad (9)$$

$$\frac{w^2}{RT} = 1 + 2\omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} + \omega^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega^2} \right)_{\tau} - \frac{\left[1 + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \omega} \right)_{\tau} - \omega \tau \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \omega \partial \tau} \right) \right]^2}{\tau^2 \left[\left(\frac{\partial \alpha^0}{\partial \tau^2} \right)_{\omega} + \left(\frac{\partial^2 \alpha^r}{\partial \tau^2} \right)_{\omega} \right]}, \quad (10)$$

здесь H — энтальпия, C_v — изохорная теплоемкость, C_p — изобарная теплоемкость, w — скорость звука.

Проведенные расчеты калорических свойств ксенона показали, что рассчитанные по уравнениям (5)–(10) значения согласуются с табличными данными в основном в пределах оцененной погрешности табличных и экспериментальных данных (см. [7, 8]), за исключением околоскритической области. Подчеркнем, что численные значения коэффициентов в «фундаментальных» уравнениях состояния в работах [7, 8] были получены в результате совместной обработки разнородных — калорических и термических — экспериментальных данных, в то время как расчет калорических свойств в настоящей работе проводился без привлечения каких-либо калорических данных, за исключением энтальпии идеального газа. В качестве примера на рис. 3 сопоставлены рассчитанные по (5), (8) значения энтальпии Xe с табличными данными [6]. Как следует из рисунка и приведенного в работах [6, 7] анализа экспериментальных данных, отклонения рассчитанных по уравнениям (5), (8) значений энтальпии от табличных данных [6] не превышают погрешности эксперимента, естественно, за исключением критической области.

Как известно, наиболее чувствительной характеристикой к «качеству» термического уравнения состояния (5), которое является исходным для получения уравнений для расчета других термодинамических свойств вещества, является скорость звука. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные по равновесной скорости звука ксенона получены в разных областях термодинамической поверхности, что затрудняет возможность сопоставления результатов измерений разных авторов. К тому же в случаях, когда измерения скорости звука проведены в пересекающихся областях параметров состояния, можно констатировать, что расхождения между экспериментальными данными разных авторов значительно превышают заявленные авторами погрешности эксперимента. Выявление причин такого расхождения требует специального анализа.

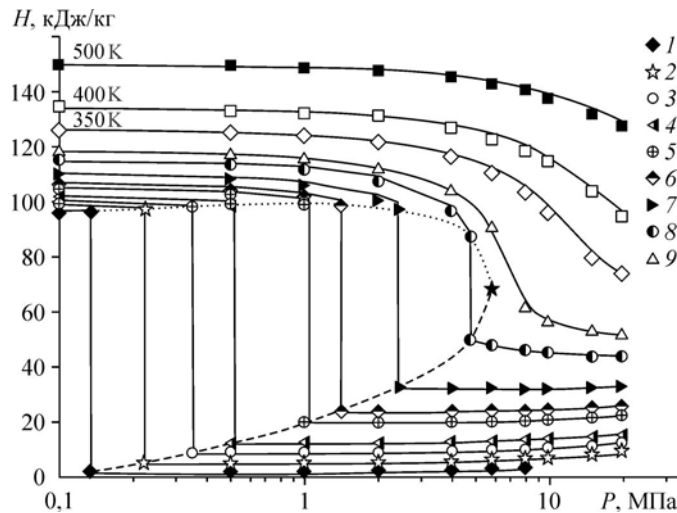


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных значений энтальпии ксенона (сплошные линии) с табличными данными [6] (символы) на изотермах.

Пунктирная кривая — линия насыщения;
данные на изотермах: 170 (1), 180 (2), 190 (3), 200 (4), 220 (5), 230 (6), 250 (7), 280 (8), 300 (9) К.

На рис. 4, 5 приведены результаты сопоставления рассчитанных по уравнениям (5), (10) значений скорости звука с экспериментальными данными, полученными в работах [21–25], (см. также анализ экспериментальных данных в работах [7, 8]). Из рисунков видно, что рассчитанные по соотношениям (5), (10) значения скорости звука удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными в широком интервале температур и давлений в газе, жидкости и флюиде. Расхождения между этими данными в газовой области (рис. 5) в основном не превышают 0,3–0,5 % и существенно возрастают в критической

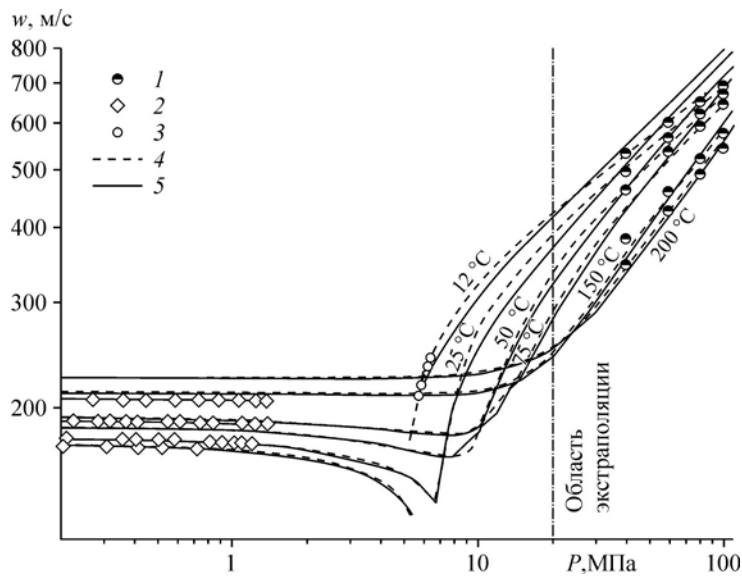


Рис. 4. Сопоставление рассчитанных по (5) и (10) значений скорости звука в ксеноне с экспериментальными данными на изотермах.

Данные [21] (1), [22] (2), [23] (3), данные расчетов по [12] (4), 5 — расчет по уравнениям (5), (10); коэффициенты уравнения (5) найдены по табличным данным работы [8] при давлениях до 20 МПа (отмечено штрихпунктирной чертой).

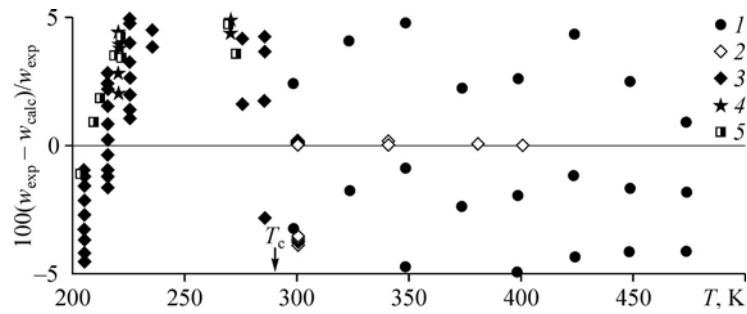


Рис. 5. Отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям (5) и (10) значений скорости звука в ксеноне.

1 — данные работы [21] ($T = 298\text{--}473\text{ K}$, $P = 40\text{--}140\text{ МПа}$), 2 — данные работы [22] ($T = 209,97\text{--}399,97\text{ K}$, $P = 0,1\text{--}1,4\text{ МПа}$), 3 — данные работы [23] ($T = 195,116\text{--}285,175\text{ K}$, $P = 4,2\text{--}6,58\text{ МПа}$), 4 — данные работы [24] ($T = 220\text{--}270\text{ K}$, $P = 1,7\text{--}3,987\text{ МПа}$), 5 — данные работы [25] ($T = 161,33\text{--}272,18\text{ K}$, на кривой насыщения); символы 2 — газовая область, остальные символы — жидкая фаза.

области (3–5 %), особенно при приближении к линии насыщения со стороны жидкой фазы. Однако в этой области существенно возрастают и экспериментальные погрешности измерения скорости звука (см. работы [8, 21–25]).

При расчете равновесной скорости звука в ксеноне по формулам (5), (10) не использовались никаких экспериментальных данных по скорости звука и калорическим свойствам веществ, за исключением калорических свойств в идеально-газовом состоянии. Так же, как и в случае расчета калорических характеристик, коэффициенты уравнения (5) вычислялись по термическим данным в интервале давлений до 20 МПа, а скорость звука по (5), (10) рассчитывалась до 100 МПа.

Следует отметить, что изохорная и изобарная теплоемкости ксенона изучены недостаточно. Изохорная теплоемкость была измерена только вблизи критической точки в работах [26–30]. Ограниченное количество данных для изобарной теплоемкости вблизи температуры тройной точки представлено в работе [31]. На рис. 6 сопоставлены результаты расчета по уравнениям (5), (9) изобарной теплоемкости ксенона с табличными данными [6–8]. При расчете экспериментальные данные по C_p в уравнении (9) не использовались. Как видно из рисунка, отклонения рассчитанных по (5), (9) значений изобарной теплоемкости от табличных данных работ [6–8] оказались в пределах $\pm 3\%$, кроме окрестности критической точки, где погрешности заметно возрастают.

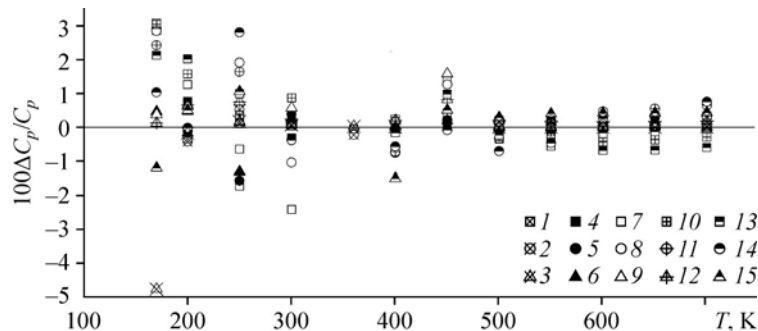


Рис. 6. Отклонения $100\Delta C_p/C_p = 100(C_p^{\text{tab}} - C_p^{\text{calc}})/C_p^{\text{calc}}$ табличных данных разных авторов по изобарной теплоемкости ксенона от рассчитанных по уравнениям (5), (9) на изобарах.

Данные работы [7]: 0,1 (1), 1 (4), 6 (7), 10 (10), 20 (13) МПа;
данные работы [6]: 0,1 (2), 1 (5), 6 (8), 10 (11), 20 (14) МПа; данные работы [8]: 0,1 (3), 1 (6), 10 (12), 20 (15) МПа.

Заключение

В рамках развитого ранее феноменологического подхода (см., например, работы [12, 18]) разработано фундаментальное уравнение состояния (5) для описания термодинамических характеристик ксенона и проведен ряд их расчетов. Эмпирические коэффициенты в уравнениях (5), (6) вычислялись путем обработки табличных P - ρ - T данных [8]. Уравнение состояния (5) описывает термические свойства газа, жидкости и флюида в основном в пределах погрешности экспериментальных данных. С помощью известных дифференциальных уравнений термодинамики и с использованием (5) рассчитаны calorические свойства и скорость звука для Xe. Расхождения между рассчитанными и табличными [7, 8] calorическими данными (в частности, изобарной теплоемкости) и данными по скорости звука в основном не превышают экспериментальных погрешностей. Для расчета calorических свойств ксенона и скорости звука не использовались никакие calorические данные, кроме энтальпии идеального газа.

Список литературы

1. Michels A., Wassenaar T., Wolkers G., Dawson J. Thermodynamic properties of xenon as a function of density up to 520 amagat and as a function of pressure up to 2800 atmospheres, at temperatures between 0 °C and 150 °C // *Physica*. 1956. Vol. 22. P. 17–28.
2. Michels A., Wassenaar T., Louwerse P. Isotherms of xenon at temperatures between 0 °C and 150 °C and at densities up to 515 amagats // *Physica*. 1954. Vol. 20. P. 99–106.
3. Beattie J.A., Barrault R.J., Brierley J.S. The compressibility of gaseous xenon. I. An equation of state for xenon and the weight of a liter of xenon // *J. Chem. Phys.* 1951. Vol. 19, No. 6. P. 1219–1221.
4. Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А. Уравнение состояния и термодинамические свойства инертных газов в интервале от нормальной температуры кипения до 1300 К при давлениях до 1000 бар. II. Ксенон // Тепло- и массоперенос в твердых телах, жидкостях и газах. Минск, 1970. С. 163–171.
5. Streett W.B., Sagan L.S., Staveley L.A.I. An experimental study of the equation of state of liquid xenon // *J. Chem. Thermodynamics*. 1973. Vol. 5. P. 633–650.
6. Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Из-во Стандартов, 1976. 636 с.
7. Sifner O., Klomfar J. Thermodynamic properties of xenon from the triple point to 800 K with pressures up to 350 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. Vol. 23, No. 1. P. 63–152.
8. Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. Vol. 51, No. 3. P. 785–850.
9. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Термические и calorические уравнения состояния жидкости и газа // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16, спецвып. С. 719–724.
10. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б., Кидяров Б.И. Простое уравнение состояния жидкости и газа нормальных веществ // Вест. Казанского технологического ун-та, 2010. № 1. С. 88–91.
11. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Малопараметрические термические и calorические уравнения состояния реального газа // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48, № 5. С. 692–698.
12. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Phenomenological method for construction of the liquid and gas equation of state // *J. of Chemical & Engng Data*. 2010. Vol. 55. P. 4285–4289.
13. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Simple self-empirical equation of state of liquid and gas for engineering calculations // *J. of Chemical & Engng Data*. 2011. Vol. 56. P. 1463–1467.
14. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Уравнение состояния плотных газов однокомпонентных веществ // Докл. РАН. 2003. Т. 392, № 1. С. 48–53.
15. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Описание поведения SF₆ в области от тройной точки до сверхкритического флюида // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19, № 6. С. 781–791.
16. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Малопараметрическое уравнение состояния для расчета термодинамических свойств веществ в жидком и газообразном состоянии // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 8. С. 1294–1300.
17. Kaplun A., Meshalkin A. Unified low-parametrical equation of state for engineering calculations of thermodynamic properties of substances // EPJ Web of Conferences. 2014. Vol. 76. P. 01026-1–01026-4.
18. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Простое фундаментальное уравнение состояния жидкости, газа и флюида для аргона, азота и диоксида углерода // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 4. С. 529–538.
19. Streett W.B., Sagan L.S., Staveley A.K. An experimental study of the equation of state of liquid xenon // *J. Chem. Thermodyn.* 1973. Vol. 5. P. 633–650.

20. **Улыбин С.А., Жердев Е.П., Новиков В.З.** Использование модифицированной методики В.А. Кирилина для определения сжимаемости веществ в широких интервалах температуры и давления. Исследование ксенона // Труды МЭИ. 1974. Вып. 179. С. 51–61.
21. **Питаевская Л.Л., Билевич А.В., Канишев В.Е.** Скорость распространения ультразвука в сжатом ксеноне // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1292–1295.
22. **Hurly J.J., Schmid J.W., Boyes S.J., Moldover M.R.** Virial equation of state of helium, xenon, and helium-xenon mixture from speed-of-sound and burnett ppt measurements // Int. J. Thermophysics. 1997. Vol. 18, No. 3. P. 579–634.
23. **Lim C.C., Bowman D.H., Aziz R.A.** Velocity of sound isotherms in liquid krypton and xenon // Canad. J. Chem. 1968. Vol. 46. P. 3477–3482.
24. **Baidakov V.G., Kaverin A.M., Skripov V.P.** Thermodynamic properties of metastable liquefied inert gases // Physica. 1985. Vol. 128B. P. 211–217.
25. **Aziz R.A., Bowman D.H., Lim C.C.** Sound velocity in the inert gas liquids and the law of corresponding states // Can. J. Chem. 1967. Vol. 45. P. 2079–2086.
26. **Воронель А.В.** Теплоемкость Хе вблизи критической точки и величины $(\partial^3 p / \partial V^3)_{T_c}$ // Журн. физ. химии. 1961. Т. XXXV, № 4. С. 958–959.
27. **Schmidt H.H., Opdycke J., Gay Ch.F.** Heat Capacity in the critical region of xenon // Phys. Rev. Letters. 1967. Vol. 19, No. 16. P. 887–890.
28. **Edwards C., Lipa J.A., Buckingham M.J.** Specific heat of xenon near the critical point // Phys. Rev. Letters. 1968. Vol. 20, No. 10. P. 496–499.
29. **Baidakov V.G., Rubshtein A.M.** Isochoric heat capacity of metastable liquid xenon near the critical point // Phys. Letters A. 1988. Vol. 131, No. 7. P. 454–456.
30. **Kline J.L., Carome E.F.** Low frequency velocity measurements in xenon in the critical region // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58, No. 11. P. 4962–4967.
31. **Closing K., Riccoboni L.** Atomwärme, Schmelz- and Verdampfungswärme sowie Entropie des Xenons. Mit einem Anhang: Ein einfacher Äthylenverflüssiger // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1938. Vol. 38B, Iss. 1. P. 81–95.

*Статья поступила в редакцию 19 марта 2018 г.,
после переработки — 13 апреля 2018 г.*