Теплофизика и аэромеханика, *2012*, *том 19*, *№ 6*

УДК 536.44: 536.63: 536.71

Описание поведения SF_6 в области состояний от тройной точки до сверхкритического флюида*

П.П. Безверхий[1], В.Г. Мартынец[1], Э.В. Матизен[1], А.Б. Каплун[2], А.Б. Мешалкин[2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

[2]*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН*, *Новосибирск*

E-mail: ppb@niic.nsc.ru

Проведена аппроксимация P-ρ-T данных SF_6 комбинированным уравнением состояния в интервалах приведенных плотностей ($0 < \rho/\rho_c < 2{,}5$) и температур ($225 < T < 340$ K). Уравнение состояния, имеющее вид явного выражения давления P от ρ и T, включает в себя новую регулярную часть для аппроксимации P-ρ-T данных в жидких и газовых областях состояний вне критической области, непараметрическое масштабное уравнение состояния, работающее вблизи критической точки парообразования, и новую кроссоверную функцию для объединения этих уравнений. Регулярная часть объединенного уравнения состояния содержит 8 простых членов уравнения с восемью подгоночными параметрами, три из которых определяются условиями в критической точке. Общее число системно-зависимых констант — 14, включая критические значения P, ρ, T. Для масштабной части уравнения состояния использованы критические индексы трехмерной модели Изинга. При аппроксимации новым комбинированным уравнением высокоточных P-ρ-T данных SF_6 получено их описание с погрешностью по давлению не более ± 0,35 % во всей области газовых и жидких состояний. По константам комбинированного уравнения рассчитана теплоемкость C_v на критической изохоре. Результаты расчета совпадают с известными экспериментальными данными в пределах их погрешности. Предсказано поведение C_v на изотермах в широкой области плотностей и дано сравнение с предсказаниями других современных уравнений состояния.

Ключевые слова: SF_6, комбинированное уравнение состояния, критическая точка, теплоемкость.

Одновременное описание термодинамических и калорических свойств жидкостей и газов единым уравнением состояния (УС) в области состояний от тройной точки в широком диапазоне плотностей ρ и температур T, включая критическую точку, является сложной, но актуальной задачей. Такие УС были предложены ранее (см. работы [1, 2]), однако они содержат до 30 и более констант и включают члены, часто имеющие чисто подгоночный смысл. Так, например, в работе [1] для неидеальной части безразмерной энергии Гельмгольца выбрана форма, содержащая 36 членов ряда со степенями приведенной плотности и температуры, с множителями

* Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 25 и гранта РФФИ № 12-08-00293-а.

в виде обычных и гауссовских экспонент. В работе [2] предложены сложные многоконстантные переходные форм-функции от некой исходной модели к реальной системе, выбираемые с помощью схемы компьютерного расчета типа нейронных сетей. Однако УС для реальной системы должно быть физически обосновано и с достаточной точностью описывать не только P-ρ-T данные, но и другие термодинамические свойства не за счет увеличения числа подгоночных членов. Применение теории скейлинга к критической точке жидкость–пар сначала позволило получить сингулярные кроссоверные закономерности в поведении свободной энергии системы (в т. ч. уравнение состояния и теплоемкость) в неявном виде, малопригодном для практического применения (см., например, работы [3–7]). В частности, были предложены масштабные УС, основанные, как правило, на параметрическом УС Скофилда [8], не позволяющем получать явные зависимости давления от ρ и T, что приводило к существенным неудобствам при их практическом применении. Затем были предложены масштабные УС для давления P и теплоемкости C_v в явном виде, удобном для расчетов [9–12]. Это позволило получить первые варианты объединенного УС для жидкости и газа в явном виде [13–17], содержащие сингулярное (на основе скейлинга) УС и регулярное УС с физически обоснованными членами [17–21] (для жидких и газовых состояний). В качестве объединяющей (кроссоверной) функции применялась классическая функция вероятности гашения флуктуаций температуры T и плотности ρ в некоторой точке состояния [22] при удалении от критической точки на “расстояние” $\tau = T/T_c - 1$, $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$. При этом выявились недостатки описания P-ρ-T данных, связанные с регулярным УС. Получение регулярного УС, одновременно хорошо описывающего газовые и жидкостные ветви изотерм в области от тройной до критической точки и далее, представляет отдельную сложную, до сих пор не решенную до конца проблему.

Регулярное уравнение состояния

В настоящей работе предложено новое 8-константное регулярное УС в следующем виде:

$$P_{\mathrm{reg}} / P_c = \frac{\omega t}{z_c}\{1 + A_1 (f_1(t) - 1/t)\omega\varphi(\omega) - A_2 \omega f(t) - A_3 \frac{\omega}{t} + \frac{A_4\omega}{(1 - A_6\omega)} + \\ + A_5\omega^n/(1 - A_6\omega)^4 + A_7\omega^3 t^8 \mathrm{e}^{-3\omega - 2t} + \\ + A_8(\omega_t - \omega)^3(3\omega - \omega_t)\omega^2(\mathrm{e}^{6/t} - 1 - 6/t)\}, \qquad (1)$$

где $n = 4$, $\omega = \rho/\rho_c$, $t = T/T_c$, $f(t) = \exp(-1/t) - 1$, $f_1(t) = \exp(1/t) - 1$, $z_c = P_c/\rho_c RT_c$ — фактор сжимаемости в критической точке, константы A_i являются системно-зависимыми и определяются методом наименьших квадратов при аппроксимации P-ρ-T данных уравнением (1). Функция $\varphi(\omega)$ была предложена в работе [20] как обобщение ранее применяемых форм этой функции для газовых [19] или жидких [23] состояний и имеет вид: $\varphi(\omega) = (\omega_t - \omega)^2(4\omega - \omega_t)$, где $\omega_t = \rho_{tr(\mathrm{liq})}/\rho_c$.

Для проверки применимости УС (1) проведена аппроксимация этим уравнением уникальных P-ρ-T данных по SF_6 [24], содержащих 555 точек в газовых и жидких состояниях SF_6 ($225 < T < 340$ K и $5 < \rho < 1840$ кг/м^3), включая области тройной и критической точек. Экспериментальные ошибки, согласно работе [24], составляют: $\pm 0{,}007\ \% < \Delta P/P < \pm 0{,}017\ \%$, $\Delta\rho/\rho = \pm 0{,}015\ \%$. Параметры тройной точки для SF_6, согласно работе [25], — $T_{\mathrm{tr}} = (223{,}555 \pm 0{,}003)$ K,

$\rho_{\mathrm{tr(liq)}}$ = (1845,37 ± 0,28) кг/м^3, $\rho_{\mathrm{tr(vap)}}$ = (19,5594 ± 0,0035) кг/м^3, P_{tr} = (0,23143 ± ± 0,00004) МПа; а критической точки — T_c = (318,723 ± 0,002) K, ρ_c = (742,26 ± ± 0,40) кг/м^3, P_c = (3,755 ± 0,0004) МПа, $z_c = P_c/\rho_c RT_c$ = 0,278842, R = 56,9223 Дж/кг·K, $\omega_t = \rho_{\mathrm{tr(liq)}}/\rho_c$ = 2,48615. Коэффициенты к УС (1) были получены методом минимизации по A_i функционалов $\Sigma\,[(P_{i,\exp} - P_{i,\mathrm{calc}})]^2$ (минимум абсолютного функционала — МАФ) и $\Sigma\,[(P_{i,\exp} - P_{i,\mathrm{calc}})/P_{i,\exp}]^2$ (минимум относительного функционала — МОФ). Для SF_6 минимизация по всем восьми коэффициентам A_i (табл. 1) приводит к среднеквадратичной погрешности σ = 0,44 % во всем интервале плотностей. Показатель в члене УС (1) с A_5 при n = 4 оптимален и коррелирует с индексом критической изотермы δ теории скейлинга ($n + 1 \sim \delta = 4{,}8$). Это хорошая аппроксимация P-ρ-T данных с учетом того факта, что при сдвиге экспериментальных значений плотности в интервале экспериментальных ошибок $\Delta\rho/\rho$ до 0,03 % [24] на изотермах жидкости соответствующее изменение в $\Delta P/P$ достигает 4 %. Однако анализ расчетного давления на критической изотерме при подгонке по всем A_i показывает, что в реальной критической точке SF_6 равенство нулю производной $(\partial P/\partial\rho)_T$ не выполняется.

Для того, чтобы критическая точка, рассчитанная по регулярному УС (1), совпала с экспериментально полученной критической точкой SF_6, на подгоночные константы A_i необходимо наложить три условия в критической точке:

$$P(\rho_c, T_c) = P_c, \quad (\partial P/\partial\rho)_{T_c} = 0, \quad (\partial^2 P/\partial\rho^2)_{T_c} = 0. \tag{2}$$

Условия (2) приводят к следующим формулам расчета A_3, A_5, A_7:

$$A_5 = (1 - A_6)^6 \times$$

$$\times \frac{3 - 8z_c - A_1 a_1[\varphi'(1) - \varphi''(1)] - A_4 A_6 (1 - 3A_6)/(1 - A_6)^3 - A_8[(\omega_t - 1)^2(33 - 2\omega_t - \omega_t^2) - 12(\omega_t - 1)](\mathrm{e}^6 - 7)}{5b_1(1 - A_6) - b_2 - 8(1 - A_6)^2},$$

$$A_7\mathrm{e}^{-5} = 2z_c - 1 + A_1 a_1 \varphi'(1) + \frac{A_4 A_6}{(1 - A_6)^2} + A_5 \frac{n - 1 + A_6(5 - n)}{(1 - A_6)^5} + A_8(\omega_t - 1)^2(-15 + 10\omega_t - \omega_t^2)(\mathrm{e}^6 - 7),$$

$$A_3 = 1 - z_c + A_1 a_1 \varphi(1) - A_2 a + A_4/(1 - A_6) + A_5/(1 - A_6)^4 + A_7\mathrm{e}^{-5} + A_8(3 - \omega_t)(\omega_t - 1)^3(\mathrm{e}^6 - 7), \tag{3}$$

где $b_1 = n + 1 - A_6(n - 3)$, $b_2 = n(n+1) + 2A_6(n + 1)(4 - n) + A_6^2(n - 3)(n - 4)$.

В уравнениях (3) $a_1 = \mathrm{e} - 2$, $a = \mathrm{e}^{-1} - 1$; $\varphi(1)$, $\varphi'(1)$, $\varphi''(1)$ — функция плотности $\varphi(\omega)$, ее первая и вторая производные по ω в критической точке. Уравнения (3) уменьшают число подгоночных констант УС (1) с восьми до пяти, что увеличивает погрешность описания экспериментальных данных. Поэтому для SF_6 подгонка пяти коэффициентов методом МОФ по полному массиву (555 точек) с расчетом констант A_3, A_5, A_7 по выражениям (3) приводит к большему значению σ = 0,74 % (см. табл. 1, линейные отклонения давления приведены на рис. 1).

Таблица 1

Коэффициенты регулярного УС (1) для SF_6 (n = 4)

Константы	Метод МОФ	Константы	Метод МОФ
A_1	0,0227491	A_1	0,0167551
A_2	2,647659	A_2	2,828763
A_3	3,191687	A_3 (расчет)	3,25123
A_4	0,626464	A_4	0,5810615
A_5	0,0167035	A_5 (расчет)	0,0169723
A_6	0,129659	A_6	0,129406
A_7	−4,605126	A_7 (расчет)	−4,12884
A_8	$3{,}616966_{10}{-5}$	A_8	$4{,}869305_{10}{-5}$
σ	0,44 % (125,1 torr)	σ	0,74 % (207,9 torr)

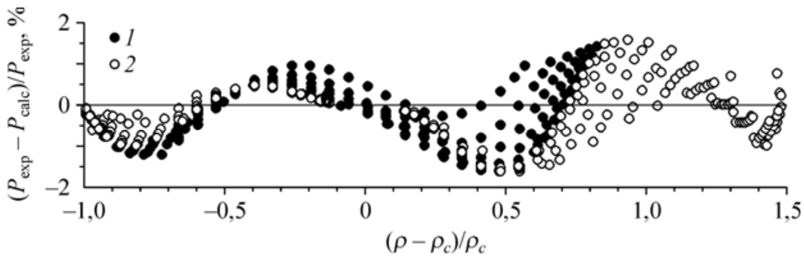

Рис. 1. Отклонения расчетного давления по регулярному УС (1) с учетом условий (3) от экспериментальных значений для SF_6. Коэффициенты УС в табл. 1(σ = 0,74 %).

1 — $T > T_c$, *2* — $T < T_c$.

Сингулярное (масштабное) уравнение состояния

Рассмотрим далее масштабное УС для критической области, которое, кроме значений P_c, ρ_c, T_c, определяемых из регулярного УС, содержит четыре подгоночные константы (q, k, $M - a_p$, C_1) и имеет вид:

$$P/P_c = 1 - k(q_p - q)^{\gamma}\Delta\rho\,|\Delta\rho|^{\delta-1}\,(1+\frac{\delta}{1+\delta}\Delta\rho) + k(\tau + q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^{\gamma}(\Delta\rho + \Delta\rho^2) -$$
$$- k\int_0^{\Delta\rho} x(\tau + q_p\,|x|^{1/\beta})^{\gamma}dx + (M - a_p)\tau + C_s\tau^{2-\alpha}/(2-\alpha) + C_1\tau^2/2, \qquad (4)$$

где $\tau = t - 1$, $\Delta\rho = \omega - 1$, $q_p = 4{,}0015q$, величина $q = (m/k)^{1/\gamma}$ в УС (4) является коэффициентом в зависимости пограничной кривой (бинодали) в критической области $\tau = -q|\Delta\rho|^{1/\beta}$; показатели степени γ, β и $\delta = (\gamma+\beta)/\beta$ — критические индексы сжимаемости на критической изохоре, пограничной кривой и критической изотермы соответственно; m, k, $M - a_p$, C_1 — системно зависимые подгоночные константы: $M \equiv s_cT_c/P_c$, s_c — критическая энтропия на единицу объема, a_p — константа преобразований Покровского [26]; $C_s = k\beta\gamma\,\mathrm{B}(\alpha-1,\,2\beta)/q_p^{2\beta}$; $\alpha = 2-\gamma-2\beta$; $\mathrm{B}(\alpha - 1,\,2\beta) = 2{,}6396$ — бета-функция Эйлера при $\alpha = 0{,}11$, $\beta = 0{,}3255$. Значения критических индексов $\beta = 0{,}3255$, $\gamma = 1{,}239$ взяты в согласии с трехмерной моделью Изинга. Член с константой C_1 в УС (4) оказался малозначимым для описания давления в критической области (ранее принимали $C_1 = 0$ [9, 10]). Заметим, что применение УС (4) неудобно при аппроксимациях P-ρ-T данных из-за наличия в нем интеграла. Так как индекс γ близок к единице, разложение подынтегрального выражения в уравнении (4) по малой величине $q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}/\tau$ (при $q_p|\Delta\rho|^{1/\beta} < \tau$, что справедливо в широкой области по $\Delta\rho$, т. к. $1/\beta \sim 3$) с учетом того, что в уравнении (4) интеграл на нижнем пределе равен $-C_s\tau^{(2-\alpha)}/(2-\alpha)$, дает в качестве первого приближения вид УС, удобный для аппроксимации P-ρ-T данных:

$$P_{\text{scal}}/P_c = 1 - k(q_p - q)^{\gamma}\Delta\rho\,|\Delta\rho|^{\delta-1}\,(1+\frac{\delta}{1+\delta}\Delta\rho) + k(\tau + q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^{\gamma}(\Delta\rho + \Delta\rho^2) -$$
$$- k\tau\,|\tau|^{\gamma-1}\,\Delta\rho^2(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta}\frac{q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta}}{\tau}) + (M - a_p)\tau + C_1\tau^2/2. \qquad (5)$$

Константа C_1 входит в выражение приведенной энтропии σ [9]:

$$\sigma = -k\gamma\int\Delta\rho(\tau + q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^{\gamma-1}d\Delta\rho + a_p\Delta\rho + C_1\tau, \qquad (6)$$

полученное с точностью до линейной функции $C_1\tau$, и отражает постоянный вклад в теплоемкость в критической точке, который может оказаться заметным при расчете теплоемкости по (6). Интеграл в выражении (6) также может быть записан в виде ряда:

$$-k\gamma\int\Delta\rho(\tau+q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^{\gamma-1}d\Delta\rho=\frac{k\gamma\,\beta\,(\tau+q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^{1-\alpha}}{q_p^{2\beta}}\left[\frac{1}{\alpha-1}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2\beta-n)!}{n!(n+\alpha-1)}\frac{(-\tau)^n}{(\tau+q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^n}\right].\quad(7)$$

Вдали от критической точки интеграл в (6) может быть представлен аппроксимационной формулой [12] при том же условии ($q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}<\tau$), что и при получении УС (5):

$$\sigma\approx-k\gamma\,|\,\tau\,|^{\gamma-1}\,\Delta\rho^2\,/\,2+a_p\Delta\rho+C_1\tau.$$

При расчете производной $\partial(P/P_c)/\partial\tau|_\rho$ по (4) возникает член с интегралом, который можно представить аппроксимационной формулой или рядом аналогично (7). Для расчета $\partial^2(P/P_c)/\partial\tau^2|_\rho$ необходимо пользоваться выражением (4).

Комбинированное (объединенное) уравнение состояния

Недостатками регулярного УС являются отсутствие описания сингулярного поведения теплоемкости C_v в критической точке и несовпадение значений критических индексов регулярного УС с экспериментальными значениями. В то же время для масштабного УС отсутствует предел идеального газа и, кроме того, оно справедливо лишь в узкой области вблизи критической точки. Компенсировать недостатки этих уравнений возможно с помощью их объединения.

Для описания поведения вещества в широкой области изменения плотностей и температур в настоящей работе предлагается новое уравнение состояния, объединяющее регулярное УС (1) (с условиями (2)) и масштабное уравнение (5). Предлагаемое уравнение имеет вид:

$$P\,/\,P_c=(1-Y)P_{\rm reg}\,/\,P_c+Y\cdot P_{\rm scal}\,/\,P_c,\quad(8)$$

где $P_{\rm reg}$, $P_{\rm scal}$ — вклады в давление регулярного (1) и масштабного (5) уравнений состояния. Ранее в работах [13–17] в качестве кроссоверной функции Y применялась классическая функция вероятности возникновения (гашения) флуктуаций $\sim\exp(-\lambda\tau^2-\mu\Delta\rho^2)$ в критической области [22]. Однако эта функция имела не вполне корректную асимптотику при малых плотностях. Поэтому нами был выбран другой вид кроссоверной функции:

$$Y=\omega\,ERFc(\sqrt{\lambda}\,|\tau|)\,\exp\,(-\,\mu\Delta\rho^2),\quad(9)$$

где

$$ERFc\,(\sqrt{\lambda}\cdot\tau)=1-2\sqrt{\lambda/\pi}\int_0^\tau\exp(-\lambda t^2)dt=1-(2/\sqrt{\pi})\exp(-\lambda\tau^2)\sum_{k=0}^{\infty}\frac{2^k(\sqrt{\lambda\tau})^{2k+1}}{(2k+1)!!}.\quad(10)$$

Здесь параметрам τ, $\Delta\rho$ придается смысл "расстояния" от критической точки с двумя системно-зависимыми константами λ, μ, определяющими область влияния масштабного УС. Отметим, что производная $\partial Y/\partial\tau\sim\omega\cdot\exp(-\lambda\tau^2-\mu\Delta\rho^2)$ имеет вид, пропорциональный классической функции вероятности возникновения (гашения) флуктуаций в критической области [22].

Результат аппроксимации P-ρ-T данных SF_6 с помощью объединенного УС (8) методами МАФ и МОФ во всем интервале плотностей приведен в табл. 2 и на рис. 2. Сравнение рис. 1 с рис. 2 показывает, что комбинированное УС улучшает описание экспериментальных данных по сравнению с регулярным УС (1) не только

Таблица 2

Коэффициенты к УС (8)

Константы	Метод	
	МАФ	МОФ
A_1	0,0194622	0,0194691
A_2	2,51627	2,479278
A_3 (расчет)	3,165352	3,145958
A_4	0,671316	0,674984
A_5 (расчет)	0,0163231	0,0163051
A_6	0,130776	0,130619
A_7 (расчет)	–3,412789	–3,412784
A_8	$4{,}32987_{10}{-}5$	$4{,}321735_{10}{-}5$
$M - a_p$	7,946150	7,899883
q	0,0852199	0,069624
k	14,53065	15,294266
λ	103,83140	99,8107
μ	5,857106	6,461030
C_1	–42	–42
σ	0,0128 MPa (96,3 torr)	0,34 % (96,9 torr)

в критической области, но и в областях, далеких от критической. Это указывает на “растягивание” области влияния масштабного УС для компенсации погрешностей описания в области влияния регулярного УС. Вследствие этого при оптимизации констант УС (8) значение коэффициента q (q = 0,069624, см. МОФ, табл. 2) смещено к меньшей величине от реального значения q = 0,156, получаемого при отдельной подгонке бинодали $\tau = -q|\Delta\rho|^{1/\beta}$ с учетом асимметрии [12]. Очевидно, погрешность аппроксимации P-ρ-T данных уравнением (8) зависит от адекватности описания давления в областях состояний газа и жидкости, далеких от критической области, где погрешность описания фактически есть погрешность применяемой регулярной части комбинированного УС.

Расчет теплоемкости C_v

Высокая точность аппроксимации экспериментальных значений давления SF_6 уравнением (8) при 11-ти определяемых константах во всем диапазоне данных (от 0,1 до 10 МПа) $\sigma \sim$ 0,34 % позволяет надеяться на достаточную точность предсказания поведения C_v путем расчета по известным формулам термодинамики. Для расчета теплоемкости C_v применено известное выражение [22]:

$$C_v = C_{v,\text{ид}} - z_c R t \int_0^{\omega} \left[\frac{\partial^2 (P / P_c)}{\partial t^2} \right]_{\omega} \frac{d\omega}{\omega^2}, \qquad (11)$$

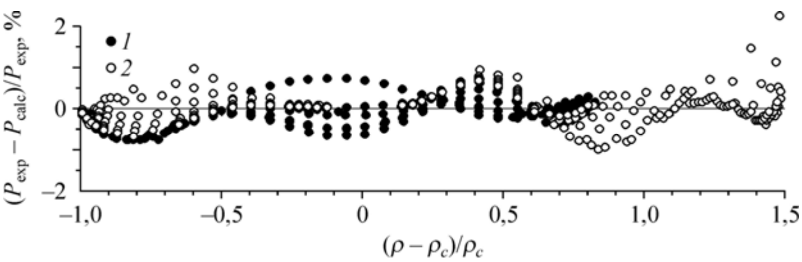

Рис. 2. Отклонения расчетного давления по комбинированному УС (8) от P-ρ-T данных для SF_6. Коэффициенты УС (8) взяты из табл. 2 (σ = 0,0128 MPa).

1 — $T > T_c$, *2* — $T < T_c$.

где вторая производная от давления рассчитана по УС (8). Расчет вклада теплоемкости разреженного газа $C_{v,\,ид}$ проведен по интерполяционной формуле из работы [1]:

$$C_{v,ид} = R[3 + 3{,}66118232(y_4)^2 \exp(y_4)/(\exp(y_4) - 1)^2 + 7{,}87885103(y_5)^2 \times$$
$$\times \exp(y_5)/(\exp(y_5) - 1)^2 + 3{,}45981679(y_6)^2 \exp(y_6)/(\exp(y_6) - 1)^2],$$

где $y_i = \theta_i\,(T_c/T)$, $i = 4 \div 6$; $\theta_4 = 1{,}617282065$; $\theta_5 = 2{,}74711514$; $\theta_6 = 4{,}232907175$ [1]. В общем виде, применяя формулу (11) для C_v и комбинированное УС (8), мы получаем выражение:

$$C_v = C_{v,ид} - z_c Rt\int_0^{\omega}\left[\frac{\partial^2 (P_{\text{reg}}/P_c)}{\partial t^2}\right]_{\omega}\frac{d\omega}{\omega^2} - z_c Rt\int_0^{\omega} Y\left[\frac{\partial^2 (P_{\text{scal}} - P_{\text{reg}})/P_c}{\partial t^2}\right]_{\omega}\frac{d\omega}{\omega^2} -$$
$$- 2z_c Rt\int_0^{\omega}\left[\frac{\partial (P_{\text{scal}} - P_{\text{reg}})/P_c}{\partial t}\right]_{\omega}\left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_{\omega}\frac{d\omega}{\omega^2} - z_c Rt\int_0^{\omega}(P_{\text{scal}} - P_{\text{reg}})/P_c\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2}\right)_{\omega}\frac{d\omega}{\omega^2}, \quad (12)$$

где Y рассчитывается по формуле (9), а производные $\partial Y/\partial t$ и $\partial^2 Y/\partial t^2$ имеют простой вид:

$$\partial Y/\partial t = -2\sqrt{\lambda/\pi}\exp(-\lambda\tau^2)\omega\exp(-\mu\Delta\rho^2),\ \partial^2 Y/\partial t^2 = 4\lambda\sqrt{\lambda/\pi}\tau\omega\exp(-\lambda\tau^2 - \mu\Delta\rho^2).$$

Первые два слагаемых в уравнении (12) отражают вклад в C_v от регулярной части УС (8). Подставляя в (11) выражение регулярного УС (1), получим аналитический вид для регулярной части C_v:

$$C_v = C_{v,\,ид} - Rt\{A_1 e^{1/t}/t^3\cdot I_1 - A_2 e^{-1/t}/t^3\cdot\omega + A_7 e^{-2t}4t^7(18 - 9t + t^2)\cdot I_2 + 36A_8 e^{6/t}/t^3\cdot I_3\}, \quad (13)$$

где

$$I_1 = \int_0^{\omega}\varphi(\omega)d\omega = \omega^2(2\omega_t^2 - 8\,\omega_t\,\omega/3 + \omega^2) + \omega_t[(\omega_t - \omega)^3 - \omega_t^3]/3,$$
$$I_2 = -e^{-3\omega}[\omega^2/3 + 2\omega/9 + 2/27] + 2/27,\quad I_3 = -\omega^2\,(\omega_t - \omega)^4/2.$$

На рис. 3 показано поведение регулярной части C_v (13) на изотермах, рассчитанное с учетом констант регулярной части комбинированного УС (8) (константы A_1, A_2, A_7, A_8 взяты из табл. 2, МОФ). Значения C_v от регулярного вклада на критической изохоре при $\tau > 0{,}05$ на ~14 % меньше, чем соответствующие экспериментальные значения C_v работы [27]. Для сравнения приведены изотерма C_v при $\tau = 0{,}05$, рассчитанная по интерполяционному уравнению NIST [28], и изотермы при $\tau = 0{,}004$, 0,05 и 0,10, рассчитанные по справочному УС [1], дающие регулярные значения C_v на критической изохоре еще ниже (до 20 %). Экспериментальные данные C_v в неидеальной области SF_6 на других изохорах, кроме близких к критической, авторам неизвестны.

В критической области сингулярное поведение C_v можно рассчитать по отдельному выражению, получаемому из (6) для энтропии в рамках масштабного УС (4) [9]:

$$C_v = Rz_c\frac{\tau+1}{\Delta\rho+1}\frac{k\gamma(\gamma-1)\beta(\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta})^{-\alpha}}{q_p^{2\beta}}\left[\frac{1}{\alpha}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2\beta-n)!}{n!(n+\alpha)}\frac{(-\tau)^n}{(\tau+q_p|\Delta\rho|^{1/\beta})^n}\right]+C_2, \quad (14)$$

из которого следует поведение C_v на критической изохоре $\Delta\rho = 0$:

$$C_v = Rz_c t[k\beta\gamma(\gamma-1)\,\mathrm{B}(\alpha,\ 2\beta)/q_p^{2\beta}](t-1)^{-\alpha}/\omega + C_2, \quad (15)$$

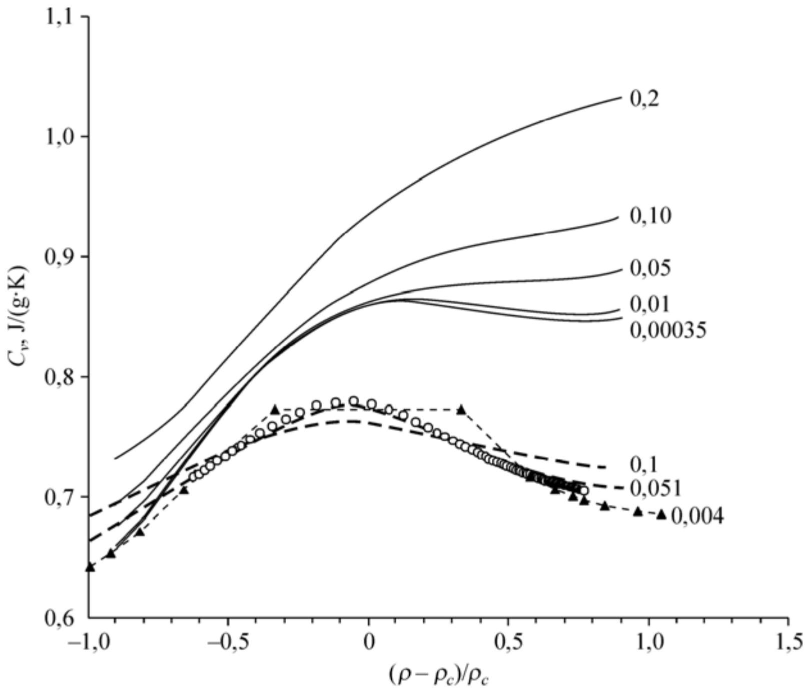

Рис. 3. Поведение регулярной части C_v (13) на изотермах. Кривые помечены значениями $\tau = (T - T_c)/T_c$): сплошные линии — расчет по константам УС (8) A_1, A_2, A_7, A_8 из табл. 2 (σ = 0,34 %); кружки — расчетная изотерма C_v при τ = 0,05 интерполяционного уравнения NIST [28], треугольники и штриховые линии — расчет по УС из работы [1].

где $\mathrm{B}(\alpha, 2\beta)$ = 9,8340 — бэта-функция Эйлера при α = 0,11, β = 0,3255; коэффициенты k и q взяты из подгонки комбинированного УС (8) (см. табл. 2); C_2 — константа, пропорциональная константе C_1 из выражения (6) и определяемая при статистической обработке экспериментальных данных о C_v в критической области.

На рис. 4 приведены экспериментальные данные C_v на околокритической изохоре для SF_6 [27]. Там же показаны результаты отдельных расчетов C_v:

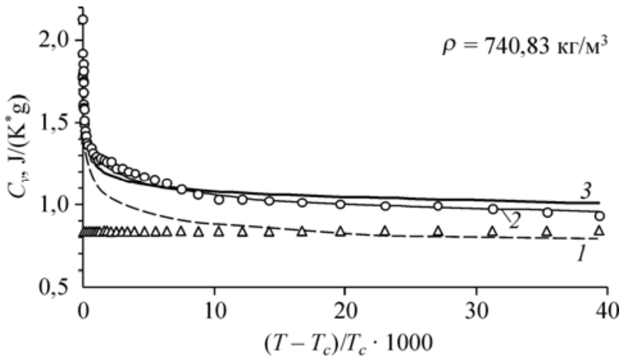

Рис. 4. Раздельный и полный расчет C_v на критической изохоре SF_6 с использованием констант комбинированного УС (8) (табл. 2, метод МОФ).

1 — расчет $C_v(\Delta\rho = -0{,}0019)$ по ряду (14) (k = 15,294, q = 0,0696, C_2 = 0); *2* — расчет по формуле (15) масштабной теории для C_v ($\Delta\rho$ = 0) с теми же k, q и C_2 = 0,17; *3* — полный расчет C_v по уравнению (12) при $\Delta\rho$ = –0,0019; треугольники — расчет по регулярному уравнению (13); кружки — эксперимент [27].

по ряду (14) с учетом $\Delta\rho = -0{,}0019$ при $C_2 = 0$ (*1*); по формуле (15) для критической изохоры при $C_2 = 0{,}17$ (*2*). В этих расчетах использованы коэффициенты k, q сингулярной части УС (8) (табл. 2, МОФ). Константа $C_2 = 0{,}17$ в выражениях (14) и (15) определена подгонкой к экспериментальным значениям C_v при больших τ. Согласно масштабной теории, константа C_2 в формулах (14, 15) отражает неучтенный вклад регулярного хода в теплоемкости на критической изохоре и связана с константой C_1 из сингулярной части УС (5), в котором члены $(M - a_p)\,\tau + C_1\tau^2/2$ отвечают за регулярное поведение давления P_{scal} на критической изохоре при больших τ. Для сравнения на рис. 4 приведены результаты расчета регулярной части C_v на околокритической изохоре (треугольники), расчет выполнен по формуле (13) с константами A_1, A_2, A_7, A_8 регулярной части УС (8) из табл. 2, МОФ.

Очевидно, что формулы (14, 15) масштабной теории не позволяют рассчитать C_v полностью, т. к. включают неизвестную константу C_2, для определения которой необходимы экспериментальные данные по C_v. Поэтому был проведен полный расчет C_v по общему уравнению (12) с коэффициентами УС (8) (табл. 2), полученными подгонкой к P-ρ-T данным SF_6 с учетом члена $C_1\tau^2/2$, который входит в УС (8) через P_{scal}.

Для расчета C_v на критической изохоре по (12) применены следующие выражения для производных давления по приведенной температуре от сингулярной части УС (8):

$$(\partial P_{scal}/\partial t)_{\omega}/P_c = k\gamma(\tau + q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^{\gamma-1}(\Delta\rho + \Delta\rho^2) - k\gamma\int x(\tau + q_p x^{1/\beta})^{\gamma-1}dx + (M - a) + C_1\tau, \quad (16)$$

где интеграл в (16) заменялся рядом (7), который не расходится по τ в критической точке. Для второй производной от P_{scal} (4) вблизи критической изохоры использовано точное выражение:

$$(\partial^2 (P_{\text{scal}}/P_c)/\partial t^2)_{\omega} = k\gamma(\gamma-1)(\tau + q_p\,|\Delta\rho|^{1/\beta})^{\gamma-2}(\Delta\rho + \Delta\rho^2) -$$

$$-k\gamma(\gamma-1)\int_0^{\Delta\rho} x(\tau + q_p\,|x|^{1/\beta})^{\gamma-2}dx + (1-\alpha)C_s\,|\tau|^{-\alpha} + C_1. \quad (17)$$

Член, содержащий интеграл в (17), на верхнем пределе ($\Delta\rho \neq 0$) записывается таким же рядом, как в формуле (14) для C_v, а на нижнем пределе ($\Delta\rho = 0$) равен выражению $[k\beta\gamma(\gamma-1)\,\mathrm{B}(\alpha,\ 2\beta)/q_p^{2\beta}]\,|\tau|^{-\alpha}$ (см. формулу (15)). Выражения $\partial(P_{\text{reg}}/P_c)/\partial t$ и $\partial^2(P_{\text{reg}}/P_c)/\partial t^2$ находятся из УС (1) простым дифференцированием.

К сожалению, интегралы в (12), кроме первого, не выражаются в элементарных функциях, поэтому C_v рассчитана нами численно по несложной программе. Основной вклад при расчете C_v вносят первые три члена формулы (12), два последних интеграла дают небольшой вклад (до ~10 %) на критической изохоре. Как показал расчет C_v по (12) с использованием констант, которые определялись в отсутствие члена $C_1\tau^2/2$ в УС (8), расчетные значения C_v получаются на ~25 % ниже экспериментальных значений C_v, что указывает на необходимость учета C_1.

Кривая *3* на рис. 4 представляет результаты полного расчета C_v по уравнению (12) с константами УС (8) (табл. 2, МОФ) в присутствии члена $C_1\tau^2/2$. Учет константы C_1 приводит к хорошему согласию расчетных и экспериментальных значений теплоемкости C_v в пределах погрешности эксперимента 5 % [27].

На рис. 5 для SF_6 приведены расчетные изотермы C_v (12) в широком диапазоне плотностей, включая критическую область при $T > T_c$ (константы табл. 2,

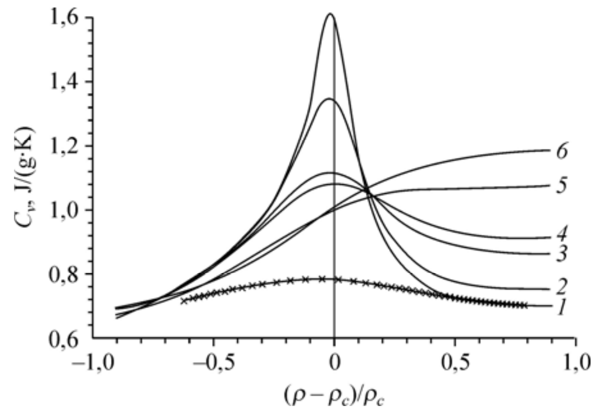

Рис. 5. Расчетное поведение C_v на изотермах $T > T_c$, константы табл. 2 (σ = 0,34 %).
Кривые: τ = 0,00005 (*1*), 0,00035 (*2*), 0,005 (*3*), 0,01 (*4*), 0,05 (*5*), 0,1 (*6*); символы (τ = 0,05) — расчетные данные NIST [28].

МОФ). Экспериментальных данных по C_v в таком диапазоне нет, кроме данных работы [27] на критической изохоре SF_6 и полученных в условиях микрогравитации данных C_v [29] на изохоре ρ =737,2 кг/м^3, близкой к критической. Однако в работе [29] сингулярность в C_v находится при меньших T, а данные лежат ниже относительно данных работы [27] на ~17 %, что затрудняет их совместную обработку. Сплошные кривые на рис. 5 представляют прогноз поведения C_v на изотермах согласно расчету по формуле (12), данному в сравнении с подобным прогнозом базы данных NIST [28].

Заключение

В работе предложено комбинированное УС для SF_6 на основе объединения масштабного УС и нового регулярного УС с помощью модифицированной кроссоверной функции. Предлагаемое УС является явной функцией P от $\Delta\rho$, τ, удобно для аппроксимации P-ρ-T данных при сравнительно малом числе подгоночных констант. Новое УС хорошо описывает термические свойства газа и жидкости в области состояний от тройной точки до сверхкритического флюида в широком интервале плотностей от разреженного газа до жидкого состояния, имеет правильные асимптотики поведения термических и калорических свойств жидкостей в критической точке. Комбинированное УС проще и удобнее при практическом применении, чем известные параметрические кроссоверные уравнения состояния на основе УС Пател–Тейя (см., например, [3, 7]) или многоконстантные регулярные УС вида [1].

Список литературы

1. **Guder C., Wagner W.A.** Reference equation of state for the thermodynamic properties of sulfur hexafluoride (SF_6) for temperatures from the melting line to 625 K and pressures up to 150 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. Vol. 38, No. 1. P. 33–94.
2. **Scalabrin G., Bettio L., Marchi P., Stringari P.** A fundamental equation of state for sulfur hexafluoride (SF_6) in extended equation of state format // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. Vol. 36, No. 2. P. 617–662.
3. **Kiselev S.B.** Cubic crossover equation of state // Fluid Phase Equilibr. 1998. Vol. 147. P. 7–23.
4. **Anisimov M.A., Sengers J.V.** Equations of state for fluids and fluid mixtures / Eds.: J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 381–434.
5. **Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.** Crossover parametric equation of state for Ising-like systems // Phys. Rev. E. 2001. Vol. 64. P. 026125-1–19.

6. **Kiselev S.B.** Generalized crossover description of the thermodynamic and transport properties in pure fluids // Fluid Phase Equilibr. 2004. Vol. 222–223. P. 149–159.
7. **Lee Y., Shin M.S., Yeo J.K., Kim H.** A crossover cubic equation of state near to and far from the critical region // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39, No. 9. P. 1257–1263.
8. **Schofield P.** Parametric representation of the equation of state near a critical point // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 22, No. 12. P. 606–608.
9. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Непараметрическое масштабное уравнение состояния для описания термодинамических свойств He^4 в критической области // ЖЭТФ. 2007. Т. 132, вып. 1(7). С. 162–165.
10. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Непараметрическое масштабное уравнение состояния для описания критического поведения жидкости // ТВТ. 2007. Т. 45, № 4. С. 510–517.
11. **Bezverkhy P.P., Martynets V.G., Matizen E.V.** A scaling equation of state near the critical point and the stability boundary of a liquid // J. Enging. Thermophys. 2007. Vol. 16, No. 3. P. 164–168.
12. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Непараметрическое масштабное уравнение состояния для флюидов с учетом асимметрии // ЖЭТФ. 2009. Т. 136, вып. 2(8). С. 311–317.
13. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В**. Объединенное уравнение состояния флюидов, включающее регулярную и скейлинговскую части // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2008. Т. 3, № 3. Р. 13–29.
14. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Уравнение состояния He^4, включающее регулярную и скейлинговскую части // ФНТ. 2009. Т. 35, № 10. С. 947–955.
15. **Bezverkhy P.P., Martynets V.G., Matizen E.V.** Combined equation of fluid and gas state, including classical and scaling parts // J. Mol. Liquids. 2009. Vol. 147, No. 3. P. 162–165.
16. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Уравнение состояния для жидкостей и газов в широком диапазоне параметров, включающем критическую область // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. С. 725–738.
17. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.** Объединенное уравнение состояния жидкостей и газов, включающее классическую и масштабную части // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48, № 4. С. 504–511.
18. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** О термодинамическом обосновании формы единого уравнения состояния жидкости и газа // Теплофизика высоких температур. 2003. Т. 41, № 3. С. 373–380.
19. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Уравнение состояния плотных газов однокомпонентных веществ // ДАН. 2003. Т. 392, № 1. С. 48–53.
20. **Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Термические и калорические уравнения состояния жидкости и газа. // Теплофизика и аэромеханика. 2009. Т. 16. С. 719–724.
21. **Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Описание поведения SF_6 комбинированным уравнением, состоящим из регулярной и масштабной части, в области состояний от тройной точки до сверхкритического флюида // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: сб. тр. междунар. конф. Махачкала: Институт физики ДНЦ, 2010. С. 359–362.
22. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М: Наука, 1976. 584 с.
23. **Kaplun A.B., Meshalkin A.B.** The equation of state of dence fluids // Book of abstracts 2nd Inter. Conf. Physics of Liquid Matter: Modern Problems, 2003, Kiev, Ukraine. P. 1–9.
24. **Funke M., Kleinrahm R., Wagner W.** Measurement and correlation of the (P, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride (SF_6). I. The homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225 K to 340 K at pressures up to 12 MPa // J. Chem. Thermodynamics. 2002. Vol. 34. P. 717–734.
25. **Funke M., Kleinrahm R.,Wagner W.J.** Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride (SF6). II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // J. Chem. Thermod. 2001. Vol. 34. P. 735–754.
26. **Паташинский А.З., Покровский В.Л.** Флуктуационная теория фазовых переходов. М: Наука, 1982. 382 с.
27. **Beck L., Ernst G., Gurtner J.** Isochoric heat capacity of carbon dioxide and sulfur hexafluoride in critical region // J. Chem. Thermodyn. 2002. Vol. 34. P. 277.
28. **Lemmon E.W., McLinden M.O., Friend D.G.** Thermophysical properties of fluid systems / Eds.: P.J. Linstorm, W.G. Mallard. NIST Standard Reference Database Number 69, 2005. Release: NIST Chemistry Webbook, NIST, Gaithersburg MD, 20899, 2001. Available from: http://webbook.nist.gov.
29. **Haupt A., Straub J.** Evaluation of the isochoric heat capacity measurements at the critical isochore of SF_6 performed during the German Spacelab Mission D2 // Phys. Rev. E. 1999. Vol. 59. P. 1795–1802.

Статья поступила в редакцию 23 января 2012 г.,
после доработки — 24 апреля 2012 г.