ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 1996, том 34, № 5, с. 796–832

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.44

МОДЕЛЬНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ С СИНГУЛЯРНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

© 1996 г. **В. А. Рабинович, Ю. Е. Шелудяк**

ВНИЦ СВМ Госстандарта Российской Федерации, Москва

Поступило в редакцию 12.02.96 г.

В работах [1–6] на примере анализа уравнения Ван-дер-Ваальса показана возможность его использования для исследования закономерностей поведения термодинамических свойств реальных веществ в критической области. Наличие модельных уравнений состояния, в которых точно известны асимптотические зависимости и по которым можно рассчитывать с наперед заданной точностью значения любой термодинамической функции на любом выделенном пути подхода к критической точке, позволяет достаточно обоснованно подойти к вопросу корректной обработки экспериментальных данных в околокритической области реальных веществ. Поэтому в данной работе предложено модельное уравнение состояния, поведение термодинамических функций которого определяется неклассическими критическими показателями.

В приведенных переменных $\pi = P/P_{кр}$, $\tau = T/T_{кр}$, $\omega = \rho/\rho_{кр}$, где индексом "кр" отмечены параметры критической точки, уравнение состояния имеет вид

$$\pi = \frac{k\tau\omega}{1-b\omega} - a\omega^2 + c\omega^3 - d\omega^4 \qquad (1)$$

и представляет собой модификацию уравнения Ван-дер-Ваальса, отличающуюся от него наличием двух дополнительных членов в поправке на силы межмолекулярного притяжения.

Коэффициенты уравнения (1) a, b, c, d, k, определенные из расширенных критических условий

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T^{кр} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_T^{кр} = \left(\frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3}\right)_T^{кр} = \left(\frac{\partial^4 P}{\partial \rho^4}\right)_T^{кр} = 0, \qquad (2)$$

имеют следующие значения: $b = 0.3772689$ (вычисляется из решения уравнения $b(1-2b+2b^2) = 0.2$),

$$k^{-1} = Z_{кр} = \frac{1}{1-b}\left[1 - \frac{b(1-4b+6b^2)}{(1-b)^4}\right] = 0.2163223,$$

$$a = k\frac{b(1-5b+10b^2)}{(1-b)^5} = 10,$$

$$c = -k\frac{b^2(1-5b)}{(1-b)^5} = 6.2273108,$$

$$d = k\frac{b^3}{(1-b)^5} = 2.6506292.$$

Предсказываемое уравнением состояния асимптотическое поведение термодинамических функций становится наглядным после перехода от переменных π, τ, ω к переменным $\Delta P = \pi - 1$, $t = \tau - 1$, $\Delta\rho = \omega - 1$.

В этом случае уравнение состояния (1) принимает вид

$$\left(\Delta P - \frac{k}{1-b}t\right)\left(1 - \frac{b}{1-b}\Delta\rho\right) = \frac{k}{(1-b)^2}t\Delta\rho + \frac{1}{1-b}\Delta\rho^5. \qquad (3)$$

На критической изотерме и критической изобаре из уравнения (3) получим

$$\Delta P = \frac{1}{1-b}\Delta\rho^5\left(1 - \frac{b}{1-b}\Delta\rho\right)^{-1}, \quad \delta = 5,$$

$$D = \frac{1}{1-b} = 1.6058296,$$

$$t = -\frac{1}{k}\Delta\rho^5\frac{1}{1+\Delta\rho}, \quad \delta' = 5, \quad D' = \frac{1}{k} = 0.2163223.$$

Критическая изохора определяется уравнением

$$\Delta P - \frac{k}{1-b}t = 0. \qquad (4)$$

Ниже критической температуры уравнение (4) определяет положение псевдобинодали,

асимптотически совпадающей с бинодалью

$$\Delta\rho = \pm\left(\frac{k}{1-b}\right)^{1/4}(-t)^{1/4},\ \beta = \frac{1}{4},$$

$$B = \left(\frac{k}{1-b}\right)^{1/4} = 1.6506292.$$

Продифференцировав уравнение (3) по плотности, получим

$$\left(\frac{\partial\Delta P}{\partial\Delta\rho}\right)_t\left(1-\frac{b}{1-b}\Delta\rho\right)^2 = \frac{k}{(1-b)^2}t + \frac{5}{1-b}\Delta\rho^4\left(1-\frac{4}{5}\frac{b}{1-b}\Delta\rho\right). \quad (5)$$

На критической изохоре из (5) следует

$$\left(\frac{\partial\Delta P}{\partial\Delta\rho}\right)_t = \frac{k}{(1-b)^2}t,\ \gamma = 1,$$

$$\Gamma = \frac{(1-b)^2}{k} = 0.0838885,$$

а не псевдобинодали получим

$$\left(\frac{\partial\Delta P}{\partial\Delta\rho}\right)_t = \frac{4k}{(1-b)^2}(-t)\frac{1}{1-\frac{b}{1-b}\Delta\rho},$$

$$\gamma' = 1,\quad \Gamma' = \frac{(1-b)^2}{4k} = 0.02097213.$$

На спинодали, определяемой условием $(\partial P/\partial\rho)_T = 0$, плотность и температура связаны соотношением

$$t = \frac{5(1-b)}{k}\Delta\rho^4\left(1-\frac{4}{5}\frac{b}{1-b}\Delta\rho\right),$$

$$\beta' = \frac{1}{4},\ B' = \left[\frac{k}{5(1-b)}\right]^{1/4} = 1.1038423.$$

Асимптотическое поведение скачка изохорной теплоемкости на пограничной кривой определяется зависимостью

$$\Delta C_v/(RZ_{кр}) = A_1(-t)^{-\alpha_1}. \quad (6)$$

В соответствии с уравнениями термодинамики [4, 7]

$$\alpha_1 = 2 - 2\beta - \gamma',\quad A_1 = (B\beta)^2/\Gamma'$$

параметры асимптотической зависимости (6) для уравнения состояния (3) имеют значения

$$\alpha_1 = 0.5,\quad A_1 = \frac{1}{4}\frac{k^{3/2}}{(1-b)^{5/2}} = 8.1196366.$$

Явные выражения, описывающие поведение термодинамических функций на пограничной кривой, из уравнения (3) получить не удается. Поэтому для определения параметров асимптотических зависимостей был применен следующий подход. По уравнению состояния (1) и вытекающему из него уравнению для химического потенциала

$$\mu^* = \frac{\mu - f_0}{P_{кр}V_{кр}} = k\tau\left(\frac{1}{1-b\omega} - \ln\frac{1-b\omega}{\omega}\right) - 2a\omega + \frac{3}{2}c\omega^2 - \frac{4}{3}d\omega^3, \quad (7)$$

где f_0 – температурная зависимость свободной энергии идеального газа, с шагом по температуре $\Delta t = 0.01$ рассчитывали значения давления и химического потенциала при различных значениях плотности, а значения плотности жидкости ρ' и пара ρ'' на пограничной кривой определяли из условия фазового равновесия $P' = P''$ и $\mu' = \mu''$. Для каждой пары соседних значений термодинамической величины ΔX определяли эффективный критический показатель

$$\varepsilon^{эф} = \frac{\ln|\Delta X_1| - \ln|\Delta X_2|}{\ln(-t_1) - \ln(-t_2)},$$

который относили к средней температуре $(t_1 + t_2)/2$. Лучшую аппроксимацию значений $\varepsilon^{эф}$ дает зависимость

$$\varepsilon^{эф} = a_0 + a_1(-t)^{1/2} + a_2(-t), \quad (8)$$

с помощью которой определили значение критического показателя $\varepsilon = a_0$. Затем для каждой температуры вычислили эффективную критическую амплитуду $E^{эф} = |\Delta X|/(-t)^{\varepsilon}$, а полученную зависимость $E^{эф}(t)$ также экстраполировали к критической точке по уравнению вида (8).

Таким образом были определены параметры асимптотических зависимостей следующих термодинамических величин:

$$\Delta\rho_1 = (\rho' - \rho'')/2\rho_{кр} = E_{\Delta\rho_1}(-t)^{\varepsilon_{\Delta\rho_1}}, \quad (9)$$

$$\Delta\rho_2 = (\rho' + \rho'')/2\rho_{кр} - 1 = E_{\Delta\rho_2}(-t)^{1-\varepsilon_{\Delta\rho_2}}, \quad (10)$$

$$\frac{d^2P}{dT^2}\frac{T_{кр}^2}{P_{кр}} = E_p(-t)^{-\varepsilon_p}, \quad (11)$$

$$-\frac{d^2\mu}{dT^2}\frac{T_{кр}^2}{RZ_{кр}} = E_\mu(-t)^{-\varepsilon_\mu}. \quad (12)$$

Для зависимости (9) $\varepsilon_{\Delta\rho_1} = \beta = 1/4$, а приближенная оценка критической амплитуды $E_{\Delta\rho_1} = 1.65049$ ниже точного значения B всего лишь на 0.008%. Для зависимостей (10)–(12) $\varepsilon_{\Delta\rho_2} = \varepsilon_p = \varepsilon_\mu = \alpha = 1/2$, а приближенные оценки критических амплитуд имеют следующие значения: $E_{\Delta\rho_2} = 0.18118$, $E_p = 6.47678$, $E_\mu = 1.64128$.

Асимптотическое поведение изохорной теплоемкости в двухфазной области определяется зависимостью

$$C_v^{\text{дф}}/(RZ_{\text{кр}}) = A'(-t)^{-\alpha'}, \qquad (13)$$

а поскольку для уравнения состояния (1) всюду в однофазной области теплоемкость C_v имеет конечное значение, то параметры асимптотической зависимости (13) должны совпадать с параметрами асимптотической зависимости (6) для скачка изохорной теплоемкости $\alpha' = \alpha_1$, $A' = A_1$. С другой стороны, в соответствии с уравнением термодинамики

$$C_v^{\text{дф}} = TV\frac{d^2P}{dT^2} - T\frac{d^2\mu}{dT^2}$$

получим приближенную оценку значения критической амплитуды $A' = E_p + E_\mu = 8.11806$. Отклонение от точного значения составляет $\delta A' = -0.019\%$. Вытекающие из уравнения Ван-дер-Ваальса и предложенной его модификации значения критических показателей, в первую очередь β и δ, ограничивают сверху и снизу область разброса экспериментальных значений критических показателей. Проверка на ряде веществ показала, что значения параметров асимптотических зависимостей модельного уравнения состояния (1) наряду с уравнением Ван-дер-Ваальса расширяют возможности анализа и проверки надежности методов обработки экспериментальных данных о термодинамических свойствах реальных веществ в критической области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е.* Асимптотическое поведение термодинамических функций в критической области в рамках теории Ван-дер-Ваальса. Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 23. М.: Изд-во стандартов, 1986. С. 158.
2. *Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А.* О форме асимптотического уравнения состояния системы жидкость–газ в рамках теории Ван-дер-Ваальса // ИФЖ. 1993. Т. 64. № 3. С. 341.
3. *Новиков И.И., Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е.* О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость–газ на основе закономерностей теории критических явлений // Докл. РАН. 1994. Т. 335. № 3. С. 308.
4. *Рабинович В.А., Сычев В.В., Шелудяк Ю.Е.* О закономерностях термодинамики критических явлений в системе жидкость–газ // ТВТ. 1995. Т. 33. № 2. С. 296.
5. *Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е.* Об асимптотическом поведении термодинамических функций воды // ТВТ. 1995. Т.33. № 4. С. 546.
6. *Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е.* О форме критической изотермы чистых веществ // ТВТ. 1996. Т. 34. № 1. С. 24.
7. *Сычев В.В., Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е.* Особенности применения дифференциальных уравнений термодинамики в критической точке чистых веществ // ТВТ. 1984. Т. 22. № 6. С. 1088.

УДК 541.135

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ 298–573 К

© 1996 г. Н. Д. Азизов, Т. С. Ахундов

Азербайджанская государственная нефтяная академия, г. Баку

Поступило в редакцию 07.07.95 г.

Исследование водных растворов борной кислоты представляет большую практическую ценность ввиду использования их в составе теплоносителя первого контура энергетического реактора типа ВВЭР и PWR. Изучению объемных свойств водных растворов борной кислоты посвящены работы [1–11]. Так, Поповым [5] экспериментально получены значения плотности высококонцентрированных растворов (выше 0.67 моль/кг H_2O) в интервале температур 298–528 К при давлении 98 бар (погрешность опытов 0.13%). В работе [7] авторами изучены растворы только двух концентраций при давлениях до 30 МПа. В широком диапазоне концентраций в интервале температур 298–353 К компрессии растворов борной кислоты определены в работе [8]. Наиболее подробное исследование удельных объемов проведено в работе [10], но нижняя граница концентрационного интервала,