

О НЕСТАНДАРТНОЙ ФОРМЕ ПРИВЕДЕННОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИСИКАВЫ – ЧАНГА – ЛУ

Г.Ю. Тюменков

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

ON THE NON-STANDART FORM OF THE REDUCED ISHIKAWA – CHUNG – LU EQUATIONS OF STATE

G.Yu. Tyumenkov

F. Scorina Gomel State University

В рамках термодинамического подхода к исследованию макросистем рассмотрено двухпараметрическое полуэмпирическое уравнение состояния Исикавы – Чанга – Лу. На основе использования метода Кардано для приведенной формы уравнения состояния $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T})$ найден явный вид его представления вида $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$.

Ключевые слова: уравнение состояния Исикавы – Чанга – Лу, кубичность по объёму, метод Кардано, приведенные переменные, представление вида $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$.

In the framework of the thermodynamic approach to the study of macrosystems the two-parameter semi-empiric Ishikawa – Chung – Lu equation of state is considered. Using the Cardano method for the reduced form of equation of state $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T})$ the explicit form of its representations of the form $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$ is found.

Keywords: Ishikawa – Chung – Lu equation of state, cubicity by volume, Cardano method, reduced variables, representation of the form $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$.

Введение

Задача дальнейшего изучения физических свойств реальных газов, жидкостей, вырожденных газов, метастабильных состояний и т. д. на основе использования полуэмпирических уравнений состояния всегда будет актуальна, так как идёт процесс непрерывного совершенствования такого рода уравнений, например, [1], [2]. Эти уравнения, как правило, имеют вид $P = P(T, V)$ [3] и содержат параметры a и b , связанные с силами парного межмолекулярного взаимодействия и в последнее время считающиеся зависящими от температуры. Для уравнения состояния вид $V = V(T, P)$ является нестандартным и часто привести уравнение к такому виду просто нельзя. Но можно выделить одну из зависимостей от объёма V , которая допускает преобразование уравнения к нестандартной форме – это кубическая зависимость. В данной работе будет рассмотрено уравнение состояния с таким типом зависимости, а именно, уравнение Исикавы – Чанга – Лу [4], [5], и получена его нестандартная приведенная форма $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$.

1 Уравнение состояния Исикавы – Чанга – Лу и его приведенная форма

Молярное уравнение состояния Исикавы – Чанга – Лу имеет в вид

$$P = \frac{RT(2V + b(T))}{V(2V - b(T))} - \frac{a(T)}{\sqrt{TV}(V + b(T))} \quad (1.1)$$

со структурными параметрами

$$a(T) = \Omega_a \alpha(\tilde{T}) \frac{R^2 T_k^{5/2}}{P_k}, \quad b(T) = \Omega_b \beta(\tilde{T}) \frac{RT_k}{P_k},$$

$$\alpha(1) = \beta(1) = 1, \quad (1.2)$$

где T_k, P_k – температура и давление критического состояния, $\tilde{T} = T / T_k$ – безразмерная приведенная температура.

Параметры критического состояния получены в работе [6]:

$$V_{кр} = \chi b, \quad T_{кр} = \sigma^2 \left(\frac{a}{bR} \right)^{2/3}, \quad P_{кр} = \varphi \left(\frac{a^2 R}{b^5} \right)^{1/3}. \quad (1.3)$$

В (1.2) и (1.3) введены численные коэффициенты

$$\chi = 2,89812008, \quad \sigma = \frac{2\chi - 1}{2\chi + 2} = 0,61519913,$$

$$\varphi = \frac{3}{(\chi + 1)^2 (2\chi - 1)} = 0,04116327,$$

$$\Omega_a = \frac{8(\chi + 1)^3}{3(6\chi + 1)^2} = 0,46712311,$$

$$\Omega_b = \frac{2}{6\chi + 1} = 0,10876233.$$

Введя общепринятым способом безразмерные приведенные переменные

$$\tilde{P} = \frac{P}{P_{кр}}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_{кр}}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_{кр}},$$

получаем приведенное уравнение Исикавы – Чанга – Лу [6]:

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}(2\chi\tilde{V} + \beta(\tilde{T}))}{\Omega_b\chi\tilde{V}(2\chi\tilde{V} - \beta(\tilde{T}))} - \frac{\Omega_a\alpha(\tilde{T})}{\Omega_b^2\sqrt{\tilde{T}}\chi\tilde{V}(\chi\tilde{V} + \beta(\tilde{T}))}. \quad (1.4)$$

Встроенные функции в (1.4) также были рассчитаны в [6] и их оптимальный вид следующий:

$$\alpha(\tilde{T}) = 0,94162 + 0,48023\tilde{T} - \frac{0,42185}{\tilde{T}},$$

$$\beta(\tilde{T}) = 0,83056 + 0,21595\tilde{T} - 0,04651\tilde{T}^2.$$

2 Преобразование уравнение состояния Исикавы – Чанга – Лу к нестандартному виду

Для того чтобы выделить искомую зависимость, сначала запишем уравнение (1.4) в виде кубического

$$-2\tilde{P}\sqrt{\tilde{T}}\chi^3\Omega_b^2\tilde{V}^3 + \sqrt{\tilde{T}}\chi^2\Omega_b(2\tilde{T} - \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b)\tilde{V}^2 + \chi(-2\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \sqrt{\tilde{T}}\beta(\tilde{T})\Omega_b(3\tilde{T} + \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b))\tilde{V} + \beta(\tilde{T})(\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \tilde{T}^{3/2}\beta(\tilde{T})\Omega_b) = 0. \quad (2.1)$$

Решаем его методом Кардано [7], сравнивая с кубическим уравнением общего вида

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0, \quad (2.2)$$

которое при помощи замены переменной

$$x = y - \frac{b}{3a}$$

приводится к форме

$$y^3 + py + q = 0 \quad (2.3)$$

с коэффициентами

$$p = \frac{3ac - b^2}{3a^2}, \quad q = \frac{2b^3 - 9abc + 27a^2d}{27a^3}.$$

Для получения корней уравнения (2.3) нужно определить величину Q , задаваемую выражением:

$$Q = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2.$$

Если все коэффициенты кубического уравнения вещественны, то и Q будет вещественным, и по его знаку мы можем определить тип корней:

$Q > 0$ – один вещественный корень и два сопряжённых комплексных корня;

$Q = 0$ – один однократный вещественный корень и один двукратный (в случае, когда $p = q = 0$, то один трёхкратный вещественный корень);

$Q < 0$ – три вещественных корня. Сами же корни кубического уравнения рассчитываются по формулам:

$$y_1 = \gamma + \beta, \quad y_{2,3} = -\frac{\gamma + \beta}{2} \pm i \frac{\alpha - \beta}{2} \sqrt{3},$$

где $\gamma = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{Q}}$, $\beta = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{Q}}$.

Для уравнения (2.1) коэффициенты уравнения (2.3) равны:

$$a = -2\tilde{P}\sqrt{\tilde{T}}\chi^3\Omega_b^2,$$

$$b = \sqrt{\tilde{T}}\chi^2\Omega_b(2\tilde{T} - \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b),$$

$$c = \chi(-2\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \sqrt{\tilde{T}}\beta(\tilde{T})\Omega_b(3\tilde{T} + \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b)),$$

$$d = \beta(\tilde{T})(\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \tilde{T}^{3/2}\beta(\tilde{T})\Omega_b).$$

График поверхности величины Q крайне важен для нахождения решения.

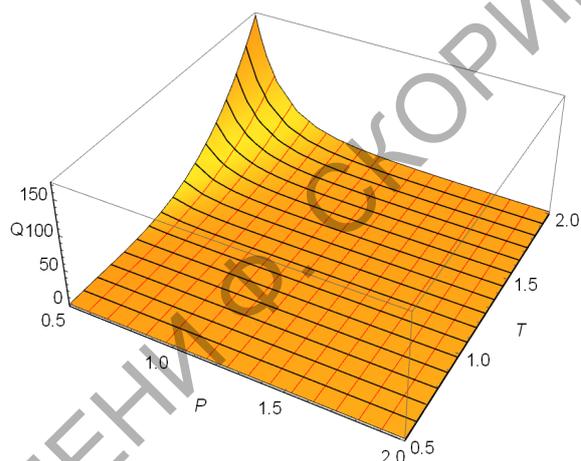


Рисунок 2.1 – Поверхность величины Q для уравнения состояния Исикавы – Чанга – Лу

Из графика видно, что Q принимает положительные значения, поэтому с данными коэффициентами уравнение (2.1) имеет один вещественный и два сопряжённых комплексных корня. Но объем макросистемы положителен по определению, следовательно, физически корректным является лишь вещественное решение

$$\tilde{V} = y_1 = (X_1 - X_2)^{1/2} + (X_1 + X_2)^{1/2}, \quad (2.4)$$

где

$$X_1 = \frac{2 \cdot 10^{-4} U_1 U_2}{\tilde{P} \tilde{T}^{3/2}} + \frac{1,9 \cdot 10^{-8} (395,37\tilde{T} + \tilde{P} U_1)^3}{\tilde{P}^3} + \frac{1,33 U_3}{\tilde{P}^2 \sqrt{\tilde{T}}} \left(-0,88 + \frac{0,39}{\tilde{T}} - 0,45\tilde{T} + 2,6 \cdot 10^{-5} \sqrt{\tilde{T}} U_1 (-593,06\tilde{T} + \tilde{P} U_1) \right), \quad (2.5)$$

$$X_2 = \left(\frac{1}{\tilde{P}^6 \tilde{T}^3} \left(-\frac{1}{\tilde{T}^{3/2}} 1,3 \cdot 10^{-13} U_4 + 0,01 \left(0,002 \tilde{P}^2 U_1 U_2 + 1,97 \cdot 10^{-7} \tilde{T}^{3/2} (395,37\tilde{T} + \tilde{P} U_1)^3 + 1,49 \tilde{P} U_3 \left(3,62 - 8,09\tilde{T} - 4,13\tilde{T}^2 + 0,0002 \tilde{T}^{3/2} U_1 (-593,06\tilde{T} + \tilde{P} U_1) \right)^2 \right) \right)^{1/2} \right)^{1/2}.$$

Функции U_1, U_2, U_3 и U_4 в свою очередь имеют вид:

$$U_1 = -17,86 - 4,64\tilde{T} + \tilde{T}^2, \quad (2.7)$$

$$U_2 = (38,96 - 86,95\tilde{T} - 44,35\tilde{T}^2 - 17,86\tilde{T}^{3/2} - 4,64\tilde{T}^{5/2} + \tilde{T}^{7/2}), \quad (2.8)$$

$$U_3 = 2\tilde{T} + \tilde{P}(-0,09 - 0,02\tilde{T} + 0,01\tilde{T}^2), \quad (2.9)$$

$$U_4 = (22331,21\tilde{T}^{7/2} + \tilde{P}^2\tilde{T}^{3/2}(318,90 + 165,88\tilde{T} - 14,16\tilde{T}^2 - 9,29\tilde{T}^3 + \tilde{T}^4) + \tilde{P}(13201,49 - 29467,31\tilde{T} - 15029,45\tilde{T}^2 + 7060,41\tilde{T}^{3/2} + 1835,74\tilde{T}^{5/2} - 395,37\tilde{T}^{7/2}))^3. \quad (2.10)$$

Заключение

Таким образом, представление приведенного уравнения Исикавы – Чанга – Лу в форме $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$ имеет вид (2.4)–(2.10). Несмотря на крайнюю громоздкость, это уравнение состояния допускает использование численного и аналитического анализа. Оно может быть полезным при решении ряда задач описания реального газа в рамках термодинамики и физической химии. Ранее аналогичная задача была решена также для кубических по объему уравнений состояния Бергто и Редлиха – Квонга [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Equations of state from individual one-dimensional Bose gases* / F. Salces-Carcoba, C.J. Bilington, A. Putra, Y. Yue, S. Sugawa, I.B. Spielman //

New Journal of Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 113032–113044.

2. *Tian, J.* New equations of state for the hard polyhedron fluids / J. Tian, H. Jiang, A. Mulero // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2019. – Vol. 24. – P. 13109–13115.

3. *Румер, Ю.Б.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б.Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Издательство Новосибирского университета, 2000. – 608 с.

4. *Ishikawa, T.* A Cubic Perturbed, Hard Sphere Equation of State for Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibrium Calculations / T. Ishikawa, W.K. Chung, B.C.Y. Lu // AIChE Journal. – 1980. – Vol. 26. – P. 372–378.

5. *Ishikawa, T.* Simple and generalized Equation of State for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations / T. Ishikawa, W.K. Chung, B.C.Y. Lu // Advances in Cryogenic Engineering. – 1980. – Vol. 25. – P. 671–681.

6. *Дей, Е.А.* Свойства неидеального газа в модели Исикавы – Чанга – Лу / Е.А. Дей, Г.Ю. Тюменков // Проблемы физики, математики и техники. – 2017. – № 4 (33). – С. 11–16.

7. *Гусак, А.А.* Справочник по высшей математике в двух томах / А.А. Гусак, Г.М. Гусак, Е.А. Бричкова. – Минск: Тетрасистемс, 1999. – 640 с.

8. *Невмержицкая, А.С.* О приведенных полуэмпирических уравнениях состояния вида $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$ / А.С. Невмержицкая, Г.Ю. Тюменков // Проблемы физики, математики и техники. – 2019. – № 4 (41). – С. 28–30.

Поступила в редакцию 02.11.2020.