Проблемы физики, математики и техники, № 4 (41), 2019

ФИЗИКА

УДК 530.1; 536.7; 544.2

О ПРИВЕДЕННЫХ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ ВИДА $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$

А.С. Невмержицкая, Г.Ю. Тюменков

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

ON THE REDUCED SEMI-EMPIRICAL EQUATIONS OF STATE OF THE FORM $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$

A.S. Nevmerzhitskaya, G.Yu. Tyumenkov

F. Scorina Gomel State University

В рамках термодинамического подхода к исследованию макросистем на основе использования метода Кардано рассмотрены три двухпараметрических уравнения состояния. Основываясь на приведенных формах вида $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T})$ уравнений состояния Редлиха – Квонга, Бертло и Ван-дер-Ваальса, определен явный вид их функциональных представлений вида $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$.

Ключевые слова: *полуэмпирическое уравнение состояния, 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 using the Cardano method, three two-parameter equations of state are considered. Basing on the given forms of the form $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{V}, \tilde{T})$ of the Redlich–Kwong, Berthelot and Van der Waals equations of state, the explicit forms of their functional representations of the form $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$ are determined.

Keywords: *semi-empirical equation of state, cubicity by volume, Cardano method, reduced variables, representation of the form* $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$.

Введение

В настоящее время по-прежнему остаётся весьма актуальной задача дальнейшего изучения физических свойств реальных газов, жидкостей, вырожденных газов и т. д. на основе использования полуэмпирических уравнений состояния, например, [1], [2]. Эти уравнения наиболее часто представляются в несодержащем энтропию виде и, как правило, это вид $P = P(T, V)$ [3]. Все уравнения имеют, как минимум, два дополнительных параметра a и b, связанных с силами парного межмолекулярного взаимодействия, которые часто бывают зависящими от температуры. Математическая простота уравнений состояния, однако, содержит в себе определенную сложность, заключающуюся в их преобразовании к виду $V = V(T, P)$. Это связано с характером их математической зависимости от объёма макросистемы. Иногда эта задача бывает аналитически совершенно неразрешимой, как, например, в случае первого уравнения Дитеричи. Но всё же можно выделить класс зависимостей, для которых существуют аналитические методы исследования, например, уравнения состояния с кубической зависимостью от объёма V. В данной работе будут рассмотрены уравнения состояния с таким типом зависимости, а именно, уравнение Редлиха – Квонга, уравнение Бертло и классическое уравнение Ван-дер-Ваальса. Кроме того, нами будут рассматриваться приведенные формы уравнений, обладающие наибольшей общностью получаемых результатов.

1 Уравнение состояния Редлиха-Квонга вида $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$

Рассмотрим наиболее часто используемое в практических расчетах *уравнение Редлиха – Квонга*, имеющее стандартный вид

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V + b)}, \qquad (1.1)$$

и приведенную форму [4]

$$\tilde{P} = \frac{3\tilde{T}}{\tilde{V} - \xi} - \frac{1}{\xi\sqrt{\tilde{T}}\tilde{V}(\tilde{V} + \xi)}. \qquad (1.2)$$

Здесь величина $\xi = \sqrt[3]{2} - 1 = 0,25992 \approx 0,260.$ Использованы следующие значения критических параметров

$$V_C = \frac{b}{\xi},\ T_C = \left(\frac{3a\xi^2}{bR}\right)^{2/3},\ P_C = \left(\frac{Ra^2\xi^7}{3b^5}\right)^{1/3}.$$

Чтобы выделить искомую зависимость, сначала запишем уравнение состояния (1.2) в виде кубического уравнения

$$\tilde{P}\xi\sqrt{\tilde{T}}\tilde{V}^3-3\tilde{T}\xi\sqrt{\tilde{T}}\tilde{V}^2- \\ -\left(\tilde{P}\xi^3\sqrt{\tilde{T}}+3\tilde{T}\xi^2\sqrt{\tilde{T}}-1\right)\tilde{V}-\xi=0, \quad (1.3)$$

а затем решим его, используя метод Кардано [5]. Напомним, что смысл метода заключается в том, что любое кубическое уравнение общего вида

$$ax^3+bx^2+cx+d=0 \quad (1.4)$$

при помощи замены переменной

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

приводится к форме

$$y^3+py+q=0 \quad (1.5)$$

с коэффициентами

$$p=\frac{3ac-b^2}{3a^2},$$

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

Для получения корней уравнения (1.5) нужно определить величину Q, задаваемую выражением:

$$Q=\left(\frac{p}{3}\right)^3+\left(\frac{q}{2}\right)^2. \quad (1.6)$$

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:

$$y_1=\gamma+\beta,$$

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

где

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

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

Обратившись к уравнению Редлиха – Квонга (1.3), получим его коэффициенты для кубического уравнения (1.4):

$$a=\tilde{P}\xi\sqrt{\tilde{T}},\ \ b=-3\tilde{T}\xi\sqrt{\tilde{T}},$$

$$c=-\left(\tilde{P}\xi^3\sqrt{\tilde{T}}+3\tilde{T}\xi^2\sqrt{\tilde{T}}-1\right),\ \ d=-\xi.$$

Данные коэффициенты позволяют определить величину Q из (1.6), которая оказывается положительно определенной, что видно из графика поведения её поверхности (рисунок 1.1) в физически интересной области в разумном удалении от критической точки с координатами $\tilde{P}=1$ и $\tilde{T}=1$.

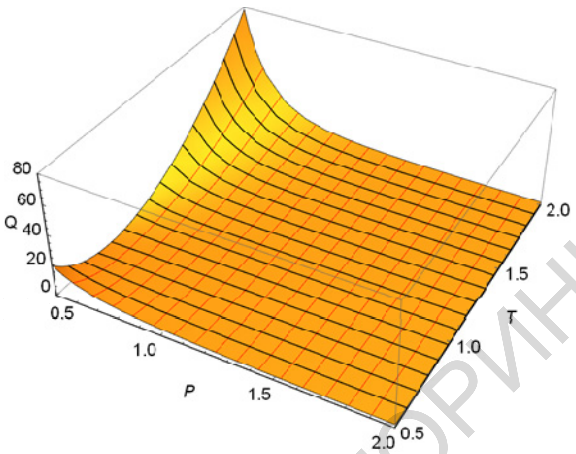

Рисунок 1.1 – Поверхность параметра Q для уравнения состояния Редлиха – Квонга

Оказывается, что уравнение (1.3) формально имеет один вещественный корень и два сопряжённых комплексных корня. Но ведь речь идёт об объеме макросистемы, который не является комплексной величиной. Следовательно, физическим является одно вещественное решение $y_1=\tilde{V}$. И даже оно имеет весьма громоздкий вид, который представим следующим образом:

$$\tilde{V}(\tilde{P},\tilde{T})=(Z_1-Z_2)^{1/3}+(Z_1+Z_2)^{1/3}, \quad (1.7)$$

где

$$Z_1=\frac{0.5\tilde{P}^2-1.92\tilde{P}\tilde{T}+0.03\tilde{P}^2\tilde{T}^{3/2}+0.39\tilde{P}\tilde{T}^{5/2}+\tilde{T}^{7/2}}{\tilde{P}^3\sqrt{\tilde{T}}},$$

$$Z_2=\Bigg(-\frac{1.14\cdot10^{-5}}{\tilde{P}^6\tilde{T}^3}\times \\ \times\left(-56.9\tilde{P}\sqrt{\tilde{T}}+\tilde{P}^2\tilde{T}+11.54\tilde{P}\tilde{T}^2+44.38\tilde{T}^3\right)^3+ \\ +\frac{1.11\tilde{T}^2}{\tilde{P}^6\tilde{T}^3}\Big(-0.95\tilde{T}^{7/2}+\tilde{P}^2(-0.47-0.03\tilde{T}^{3/2})+ \\ +\tilde{P}(1.83\tilde{T}-0.37\tilde{T}^{5/2})\Big)^2\Bigg)^{1/2}.$$

Таким образом, представление приведенного уравнения Редлиха – Квонга в форме $\tilde{V}=\tilde{V}(\tilde{P},\tilde{T})$ имеет вид (1.7). Несмотря на сложность, эта форма уравнения допускает применение численного и аналитического анализа и может быть полезной при решении широкого круга задач термодинамики и физической химии.

2 Уравнения состояния Бертло и Ван-дер-Ваальса вида $\tilde{V}=\tilde{V}(\tilde{P},\tilde{T})$

Следующим интересным с точки зрения физических приложений можем считать уравнение состояния Бертло, имеющее приведенную форму с кубической зависимостью от $\tilde{V}$ вида

$$3\tilde{P}\tilde{T}\tilde{V}^3-(\tilde{P}\tilde{T}+8\tilde{T}^2)\tilde{V}^2+9\tilde{V}-3=0 \quad (2.1)$$

и коэффициенты:

$$a = 3\tilde{P}\tilde{T},\quad b = -(\tilde{P}\tilde{T} + 8\tilde{T}^2),$$
$$c = 9,\quad d = -3.$$

Для него также $Q > 0$ и единственное физическое решение представляется как

$$\tilde{V} = \frac{1}{9}\left((D_1 - D_2)^{1/3} + (D_1 + D_2)^{1/3}\right), \qquad (2.2)$$

где

$$D_1 = 1 + \frac{512\tilde{T}^4 + 3\tilde{P}^2(81 + 8\tilde{T}^2) + 12\tilde{P}\tilde{T}(-81 + 16\tilde{T}^2)}{\tilde{P}^3\tilde{T}},$$

$$D_2 = 27\left(\frac{\tilde{P}^3\tilde{T}^2 + 6\tilde{P}^2\tilde{T}(9 + 4\tilde{T}^2) + 16\tilde{T}^3(-27 + 32\tilde{T}^2)}{\tilde{P}^4\tilde{T}^3} + \frac{3\tilde{P}(243 - 360\tilde{T}^2 + 64\tilde{T}^4)}{\tilde{P}^4\tilde{T}^3}\right)^{1/2}.$$

Классическое уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$3\tilde{P}\tilde{V}^3 - (\tilde{P} + 8\tilde{T})\tilde{V}^2 + 9\tilde{V} - 3 = 0 \qquad (2.3)$$

имеет коэффициенты равные:

$$a = 3\tilde{P},\quad b = -(\tilde{P} + 8\tilde{T}),$$
$$c = 9,\quad d = -3.$$

При положительном Q уравнение (2.3) может быть записано следующим образом:

$$\tilde{V} = \frac{1}{9}\left((B_1 - B_2)^{1/3} + (B_1 + B_2)^{1/3}\right), \qquad (2.4)$$

где

$$B_1 = 1 + \frac{512\tilde{T}^3}{\tilde{P}^3} + \frac{3(81 + 8\tilde{T})}{\tilde{P}} + \frac{12\tilde{T}(-81 + 16\tilde{T})}{\tilde{P}^2},$$

$$B_2 = 27\left(\frac{\tilde{P}^3 + 6\tilde{P}^2(9 + 4\tilde{T}) + 16\tilde{T}^2(-27 + 32\tilde{T})}{\tilde{P}^4} + \frac{3\tilde{P}(243 - 360\tilde{T} + 64\tilde{T}^2)}{\tilde{P}^4}\right)^{1/2}.$$

Заключение

Таким образом, в данной работе получены представления полуэмпирических двухпараметрических уравнений состояния вида $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$. Представления реализованы для приведенных форм уравнений с кубической зависимостью от объема $\tilde{V}$, таких как уравнение Редлиха – Квонга, уравнение Бертло и классическое уравнение Ван-дер-Ваальса. Формы уравнений (1.7), (2.2) и (2.4) говорят о возможности их аналитического и численного анализа для решения широкого круга задач термодинамики и физической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.

2. *Equations of state from individual one-dimentional Bose gases* / F. Salces-Carcoba, C.J. Billington, A. Putra, Y. Yue, S Sugawa, I.B. Spielman // New Journal of Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 113032–113044.

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

4. *Дей*, *Е.А.* Расчет параметров изоэнтальпического охлаждения газов Редлиха – Квонга / Е.А. Дей, О.В. Новикова, Г.Ю. Тюменков // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2012. – № 6 (75). – С. 39–42.

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

Поступила в редакцию 04.09.19.