Г. Ю. Тюменков
г. Гомель, ГГУ имени Ф. Скорины

О МОДИФИКАЦИИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ИСИКАВЫ-ЧАНГА-ЛУ ВИДА $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$

Термодинамические свойства неидеальных газов получают на основе изучения полуэмпирических уравнений состояния, которые, как правило, являются двухпараметрическими. Классическим уравнением такого рода является уравнение Ван-дер-Ваальса [1, 2]. Наиболее же успешным вариантом уравнения состояния неидеального газа вплоть до настоящего времени остается уравнение Редлиха-Квонга [3], которое получило достаточно качественное обобщение в виде уравнения Т. Исикавы, У. К. Чанга и Б. Лу [4, 5], в котором была предложена новой форма «отталкивательного» слагаемого и двумя температурно-зависимыми параметрами. Молярная форма этого уравнения представляется в виде

$$P = \frac{RT(2V + b(T))}{V(2V - b(T))} - \frac{a(T)}{\sqrt{T}V(V + b(T))} \tag{1}$$

с параметрами, имеющими структуру

$$a(T) = \Omega_a \alpha(\tilde{T}) \frac{R^2 T_k^{5/2}}{P_k}, \qquad b(T) = \Omega_b \beta(\tilde{T}) \frac{RT_k}{P_k}, \qquad \alpha(1) = \beta(1) = 1, \tag{2}$$

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

Важнейшим элементом сопоставления всевозможных следствий, вытекающих из уравнений состояния, с экспериментальными данными является рассмотрение критического состояния вещества. При достижении данного состояния исчезают различия в физических свойствах жидкости и пара. На кривой изотермы при критической температуре этому состоянию соответствует единственная точка, являющаяся одновременно точкой перегиба и точкой схождения экстремумов изотермы. Математически это означает, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_{кр}} = 0; \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_{кр}} = 0. \tag{3}$$

Условия (3) образуют систему уравнений, решение которой с использованием уравнения (1) позволяет выразить характеристики критического состояния газа через параметры a, b уравнения состояния

$$V_{кр} = \chi b, \qquad T_{кр} = \sigma^2 \left(\frac{a}{bR}\right)^{\frac{2}{3}}, \qquad P_{кр} = \varphi \left(\frac{a^2 R}{b^5}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{4}$$

где введены обозначения для численных коэффициентов

$$\chi = 2{,}89812008\,,\ \sigma = \frac{2\chi - 1}{2\chi + 2} = 0{,}61519913\,,\ \varphi = \frac{3}{(\chi+1)^2(2\chi-1)} = 0{,}04116327\,.$$

В формулах (4) имеется параметр $\chi = V_{кр}/b$. В случае уравнения (1) численное значение этого параметра – это корень кубического уравнения

$$8\chi^3 - 12\chi^2 - 30\chi - 7 = 0$$

вида

$$\chi = \sqrt{6}\cos\left(\frac{1}{3}\arccos\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)\right) + \frac{1}{2} = 2{,}89812008\,.$$

На практике χ используется для получения численных значений параметров уравнения состояния по экспериментальным значениям критических температур и давлений газов

$$\Omega_a = \frac{8(\chi+1)^3}{3(6\chi+1)^2} = 0{,}46712311, \qquad \Omega_b = \frac{2}{6\chi+1} = 0{,}10876233\,.$$

Критические параметры во многих случаях удобно использовать в качестве единиц измерения термодинамических величин. Это означает переход в различных соотношениях к приведенным, или относительным безразмерным переменным

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

В приведенных переменных уравнение Исикавы-Чанга-Лу (1) принимает вид

$$\tilde{P} = \frac{\tilde{T}(2\chi\tilde{V} + \beta(\tilde{T}))}{\Omega_b\chi\tilde{V}(2\chi\tilde{V} - \beta(\tilde{T}))} - \frac{\Omega_a\alpha(\tilde{T})}{\Omega_b^2\sqrt{\tilde{T}}\,\chi\tilde{V}(\chi\tilde{V} + \beta(\tilde{T}))}. \tag{5}$$

Стандартное представление уравнения состояния не содержит энтропию и записывается в виде $P = P(T,V)$. Математическая простота такого рода уравнений, однако, содержит определенную сложность, заключающуюся в их преобразовании к виду $V = V(T,V)$. Это связано с характером их математической зависимости от объёма макросистемы. Ряд уравнений состояния, например, первое уравнение Дитеричи, вообще неразрешимы относительно объема. Но значительная их часть имеют кубические зависимости от V. В их числе и уравнение Исикавы-Чанга-Лу. Преобразуем его приведенную форму к виду $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P},\tilde{T})$, используя встроенные функции, рассчитанные в работе [6]:

$$\alpha(\tilde{T}) = 0{,}94162 + 0{,}48023\tilde{T} - \frac{0{,}42185}{\tilde{T}},$$
$$\beta(\tilde{T}) = 0{,}83056 + 0{,}21595\tilde{T} - 0{,}04651\tilde{T}^2.$$

Для того чтобы выделить искомую зависимость, сначала запишем уравнение (5) в виде кубического уравнения

$$\begin{gathered}-2\tilde{P}\sqrt{\tilde{T}}\chi^3{\Omega_b}^2\tilde{V}^3 + \sqrt{\tilde{T}}\chi^2\Omega_b\big(2\tilde{T} - \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b\big)\tilde{V}^2 + \\ +\chi\Big(-2\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \sqrt{\tilde{T}}\beta(\tilde{T})\Omega_b\big(3\tilde{T} + \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b\big)\Big)\tilde{V} + \\ +\beta(\tilde{T})\big(\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \tilde{T}^{3/2}\beta(\tilde{T})\Omega_b\big) = 0.\end{gathered} \tag{6}$$

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

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0. \tag{7}$$

Для уравнения (6) коэффициенты уравнения (7) равны:

$$a = -2\tilde{P}\sqrt{\tilde{T}}\chi^3 \Omega_b{}^2,$$
$$b = \sqrt{\tilde{T}}\chi^2 \Omega_b \left(2\tilde{T} - \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b\right),$$
$$c = \chi\left(-2\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \sqrt{\tilde{T}}\beta(\tilde{T})\Omega_b\left(3\tilde{T} + \tilde{P}\beta(\tilde{T})\Omega_b\right)\right),$$
$$d = \beta(\tilde{T})\left(\alpha(\tilde{T})\Omega_a + \tilde{T}^{3/2}\beta(\tilde{T})\Omega_b\right).$$

Согласно методу Кардано, с данными коэффициентами уравнение (6) имеет один вещественный и два сопряжённых комплексных корня. Но так как речь идёт об объеме макросистемы, то физическим является лишь вещественное решение:

$$\tilde{V} = y_1 = (X_1 - X_2)^{1/3} + (X_1 + X_2)^{1/3}, \tag{8}$$

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

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

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

$$U_1 = -17{,}86 - 4{,}64\tilde{T} + \tilde{T}^2,$$
$$U_2 = \left(38{,}96 - 86{,}95\tilde{T} - 44{,}35\tilde{T}^2 - 17{,}86\tilde{T}^{5/2} - 4{,}64\tilde{T}^{7/2} + \tilde{T}^{9/2}\right),$$
$$U_3 = 2\tilde{T} + \tilde{P}\left(-0{,}09 - 0{,}02\tilde{T} + 0{,}01\tilde{T}^2\right),$$
$$U_4 = \left(22331{,}21\tilde{T}^{7/2} + \tilde{P}^2\tilde{T}^{3/2}\left(318{,}90 + 165{,}83\tilde{T} - 14{,}16\tilde{T}^2 -\right.\right.$$
$$\left. -9{,}29\tilde{T}^3 + \tilde{T}^4\right) + \tilde{P}(13201{,}49 - 29467{,}31\tilde{T} - 15028{,}45\tilde{T}^2 +$$
$$\left. +7060{,}41\tilde{T}^{5/2} + 1835{,}74\tilde{T}^{7/2} - 395{,}37\tilde{T}^{9/2})\right)^3.$$

Таким образом, представление приведенного уравнения Исикавы-Чанга-Лу в форме $\tilde{V} = \tilde{V}(\tilde{P}, \tilde{T})$ имеет вид (8)-(10). Несмотря на сложность и громоздкость, эта форма уравнения допускает применение численного и аналитического анализа. Более детально использование метода Кардано применительно к кубическим по объему уравнениям состояния показано в работе [8].

Список использованных источников

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

2 Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. – Москва : Мир, 1989. – 304 с.

3 Redlich, J. N. On the thermodynamics of solutions: V. an equation of state: fugacity of gaseous solutions / J. N. Redlich, S. Kwong // Chemical Reviews. – 1949. – V. 44. – P. 233–244.

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. – V. 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. – V. 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. Бричикова. – 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.