ФИЗИКА

УДК 530.1; 536.7; 544.2

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

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

со структурными параметрами

$$a(T)=\Omega_a\alpha(\tilde{T})\frac{R^2T_k^{5/2}}{P_k},\quad b(T)=\Omega_b\beta(\tilde{T})\frac{RT_k}{P_k},$$
$$\alpha(1)=\beta(1)=1, \qquad (1.2)$$

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]:

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

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

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

© *Тюменков Г.Ю.*, 2020

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

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

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:

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

График поверхности величины Q крайне важен для нахождения решения.

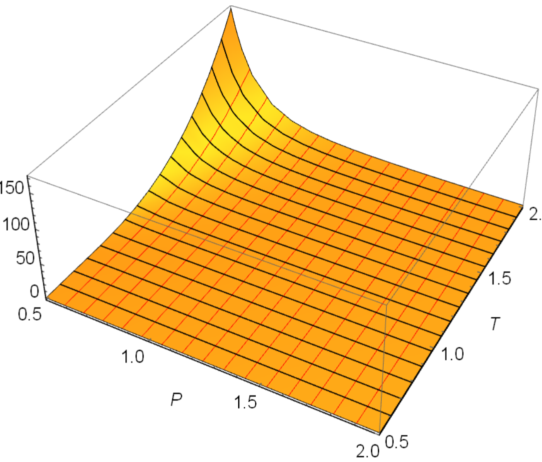

Рисунок 2.1 – Поверхность величины Q для уравнения состояния Исикавы – Чанга – Лу

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

$$\tilde{V}=y_1=(X_1-X_2)^{1/3}+(X_1+X_2)^{1/3}, \quad (2.4)$$

где

$$X_1=\frac{2\cdot10^{-4}U_1U_2}{\tilde{P}\tilde{T}^{3/2}}+\frac{1,9\cdot10^{-8}(395,37\tilde{T}+\tilde{P}U_1)^3}{\tilde{P}^3}+$$
$$+\frac{1,33U_3}{\tilde{P}^2\sqrt{\tilde{T}}}\left(-0,88+\frac{0,39}{\tilde{T}}-0,45\tilde{T}+\right. \quad (2.5)$$
$$\left.+2,6\cdot10^{-5}\sqrt{\tilde{T}}U_1\left(-593,06\tilde{T}+\tilde{P}U_1\right)\right),$$

$$X_2=\left(\frac{1}{\tilde{P}^6\tilde{T}^3}\left(-\frac{1}{\tilde{T}^{3/2}}1,3\cdot10^{-13}U_4+\right.\right.$$
$$+0,01\left(0,002\tilde{P}^2U_1U_2+\right.$$
$$+1,97\cdot10^{-7}\tilde{T}^{3/2}(395,37\tilde{T}+\tilde{P}U_1)^3+ \quad (2.6)$$
$$+1,49\tilde{P}U_3\left(3,62-8,09\tilde{T}-4,13\tilde{T}^2+\right.$$
$$\left.\left.\left.\left.+0,0002\tilde{T}^{3/2}U_1(-593,06\tilde{T}+\tilde{P}U_1)\right)\right)^2\right)\right)^{1/2}.$$

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

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

$$U_2 = \Big(38,96 - 86,95\tilde{T} - 44,35\tilde{T}^2 - -17,86\tilde{T}^{5/2} - 4,64\tilde{T}^{7/2} + \tilde{T}^{9/2}\Big), \tag{2.8}$$

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

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

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 Бертло и Редлиха – Квонга [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.

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. 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.

Поступила в редакцию 02.11.2020.