

# Скейлинговое уравнение состояния в реальных переменных для флюидов с учётом асимметрии

П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен<sup>1</sup>

Предложена модификация непараметрического масштабного уравнения состояния, учитывающая асимметрию реальных жидкостей. Асимметричное уравнение в приведённых переменных плотности  $(\rho - \rho_c)/\rho_c$  и температуры  $(T - T_c)/T_c$  адекватно описывает  $P$ - $\rho$ - $T$  данные и теплоёмкость вблизи критических точек флюидов. Уравнение получено на основе метода, ранее предложенного для вывода симметричного непараметрического уравнения состояния в явном виде, с использованием смешивания скейлинговых полей (преобразований Покровского). Аппроксимация новым уравнением  $P$ - $\rho$ - $T$  данных <sup>4</sup>He, SF<sub>6</sub> и изобутана в критической области показывает, что вполне достаточно учитывать асимметрию по плотности в членах уравнения состояния. Расчёт асимметрии пограничной кривой по константам асимметричного уравнения состояния соответствует ходу «закона прямолинейного диаметра» для кривой насыщения в данных жидкостях не только в асимптотической, но и в достаточно далёкой по плотности от критической точки области ( $|(\rho - \rho_c)/\rho_c| < 0.5$ ). Предлагаемое асимметричное уравнение состояния описывает  $P$ - $\rho$ - $T$  данные в критической области с той же погрешностью или лучше, чем аналогичное ему симметричное уравнение состояния, однако число подгоночных констант асимметричного уравнения больше на две константы преобразования Покровского. Новое уравнение сохраняет преимущества простоты применения к описанию  $P$ - $\rho$ - $T$  данных в отличие от параметрических уравнений состояния на основе линейной модели Скофилда.

*Ключевые слова:* уравнение состояния, скейлинг, пограничная кривая, гелий, SF<sub>6</sub>, изобутан.

## 1. Введение

Масштабные уравнения состояния (УС) применяются для описания симметричных систем, подобных модели Изинга, вблизи критических точек. Как известно, в критических точках жидкостей сильно возрастают флуктуации плотности и энтропии. Учёт взаимодействия флуктуаций в критической области приводит к универсальным законам сингулярного поведения термодинамических свойств. С помощью гипотезы масштабной инвариантности (скейлинг) было получено сингулярное поведение термодинамических функций в критических точках в предположении, что термодинамические потенциалы являются обобщёнными однородными функциями нецелочисленного порядка относительно своих полей. Показатели этих функций (критические индексы) вычислены для трёхмерной модели Изинга. При аппроксимации экспериментальных данных этими функциями оказалось, что в неасимптотической области для уменьшения погрешности описания необходимы УС, учитывающие асимметрию и неасимптотическое поведение реальных жидкостей. Для расширения области применимости скейлинга предложены варианты этих уравнений, см., например, [1 – 3]. Кроме того, предлагаемые масштабные УС, как правило, основаны на параметрическом виде УС

<sup>1</sup> Работа поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 81 и грантом РФФИ 06-08-00456-а.

Скофилда [4], который не позволяет получить явные зависимости давления от  $\rho$  и  $T$  и приводит к существенным трудностям при практическом применении.

## 2. Уравнение состояния

В этой работе для учета асимметрии реальных жидкостей относительно критической изохоры мы применили тот же метод, использованный нами ранее для получения простого симметричного по плотности непараметрического масштабного УС для флюидов. Симметричное УС в явном виде выражает давление  $P$  как функцию  $\tau = (T - T_c)/T_c$ ,  $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$  ( $\rho$  – плотность,  $T$  – температура) и описывает не только  $P$ - $\rho$ - $T$  данные, но и теплоёмкость в критической области [5 – 8]. Следуя методу получения симметричного УС [8], запишем выражение для обобщённого упорядочивающего поля  $h_1$  (аналога химического потенциала для симметричных систем) в виде:

$$h_1 = m A_1 |A_1|^{\delta-1} + k \cdot A_1 [(h_2 - h_p)^\gamma - (h_b - h_p)^\gamma - |h_b|^\gamma], \quad (1)$$

где

$$h_b = -q |A_1|^{1/\beta}, \quad h_p = -q_p |A_1|^{1/\beta}. \quad (2)$$

В уравнениях (1, 2)  $h_2$  – обобщённое неупорядочивающее поле (аналог температуры), сопряжённая с ним обобщённая плотность  $A_2$  (аналог энтропии),  $A_1$  – сопряжённая с полем  $h_1$  обобщённая плотность (аналог плотности системы), входящие в дифференциал  $d\Phi = A_1 dh_1 + A_2 dh_2$  термодинамического потенциала симметричной системы.  $\gamma$ ,  $\beta$  – критические индексы сжимаемости на критической изохоре и пограничной кривой,  $\delta = (\gamma + \beta)/\beta$  – индекс критической изотермы;  $m$ ,  $k$  – системно-зависимые подгоночные константы,  $h_b$  – значения  $h_2$  на кривой насыщения (бинодали),  $h_p$  – значения  $h_2$  на S-спинодали (кривой расходимости обобщённой восприимчивости  $(\partial A_2 / \partial h_2)_{h_1}$ , расположенной в лабильной области [6]). В уравнении (2)  $q = (m/k)^{1/\gamma}$  и  $q_p$  – коэффициенты бинодали и S-спинодали, связанные соотношением универсальности  $q_p/q = 4.0015$  [8] при значениях  $\gamma = 1.239$ ,  $\beta = 0.3255$  для трёхмерной модели Изинга [1], принятых в качестве универсальных в данной статье для описания разных по асимметрии  ${}^4\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$  и изобутана. Спинодаль для уравнения (1) (кривая расходимости обобщённой сжимаемости  $(\partial A_1 / \partial h_1)_{h_2}$ , ограничивающая область лабильных состояний)  $h_s = -q_s |A_1|^{1/\beta}$ , где  $h_s$  – значения  $h_2$  на спинодали, находится из обычного определения  $(\partial h_1 / \partial A_1) = 0$  при  $h_2 = \text{const}$ . При этом отношение  $q_s/q = 2.4196$  находится путём численного решения нелинейного уравнения [8]

$$(y - q_s/q)^{\gamma-1} (y\delta - q_s/q) = \delta(y-1)^\gamma \quad (3)$$

при отношении  $y = q_p/q = 4.0015$ .

Перейдём к описанию критической точки жидкости с помощью преобразований Покровского [9], выбрав в качестве поля  $h_1$  отклонение химического потенциала  $\mu$  от его значения  $\mu_c$  в критической точке. Используя [9],  $\mu - \mu_c$  можно представить в виде линейной комбинации полей и сопряжённых им величин для симметричной системы:

$$\Delta\rho = A_1 + bA_2, \quad \sigma = A_2 + aA_1, \quad h_1 = \eta + a\tau, \quad h_2 = \tau + b\eta, \quad (4)$$

где  $\eta = (\mu - \mu_c)(\rho_c/P_c)$ ,  $\sigma = (s - s_c)(T_c/P_c)$ ,  $P$  – давление,  $s$  – энтропия единицы объёма, индекс  $c$  отмечает критическое значение величины,  $a$  и  $b$  – константы, определяющие величину «перемешивания» полей.

Используя уравнение (1), получим УС в симметричных переменных, связанных через (4) с измеряемыми величинами  $P$ ,  $\rho$  и  $T$ . Очевидно, дифференциал  $dP = \rho d\mu + s dT$  [10] в безразмерных переменных имеет вид

$$d\pi = (1 + \Delta\rho)d\eta + (\sigma + s_c T_c / P_c) d\tau, \quad (5)$$

или, переходя с помощью (4) к переменным симметричной модели,

$$d\pi = \left( \frac{1-bM}{1-ab} + A_1 \right) dh_1 + \left( \frac{M-a}{1-ab} + A_2 \right) dh_2. \quad (6)$$

Здесь  $\pi = (P - P_c)/P_c$ ,  $M \equiv s_c T_c / P_c$ .

Дифференциал  $d\pi$  (6) является полным в силу полноты  $d\Phi = A_1 dh_1 + A_2 dh_2$  для симметричной системы. Это позволяет получить выражение для  $A_2$  [8]:

$$A_2 = -k\gamma \int A_1 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^{\gamma-1} dA_1 + \varphi_1(h_2), \quad (7)$$

где  $\varphi_1(h_2)$  – неизвестная функция поля  $h_2$ , отражающая вклад регулярной части  $A_2$ . Интеграл в (7) может быть записан в виде ряда (для  $h_2 > 0$  и для интервала  $h_b < h_2 < 0$ , где  $h_b$  – значения  $h_2$  на бинадали). Разлагая в ряд подынтегральную функцию (с предварительной заменой переменной интегрирования  $A_1$  на  $t = h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta}$ , при условии  $h_2 < t$ ) и интегрируя, получим выражение для  $A_2$  в виде:

$$A_2 = \frac{k\gamma\beta(h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^{1-\alpha}}{q_p^{2\beta}} \left[ \frac{1}{\alpha-1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2\beta-n)!}{n!(n+\alpha-1)} \frac{(-h_2)^n}{(h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^n} \right] + C_1 h_2, \quad (8)$$

где для  $\varphi_1$  выбран простейший вид  $\varphi_1(h_2) = C_1 h_2$ ,  $C_1$  – константа. Из (8) можно получить асимптотический вид  $A_2$  на критической изохоре ( $A_1 = 0$ ):

$$A_2(h_2, A_1 = 0) = C_s h_2^{1-\alpha} + C_1 h_2, \quad (9)$$

где  $1-\alpha = \gamma + 2\beta - 1$ ,  $C_s = k\beta\gamma B(\alpha-1, 2\beta) / q_p^{2\beta}$ ,  $B(\alpha-1, 2\beta)$  – бета-функция Эйлера, значение которой при  $\alpha=0.11$ ,  $\beta=0.3255$  равно 2.6396.

Получив аналитический вид для  $A_2$  (7), восстановим  $d\pi$  (6), интегрируя первый член (6) по  $h_1$  от 0 до  $h_1$  при  $h_2 = const$ , а второй член (6) – по  $h_2$  от 0 до  $h_2$  при  $h_1 = 0$  (меняя порядок интегрирования в нём и считая, что условие  $h_1 = 0$  выполняется при  $A_1 = 0$ ), имеем для давления в симметричных переменных:

$$\pi = \frac{1-bM}{1-ab} h_1 - \frac{k\delta}{1+\delta} (q_p - q)^\gamma |A_1|^{\delta+1} + kA_1^2 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma - k \int_0^{A_1} x (h_2 + q_p |x|^{1/\beta})^\gamma dx + (M-a)h_2 / (1-ab) + C_s h_2^{2-\alpha} / (2-\alpha) + C_1 h_2^2 / 2, \quad (10)$$

где  $h_1$  представлено формулой, следующей из уравнений (1, 2):

$$h_1 = -k(q_p - q)^\gamma A_1 |A_1|^{\delta-1} + kA_1 (h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma.$$

Это уравнение состояния в силу условий (4) при  $b = 0$  ( $\Delta\rho = A_1$ ,  $\tau = h_2$ ) совпадает с полученной ранее формой симметричного УС [5 – 8]. В симметричной модели пограничная кривая находится из условия  $h_1 = 0$ , которое для уравнения (1) приводит к зависимости (2) для  $h_2 = h_b$  со значением  $q = (m/k)^{1/\gamma}$ . Для учёта асимметрии кривой насыщения согласно (4) имеем на кривой равновесия фаз ( $h_1 = 0$ )  $\eta = -a\tau$ ,  $h_2 = (1-ab)\tau$ , т.е. ввиду предполагаемой малости  $b$  можно считать  $h_2 = \tau$ . Следовательно, асимметрия в основном определяется преобразованием плотности  $\Delta\rho = A_1 + bA_2$ , где интеграл  $A_2$  (7) вдоль кривой насыщения в тех же пределах от 0 до  $A_1$ , что и в УС (10), может быть записан точным выражением, принимая во внимание связь  $h_2 = -q|A_1|^{1/\beta}$  и вид интеграла на нижнем пределе (9)

$$A_2 = [-k\gamma\beta(q_p - q)^{\gamma-1} / (q^{1-\alpha}(1-\alpha)) - C_s] |h_2|^{1-\alpha}. \quad (11)$$

Подставляя  $h_2 = \tau$  и  $A_1 = \Delta\rho - b A_2$  с  $A_2$  по формуле (11) в выражение для бинодали (2), запишем асимметричный вид кривой равновесия фаз

$$\Delta\rho = \pm(\tau/(-q))^\beta - b[k\gamma\beta/(1-\alpha) \cdot (q_p - q)^{\gamma-1} / q^{1-\alpha} + C_s] |\tau|^{1-\alpha}$$

и «закон прямолинейного диаметра»

$$(\rho_{жс} + \rho_2) / (2\rho_c) = 1 - b \left[ \frac{k\beta\gamma(q_p - q)^{\gamma-1}}{(1-\alpha)q^{1-\alpha}} + C_s \right] |\tau|^{1-\alpha} \quad (12)$$

Эти выражения соответствуют асимметрии по скейлингу [9]. Асимметричный вид спинодали соответствует виду бинодали с заменой  $q$  на  $q_s$ .

Для получения асимметричного УС из симметричного вида (10) с помощью преобразований (4) применим также приближение  $h_2 = \tau$ , учитывая, что на критической изохоре ( $A_1 = 0$ ) выполняется условие  $h_1 = 0$ , как и для кривой равновесия фаз. Замена  $A_1$  в УС (10) на выражение  $A_1 = \Delta\rho - b A_2(\tau, A_1 \approx \Delta\rho)$  в качестве первого приближения, где интеграл  $A_2$  в пределах  $0 - \Delta\rho$  представляется формулой (7) или (8), приводит к громоздкому и неудобному для практики выражению асимметричного УС. Поэтому запишем интеграл (7) в виде «взятия по частям» в пределах от 0 до  $\Delta\rho$ , преобразуя его к виду, содержащему под интегралом множитель  $(h_2 + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma$ , который можно разложить с хорошей точностью ( $\gamma \approx 1$ ) по отношению  $q_p |A_1|^{1/\beta} / h_2$  до членов первого порядка [5]. В результате получаем аппроксимационную формулу для  $A_2$ :

$$A_2 = -k\gamma \int_0^{\Delta\rho} x(\tau + q_p |x|^{1/\beta})^{\gamma-1} dx \approx -k\gamma |\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2 / 2, \quad (13)$$

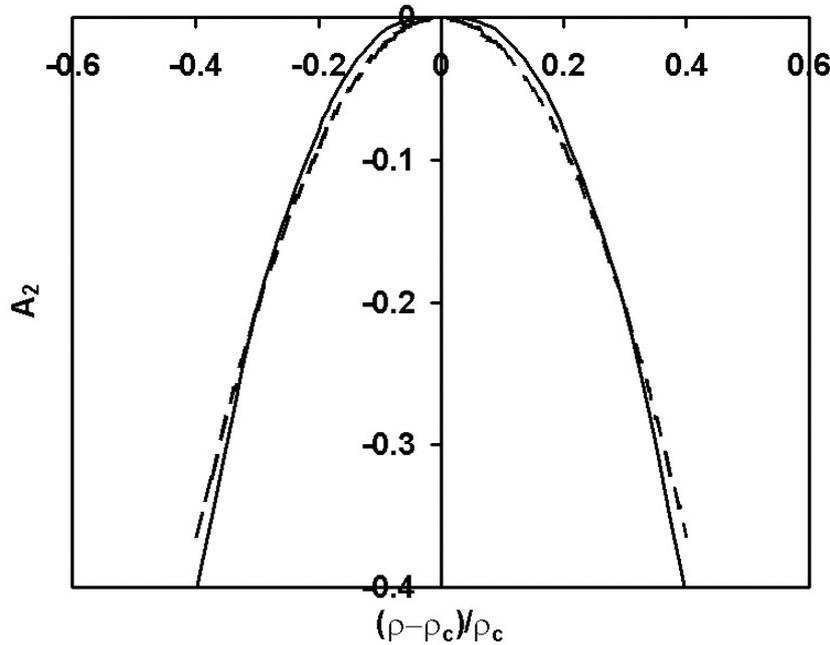


Рис.1. Поведение точного выражения (8) для интеграла  $A_2$  (7) в пределах  $0 - \Delta\rho$  (сплошная линия) в сравнении с его аппроксимацией (13) (штриховая линия). Расчёт выполнен для  $^4\text{He}$  при  $\tau=0.01$  с константами для симметричного УС  $m = 2.966$ ,  $k = 7.506$ ,  $M - a = 3.922$  [8]

где принято в качестве нулевого приближения  $A_1 \approx \Delta\rho$ , учитывая, что  $\Delta\rho$  для симметричной системы мало отличается от  $\Delta\rho$  реальной жидкости. На рис.1 показано, что поведение аппроксимации  $A_2$  (13) и точной формулы (8) для  $A_2$  в пределах  $0 - \Delta\rho$  практически совпадает в широком интервале по  $\Delta\rho$  для симметричного УС. В результате имеем простое преобразование  $A_1$  в плотность для учёта асимметрии

$$A_1 = \Delta\rho + bk\gamma|\tau|^{\gamma-1}\Delta\rho^2/2. \quad (14)$$

Разлагая в ряд с такой же точностью скобку  $(h_2 + q_p|x|^{1/\beta})^\gamma$  под интегралом в УС (10) и учитывая выражение для  $h_1$  и формулу (14) для  $A_1$ , получим масштабное УС с асимметричными членами, удобное для аппроксимации  $P$ - $\rho$ - $T$  данных:

$$\pi = \frac{1-bM}{1-ab}[-k(q_p - q)^\gamma A_1 |A_1|^{\delta-1} + kA_1(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma] - \frac{k\delta}{1+\delta}(q_p - q)^\gamma |A_1|^{\delta+1} + kA_1^2(\tau + q_p |A_1|^{1/\beta})^\gamma - \quad (15)$$

$$k|\tau|^{\gamma-1} A_1^2 \left( \frac{\tau}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta} q_p |A_1|^{1/\beta} \right) + (M-a)\tau / (1-ab), \quad A_1 = \Delta\rho + bk\gamma|\tau|^{\gamma-1} \Delta\rho^2 / 2.$$

При выводе (15) учтено, что интеграл в УС (10) на нижнем пределе есть  $-C_s h_2^{(2-\alpha)/(2-\alpha)} - C_1 h_2^2/2$ . Следует отметить, что приближённое выражение для интеграла, применённое в УС (15), непригодно в пределе  $\tau \rightarrow 0$  и  $\Delta\rho \rightarrow -1$  (разложение интеграла в (10) в этом пределе ведётся по обратной величине  $\tau/q_p|x|^{1/\beta}$ ). При вычислении производных от давления также следует пользоваться исходным УС (10) и преобразованием (14). Например, для сжимаемости из (10, 14) получаем выражение

$$(\partial\Delta\rho/\partial\pi)_\tau = [-(q_p - q)^\gamma \delta |A_1|^{\delta-1} + (\tau + q_p |A_1|^{1/\beta})^{\gamma-1} (\tau + \delta q_p |A_1|^{1/\beta})]^{-1} / [k(k_1 + A_1)(1 + bk\gamma\tau^{\gamma-1} \Delta\rho)],$$

где  $A_1$  находится из (14),  $k_1 = (1 - bM)/(1 - ab)$ . Преобразования  $\sigma = A_2 + aA_1$  для энтропии,  $\tau = h_2$  и выражения (8, 14) позволяют учесть также асимметрию в поведении энтропии и теплоёмкости при постоянном объёме.

В УС (15) подгоночными константами являются  $k$ ,  $q$  (или  $m$ ),  $a$ ,  $b$ . Безразмерная энтропия  $M$  в критической точке может также быть подгоночной константой, или её значение рассчитывается из термодинамических данных. УС (15) содержит до 5 подгоночных констант и по структуре сходно с симметричным непараметрическим УС, полученным нами ранее в качестве нулевого приближения [11].

### 3. Экспериментальные данные

Для определения подгоночных констант уравнения (15) мы взяли  $P$ - $\rho$ - $T$  данные по  ${}^4\text{He}$  [12] и по  $\text{SF}_6$  [13], являющиеся наиболее точными в критической области, при получении которых интервал по плотности был достаточно широким ( $|\Delta\rho| < 0.5$ ). Это важное условие, так как асимметрия пограничной кривой для этих систем, как показал анализ данных [14, 15], экспериментально становится заметной для  ${}^4\text{He}$  при  $|\Delta\rho| > 0.3$ , для  $\text{SF}_6$  – при  $|\Delta\rho| > 0.25$ . Внутри этих интервалов плотности бинадаль может быть описана также симметричной кривой в пределах погрешности эксперимента. Для изобутана ( $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ) мы использовали  $P$ - $\rho$ - $T$  данные в интервале от 380 К до 500 К из нескольких работ разных авторов [16 – 22], так как данных для критической области в пределах  $|\Delta\rho| < 0.5$  и  $|\tau| < 0.2$  в рамках одной статьи нет, несмотря на значительное число исследований и построенные на основе их данных справочные уравнения состояния, см., например, недавнюю статью с обзором D. Bucker and W. Wagner [23].

Для аппроксимации  $P$ - $\rho$ - $T$  данных уравнением (15) нами использованы  $P_c$ ,  $\rho_c$ ,  $T_c$  как экспериментальные величины, рекомендованные в работах для гелия [24] ( $T_c = 5.1968$  К,  $P_c = 0.227195$  Мпа (1704.1 Тор),  $\rho_c = 69.56$  кг/м<sup>3</sup>) и для  $\text{SF}_6$  [13] ( $T_c = 318.723$  К,  $P_c = 3.755$  МПа,  $\rho_c = 742.26$  кг/м<sup>3</sup>). Эти же значения  $P_c$ ,  $\rho_c$ ,  $T_c$  использовались нами ранее при аппроксимациях  $P$ - $\rho$ - $T$  данных симметричным непараметрическим УС (см., например, [5]), и объединённым УС [17]. Массивы данных включали 20 изотерм, 553 точки ( $-0.030 < \tau < 0.035$ ) для  ${}^4\text{He}$  [12] и 24 изотермы, 555 точек ( $-0.30 < \tau < 0.08$ ,  $P$  до 10 МПа) для  $\text{SF}_6$  [13], из которых выбирались точки в заданных интервалах по плотности. Сводный массив данных для изобутана включал 17 изотерм, 217 точек ( $-0.08 < \tau < 0.23$ ,  $P$  до 22 МПа). Для изобутана значения  $T_c = 407.81$  К,

$P_c = 3.629$  МПа,  $\rho_c = 225.5$  кг/м<sup>3</sup>, которые использованы ранее и в других уравнениях состояния, взяты из работ [23, 25], так как экспериментальные величины у разных авторов находятся в интервалах: по  $T_c$  – от 407.76 К [18] до 407.885 К [16], по  $\rho_c$  – от 221 кг/м<sup>3</sup> [20] до 233 кг/м<sup>3</sup> [18]. Для адекватного сравнения разных систем значения критических индексов при аппроксимациях данных этих флюидов не были подгоночными, а взяты из трёхмерной модели Изинга ( $\beta=0.3255$ ,  $\gamma=1.239$ ) [1]. Подгоночные константы  $k$ ,  $q$  (или  $m$ ),  $a$ ,  $b$ ,  $M$  для УС (15) приведены в табл. 1.

#### 4. Результаты аппроксимации

Для нахождения подгоночных констант УС (15) применялись стандартный метод наименьших квадратов (для линейных систем нормальных уравнений) и метод конфигураций (для нелинейных уравнений). Среднеквадратичная погрешность аппроксимации  $\sigma$  оценивалась по формуле  $\sigma = \sqrt{(\sum_1^N (P_{i,exp} - P_{i,calc})^2) / (N - n)}$ , где  $N$  – число точек выборки из массива данных,  $n$  – число констант УС,  $P_{i,exp} - P_{i,calc}$  – невязка между экспериментальным и расчётным значением давления. При изменении  $P$  более, чем в 5 – 10 раз в интервалах по  $\rho$  и  $T$ , минимизировался также и относительный вклад невязок в квадратичный функционал, при этом  $\sigma_{\%} = \sqrt{\sum_1^N ((P_{i,exp} - P_{i,calc}) / P_{i,exp})^2 / (N - n)} \cdot 100 \%$ .

Относительные отклонения давления от расчётных значений по асимметричному УС (15) представлены на рис. 2, 3.

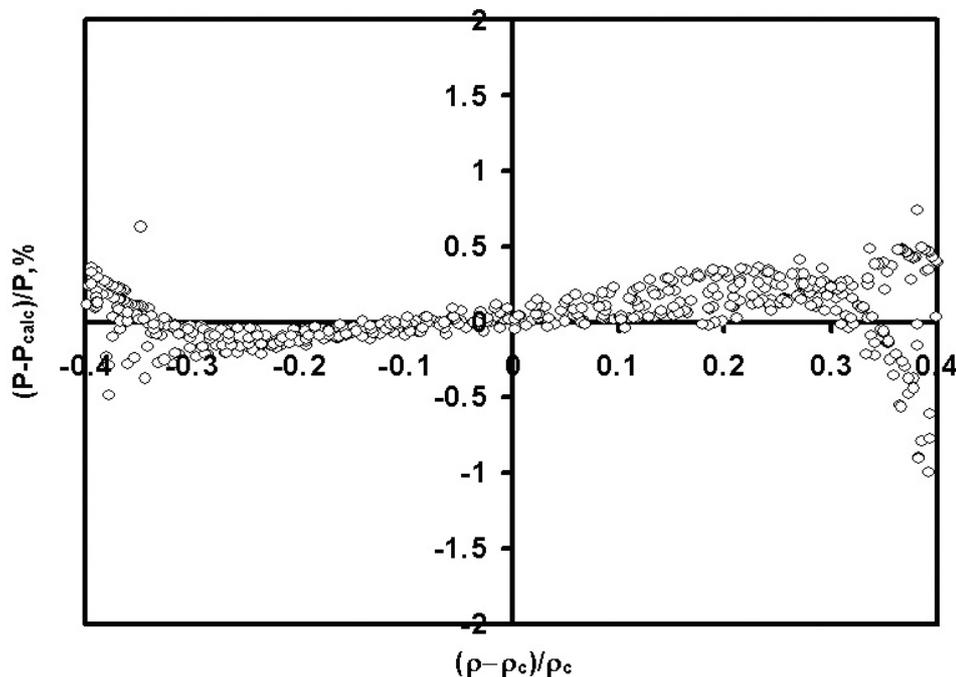


Рис.2. <sup>4</sup>Не. Отклонения экспериментальных значений давления [12] от расчётных по асимметричному уравнению состояния (15) в интервале  $-0.03 < \tau < 0.035$

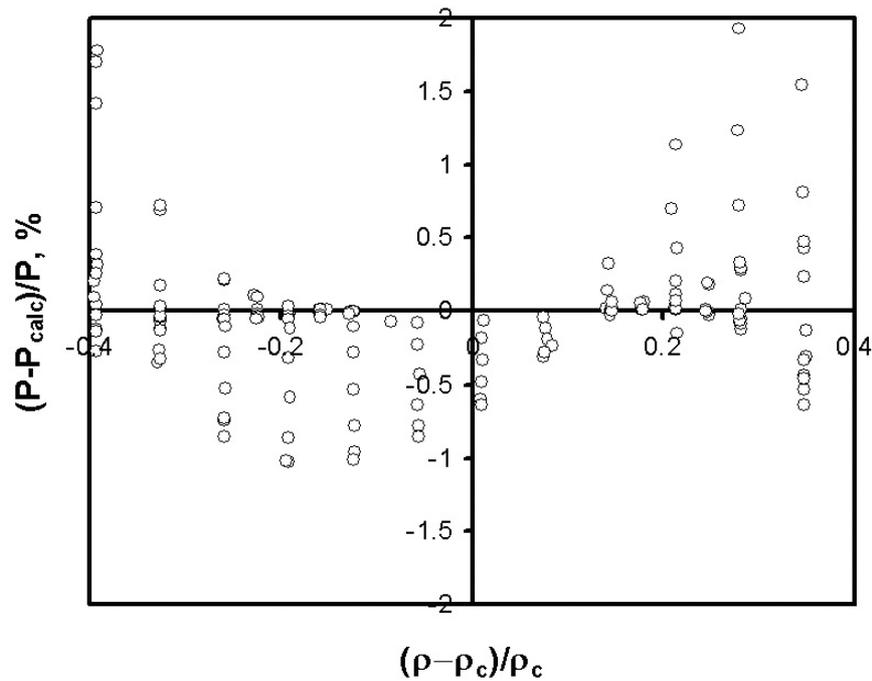


Рис.3. SF<sub>6</sub>. Отклонения экспериментальных значений давления [13] от расчётных значений по асимметричному УС (15). Интервал аппроксимации – 0.06 < τ < 0.08.

Оптимальные значения констант УС (15) для трёх систем, погрешность  $\sigma$  и интервал аппроксимации по плотности приведены в табл. 1 в сравнении с значениями симметричного УС для тех же интервалов аппроксимации по  $\Delta\rho$  и  $\tau$ .

Таблица 1. Константы УС (15) и среднеквадратичная погрешность  $\sigma$  в сравнении с симметричным непараметрическим УС [8]

Константы	<sup>4</sup> He		SF <sub>6</sub>		изобутан	
	-0.4 < Δρ < 0.4		-0.45 < Δρ < 0.45		-0.45 < Δρ < 0.45	
	УС (15)	Симм. УС [8]	УС (15)	Симм. УС [8]	УС (15)	Симм. УС [8]
<i>M-a</i>	-	3.9525	-	7.2341	-	7.1533
<i>q</i> ( <i>m</i> )	0.48643 (2.8607)	0.47894 (2.9130)	0.2080 (2.0880)	0.2080 (2.2579)	0.19790 (1.7577)	0.19790 (2.0392)
<i>k</i>	6.9864	7.2523	14.6102	15.7989	13.0811	15.1800
<i>a</i>	0.8680	-	0.9444	-	1.8701	-
<i>b</i>	-0.00965	-	-0.0148	-	-0.0195	-
<i>M</i>	4.8598	-	8.4043	-	9.3781	-
$\sigma$ , МПа, $\sigma/P_c$ , % ( $\sigma\%$ )	0.000514 0.22	0.000539 0.23	0.0199 (0.53)	0.023 (0.61)	0.020 (0.54)	0.016 (0.45)

Из сравнения значений  $\sigma$  в таблице очевидно, что для описания  $P$ - $\rho$ - $T$  данных  ${}^4\text{He}$  и изобутана в критической области вполне достаточно симметричного УС, для  $\text{SF}_6$  более предпочтительно использование асимметричного УС. Однако учёт асимметрии необходим при описании асимметрии кривых фазового равновесия для всех систем (закона «прямолинейного диаметра»), несмотря на разную величину полученных коэффициентов асимметрии  $b$ , которые для  $\text{SF}_6$  и изобутана заметно больше, чем для  ${}^4\text{He}$  (см. табл.1).

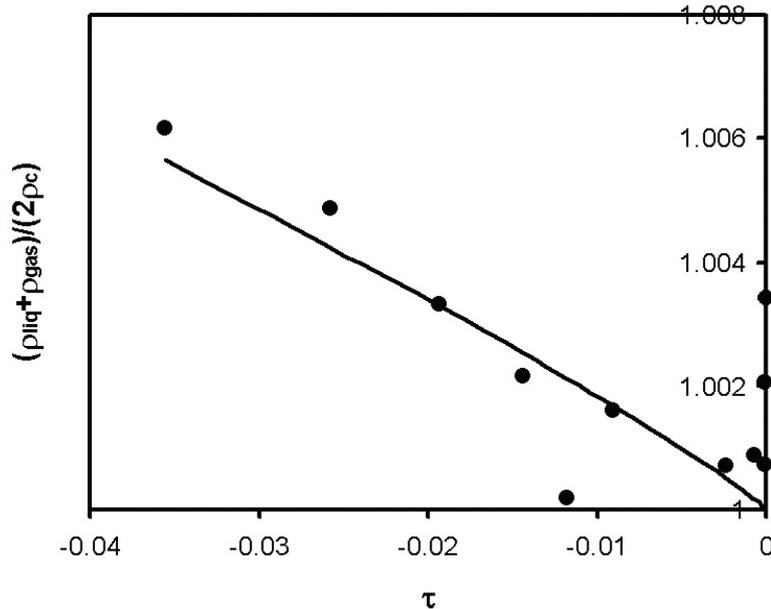


Рис. 4. Асимметрия бинодали в окрестности критической точки  ${}^4\text{He}$ . ● - данные P.R.Roach [14], сплошная линия – расчёт по формуле (12) с константами асимметричного УС из табл. 1

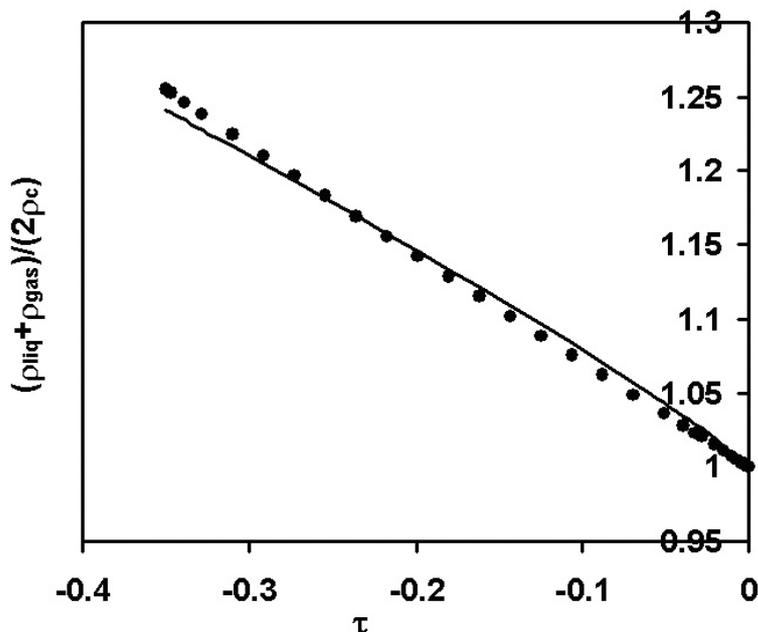


Рис. 5. «Прямолинейный диаметр» кривой равновесия фаз  $\text{SF}_6$ . Точки – данные [15], сплошная линия – расчёт асимметрии бинодали по (12) с константами асимметричного УС из табл. 1, полученными при аппроксимации  $P$ - $\rho$ - $T$  – данных [13] в критической области

На рис. 4, 5, 6 показано поведение полусуммы (12), для расчёта которой использованы константы асимметричного УС из табл. 1, в сравнении с экспериментальными данными

(точки) по кривой насыщения для  $^4\text{He}$  [14] в критической области,  $\text{SF}_6$  [15] и изобутана [17, 26 – 28], где данные получены в более широком интервале по  $\tau$ . Хорошее согласие с независимыми данными по кривым фазового равновесия этих систем показывает применимость асимметричного непараметрического УС для предсказания поведения и других особенностей термодинамических свойств систем в широкой окрестности критической точки.

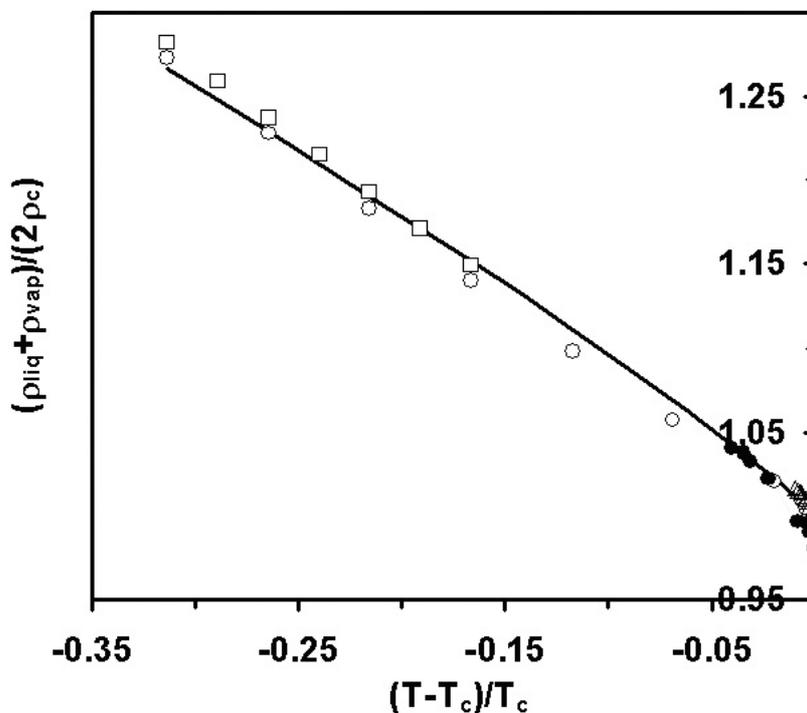


Рис. 6. Изобутан. Расчётное поведение «прямолинейного диаметра» по формуле (12) с константами асимметричного УС (15). Линия – расчёт, точки – экспериментальные данные кривой равновесия фаз:  $\circ$  – [17];  $\square$  – [26];  $\bullet$  – [27];  $\Delta$  – [28]

Из рис. 2, 3 также видно, что средний разброс данных в критической области относительно уравнений сравним с погрешностью измерений и что этот разброс растёт с удалением от критической точки. Это не удивительно, принимая во внимание, что масштабные УС являются асимптотическими. Для лучшего описания эксперимента в больших интервалах состояний необходим учёт неасимптотических поправок, или объединение («сшивка») масштабного уравнения с регулярным уравнением, см. например, [29, 30]. Аппроксимация такими уравнениями даёт меньшую погрешность, что естественно, поскольку вводятся дополнительные подгоночные константы. Наша цель – получение непараметрического вида уравнения состояния с учётом асимметрии, имеющего небольшое число системно-зависимых констант и преимущества простоты использования по сравнению с другими видами масштабных УС на основе линейной модели [1, 2, 4] для описания данных в критической области.

## 5. Заключение

Получено асимметричное непараметрическое УС на основе новой функциональной зависимости скейлингового поля с учётом бинадали и S-спинодали в явной форме, которое даёт описание асимметрии в термических и калорических свойствах жидкостей. Это УС имеет пять подгоночных констант. Новое УС с учётом асимметрии имеет правильные асимптотики различных термодинамических свойств в критической точке. В критической области оно описывает корректно  $P$ - $\rho$ - $T$  зависимости в пределах  $\pm 0.5\%$ . Предлагаемое УС проще, чем

известные параметрические УС, удобнее при практическом применении и даёт простое выражение для асимметрии бинодали, которое верно предсказывает поведение «прямолинейного диаметра» для экспериментальных кривых фазового равновесия у разных по асимметрии систем ( ${}^4\text{He}$  и  $\text{SF}_6$ , изобутан).

## Литература

1. Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V. Crossover parametric equation of state for Ising-like systems // *Phys. Rev. E*, 2001. V. 64, 026125-1-19.
2. Kiselev S.B., Friend D.G. Cubic crossover equation of state for mixtures // *Fluid Phase Equilib.* 1999. Vol.162. P. 51 – 82.
3. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Кукарин В.Ф. Масштабное уравнение реальной жидкости // *ТВТ*, 1988. Т. 26. № 4. С. 700 – 706.
4. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // *Phys. Rev. Lett.*, 1969, V. 22. № 12. P. 606 – 608.
5. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния для описания критического поведения жидкости // *ТВТ*. 2007. Т.45. № 4. С.510 – 517.
6. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния для описания термодинамических свойств  ${}^4\text{He}$  в критической области // *ЖЭТФ*. 2007. Т. 132. № 1(7). С. 162 – 165.
7. Bezverkhy P.P., Martynets V. G., Matizen E. V. A scaling equation of state near the critical point and the stability boundary of a liquid // *J. of Engin. Thermoph.* 2007. Vol. 16. № 3. P. 164 – 168.
8. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния для жидкостей // *ЖФХ*. 2007. Т. 81. № 6. С. 978 – 984.
9. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М: Наука, 1982. 382 с.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Статистическая физика. 3-е изд., М: Наука, 1976. 584 с.
11. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния и аппроксимация P-ρ-T-данных вблизи критической точки парообразования жидкостей // *ЖЭТФ*. 2004. Т. 126. вып. 5. С. 1146 – 1152.
12. Кукарин В.Ф., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Сартаков А.Г. Экспериментальное изучение P-ρ-T зависимостей  ${}^4\text{He}$  вблизи критической точки парообразования // *ФНТ*. 1980. Т. 6. № 5. С. 549-559.
13. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (P, ρ, T) relation of sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ). The homogeneous gas and liquid region in the temperature range from 225 K to 340 K at pressures up to 12 MPa // *J. Chem. Thermodynamics*. 2002. V.34. P.717 – 734.
14. Roach P.R. Pressure – density – temperature surface of  ${}^4\text{He}$  near its critical point // *Phys. Rev.*, 1968. V. 170. № 1. P. 213-223.
15. Funke M., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (p,ρ,T) relation of sulphur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ). II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve // *J. Chem. Thermodynamics*. 2001. V. 34. P. 735–754.
16. Masui G., Honda Y., Uematsu M. Critical parameters for isobutane determined by image analysis// *J. Chem. Thermodynamics*. 2006. V.38. P.1711–1716.
17. Miyamoto H., Koshi T, Uematsu M. Measurements of saturated-liquid densities for isobutane at  $T=(280 \text{ to } 407) \text{ K}$  // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V.40. P. 1222–1225.

18. Kayukawa Y., Hasumoto M., Kano Y., Watanabe K. Liquid-phase thermodynamic properties for propane (1), n-butane (2), and isobutane (3) // J. Chem. Eng. Data. 2005. V.50(2). P. 556–564.
19. Miyamoto H., Uematsy M. Measurements of  $(p, \rho, T)$  properties for isobutane in the temperature range from 280 K to 440 K at pressures up to 200 Мра // J. Chem. Thermodynamics. 2006. V.38. P. 360–366.
20. Beattie J.A., Edwards D.G., Marple S. The vapor pressure, orthobaric liquid density, and critical constants of isobutane // J.Chem.Phys. 1949. V.17. № 6. P. 576.
21. Beattie J.A., Marple S., Edwards D.G. Compressibility of, and equation of state for gaseous isobutane // J.Chem.Phys. 1950. V.18. № 1. P. 127 – 128.
22. Waxman M., Gallagher J. S. Thermodynamic properties of isobutane for temperatures from 250 to 600 K and pressures from 0.1 to 40 MPa // J. Chem. Eng. Data. 1983. V.28(2), P. 224–241.
23. Bucker D. and Wagner W. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V.35. № 2. P. 929 – 1019.
24. Кукарин В.Ф., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Сартаков А.Г. Аппроксимация p-g-T данных вблизи критической точки  ${}^4\text{He}$  новым уравнением состояния // ФНТ. 1981. Т. 7. № 12. С. 1501 – 1508.
25. Levelt Sengers J.M.H., Kamgar-Parsi B., Sengers J.V. Thermodynamic properties of isobutane in the critical region // J. Chem. Eng. Data. 1983. V.28(4). P. 354 – 362.
26. Glos S., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement of the  $(p, \rho, T)$  relation of propane, propylene, n-butane, and isobutane in the temperature range from (95 to 340) K at pressures up to 12 MPa using an accurate two-sinker densimeter // J. Chem. Therm. 2004. V.36. P. 1037–1059.
27. Higashi Y. Critical parameters for 2-methylpropane (R600a) // J. Chem. Eng. Data. 2006. V.51. P. 406–408.
28. Goodwin R., Haynes W. Thermophysical properties of isobutane from 114 to 700 K at pressures to 70 MPa. NBS Tech. Note. № 1051. Boulder, 1982.
29. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Объединённое уравнение состояния флюидов, включающее регулярную и скейлинговскую части // СФТП. 2008. Т.3. № 3. С.13 – 29.
30. Shin M.S., Lee Y., Kim H. A crossover lattice fluid equation of state for pure fluids // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V.40. P. 174 – 179.

*Статья поступила в редакцию 08.06.2009*

#### **Безверхий Пётр Петрович**

Институт неорганической химии СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090,  
к.ф.-м.н., с.н.с. лаб. физики низких температур  
Телефон: дом. 3361797, сл. 3307527, e-mail: ppb@che.nsk.su

#### **Мартынец Виктор Гаврилович**

Институт неорганической химии СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090,  
д.ф.-м.н., зав. лаб. физики низких температур  
Телефон: дом. 3309372, сл. 3307527, e-mail: mart@che.nsk.su

#### **Матизен Эдуард Викторович**

Институт неорганической химии СО РАН, пр. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090,  
д.ф.-м.н., проф., г.н.с. лаб. физики низких температур  
Телефон: дом. 3301522, сл. 3307527, e-mail: matizen@che.nsk.su

### Scaling equation of state in real variables for fluids with accounting of asymmetry

**P.P. Bezverkhy, V.G. Martynets, E.V. Matizen**

Modification of the nonparametric scale equation of state, considering asymmetry of real fluids is proposed. The asymmetric equation in reduced form for variables of density  $(\rho - \rho_c)/\rho_c$  and temperature  $(T - T_c)/T_c$  adequately describes  $P$ - $\rho$ - $T$  data and a thermal capacity near to critical points of fluids. The equation is received on the basis of a proposed method used previously for a derivation of the symmetric nonparametric equation of state, with use of scaling fields mixing (Pokrovski transformations). Approximation of  $P$ - $\rho$ - $T$  data on  ${}^4\text{He}$ ,  $\text{SF}_6$  and isobutane in critical area with using of new equation of state shows what quite enough to consider the asymmetry on density in terms of the equation. Calculation of asymmetry of boundary curves with using constants of the asymmetric equation of state corresponds to a course of «the law of rectilinear diameter» for saturation curves in the given liquids not only in asymptotic area, but also in enough far on density from a critical point ( $|(\rho - \rho_c)/\rho_c| < 0.5$ ). The proposed asymmetric equation of state describes  $P$ - $\rho$ - $T$  data in critical area with the same error or it is better, than with using of the symmetric equation of state, however number fitting constants for the asymmetric equation is more on two constants of Pokrovski transformation than for the symmetric equation. The new equation keeps advantages of simplicity of application to describe  $P$ - $\rho$ - $T$  data unlike the parametrical equations of state on the basis of Schofield linear model.

*Keywords:* equation of state, scaling, boundary curves, helium,  $\text{SF}_6$ , isobutane.