Физика низких температур, 2009, т. 35, № 10, с. 947–955

Уравнение состояния ^{4}He, включающее регулярную и скейлинговскую части

П.П. Безверхий[1,2], В.Г. Мартынец[1], Э.В. Матизен[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН*
пр. акад. Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия

[2]*Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090, Россия*
E-mail: ppb@che.nsk.su

Статья поступила в редакцию 10 марта 2009 г., после переработки 13 апреля 2009 г.

Предложено новое объединенное уравнение состояния, описывающее P–ρ–T-данные ^{4}He с погрешностью по давлению $P \sim \pm 1\%$ в интервале приведенных плотностей от –1 до +1 и приведенных температур от –0,3 до +0,3. Объединенное уравнение $P(\rho,T)$, впервые записанное в явных функциях от плотности ρ и температуры T, включает регулярное уравнение состояния для аппроксимации данных вне критической области, непараметрическое масштабное уравнение состояния, адекватно представляющее P–ρ–T-данные вблизи критической точки парообразования и кроссоверную функцию перехода, объединяющую два разных уравнения состояния. В качестве кроссоверной функции предложена классическая функция гашения флуктуаций плотности и температуры, характерных для критической области. В качестве регулярной части объединенного уравнения использованы универсальное семиконстантное уравнение состояния Каплуна–Мешалкина, а также новое кубическое пятиконстантное уравнение. В объединенном уравнении состояния выполняются условия равенства нулю первой и второй производной от давления по плотности в критической точке; имеется бинодаль и спинодаль.

Запропоновано нове об'єднане рівняння стану, що описує P–ρ–T-дані ^{4}He з погрішністю по тиску $P \sim \pm 1\%$ в інтервалі наведених густин від –1 до +1 та наведених температур від –0,3 до +0,3. Об'єднане рівняння $P(\rho,T)$, яке уперше записано в явних функціях від щільності ρ і температури T, включає регулярне рівняння стану для апроксимації даних позакритичною областю, непараметричне масштабне рівняння стану, що адекватно представляє P–ρ–T-дані поблизу критичної точки паротворення та кросоверну функцію переходу, яка поєднує два різних рівняння стану. У якості кросоверної функції запропоновано класичну функцію гасіння флуктуацій щільності та температури, які характерні для критичної області. Як регулярну частину об'єднаного рівняння використано універсальне семиконстантне рівняння стану Каплуна–Мешалкіна, а також нове кубічне п'ятиконстантне рівняння. У об'єднаному рівнянні стану виконуються умови рівності нулю першій та другій похідних від тиску по щільності в критичній точці; є бінодаль та спінодаль.

PACS: 05.70.Ce Термодинамические функции и уравнения состояния;
05.70.Jk Явления в критической точке;
51.30.+i Термодинамические свойства, уравнения состояния;
64.10.+h Общая теория уравнений состояния и фазовое равновесие.

Ключевые слова: регулярное уравнение состояния, скейлинг, кроссоверная функция, аппроксимация *PVT*-данных, гелий, критическая точка.

1. Введение

В настоящее время известно достаточно много разных классических уравнений состояния (УС), которые описывают поведение термодинамических свойств жидкостей и газов, в том числе и ^{4}He, в различных областях по плотности и температуре (см., например, [1–7]). В их число входят классические кубические УС типа уравнения Ван дер Ваальса, имеющие критическую точку, из современных — наиболее удачные трехконстантные УС (УС Каплуна–Мешалкина [8], Patel–Teja [9]) используются для представления термодинамических свойств многих простых газов при температурах и давлениях, далеких от критических значений. Для сложной термодинамической P–ρ–T-поверхности ^{4}He, который при низких температурах, помимо обычной критической точки жидкость–пар (~5,19 К), имеет также при ~2,19 К λ-точку фазового перехода в сверхтекучее состояние, до сих пор не предложено физически обоснованного уравнения состояния, охватывающего области регулярного и сингулярного поведения системы при $T > 3{,}6$ К. Существующие УС представляют собой многочленные полиномы из целых и нецелых степеней, на выбор которых влияет лишь максимальное правдоподобие описания основных термодинамических свойств системы. Характерным недостатком таких УС является большое (порядка 100) количество подгоночных констант и резкий рост погрешности описания вне области их определения.

Существующие уравнения состояния с небольшим количеством подгоночных констант, члены которых имеют физический смысл, связанный с моделью потенциала межмолекулярного взаимодействия, также не дают сингулярного поведения термодинамических свойств в критической области парообразования. Из большого числа УС с 4-мя и более подгоночными константами укажем лишь на наиболее физически обоснованные уравнения состояния: УС Patel–Teja [9] с температурной зависимостью члена, отвечающего притяжению между молекулами [10], и семиконстантное УС Каплуна–Мешалкина [11], единое для газовых и жидких состояний вещества, вид которого получен с помощью модельного потенциала межмолекулярного взаимодействия. У этих уравнений для фактора сжимаемости $z = Pv/RT$ (P — давление, $\rho = 1/v$ — плотность, v — удельный объем, T — температура, R — газовая постоянная) возможно значение в критической точке $z_c < 1/3$, что характерно для большинства газов (для ^{4}He $z_c \sim 0{,}302$). Это позволяет выбрать z_c в качестве безразмерного подгоночного параметра наряду с P_c и T_c, в отличие от многих других УС (например, у УС Ван дер Ваальса $z_c = 3/8$ [12], у трехконстантного УС Каплуна–Мешалкина [8] $z_c > 1/3$ при любых значениях подгоночных констант). Как правило, наилучшая подгонка констант уравнений состояния, для которых $z_c < 1/3$, к P–ρ–T-данным в широкой области состояний систем, для которых справедливо это неравенство, приводит к сдвигу критической точки, т.е. к расчетным значениям P_c, T_c и V_c, которые заметно отличаются от их экспериментальных величин. Кроме этого, классические модели для УС, несмотря на довольно точные предсказания термодинамических свойств вдали от критической точки парообразования, не предсказывают сингулярного поведения термодинамических функций в критической области.

Как известно, вблизи критических точек жидкость–пар аномально возрастают флуктуации плотности и энтропии. Учет взаилодействия этих флуктуаций приводит к универсальным законам сингулярного поведения термодинамических свойств в точке фазового перехода II рода, к которой относятся λ-точка и критическая точка ^{4}He (теория масштабной инвариантности — скэйлинг), см., например, [13]. Показатели функций (критические индексы), описывающие сингулярное поведение, были вычислены Вильсоном [14]. При аппроксимации экспериментальных данных этими функциями оказалось, что в неасимптотической области для уменьшения погрешности описания необходимы поправки [13], связанные с проявлением регулярного поведения системы вдали от критической точки. В настоящее время работы в основном посвящены получению неасимптотических масштабных УС [15,16], но такие УС при малых плотностях не переходят в уравнение состояния идеального газа [17]. Кроме того, предлагаемые масштабные УС, как правило, основаны на параметрическом УС Скофилда [18], которое не позволяет получить явные зависимости давления от ρ и T и приводит к существенным трудностям при практическом применении. Недавно нами [19–21] впервые было получено масштабное УС с тремя подгоночными константами, которое в аналитическом виде описывает давление и теплоемкость ^{4}He в достаточно широком интервале по плотности вокруг критической точки с погрешностью, сравнимой с экспериментальной. Явная зависимость давления от ρ и T позволяет решать задачу объединения регулярного УС с масштабным УС для расширения области описания изотерм гелия.

Для расширения области описания многие исследователи (см., например, [22–24]) пытались соединить масштабное уравнение с разложением Ландау [12] или с уравнением типа Ван дер Ваальса. Наиболее удачными оказались работы [25,26], где на основе формы свободной энергии, полученной для УС Patel–Teja [9] в ренормализованных переменных, переходящих в обычные T и ρ при удалении от критической точки с помощью параметрической кроссоверной функции Киселева [25], получены единые кроссоверные УС для всей области состояний. Авторы [26] показали на примере CO_2 и семи углеводородных газов, что такое УС успешно воспроизводит область состояний газ–жидкость и критическую точку с погрешностью менее 2%. Большим недостатком этого УС является невозможность получения его в явном виде даже как функции параметра скейлинга — «расстояния» от критической точки, так как сам параметр, от которого зависит кроссоверная функция, находится из сложного неявного уравнения с дробными показателями для каждой пары экспериментальных значений T и ρ. Поэтому в [26] приведено давление $P(T,\rho)$ лишь в виде общей термодинамической производной от свободной энергии Гельмгольца по объему, что сильно снижает ценность этого уравнения для широкого применения.

Целью настоящей работы является получение объединенного УС (ОУС) в явном аналитическом виде, выражающем давление через экспериментальные значения T, ρ в широкой области газовых и жидких состояний, с минимально необходимым числом системно-зависимых подгоночных параметров. Для этой цели мы используем наиболее удачные уравнения: в области регулярных УС — это УС Patel–Teja [7], УС Каплуна–Мешалкина [8,11], а в области масштабных УС — непараметрическое УС [19–21] с тремя подгоночными константами. В качестве кроссоверной функции, объединяющей регулярное и масштабное уравнения, мы предлагаем классическую функцию гашения флуктуаций температуры и плотности, определяющую область влияния критических флуктуаций в окрестности критической точки [12].

2. Регулярные уравнения состояния

Для получения достаточно точного описания разреженных и плотных газовых состояний использовано пятиконстантное кубическое УС, которое является комбинацией УС Patel–Teja (PT) [9] и трехконстантного УС Каплуна–Мешалкина (КМЗ) [8], которые с погрешностью 1–3% (см. [8,26]) описывают P–ρ–T-данные многих веществ вдали от их критических точек.

УС Patel–Teja [9] имеет следующую форму:

$$P = RT/(v-b) - a\cdot a_0(T)/[v(v+b)+d(v-b)], \quad (1)$$

где a, b, d — подгоночные константы. Температурная зависимость $a_0(T)$, определяющая поведение давления на критической изохоре, взята в форме, предложенной в [10]:

$$a_0(T) = \{1+[k_1+k_2(1+\sqrt{T/T_c})(0{,}7-T/T_c)](1-\sqrt{T/T_c})\}^2, \quad (2)$$

где k_2 — системно-зависимая подгоночная константа, T_c — критическая температура, параметр k_1 рассчитывается с помощью ацентрического фактора w для данного газа:

$$k_1 = 0{,}378893 + 1{,}4897153w - 0{,}17131848w^2 + 0{,}0196554w^3. \quad (3)$$

Кубическое УС КМЗ [8] имеет следующий вид:

$$P = \frac{RT}{v}[1+c/(v-b)] - a/v^2. \quad (4)$$

УС (1) и (4) достаточно хорошо обоснованы и описывают экспериментальные P–ρ–T-данные в разреженных и плотных газах при независимых подгоночных константах. Недостатком обоих уравнений при аппроксимации данных с независимыми константами является несовпадение критической точки УС с экспериментальными значениями P_c, ρ_c, T_c, существенно превосходящее погрешность их определения. Анализ этих уравнений показывает, что для УС PT (1) возможны значения фактора сжимаемости в критической точке $z_c < 1/3$, а для УС КМЗ (4) z_c всегда больше 1/3, хотя оно лучше [8], чем УС (1), описывает фактор сжимаемости $z(T,\rho)$ при умеренных плотностях. Кроме того, если потребовать совпадения критической точки УС с экспериментальным значением, т.е. наложить на подгоночные константы три условия в критической точке:

$$P(\rho_c,T_c) = P_c,\ (\partial P/\partial\rho)_{T_c} = 0, \quad (\partial^2 P/\partial\rho^2)_{T_c} = 0, \quad (5)$$

то независимых констант для подгонки данных вне критической области для УС PT (1) всего одна (k_2), для УС КМЗ (4) все константы определены условиями (5) и возможным минимальным значением z_c. Это резко снижает точность описания изотерм давления вдали от критической точки. Для описания P–ρ–T-поверхности регулярным УС типа Ван дер Ваальса мы предлагаем в настоящей работе пятиконстантное кубическое УС, являющееся комбинацией УС (1) и (4), что позволяет объединить их достоинства:

$$P = RT\rho[1+c_1\rho/(1-b_1\rho)] - a_1a_0(T)/[(1+b_1\rho)/\rho^2 + d_1(1-b_1\rho)/\rho]. \quad (6)$$

Здесь a_1, b_1, c_1, d_1 — подгоночные константы, $a_0(T)$ дается формулой (2) с подгоночной константой k_2. Приведем УС (6) к безразмерному виду с помощью преобразований

$$z_c = \frac{P_c}{\rho_c RT_c}, \quad a = a_1\frac{P_c}{z_c(RT_c)^2}, \quad b = \frac{b_1P_c}{z_cRT_c}, \quad c = \frac{c_1P_c}{z_cRT_c}, \quad d = \frac{d_1P_c}{z_cRT_c}, \quad (7)$$

после чего уравнение (6) примет вид

$$\frac{P}{P_c} = \frac{(1+\tau)(1+\Delta\rho)}{z_c}\left[1+\frac{c(1+\Delta\rho)}{1-b(1+\Delta\rho)}\right] - \frac{a\cdot a_0(\tau)(1+\Delta\rho)^2}{z_c[1+b(1+\Delta\rho)+d(1+\Delta\rho)(1-b-b\Delta\rho)]}, \quad (8)$$

где $\Delta\rho = (\rho-\rho_c)/\rho_c$, $\tau = (T-T_c)/T_c$, $a_0(\tau=0) = 1$. Условия (5) для УС (8) в критической точке ($\tau = 0$, $\Delta\rho = 0$, $P/P_c = 1$) после громоздких преобразований сводятся к выражениям на a, c и d в зависимости от z_c и b:

$$a = [1 - z_c + c/(1-b)](1+b+d-bd),$$
$$c = z_c \frac{(1-b)^3[1+(3+b+d)bd]}{2b+d+bd(-3+3b+b^2)}, \tag{9}$$

где d находится из решения квадратного уравнения:

$$z_c(1-b)^3 \cdot d^2 + [2bz_c + z_c(1-b)^3(3+b) - 1 +$$
$$+3b - 3b^2 - b^3]d - 2b(1-3z_c) = 0. \tag{10}$$

Следовательно, кроме экспериментальных величин P_c, T_c, z_c, при подгонке УС (8) к $P\rho T$-данным определяются еще 2 системно-зависимые константы b и k_2.

Как показывает наш опыт применения УС (8) для аппроксимации данных в широкой области состояний, включающей критическую точку, это уравнение, как и любое кубическое уравнение, плохо описывает область жидких состояний ($\tau < 0, \Delta\rho > 0{,}5$). Учитывая это, в качестве регулярного УС мы использовали также недавно предложенное для газовых и жидких состояний семиконстантное УС Каплуна–Мешалкина (КМ7), которое успешно работает в интервале $-1 < \Delta\rho < 1{,}5$ [11]. В безразмерной форме это уравнение имеет вид

$$\frac{P}{P_c} = \frac{(1+\Delta\rho)(1+\tau)}{z_c} \times$$
$$\times [1 - C_1 f(\tau)(1+\Delta\rho) - C_3 f(\tau)\varphi(\Delta\rho)(1+\Delta\rho) - C_4 \frac{1+\Delta\rho}{1+\tau} +$$
$$+ C_5 \varphi(\Delta\rho)\frac{1+\Delta\rho}{1+\tau} + C_6(1+\Delta\rho)\exp(C_7(1+\Delta\rho))], \tag{11}$$

где функция $f(\tau) = \exp(-1/(1+\tau)) - 1$, а функция $\varphi(\Delta\rho)$ имеет один подгоночный параметр C_0:

$$\varphi(\Delta\rho) = 1 - 2(1+\Delta\rho) + 3(1/2 - z_c)(1+\Delta\rho)^2 +$$
$$+ 4(z_c - 1/6 - z_c^2)(1+\Delta\rho)^3 - C_0(1+\Delta\rho)^5. \tag{12}$$

Имеется несколько вариантов связывания трех из семи подгоночных констант УС (11) с помощью условий (5) в критической точке. Наилучшая аппроксимация данных [27] получается при следующих выражениях для расчета констант C_4, C_5, C_6 через z_c и остальные подгоночные константы C_0, C_1, C_3, C_7:

$$C_6 = \frac{1-(1-2z_c)(3+\varphi''(0)/\varphi'(0))}{(C_7 - \varphi''(0)/\varphi'(0))C_7 \exp(C_7)}, \tag{13}$$

$$C_5 = (1-2z_c)/\varphi'(0) + C_3[\exp(-1) - 1] -$$
$$- C_6 C_7 \exp(C_7)/\varphi'(0), \tag{14}$$

$$C_4 = 1 - z_c - C_1[\exp(-1) - 1] - C_3\varphi(0)[\exp(-1) - 1] +$$
$$+ C_5\varphi(0) + C_6 \exp(C_7). \tag{15}$$

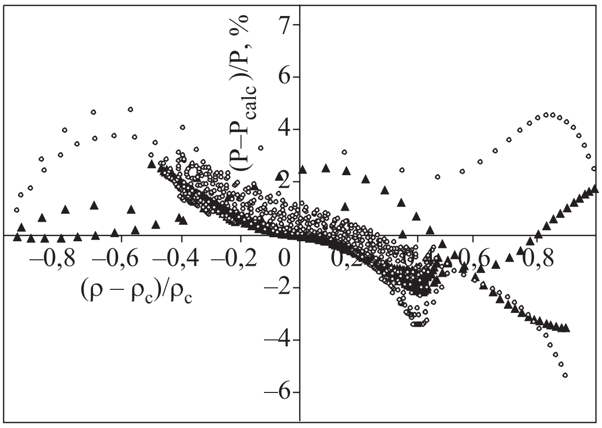

Рис. 1. Отклонения экспериментальных давлений от расчетных значений по регулярным уравнениям в ^{4}He: по кубическому УС (8) ($b = 0{,}37825$, $k_2 = -0{,}14277$), $\sigma_{\%} = 1{,}76\%$ (○), по УС КМ7 (11) (C_0 = 0,04332, C_1 =0,28362, C_3 = = 2,4552, C_7 = 0,82944), $\sigma_{\%}$ = 1,33% (▲). При подгонке использованы 20 изотерм (от 5,06 до 5,38 К) в интервале $-0{,}5 < \Delta\rho < 0{,}5$, данные [27] и изотермы 6 и 8 К, полученные в интервале $-1 < \Delta\rho < 1$ по интерполяционному уравнению NIST [30].

В уравнениях (13)–(15) $\varphi(0)$, $\varphi'(0)$, $\varphi''(0)$ — функция $\varphi(\Delta\rho)$ (12) и ее две первые производные по плотности при $\Delta\rho = 0$.

Выбор УС (8) или УС (11) в качестве регулярной составляющей для объединенного уравнения состояния зависит от области аппроксимации данных и конкретного газа. На рис. 1 показаны (для сравнения) по-

Таблица 1. Среднеквадратичная погрешность аппроксимации σ разными уравнениями состояния P–ρ–T-данных для ^{4}He [27] и совместных данных [27], [30] ($0{,}05 < P < 2$ МПа)

Уравнение	Подгоночные константы	σ/P_c, % ($\sigma_{\%}$) $-0{,}5 < \Delta\rho < 0{,}5$, $-0{,}030 < \tau < 0{,}035$	σ/P_c, % ($\sigma_{\%}$) $-1 < \Delta\rho < 1$, $-0{,}03 < \tau < 0{,}54$
УС (8)	a, b, c, d, k_2	0,31	3,64
УС (8) + расчет a, c, d по (9), (10)	$b, k_2 + (P_c, z_c, T_c)$	1,04	(1,76)
УС КМ7 (11)–(12)	$C_0, C_1, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$	0,33	0,87
УС КМ7 (11)–(12) + расчет C_4, C_5, C_6 по (13)–(15)	$C_0, C_1, C_3, C_7 +$ $+ (P_c, z_c, T_c)$	0,90	(1,33)
ОУС (21) при P_{clas} по УС (8)–(10)	$b, k_2, M–a_p, m, k, \lambda, \mu + (P_c, z_c, T_c)$	0,17	1,38 (1,2)
ОУС (21) при P_{clas} по УС (11)–(15)	$C_0, C_1, C_3, C_7, M–a_p, m, k, \lambda, \mu +$ $+ (P_c, z_c, T_c)$	0,13	0,98 (0,24)

грешности описания данных по ^{4}He [27] кубическим УС (8) с условиями (9), (10) и УС КМ7 (11) с условиями (13)–(15) для интервала аппроксимации $-1 < \Delta\rho < 1$. Оба уравнения состояния имеют систематические отклонения до 4% (при $|\Delta\rho| \sim 0{,}6$) от реальной *P*–ρ–*T*-поверхности, обусловленные выполнением условий (5) в критической точке. Среднеквадратичная погрешность σ описания *P*–ρ–*T* данных регулярными УС (1), (8) и (11) с условиями (5) и без них для разных интервалов приведена в табл. 1. Несмотря на меньшую σ, получаемую без учета условий (5), регулярные УС с независимыми подгоночными коэффициентами в этом случае имеют смещенную критическую точку и пограничную кривую.

3. Масштабное уравнение состояния

Масштабные УС применяются для описания симметричных систем в области их критических точек фазовых переходов II рода, таких, например, как модель Изинга. Физические основания применения масштабных УС, как и всей теории скейлинга, заключаются в учете коллективных взаимодействий развитых флуктуаций [13] в точке фазового перехода II рода, что приводит к сингулярному поведению термодинамических производных (в частности, теплоемкости) с нецелыми критическими индексами, которое было обнаружено в экспериментах. Модификации этих уравнений, учитывающие поправки на неасимптотическое поведение и асимметрию реальных жидкостей, расширили область применения скэйлинга [16,17,28], одновременно усложнив их вид, так так они используют параметрическое уравнение Скофилда [18].

В этой работе мы использовали простое непараметрическое масштабное УС для флюидов, явно выражающее зависимость давления от τ, Δρ, которое пригодно не только для описания *P*–ρ–*T*-данных, но и теплоемкости в критической области [19–21]. Это уравнение имеет следующий вид:

$$P/P_c = 1 - k(q_p - q)^\gamma \Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(1+\frac{\delta}{1+\delta}\Delta\rho\right) + k(\tau + q_p|\Delta\rho|^{1/\beta})^\gamma(\Delta\rho+\Delta\rho^2) - k\int_0^{\Delta\rho} x(\tau+q_p|x|^{1/\beta})^\gamma\,dx + (M-a_p)\tau + C_s\tau^{2-\alpha}/(2-\alpha). \quad (16)$$

Здесь γ, β и δ — критические индексы сжимаемости вдоль критической изохоры, пограничной кривой и критической изотермы соответственно; *m*, *k*, $(M-a_p)$ — системно-зависимые подгоночные константы ($M \equiv s_c T_c/P_c$, s_c — критическая энтропия на единицу объема, a_p — константа преобразований Покровского [13]), $C_s = k\beta\gamma \mathrm{B}(\alpha-1, 2\beta)/q_p^{2\beta}$, $\mathrm{B}(\alpha-1,2\beta)$ — бэта-функция Эйлера, значение которой при $\alpha = 0{,}11$, $\beta = 0{,}3255$ равно 2,6396, $\alpha = 2-\gamma-2\beta$. Величина $q = (m/k)^{1/\gamma}$ в УС (16) является коэффициентом в зависимости для пограничной кривой (бинодали) в критической области

$$\tau = -q|\Delta\rho|^{1/\beta}, \quad (17)$$

а $q_p = 4{,}0015q$ — коэффициентом кривой, на которой расходится теплоемкость C_v в лабильной области (так называемая *S*-спинодаль [19]):

$$\tau = -q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}. \quad (18)$$

Связь между q_p и q [20] следует из значений универсального отношения критических амплитуд сжимаемости и критических индексов, принятых в настоящее время для трехмерной системы Изинга (см., например, [16]). Спинодаль (кривая, ограничивающая область лабильных состояний, на которой расходится сжимаемость $(\partial\Delta\rho/\partial P)_\tau$), для УС (16), имеет такую же форму, что и бинодаль (17), но с коэффициентом $q_s = 2{,}4196q$ [21].

Заметим, что применение УС (16) неудобно при аппроксимациях *P*–ρ–*T*-данных из-за наличия в нем интеграла. Так как индекс γ близок к единице, разложение подынтегрального выражения в (16) по малой в критической области величине $q_p|x|^{1/\beta}/\tau$, с учетом, что в (16) интеграл на нижнем пределе равен $-C_s\tau^{(2-\alpha)}/(2-\alpha)$, дает в качестве первого приближения вид УС, удобный для аппроксимации *P*–ρ–*T*-данных:

$$P/P_c = 1 - k(q_p - q)^\gamma \Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(1+\frac{\delta}{1+\delta}\Delta\rho\right) + k(\tau + q_p|\Delta\rho|^{1/\beta})^\gamma(\Delta\rho+\Delta\rho^2) - k\tau|\tau|^{\gamma-1}\Delta\rho^2\left(\frac{1}{2}+\frac{\gamma\beta}{1+2\beta}\frac{q_p|\Delta\rho|^{1/\beta}}{\tau}\right) + (M-a_p)\tau. \quad (19)$$

Уравнение (19) содержит всего 3 подгоночные константы, кроме экспериментальных значений P_c, ρ_c, T_c, которые, как известно, должны определяться классическими уравнениями состояния. Для адекватного сравнения с другими системами нами принято, что значения критических индексов не являются подгоночными константами и взяты из трехмерной модели Изинга [16]: $\beta = 0{,}3255$, $\gamma = 1{,}239$, $\delta = (\gamma+\beta)/\beta = 4{,}806$.

Следует отметить, что приближенное выражение для интеграла, примененное в УС (19), непригодно в пределе $\tau \to 0$ и $\Delta\rho \to -1$ (разложение интеграла в (16) в этом пределе ведется по обратной величине $\tau/q_p|x|^{1/\beta}$). При $\tau = 0$ и $\Delta\rho = -1$ можно получить точное значение $P/P_c = 1 + k[(q_p-q)^\gamma - q_p^\gamma]/(\delta+1)$, которое меньше, чем по УС (19). Как и любые масштабные уравнения состояния, УС (19) хотя и не обладает пределом идеального газа, но аппроксимирует данные в критической области с погрешностью, не превосходящей экспериментальной ошибки измерений [29].

4. Объединенное уравнение состояния

Для объединения регулярного УС (8) или (11) с масштабным УС (19) нами применена в качестве кроссоверной функции широко известная в термодинамике классическая функция вероятности гашения (возникновения) флуктуаций температуры и плотности в некоторой точке состояния T, ρ [12, с. 371]:

$$Y = \exp(-\lambda\tau^2 - \mu\Delta\rho^2)\,. \qquad (20)$$

Здесь τ, $\Delta\rho$ имеют смысл «расстояния» от критической точки, подгоночные константы λ, μ определяют область влияния критических флуктуаций. Объединенное УС при этом имеет следующий вид:

$$P/P_c = (1-Y)P_{\text{clas}}/P_c + YP_{\text{scal}}/P_c, \qquad (21)$$

где P_{clas}, P_{scal} — вклады в давление по регулярному и масштабному уравнениям состояний. Физические основания этого уравнения заключаются в существовании предела идеального газа и регулярном поведении вдали от критической области, которое плавно переходит в скейлинговские зависимости вблизи критической точки. Выполнение условий (5) в критической точке для ОУС (21) приводит к совпадению критической точки регулярного УС с критической точкой масштабного УС. Это означает, что P_c, T_c, ρ_c являются классическими величинами, поскольку в масштабном уравнении (19) их значения не определялись, а были экспериментальными или находились как подгоночные параметры.

5. Результаты аппроксимации

Для проверки работоспособности ОУС (21) необходимо иметь экспериментальные P–ρ–T-данные для ^{4}He, полученные желательно одним способом в широком интервале по τ, $\Delta\rho$ с достаточно высокой точностью не только вдали от критической точки парообразования, но и в критической области. К таким данным относится работа [27]. Однако даже эти результаты, к сожалению, получены в интервале $-0{,}5 < \Delta\rho < 0{,}5$ и покрывают интервал температур всего от $\tau = -0{,}03$ до $\tau = 0{,}03$ (553 точки, 20 изотерм, P до 0,27 МПа). Для расширения интервала до $-1 < \Delta\rho < 1$ нами проведена совместная обработка данных [27] и изотерм 6 и 8 К, рассчитанных по интерполяционному уравнению NIST [30] с точностью ± 1% (633 точки, P до 2 МПа, $-0{,}03 < \tau < 0{,}54$).

При аппроксимации данных нами использованы значения P_c, ρ_c, T_c, рекомендованные в работах [27,31] для ^{4}He ($T_c = 5{,}1968$ К, $P_c = 0{,}227195$ МПа, $\rho_c = 69{,}56$ кг/м^3). Значение ацентрического фактора для ^{4}He ($w = -0{,}382$) взято из [30].

Для нахождения подгоночных констант УС применяли стандартный метод наименьших квадратов (для линейных систем нормальных уравнений) и метод конфигураций (для нелинейных уравнений). Среднеквадратичная погрешность аппроксимации σ оценивалась согласно формуле

$$\sigma = \sqrt{\sum_{1}^{N} (P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{calc}})^2 \,/\, (N-n)}\,,$$

где N — число точек массива данных, n — число подгоняемых параметров, $P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{calc}}$ — невязка между экспериментальным и расчетным значением давления. При изменении давления в широких интервалах по ρ и T более чем в 5–10 раз, минимизировался также и процентный вклад невязок в квадратичный функционал ошибок, при этом

$$\sigma_{\%} = \sqrt{\sum_{1}^{N} [(P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{calc}})/P_{i,\text{exp}}]^2 \,/\, (N-n)} \cdot 100{,}\%\,.$$

Поскольку интервал аппроксимации данных включает газовые, жидкие состояния и критическую область, нами сначала проведена сравнительная аппроксимация регулярными УС P–ρ–T-данных для ^{4}He [27], см. табл. 1. Для всех УС, указанных в таблице $z_c < 1/3$ и при подгонках, принято экспериментальное значение $z_c = 0{,}30245$ для ^{4}He. На рис. 1 показано, что при $|\Delta\rho| \sim 0{,}5$ имеются систематические (до 4%) отклонения изотерм регулярных УС (8) и КМ7 (11) от данных ^{4}He, связанные с выполнением условий (5). Поэтому σ значительно выше экспериментальной погрешности измерений по давлению (0,01% [27]). Сравнение линейных отклонений в интервале $-1 < \Delta\rho < 1$ позволяет заключить, что УС КМ7 (11) интерполирует данные ^{4}He лучше, чем УС (8). При $|\Delta\rho| < 0{,}5$ эти регулярные УС одинаково хороши для интерполяции, хотя у УС КМ7 (11) на два подгоночных коэффициента больше, чем у УС (8). Поэтому эти уравнения использовались нами как регулярная часть давления (P_{clas}) для ОУС (21).

В табл. 1 приведены также для сравнения σ аппроксимации данных ^{4}He объединенным УС (21), в состав которого включена регулярная часть P_{clas} по кубическому УС (8) или по УС КМ7 (11). Соответствующие подгоночные коэффициенты ОУС приведены в табл. 2 и 3 для разных интервалов интерполяции по плотности и температуре. Очевидно, ОУС представляет поведение изотерм значительно точнее, чем регулярные

Таблица 2. Константы ОУС (21) с регулярной частью $P_{\rm clas}$ по кубическому УС (8) и среднеквадратичная погрешность σ описания P–ρ–T-данных для ^{4}He [27,30]

Константы	Интервалы	
	$-0{,}03 < \tau < 0{,}03$	$-0{,}03 < \tau < 0{,}54$
	$-0{,}5 < \Delta\rho < 0{,}5$	$-1 < \Delta\rho < 1$
k_2	–0,13245	–0,12789
b	0,38059	0,36151
$a(b)$	1,50322	1,49592
$c(b)$	0,12953	0,141753
$d(b)$	0,4478	0,415459
M–a_p	4,03478	3,96964
q (m)	0,37785 (2,25336)	0,37785 (2,28734)
k	7,52540	7,63886
λ	89,1515	24,2634
μ	2,5559	1,950
σ, МПа,	0,000377	0,003141
σ /P_c, % (σ %)	0,17	1,38 (1,2)

Таблица 3. Константы ОУС (21) с регулярной частью $P_{\rm clas}$ по УС КМ7 (11) и среднеквадратичная погрешность σ описания P–ρ–T-данных для He^4 [27], [30].

Константы	Интервалы	
	$-0{,}03 < \tau < 0{,}03$	$-0{,}03 < \tau < 0{,}54$
	$-0{,}5 < \Delta\rho < 0{,}5$	$-1 < \Delta\rho < 1$
C_0	0,045022	0,51881
C_1	0,28362	0,28362
C_3	2,88917	2,39798
C_4	1,22996	1,29379
C_5	–2,12554	–1,80734
C_6	0,110365	0,16492
C_7	0,89755	0,70791
M–a_p	4,01155	3,92827
q (m)	0,29521 (1,88063)	0,29521 (1,74712)
k	8,52730	7,92191
λ	42,210	182,613
μ	3,59686	3,6509
σ, МПа	0,00029	0,00224
σ/P_c, % (σ%)	0,13	0,98 (0,24)

УС, не только в критической области и в критической точке, но и во всей области плотностей, включая газовые и жидкие состояния. Однако судить по величине σ о пригодности ОУС для предсказания поведения изотерм давления гелия в тех областях состояния, которые не входили в интервалы аппроксимации, не совсем корректно, поскольку σ в среднем в 3 раза меньше максимального отклонения расчетной изотермы от эксперимента и не дает представления о систематических отклонениях хода изотерм. Поэтому на рис. 2 показаны линейные отклонения для расчетного давления (в %) по ОУС с регулярным кубическим УС (8) (*а*) и по ОУС с регулярным УС КМ7 (*б*) для ^{4}He при совместной подгонке точных данных [27], и изотерм 6 и 8 К в интервале $-1 < \Delta\rho < 1$(интерполяционная программа базы данных NIST, погрешность ± 1%) [30]. Как видно на рис. 2, основную погрешность описания вносят неточные интерполяционные данные [30] (треугольники), описание же данных [27] проводится на уровне погрешности их измерений обоими видами ОУС. Черными кружками отмечены изотермы 6 и 8 К из [32], которые не были включены в массив данных при подгонке констант ОУС. Сравнивая рис. 1 и рис. 2,

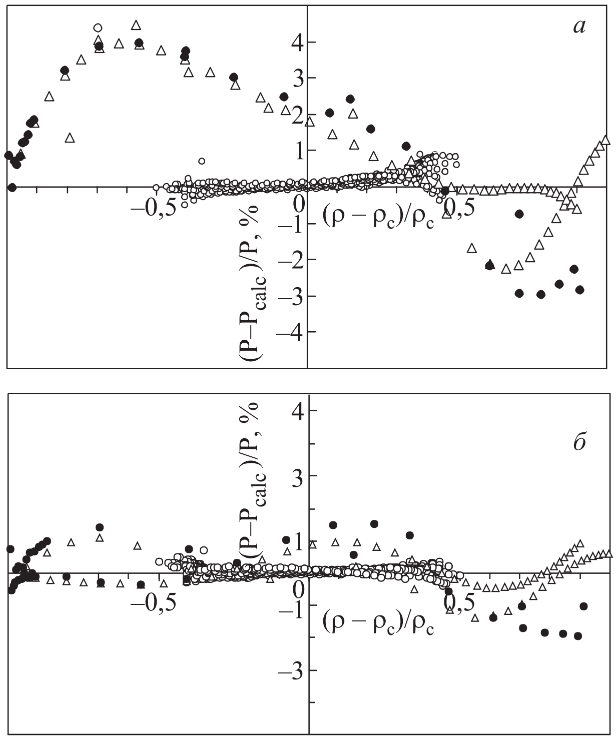

Рис. 2. Отклонения (в %) экспериментальных значений давления He^4 от расчетных величин по ОУС (21). 20 изотерм (от 5,06 до 5,38 К), данные [27] (○), изотермы 6 и 8 К [30] (Δ), изотермы 6 и 8 К [32] (●). Расчет сделан по константам ОУС гелия из табл. 2, 3 (совместная подгонка, данные [27,30] для $-1 < \Delta\rho < 1$); с регулярной частью по кубическому УС (8), σ/P_c =1,4% (*а*), с регулярной частью по УС КМ7 (11), σ/P_c = 0,98% (*б*).

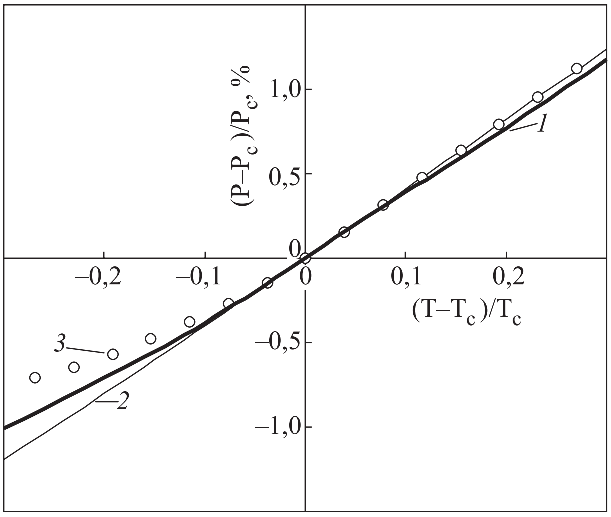

Рис. 3. Критическая изохора ^{4}He. Расчет сделан по константам ОУС (21) гелия из табл. 2, 3, интервал $-1<\Delta\rho<1$. ОУС с регулярной частью по кубическому УС (8) (*1*), ОУС с регулярной частью по УС КМ7 (11) (*2*), точки — интерполированные данные NIST (погрешность ±1%) [30] (*3*).

можно сделать вывод, что имеющиеся небольшие систематические отклонения на рис. 2 появляются из-за поведения регулярных УС, которые без УС (19) (рис. 1) дают в тех же областях систематические отклонения до 4%.

К сожалению, экспериментальные данные [27] не включают изотерм давления, далеких от T_c (максимальное $\tau = 0{,}03$), поэтому важно знать предсказательную способность ОУС в областях состояния вне интервалов подгонки. Для ^{4}He по ОУС (коэффициенты взяты из табл. 2, 3 для интервала $-1<\Delta\rho<1$) рассчитана критическая изохора (кривые *1* и *2*, рис. 3). Для сравнения кружками показано поведение изохоры $\rho_c = 69{,}56$ кг/м^3, рассчитанной по интерполяционной программе NIST [30], в которой принято несколько другое значение $\rho_c = 69{,}641$ кг/м^3. При $\tau > -0{,}1$ значения приведенного давления хорошо совпадают, заметное отличие наблюдается при $\tau < -0{,}1$, что, возможно, вызвано несовпадением значений критических плотностей.

Заключение

Предложено новое ОУС (7–9 подгоночных констант) на основе объединения нового скэйлинговского УС, в аналитическом виде описывающем зависимость давления от $\Delta\rho$ и τ, и новых регулярных УС с помощью переходной функции гашения влияния флуктуаций при удалении от критической точки парообразования. ОУС описывает термические свойства ^{4}He в области состояний от малой до двойной критической плотности и имеет правильные асимптотики поведения термических и калорических свойств ^{4}He в критической точке. Число подгоночных коэффициентов ОУС зависит от вида применяемой регулярной части. Нами предложено новое кубическое УС с пятью константами в качестве $P_{\text{clas}}(\Delta\rho,\ \tau)$ и использовано новое универсальное УС Каплуна–Мешалкина [11] с семью подгоночными константами. В широком интервале $-0{,}5 < \Delta\rho < 0{,}5$, включающем критическую область, оба вида ОУС описывают P–ρ–T-зависимости ^{4}He одинаково корректно в пределах 0,13–0,5%, а в области жидких состояний ($\Delta\rho > 0{,}5$) предпочтительно использовать УС Каплуна–Мешалкина. Предлагаемое ОУС проще, чем известные параметрические кроссоверные УС на основе УС Patel–Teja (см., например, [25,26]), удобнее при практическом применении и дают меньшую погрешность аппроксимации. Очевидно, расчет других термодинамических свойств ^{4}He (пограничная кривая, сжимаемость, теплоемкость) по ОУС в явном виде более удобен.

Работа поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 81 и грантом РФФИ 06-08-00456-а.

Мы благодарны А.Б. Каплуну и А.Б. Мешалкину за плодотворные обсуждения.

1. М.П. Вукалович, И.И. Новиков, *Уравнения состояния реальных газов*, Наука, Москва (1948).
2. *Physics of Simple Liquids,* H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, and G.S Rushbrooke (eds.), North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1969).
3. *Уравнения состояния газов и жидкостей*, И.И. Новиков (ред.), Наука, Москва (1975).
4. Г.А. Спиридонов, И.С. Квасов, *Эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния газов и жидкостей. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ,* ИВТАН СССР, №1 (57), 45 (1986).
5. H.S. Huang and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 2284 (1990).
6. H.S. Huang and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 1994 (1991).
7. M.S. Shin, K.P. Yoo, C.S. Lee, and H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* **23**, 469 (2006).
8. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, *ТВТ* **41,** 373 (2003).
9. N.C. Patel and A.S. Teja, *Chem. Eng. Sci.* **37**, 463 (1982).
10. R. Stryjek and J.H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.* **64**, 323 (1986).
11. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, *ДАН* **392**, 48 (2003).
12. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика,* 3-е изд., Наука, Москва (1976), ч. 1.
13. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов,* Наука, Москва (1982).
14. К. Вильсон, Д. Когут, *Ренормализационная группа и* ε-разложение, Мир, Москва (1975).
15. M.A. Anisimov and J.V. Sengers, in: *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, and H.J. White (eds.), Elsevier, Amsterdam (2000), p. 381.

16. V.A. Agayan, M.A. Anisimov, and J.V. Sengers, *Phys. Rev.* **E64**, 026125-1 (2001).
17. S.B. Kiselev and D.G. Friend, *Fluid Phase Equilibr*. **162**, 51 (1999).
18. P. Schofield, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 606 (1969).
19. П.П. Безверхий, В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен, *ТВТ* **45**, 510 (2007).
20. П.П. Безверхий, В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен, *ЖЭТФ* **132**, 162 (2007).
21. P.P. Bezverkhy, V.G. Martynets, and E.V. Matizen, *J. Engin. Thermoph.* **16**, 164 (2007).
22. Z.Y. Chen, P.C. Albright, and J.V. Sengers, *Phys. Rev.* **A41**, 3161 (1990).
23. A. Kostrowicka Wyczalkowska, J.V. Sengers, and M.A. Anisimov, *Physica* **A334**, 482 (2004).
24. S.B. Kiselev, *Fluid Phase Equilibr.* **147,** 7 (1998).
25. S.B. Kiselev, *Fluid Phase Equilibr.* **222-223,** 149 (2004).
26. Y. Lee, M.S. Shin, J.K. Yeo, and H. Kim, *J. Chem. Thermodyn.* **39**, 1257 (2007).
27. В.Ф. Кукарин, В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен, А.Г. Сартаков, *ФНТ* **6,** 549 (1980) [*Low Temp. Phys*. **6**, 263 (1980)].
28. А.Г. Сартаков, В.Г. Мартынец, *Известия Сиб. Отд. АН СССР. Сер. хим. наук* **3**, 14 (1982).
29. П.П. Безверхий, В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен, *ЖФХ* **81**, 978 (2007).
30. E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend, *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, in: *NIST Standard Reference Database*, P.J. Linstorm and W.G. Mallard (eds.), No 69 (2005). Release: *NIST Chemistry Webbook*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2001). Available from: http://webbook.nist.gov.
31. В.Ф. Кукарин, В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен, А.Г. Сартаков, *ФНТ* **7**, 1501 (1981) [*Low Temp. Phys*. **7**, 725 (1981)].
32. В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, Г.А. Спиридонов, В.А. Цымарный, *Термодинамические свойства гелия, ГСССД,* Изд-во Стандартов, Москва (1984).

Equation of state for ^{4}He including regular and scaling parts

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

A new equation of state is proposed to describe the P–ρ–T-data in ^{4}He with an error in pressure $P \sim \pm$ 1% in intervals of reduced densities from –1 up to 1 and reduced temperatures from –0.3 up to 0.3. For the first time the combined equation of state is written in terms of the explicit functions of density ρ and temperature T, and includes a regular part for approximation of the P–ρ–T-data outside the critical region, and a nonparametric scaling equation of state which adequately describes the P–ρ–T-data near the gas-liquid critical point, and a crossover function combining smoothly both parts. The crossover function is proposed as a classical function which damps the influence of density and temperature fluctuations if the distance from the critical point increases. Two various equations of state are taken as a regular part of the combined equation: a new cubic equation with five adjustable constants and the Kaplun–Meshalkin equation with seven adjustable constants to describe the data within the above limits, including liquid. For the combined equation the first and second derivatives of P on ρ are equal zero at the critical point and there are binodal and spinodal.

PACS: 05.70.Ce Thermodynamic functions and equation of state;
05.70.Jk Critical point phenomena;
51.30.+i Thermodynamic properties, equations of state;
64.10.+h General theory of equations of state and phase equilibria.

Keywords: regular equation of state, scaling, crossover function, approximation of *PVT*-data, helium, critical point.