

Уравнение состояния эквимолярной смеси ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$

Л. В. Карнацевич, Р. М. Сибилева, М. А. Хажмурадов, И. Н. Шаповал

*Национальный Научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: khazhm@kipt.kharkov.ua*

А. В. Мериуц

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина*

Статья поступила в редакцию 26 ноября 2001 г.

На основании имеющихся экспериментальных $P-V-T$ -данных для эквимолярной смеси ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ в гомогенной жидкой и плотной флюидной фазах в интервале температур 1,5–14 К и давлений 0–10 МПа найдены аналитические формы эмпирических уравнений состояния системы. Для этого подобраны аппроксимирующие выражения, составлена математическая программа и рассчитаны подгоночные коэффициенты выражений. Качество аппроксимации соответствует точности экспериментальных определений и составляет в среднем 0,5%.

На підставі наявних експериментальних $P-V-T$ -даних для еквімолярної суміші ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ у гомогенній рідкій і густинній флюїдній фазах в інтервалі температур 1,5–14 К і тисків 0–10 МПа знайдено аналітичні форми емпіричних рівнянь стану системи. Для цього підбрано апроксимуючі вирази, складено математичну програму і розраховано підгінні коефіцієнти виразів. Якість апроксимації відповідає точності експериментальних визначень і складає в середньому 0,5%.

PACS: 64.30.+t, 67.60.-g

1. Введение

Жидкие и газообразные изотопы гелия являются уникальными хладагентами, широко используемыми в современной криогенной технике. С помощью жидкого ${}^4\text{He}$ может быть обеспечен уровень температур от 4,2 до 0,8 К. Еще более низкие температуры (до 0,3 К) можно получить путем откачки паров над жидким ${}^3\text{He}$. Значительное развитие получили криостаты растворения ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$ [1], в которых используются смеси изотопов ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ для получения температур до нескольких тысячных Кельвина. При разработке таких криостатов необходимы подробные табличные данные о термодинамических характеристиках смесей в широкой области параметров — температуры и давления, полученные на основа-

нии экспериментальных измерений в виде эмпирического уравнения состояния в аналитической форме.

Изотопы гелия (${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$), будучи химически практически идентичными веществами, существенно отличаются по своим термодинамическим свойствам, особенно при низких температурах в плотных фазах [2]. Это различие обусловлено проявлением квантовых эффектов, как дифракционной, так и статистической природы. Изотопы гелия в твердой, жидкой и плотной флюидной фазах ведут себя, по существу, как разные вещества. Их уравнения состояния существенно отличаются.

Для чистого ${}^4\text{He}$ существует несколько эмпирически подобранных уравнений состояния в раз-

личных интервалах температур и давлений, основанных на многочисленных экспериментальных P - V - T -данных. Нам представляется наиболее полной корреляция, выполненная Мак-Карти в Национальном бюро стандартов США [3] для температур от 2 до 1500 К и при давлениях до 100 МПа. Эта корреляция хорошо описывает жидкую, паровую и флюидную фазы ${}^4\text{He}$. Для чистого ${}^3\text{He}$ полуэмпирические уравнения состояния отдельно для жидкой фазы и флюида были предложены Тараном [4] на основании квантовой теоремы соответственных состояний. Для жидкой фазы приведенное в [4] уравнение содержит ошибки в коэффициентах, а для флюидной фазы оказывается достаточно удачным [5]. Графическая корреляция экспериментальных P - V - T -данных для ${}^3\text{He}$ [6–8] была ранее выполнена с участием одного из авторов [5,9] для жидкой и плотной флюидной фаз в интервале температур 1,5–14 К, но уравнение состояния в аналитической форме не определялось.

Для растворов ${}^3\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$ в жидкой и плотной флюидной фазах P - V - T -данные не могут быть получены, исходя из соответствующих данных для чистых изотопов, поскольку эти растворы являются существенно неидеальными [10]. Экспериментальные определения P - V - T -соотношений растворов ${}^3\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$ были выполнены в работах [6,10,11] в интервале температур 1,5–14 К. На основе этих определений в настоящей работе предпринята попытка найти в аналитической форме эмпирические уравнения состояния эквимолярной смеси ${}^3\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$ (точное значение концентрации экспериментально исследованной смеси 50,7% ${}^3\text{He}$) в жидкой и плотной флюидной фазах.

2. Выбор аналитической формы аппроксимирующих выражений для уравнения состояния системы в различных P - T -областях

После нескольких попыток применить различные аналитические формы для аппроксимирующих выражений уравнения состояния смесей ${}^3\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$ наиболее адекватной для плотной флюидной фазы была признана форма, близкая к предложенной Мак-Карти в работе [3]. В общем виде форма Мак-Карти выглядит следующим образом:

$$P = \rho RT[1 + B(T)\rho] + \sum_{i=1}^8 n_i \rho^3 T^{(1,5-i/2)} +$$

$$+ \sum_{i=1}^4 n_{2i} \rho^{4i} T^{(1,5-i)} + \sum_{i=1}^6 n_{3i} \rho^{5i} T^{(0,75-i/4)} +$$

$$+ \sum_{i=1}^3 n_{4i} \rho^3 e^{\gamma \rho^2} T^{(1,0-i)} + \sum_{i=1}^3 n_{5i} \rho^5 e^{\gamma \rho^2} T^{(1,0-i)} +$$

$$+ \sum_{i=1}^2 n_{6i} \rho^6 T^{(1,0-i)}, \quad (1)$$

где P – давление; T – температура; $\rho = 1/V$ – молярная плотность вещества (V – молярный объем); R – газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль·К; $B(T)$ – второй вириальный коэффициент вещества; все n и γ – подгоночные параметры модели.

На рис. 1 на P - T -плоскости показаны две области проведения расчетов. Область I – это гомогенное жидкое состояние растворов выше по давлению линии упругости пара жидкой эквимолярной смеси. Сверху по давлению эта область ограничена линией начала затвердевания жидкого эквимолярного раствора и уровнем максимального давления (10 МПа), достигнутого в экспериментах. Минимальной температурой в этой области является минимальная температура эксперимента 1,5 К. Максимальная температура – температура критической точки эквимолярной смеси $T_{cr} = 4,29$ К [12]. Область II – это область флюида выше температуры T_{cr} . Сверху по давлению область ограничена уровнем давления в

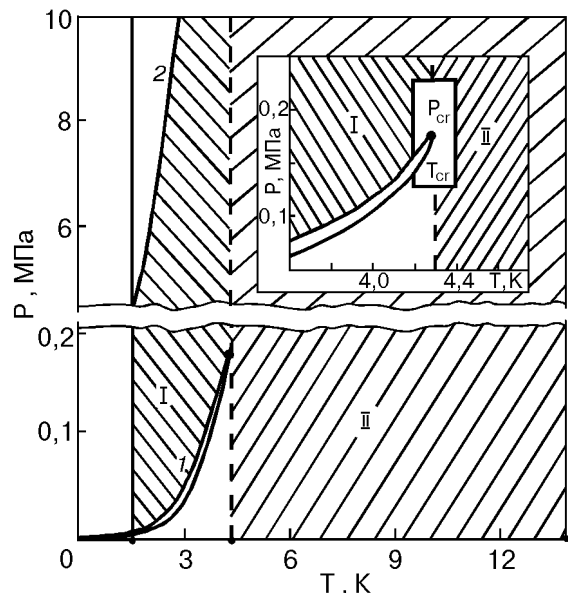


Рис. 1. Области состояний эквимолярной смеси ${}^3\text{He}\text{-}{}^4\text{He}$, для которых были определены уравнения состояния в аналитической форме: линия упругости пара (1); линия начала затвердевания (2). На вставке – область критической точки смеси.

10 МПа. Сверху по температуре — 14 К. При более высоких температурах, как показано в [13], эквимолярная смесь ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ является идеальным раствором, и ее термодинамические величины могут быть получены аддитивным образом из соответствующих величин для чистых компонентов. Важно отметить, что уровень верхнего значения давления 10 МПа является не случайным. Экспериментально показано, что при всех температурах при более высоких давлениях смеси ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ с большой точностью ведут себя как идеальные растворы, т.е. их уравнение состояния может быть получено на основании уравнений состояния чистых компонентов.

В области I использовано аппроксимирующее выражение:

$$P = \sum_{i=1}^4 \left[\sum_{j=1}^6 c_{ij} T^{(j-1)} \right] V^{-(i+2)}. \quad (2)$$

Здесь коэффициенты c_{ij} — подгоночные параметры модели. Это выражение близко к форме Мак-Карти, но без вириальных членов, поскольку оно относится к жидкой фазе.

В области II использовано выражение (1) в следующем виде:

$$P = \frac{RT}{V} \left[1 + \frac{B(T)}{V} \right] + \frac{1}{V^3} \sum_{i=1}^8 C_{1i} T^{(1,5-i/2)} + \frac{1}{V^4} \sum_{i=1}^4 C_{2i} T^{(1,5-i)} + \frac{1}{V^5} \sum_{i=1}^6 C_{3i} T^{(0,75-i/4)} + \frac{1}{V^3} e^{(\gamma/V^2)} \sum_{i=1}^3 C_{4i} T^{(1,0-i)} + \frac{1}{V^5} e^{(\gamma/V^2)} \sum_{i=1}^3 C_{5i} T^{(1,0-i)} + \frac{1}{V^6} \sum_{i=1}^2 C_{6i} T^{(1,0-i)}. \quad (3)$$

Особо нужно остановиться на области состояний вблизи критической точки эквимолярной смеси. Критические параметры смесей ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ были определены в работе [12]. Для эквимолярной смеси они равны:

$$T_{\text{cr}} = 4,29 \text{ К}; P_{\text{cr}} = 0,175 \text{ МПа}.$$

В этой области уравнение состояния любой системы описывается особым универсальным образом в рамках теории скэйлинга для критических явлений [14]. Любое аппроксимирующее выражение для уравнения состояния, справедливое в широкой области температур и давлений, в критической области не будет достаточно точным, да и для практических нужд значения термодинамических величин для смесей изотопов гелия в критической области не нужны. Поэтому в узкой области температур и давлений вблизи критической точки, полученные аппроксимирующие выражения применять не имеет смысла. Ширина этой области, в нашем эксперименте, по температуре составляет 0,2 К, а по давлению — 0,05 МПа (см. вставку на рис. 1).

3. Расчет подгоночных параметров аппроксимирующих выражений

Рассмотрим последовательно две выделенные выше области состояний системы. В области I в качестве массива данных были использованы результаты экспериментальных исследований [6] (около 200 экспериментальных точек). Кроме того, в массив исходных данных были включены экспериментальные результаты по $P-V-T$ -соотношениям для эквимолярной смеси ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ в жидкой фазе вдоль линии насыщенных паров (линия упругости пара на рис. 1) из работ [15,16], а также аналогичные данные для жидкой эквимолярной смеси вдоль линии начала затвердевания (рис. 1) из работы [17] (всего 18 экспериментальных точек). Статистические веса точек, используемых в расчете, определялись точностью

Таблица 1

Параметры уравнения (2) (Область I)

$c_{11} = -7,456122378 \cdot 10^6$	$c_{21} = 7,27735020623 \cdot 10^8$	$c_{31} = -2,3215336056102 \cdot 10^{10}$	$c_{41} = 2,43471678431716 \cdot 10^{11}$
$c_{12} = 9,542853976 \cdot 10^6$	$c_{22} = -1,012836928180 \cdot 10^9$	$c_{32} = 3,415175713913 \cdot 10^{10}$	$c_{42} = -3,71590188805814 \cdot 10^{11}$
$c_{13} = -4,477159806 \cdot 10^6$	$c_{23} = 5,30224198179 \cdot 10^8$	$c_{33} = -1,9095031516872 \cdot 10^{10}$	$c_{43} = 2,17233637584717 \cdot 10^{11}$
$c_{14} = 9,0966847 \cdot 10^5$	$c_{24} = -1,2993677640410^8$	$c_{34} = 5,121344952174 \cdot 10^9$	$c_{44} = -6,1503269396509 \cdot 10^{10}$
$c_{15} = -6,569338 \cdot 10^4$	$c_{25} = 1,4531882507 \cdot 10^7$	$c_{35} = -6,57262537325 \cdot 10^8$	$c_{45} = 8,458395819068 \cdot 10^9$
$c_{16} = -3,439784 \cdot 10^2$	$c_{26} = -5,62331094 \cdot 10^5$	$c_{36} = 3,2183971566 \cdot 10^7$	$c_{46} = -4,53498324226 \cdot 10^8$

Параметры уравнения (3) (Область II)

$c_{11} = -2,52324 \cdot 10^5$	$c_{22} = -2,87265 \cdot 10^7$	$c_{41} = 9,28786 \cdot 10^9$
$c_{12} = 3,48459 \cdot 10^6$	$c_{23} = 7,07832 \cdot 10^7$	$c_{42} = 2,22045 \cdot 10^9$
$c_{13} = -9,30782 \cdot 10^9$	$c_{24} = -8,07302 \cdot 10^7$	$c_{43} = -2,01159 \cdot 10^6$
$c_{14} = 6,06168 \cdot 10^7$	$c_{31} = 1,46698 \cdot 10^{10}$	$c_{51} = 3,42303 \cdot 10^{13}$
$c_{15} = -2,32286 \cdot 10^9$	$c_{32} = -1,1864 \cdot 10^{11}$	$c_{52} = -7,20941 \cdot 10^{10}$
$c_{16} = 9,55869 \cdot 10^7$	$c_{33} = -3,38525 \cdot 10^{13}$	$c_{53} = 9,0026 \cdot 10^9$
$c_{17} = -4,32729 \cdot 10^7$	$c_{34} = -5,81274 \cdot 10^{11}$	$c_{61} = 2,47022 \cdot 10^9$
$c_{18} = 8,64864 \cdot 10^6$	$c_{35} = 3,95108 \cdot 10^{11}$	$c_{62} = -5,33779 \cdot 10^9$
$c_{21} = 2,11562 \cdot 10^6$	$c_{36} = -2,37165 \cdot 10^{10}$	$\gamma = -0,0005$

экспериментальных результатов, приведенных в оригинальных работах. Результаты расчета подгоночных параметров приведены в табл. 1 (для P в МПа; T в К; V в $\text{см}^3/\text{моль}$).

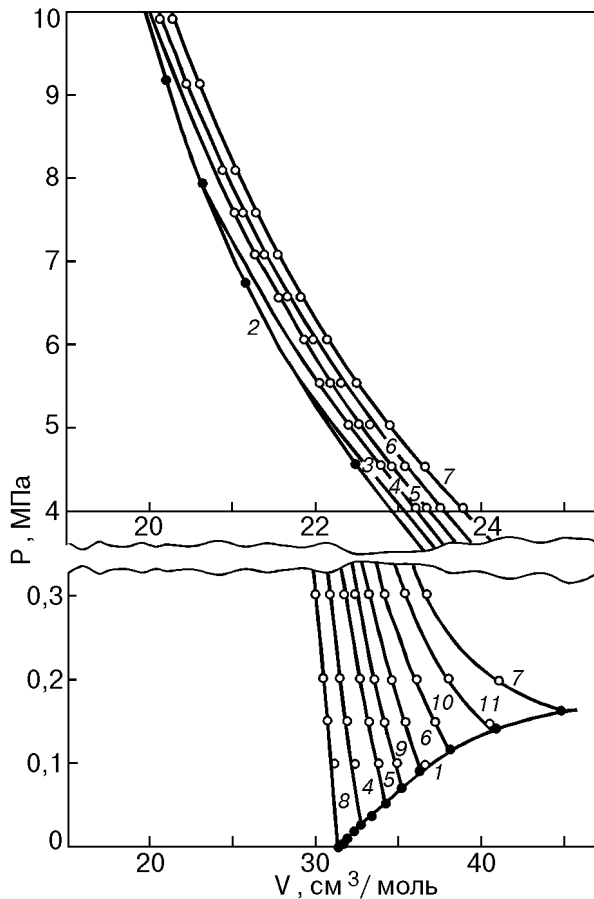


Рис. 2. Сопоставление экспериментальных и расчетных P - V -зависимостей для эквимольной смеси $^3\text{He}-^4\text{He}$ в области гомогенного жидкого состояния вдоль изотерм: линия упругости пара (1); линия начала затвердевания (2); $T = 2$ (3); 2,5 (4); 3,0 (5); 3,5 (6); 4,2 (7); 1,5 (8); 3,25 (9); 3,75 (10); 4,0 К (11). Затемненные кружки — данные других авторов [15–17].

В области II для проведения расчетов необходимо знать значения второго вириального коэффициента эквимольной смеси $B(T)$ для интервала температур 4,29–14 К. Эти значения взяты из экспериментальной работы [18]. Для удобства расчета первое слагаемое в выражении (3), связанное с вириальными коэффициентами, представлено в следующей аналитической форме:

$$\frac{RT}{V} \left[1 + \frac{B(T)}{V} \right] = -\frac{41180,6}{V^2} - \frac{73859}{T^2 V^2} + \frac{217604}{T^{1,5} V^2} - \frac{248654}{TV^2} + \frac{138296}{\sqrt{T} V^2} + \frac{4586,93\sqrt{T}}{V^2} + \frac{8,3143T}{V}. \quad (4)$$

Основой расчетов послужили экспериментальные измерения плотности смеси в работе [10] (всего около 350 экспериментальных точек).

Результаты расчетов подгоночных параметров модели представлены в табл. 2 (для P в МПа; T в К; V в $\text{см}^3/\text{моль}$).

Для иллюстрации качества проведенной аппроксимации на рис. 2 представлены экспериментальные зависимости $P(V)$ в области I состояний для нескольких изотерм. Соответствующие расчетные кривые изображены сплошными линиями. Среднее расхождение между расчетом и экспериментом составляет 0,5%, в то время как реальный разброс экспериментальных точек от сглаженных кривых достигает 1%. На рис. 3 аналогичное сопоставление проведено для области II, но в более удобных координатах ρ - P . Как видно, согласие является достаточно хорошим. Следует учесть, что точность измерений в этой области существенно зависит от плотности системы (см. [10]). Так, например, при $\rho = 0,001 \text{ моль}/\text{см}^3$ она составляет 3%, а расхождение рассчитанных и экспериментальных данных не превышает 1%.

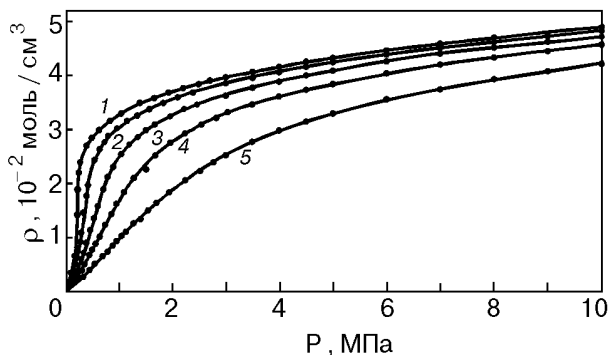


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных и расчетных ρ - P -зависимостей для эквимолярной смеси ^3He - ^4He в области плотного флюида вдоль изотерм при $T = 4,52$ (1); 5,42 (2); 6,94 (3); 8,99 (4); 13,00 К (5).

Расчеты показали, что оба аппроксимирующих выражения для областей I и II хорошо согласуются в P - T -полосе шириной $\pm 0,1$ К вблизи критической температуры эквимолярной смеси.

Заключение

Таким образом, проведенная работа позволила выбрать аппроксимирующие выражения, составить математическую программу и провести расчеты подгоночных параметров выражений для адекватного эмпирического описания уравнения состояния эквимолярной смеси ^3He - ^4He в области гомогенного жидкого состояния и области плотного флюида, т.е. во всей той части P - T -плоскости, в которой эта смесь существенно отличается от идеального раствора. Настоящая работа позволяет на основании полученных выражений провести расчеты различных термодинамических величин для эквимолярной смеси изотопов гелия: изотермической сжимаемости, изохорного коэффициента объемного расширения, энтропии, энтальпии и др. Полученные аппроксимирующие выражения позволяют также составить подробные инженерные таблицы указанных величин, необходимые для конструирования сверхнизкотемпературных криостатов. Конечно, эквимолярная смесь является основой для практического применения смесей. Однако для некоторых задач важна и концентрационная зависимость тех или иных термодинамических величин. Настоящая работа дает основу для расширения разработанного метода и математического программного обеспечения на другие смеси ^3He - ^4He , для которых имеются экспериментальные P - V - T -данные.

Работа выполнена при поддержке Украинского Государственного научно-производственного центра стандартизации, метрологии и сертификации.

1. О. В. Лоунасмаа, *Принципы и методы получения температур ниже 1 К*, Мир, Москва (1977).
2. Б. Н. Есельсон, В. Н. Григорьев, В. Г. Иванцов, Э. Я. Рудавский, Д. Д. Санкидзе, И. А. Сербин, *Растворы квантовых жидкостей ^3He - ^4He* , Наука, Москва (1973).
3. R. D. Mc Carty, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 923 (1973).
4. В. Н. Таран, *Теплофизические свойства веществ и материалов* 7, 31 (1973).
5. В. Г. Конарева, Л. В. Карнацевич, И. В. Богоявленский, *УФЖ* 27, 675 (1982).
6. И. В. Богоявленский, С. И. Юрченко, *ФНТ* 2, 1379 (1976).
7. R. N. Sherman and F. J. Edeskuty, *Ann. Phys. (N. Y.)* 9, 522 (1960).
8. И. В. Богоявленский, Л. В. Карнацевич, В. Г. Конарева, *ФНТ* 4, 549 (1978).
9. Л. В. Карнацевич, В. Г. Конарева, И. В. Богоявленский, *Таблицы рекомендованных справочных данных, Гелий-3. Термодинамические свойства. Библиографический указатель ВИНТИ* 12, 120 (1988).
10. И. В. Богоявленский, Л. В. Карнацевич, В. Г. Конарева, *ФНТ* 6, 1241 (1980).
11. И. В. Богоявленский, Л. В. Карнацевич, В. Г. Конарева, *ФНТ* 6, 5 (1980).
12. V. Jr Wallace and H. Meyer, *Phys. Rev. A* 5, 953 (1972).
13. А. И. Карнус, Н. С. Руденко, Э. И. Винокуров, *УФЖ* 20, 1729 (1975).
14. Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления*, Мир, Москва (1973).
15. E. C. Kerr, *Proc. LT-5*, Madison (1958).
16. Б. Н. Есельсон, В. Г. Иванцов, П. С. Новиков, Р. И. Щербаченко, *УФЖ* 14, 1837 (1969).
17. R. C. Pandorf, E. M. Ifft, and D. O. Edwards, *Phys. Rev.* 163, 175 (1967).
18. Л. В. Карнацевич, И. В. Богоявленский, А. А. Шейнина, *ФНТ* 14, 1230 (1988).

The equation of state for equimolar mixture ^3He - ^4He

L. V. Karnatsevich, R. M. Sibileva,
M. A. Khazhmuradov, I. N. Shapoval,
and A. V. Meriuz

The available experimental P - V - T -data for equimolar mixture ^3He - ^4He in homogeneous liquid and dense fluid phases in a temperature range 1,5–14 K at pressures from 0 to 10 МПа, are used to derive analytical forms of the em-

pirical equations of state of the system. For this purpose the approximation expressions are selected, a mathematical program is made, and the fitting factors of the expressions are calcu-

lated. The quality of approximation corresponds to the experimental accuracy and averages 0.5%.