



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. В. Троценко, Взаимосвязь между производными термодинамических функций в критической точке чистого вещества, *ТВТ*, 2013, том 51, выпуск 1, 138–140

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.144.4.81

13 ноября 2024 г., 00:44:20



УДК 533.1

## ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ПРОИЗВОДНЫМИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА

© 2013 г. А. В. Троценко

Одесская государственная академия холода

E-mail: trotalex@rambler.ru

Поступило в редакцию 12.06.2012 г.

Для критической точки чистого вещества установлены зависимости между производными первого порядка от давления и температуры по объему, взятыми при фиксированных значениях ряда калорических величин. Полученные зависимости, основанные на анализе дифференциальных уравнений термодинамики, являются справедливыми как для реального чистого вещества, так и для любых моделей уравнения состояния, описывающих его критическое состояние. Показано, что в рамках сугубо термодинамического подхода не может быть доказано наличие нулевых значений у исследованных производных в критической точке.

### ВВЕДЕНИЕ

Особенности поведения термодинамических функций в критической точке чистого вещества являлись [1, 2, 3] и продолжают оставаться предметом исследования в области теплофизики [4]. Основные проблемы термодинамики критической точки связаны с неопределенностями, которые обусловлены нулевыми или бесконечными значениями в ней ряда термодинамических функций. Трудности раскрытия этих неопределенностей имеют своими главными причинами:

- ограниченность соответствующего математического аппарата [5];
- принципиальную невозможность в рамках термодинамики установить в критической точке значения отдельных термодинамических свойств в первую очередь изохорной теплоемкости [6].

Использование дифференциальных соотношений термодинамики и уже раскрытых неопределенных форм в этой критической точке [6, 7] дает возможность выявлять в ней соотношения между различными производными термодинамических функций, не зависящие ни от рода вещества, ни от используемой модели уравнения состояния. В частности, в работе [8] показано, что в критическом состоянии равны любые две производные первого порядка, образованные объемом  $v$ , внутренней энергией  $u$ , энтропией  $s$  и энтальпией  $h$ , одна из которых взята при фиксированном значении давления  $p$ , а вторая — температуры  $T$ . Исходя из этих равенств, получены новые наборы критических условий для чистого вещества.

Цель данной работы состоит в установлении общих зависимостей между производными аналитического единого уравнения состояния (ЕУС), описывающего газообразное и жидкое состояния вещества, включая критическую точку.

Анализируемые производные термических величин рассматриваются при фиксированных значениях калорических свойств  $u, s, h$ .

### ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Поскольку для решения поставленной задачи используется единый подход и результаты ее решения могут быть приведены в обобщенном виде, то в дальнейшем все перечисленные выше калорические величины представляются как элементы множества  $X = \{u, s, h\}$ . Символом  $x$  далее будет обозначаться переменная, принимающая значение одного из элементов множества  $X$ .

Для уравнения состояния  $p = p(T, v)$  зависимость между частными производными одних и тех же величин при разных постоянных параметрах имеет вид

$$(\partial p / \partial v)_x^c = (\partial p / \partial v)_T^c + (\partial p / \partial T)_v^c (\partial T / \partial v)_x^c, \quad (1)$$

где в равенстве (1) и далее верхний или нижний индекс  $c$  относит рассматриваемое свойство к критическому состоянию вещества.

Исходя из критического условия

$$(\partial p / \partial v)_T^c = 0, \quad (2)$$

соотношение (1) преобразуется к виду

$$(\partial p / \partial v)_x^c = (\partial p / \partial T)_v^c (\partial T / \partial v)_x^c. \quad (3)$$

Непосредственно из (3) вытекает

$$\frac{(\partial p / \partial v)_x^c}{(\partial T / \partial v)_x^c} = (\partial p / \partial T)_v^c. \quad (4)$$

Из общей зависимости между частными производными

$$\frac{(\partial p / \partial v)_x^c}{(\partial T / \partial v)_x^c} = (\partial p / \partial T)_x^c$$

и (4) следует известное правило Планка–Гиббса [5, 9]

$$(\partial p / \partial T)_x^c = (\partial p / \partial T)_v^c. \quad (5)$$

Одной из нерешенных задач критического состояния является определение значений производных  $(\partial p / \partial v)_x^c$ ,  $(\partial T / \partial v)_x^c$ . На основании дифференциальных уравнений термодинамики выражения для производных  $(\partial T / \partial v)_x^c$  при  $x = u, s, h$  могут быть представлены в виде

$$(\partial T / \partial v)_u^c = \frac{T_c(\partial p / \partial T)_v^c - p_c}{c_v^c}, \quad (6)$$

$$(\partial T / \partial v)_s^c = -\frac{T_c(\partial p / \partial T)_v^c}{c_v^c}, \quad (7)$$

$$(\partial T / \partial v)_h^c = -\frac{T_c(\partial p / \partial T)_v^c}{c_v^c + v(\partial p / \partial T)_v^c}, \quad (8)$$

где  $c_v$  – изохорная теплоемкость вещества.

Так как в критической точке имеют место неравенства

$$0 < T_c(\partial p / \partial T)_v^c - p_c < \infty$$

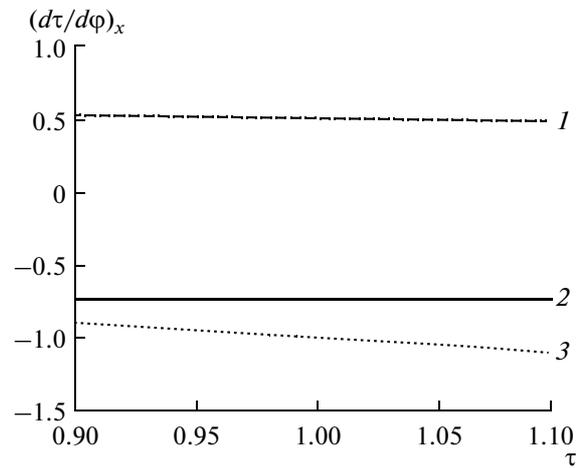
и

$$0 < (\partial p / \partial T)_v^c < \infty, \quad (9)$$

то из равенств (6)–(8) следует, что производная  $(\partial T / \partial v)_x^c$  может принимать нулевое или конечное значения. Причем нулевому значению соответствует условие  $c_v^c \rightarrow \infty$ . Как показано в работе [7], вопрос о бесконечной величине теплоемкости  $c_v^c$  не может быть однозначно решен в рамках термодинамики. Соответственно продолжает оставаться невыясненной и проблема конечного или бесконечного значений производной  $(\partial T / \partial v)_x^c$ .

Известно, что результат будет общим как для реального вещества, так и для любой его модели уравнения состояния, если он будет получен на базе дифференциальных соотношений термодинамики. Поэтому, если хотя бы для одной модели уравнения состояния теплоемкость  $c_v^c$  имеет конечную величину, то нельзя утверждать, что в общем случае производная  $(\partial T / \partial v)_x^c$  будет равняться нулю.

Одним из примеров такой модели, результаты для которой представлены на рисунке, является уравнение Ван-дер-Ваальса. Как известно, для данного уравнения имеет место  $c_v^c(T_c) = c_v^{id}(T_c) \neq \infty$ , где  $c_v^{id}$  – изохорная теплоемкость вещества в идеальном газе. Кривые на данном рисунке построены на критической изохоре в приведенной форме для производной  $(\partial \tau / \partial \varphi)_x$ , где  $\tau = T / T_c$ ,  $\varphi = v / v_c$ . Эти кривые отражают особенности поведения исследуемых производных для одноатомного газа, у которого  $c_v^{id} = 3/2R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная.



Значения производных  $(\partial \tau / \partial \varphi)_x$  в околкритической области, рассчитанные для одноатомных газов по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса: (1 –  $x = h$ ; 2 –  $x = u$ ; 3 –  $x = s$ ).

Как следует из рисунка, изображенные кривые в околкритической области являются слабо меняющимися, не принимающими нулевых значений функциями без всяких особенностей в критической точке. Таким образом, в общем случае производная  $(\partial T / \partial v)_x^c$  не равна нулю.

Из анализа выражений (4) и (9) можно заключить, что при любом  $x$  производные  $(\partial p / \partial v)_x^c$  и  $(\partial T / \partial v)_x^c$  должны иметь одновременно либо нулевое, либо конечное значение одинакового знака. По этой причине сделанный выше вывод относительно производной  $(\partial T / \partial v)_x^c$  распространяется и на производную  $(\partial p / \partial v)_x^c$ .

Для уравнения состояния  $p = p(T, v)$  соотношение между частными производными одних и тех же величин при разных постоянных параметрах также можно записать в виде

$$(\partial p / \partial T)_x^c = (\partial p / \partial T)_v^c + (\partial p / \partial v)_T^c (\partial v / \partial T)_x^c. \quad (10)$$

На основании (2), (5) из выражения (10) вытекает

$$(\partial p / \partial v)_T^c (\partial v / \partial T)_x^c = 0. \quad (11)$$

Зависимость (11) может быть также получена, если воспользоваться выражениями для производных обратных, представленными в левых частях равенств (6)–(8), и условием

$$c_v^c (\partial p / \partial v)_T^c = 0,$$

приведенным в работе [7].

Равенство (11), переписанное в виде

$$\frac{(\partial p / \partial v)_T^c}{(\partial T / \partial v)_x^c} = 0,$$

может рассматриваться как раскрытая неопределенная форма, отражающая особенности производных в критической точке чистого вещества.

Используя строгие математические зависимости между производными второго порядка  $(\partial^2 p / \partial v^2)_x^c$  и  $(\partial^2 T / \partial v^2)_x^c$ , а также раскрытые в работе [6] неопределенные формы, можно установить, что в критической точке чистого вещества в общем случае имеет место

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_x^c}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_x^c} = \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_x^c}{\left(\frac{\partial^2 T}{\partial v^2}\right)_x^c} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^c. \quad (12)$$

Выражение (12) по своей структуре идентично раскрытым неопределенным формам, составленным из отношений критических условий [6]. Но в отличие от этих условий исследуемые производные в данном выражении взяты при одинаковых фиксированных параметрах  $x$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соотношения для исследованных в данной работе производных термических величин при фиксированных значениях ряда калорических свойств выведены на основе имеющих место в действительности допущений относительно наклона кривой упругости в критической точке, дифференциальных уравнений термодинамики и строго математического аппарата. По этой причине они являются справедливыми как для реального чистого вещества, так и для любой модели аналитического ЕУС, описывающей его критическое состояние.

По структуре эти соотношения аналогичны зависимостям для критических условий. Однако установить равенство нулю исследованных производных в критической точке исходя только из дифференциальных уравнений термодинамики не представляется возможным. Более того, как показали расчеты по уравнению Ван-дер-Вааль-

са, анализируемые производные первого порядка в рассматриваемой точке не равны нулю.

Полученные в данной работе зависимости следует рассматривать как новые раскрытые неопределенности, которые могут быть использованы в дальнейших исследованиях для изучения особенностей поведения термодинамических функций в критической точке чистого вещества.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
2. Новиков И.И. Избранные труды / Под ред. Рошупкина В.В. М.: Физматлит, 2007. 320 с.
3. Киселев С.Б. Универсальная кроссоверная функция для свободной энергии однокомпонентных и двухкомпонентных флюидов в критической области // ТВТ. 1991. Т. 29. № 1. С. 47.
4. Беляков М.Ю., Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Григорьев Б.А., Дешабо В.А., Косов В.И., Куликов В.Д., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Юдин Д.И. Термодинамика многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость–пар // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 514.
5. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высш. шк., 1991. 224 с.
6. Троценко А.В. Раскрытие и анализ неопределенных форм в критической точке чистого вещества // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 5. С. 800.
7. Троценко А.В. Термодинамические соотношения для изобарной и изохорной теплоемкостей чистых веществ в критической точке // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 6. С. 1070.
8. Троценко А.В. Аналитические зависимости между производными первого порядка в критической точке чистого вещества // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 11. С. 2020.
9. Троценко А.В. Обобщение правила Планка–Гиббса для уравнения состояния вещества // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 8. С. 1507.

## THERMAL DIFFUSIVITY, VISCOSITY AND PRANDTL NUMBER FOR MOLTEN IRON AND LOW CARBON STEEL

© 2013 D. Ceotto

*Dipartimento di Ingegneria Elettrica, Gestionale e Meccanica (DIEGM)*

*Università degli Studi di Udine, Udine (ITALY)*

*E-mail: diego.ceotto@uniud.it*

Received February 21, 2012

**Abstract**—This paper investigates fundamental properties of liquid iron as well as molten low carbon steel. Scope of this work is to formulate simple, even if approximated, equations useful to simulate heating and solidification processes. Attention is paid first to thermal diffusivity which is determined using known empirical equations (density, free energy and electrical resistivity) and well-accepted relationships like the Wiedemann-Franz-Lorentz law. Then, viscosity is estimated from a multiple linear regression analysis of available data. In such a way an estimation of Prandtl number is calculated. The proposed equations are tested by comparing with existing data. Such modelling may be useful for simulations in the field of process metallurgy, in steel-making industry and also in some more recent manufacturing technologies such as selective laser and electron beam melting, when experimental values of the physical parameters are missing.