

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИРИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ДАННЫХ МЕТАНА¹

Батов А.В., Костючек М.И., Сальников А.М., Галяев И.А.

Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, Москва, Россия

batov@ipu.ru, max31@list.ru, salnikov@ipu.ru, ivan.galyaev@yandex.ru

Аннотация. Исследуется вириальное уравнение состояния для аппроксимации термодинамических данных метана. Мы рассматриваем историческое развитие геометрических методов в термодинамике, выделяя основополагающий вклад Лычагина, который применил геометрические методы для получения физических представлений о сохранении энергии, термодинамической устойчивости и фазовых переходах. Приведена аппроксимация второго и третьего вириальных коэффициентов, а также экспериментальных данных по метану. Использовались данные Национального института стандартов и технологий (NIST) и предыдущие исследования. Аппроксимация проводилась с использованием полиномов различных степеней и рациональных функций.

Ключевые слова: вириальное разложение, уравнение состояния, фазовый переход, аппроксимация данных.

Введение

Гиббс, вероятно, был одним из первых, кто принял геометрическую точку зрения в термодинамике, изучая поверхности, которые представляют термодинамические фазы вместе с критическими и тройными точками [1]. Его работа также включала законов сохранения энергии в виде дифференциальной формы [2]. Позднее Маслов выдвинул концепцию Лагранжева многообразия при исследовании уравнения Шредингера [3]. Арнольд ввел Лежандрово многообразие в своем исследовании каустик волнового фронта [4], и Маслов показал, что на этом многообразии можно выбрать канонические координаты [5]. Впоследствии Лычагин ввел Риманову структуру на Лежандровом многообразии термодинамических состояний [6], которая связана со вторым центральным моментом, отличающим устойчивость от неустойчивости.

Вириальное разложение предлагает структуру для описания термодинамических уравнений состояния, выражая давление P газа в локальном равновесии как степенной ряд по плотности. Первоначально предложенное Камерлинг-Оннесом [7], это расширение привело к обширным исследованиям второго и третьего вириальных коэффициентов, которые были задокументированы для многочисленных веществ за последнее столетие. Всеобъемлющие ресурсы для этих данных можно найти в книгах Даймонда [8, 9] и в базе данных Thermo Data Engine Национального института стандартов и технологий, которая включает в себя Web Thermo Tables. Вириальное уравнение с тремя членами, или кубическая форма, представляет собой простую альтернативу уравнению Ван-дер-Ваальса и позволяет избежать сингулярности при $v = b$. Теоретически второй вириальный коэффициент учитывает бимолекулярные силы притяжения, в то время как третий вириальный член учитывает отталкивающие взаимодействия между тремя молекулами, находящимися в непосредственной близости.

1. Термодинамика

Закон сохранения энергии приводит нас к дифференциальной 1-форме

$$\hat{\omega} = dE - TdS + PdV - \mu dt.$$

$\hat{\omega} = 0$ определяет Лежандрово многообразие в термодинамическом фазовом пространстве.

На этом Лежандровом многообразии справедлив принцип Гиббса-Дюгема. Из него следует, что

$$\mu t = E - TS + PV.$$

Здесь S – энтропия, E – внутренняя энергия, V – объем, μ – химический потенциал, t – масса.

В [10] получено следующее локальное описание Лежандровых многообразий в терминах потенциала Гельмгольца:

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00392, <https://rscf.ru/project/23-27-00392/>

$$P = -\frac{\partial \phi}{\partial V}, S = -\frac{\partial \phi}{\partial T}$$

$$E = \phi - T \frac{\partial \phi}{\partial T},$$

где ϕ – потенциал Гельмгольца.

Выразим уравнение через концентрации и плотности (см. также [10]):

$$\varepsilon = \frac{E}{V}, \rho = \frac{m}{V}, \sigma = \frac{S}{V},$$

тогда

$$\tilde{\omega} = d\varepsilon - T d\sigma - \mu d\rho.$$

Концентрация потенциала Гельмгольца

$$\psi = \varepsilon - T\sigma.$$

Тогда уравнение состояния запишется в следующем виде:

$$\sigma = -\frac{\partial \psi}{\partial T}, \mu = \frac{\partial \psi}{\partial \rho}.$$

Таким образом, мы получаем следующую систему уравнений, выраженную через потенциал Гельмгольца:

$$\begin{cases} P(\rho, T) = \rho \psi_\rho - \psi \\ \varepsilon(\rho, T) = -T \psi_T + \psi. \end{cases}$$

Решением дифференциального уравнения $P = \rho \psi_\rho - \psi$ является функция $\psi(\rho, T)$:

$$\psi(\rho, T) = \left(\int \frac{P(\rho, T)}{\rho^2} d\rho + C_0(T) \right) \rho.$$

2. Вириальное разложение

Термодинамическое уравнение состояния в форме вириального разложения записывается следующим образом:

$$Z \equiv \frac{P}{RT\rho} = B_0 + B_1(T)\rho + B_2(T)\rho^2 + \dots$$

где:

- Z — коэффициент сжимаемости,
- P — давление,
- ρ — плотность,
- R — универсальная газовая постоянная,
- T — температура,
- $B_0(T), B_1(T), B_2(T), \dots$ — первый, второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты, представляющие собой функции от T . $B_0 = 1$.

Подставим вириальное уравнение состояния в ранее полученное выражение для $\psi(\rho, T)$.

$$P(\rho, T) = R\rho T \left(1 + \sum_{i=1} B_i(T)\rho^i \right) = \rho T (1 + \rho B_1(T) + \rho^2 B_2(T) + \dots).$$

$$\int \frac{P(\rho, T)}{\rho^2} d\rho = RT \int \left(\frac{1}{\rho} + B_1(T) + \rho B_2(T) + \dots \right) d\rho = RT \left(\int \frac{1}{\rho} d\rho + B_1(T) \int d\rho + B_2(T) \int \rho d\rho + \dots \right).$$

Тогда

$$\psi = \left(RT \left(\ln \rho + B_1(T)\rho + \frac{B_2(T)\rho^2}{2} + \dots \right) + C_0 \right) \rho.$$

В результате получаем

$$\psi(\rho, T) = RT \left(\rho \ln \rho + B_1(T)\rho^2 + \frac{B_2(T)\rho^3}{2} + \dots \right) + C_0(T)\rho.$$

Вернемся к уравнению

$$\varepsilon = -T\psi_T + \psi.$$

Тогда

$$\psi_T = R(\rho \ln \rho + B_1(T)\rho^2 + \frac{B_2(T)\rho^3}{2} + \dots) + T \left(\rho^2 \frac{\partial B_1(T)}{\partial T} + \frac{\rho^3}{2} \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} + \dots \right) + \frac{\partial C_0'}{\partial T} \rho.$$

$$\varepsilon = -RT^2 \left(\rho^2 \frac{\partial B_1(T)}{\partial T} + \frac{\rho^3}{2} \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} + \dots \right) + \left(C_0(T) - T \frac{\partial C_0(T)}{\partial T} \right) \rho.$$

В случае идеального одноатомного газа

$$\varepsilon = \rho \frac{3}{2} RT,$$

тогда

$$C_0(T) - T \frac{\partial C_0(T)}{\partial T} = \frac{3}{2} RT$$

или (как и в уравнении ранее)

$$T \frac{\partial C_0(T)}{\partial T} - C_0(T) = -\frac{3}{2} RT.$$

Общее решение записывается как

$$C_0 = \frac{3}{2} RT \ln T + C_{00}.$$

В результате получаем выражение для концентрации потенциала Гельмгольца:

$$\psi(\rho, T) = RT(\rho \ln \rho + B_1(T)\rho^2 + \frac{B_2(T)\rho^3}{2} + \dots) + \left(C_{00} - \frac{3}{2} R \ln T \right) \rho.$$

Энтропия и химический потенциал концентрации выражаются через ψ следующим образом:

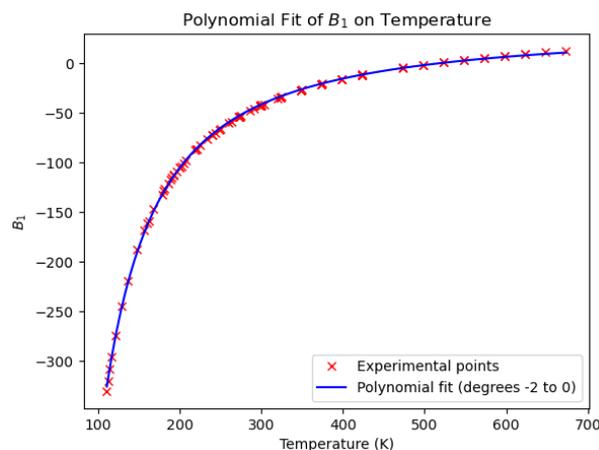


Рис. 1. Вириальный коэффициент B_1

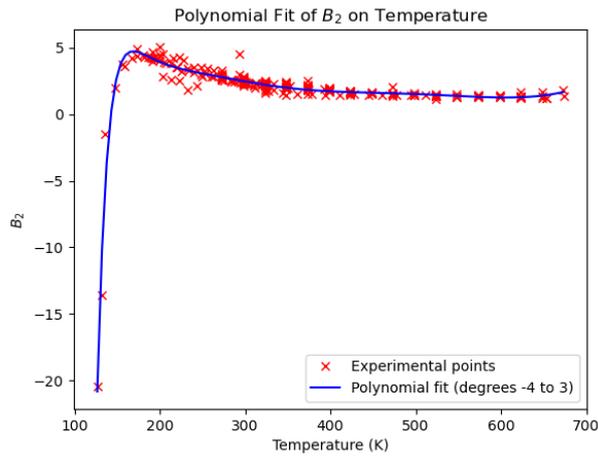


Рис. 2. Вириальный коэффициент B_2

$$\sigma = -\frac{\partial \psi}{\partial T}, \mu = \frac{\partial \psi}{\partial \rho},$$

так как

$$\frac{\partial C_0}{\partial T} = -\frac{3R}{2T},$$

то

$$\sigma = -R(\rho \ln \rho + B_1(T)\rho^2 - \frac{B_2(T)\rho^3}{2} + \dots) - RT \left(\rho^2 \frac{\partial B_1(T)}{\partial T} + \frac{\rho^3}{2} \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} + \dots \right) + \frac{3R}{2T} \rho$$

Выражение для химического потенциала имеет вид:

$$\mu = RT(\ln \rho + 1 + 2B_1(T)\rho + \frac{3}{2}B_2(T)\rho^2 + \dots) + \left(C_{00} - \frac{3}{2}R \ln T \right).$$

Окончательное выражение для ε имеет вид:

$$\varepsilon = \left(C_{00} + \frac{3}{2}R(1 - \ln T) \right) \rho - T^2 R \left(\rho^2 \frac{\partial B_1(T)}{\partial T} + \frac{\rho^3}{2} \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} + \dots \right).$$

3. Экспериментальные данные

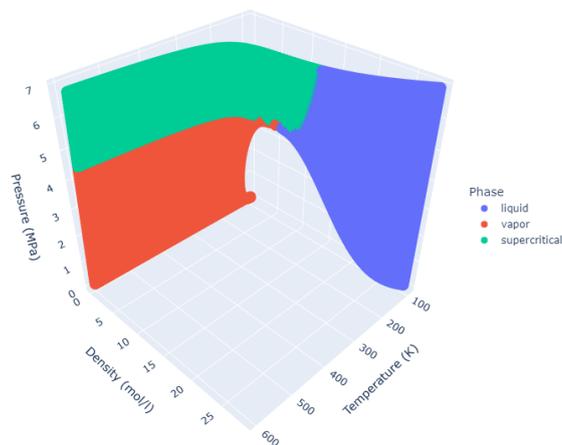


Рис. 3. Экспериментальные данные по метану

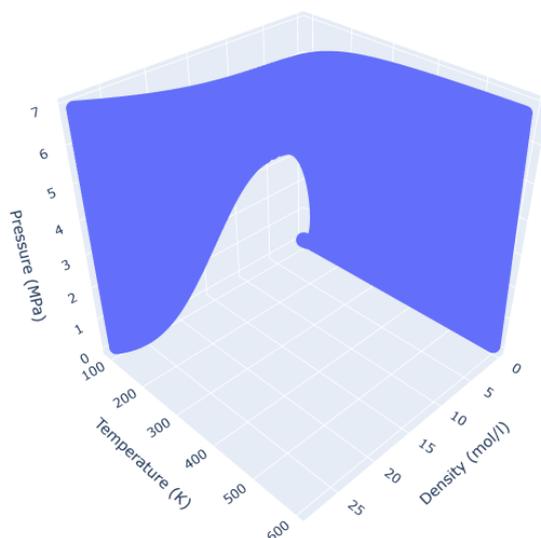


Рис. 4. Результат аппроксимации данных по метану

В данной работе в качестве экспериментальных данных мы использовали табличные данные с сайта NIST. Эти таблицы основаны на работе [11]. В дополнение к уравнению состояния метана, рекомендованному Национальным институтом стандартов и технологий (NIST), в исследовании [11] представлены таблицы термодинамических свойств метана, охватывающие температуры от 90 К до 620 К и давления до 1000 МПа. Для плотности предполагаемые погрешности находятся в пределах $\pm 0,03\%$ для давлений ниже 12 МПа и температур ниже 350 К и варьируются от $\pm 0,03\%$ до $\pm 0,15\%$ при более высоких давлениях и температурах (см. Рис. 3).

4. Аппроксимация

Для аппроксимации экспериментальных данных вириальные коэффициенты были представлены в виде полиномов по T следующего вида:

$$B_i(T) = b_0^{(i)}T^{-n} + b_1^{(i)}T^{-(n-1)} + \dots + b_n^{(i)} + b_{n+1}^{(i)}T^1 + \dots + b_{n+k}^{(i)}T^k$$

где $b^{(i)}$ — параметры вириального коэффициента B_i .

Регулируя параметры n и k , можно добиться хорошей аппроксимации экспериментальных данных, используя только второй и третий вириальные коэффициенты. Мы рекомендуем выбирать n не менее 2 для второго вириального коэффициента и более высокие значения n для третьего вириального коэффициента. Результат аппроксимации экспериментальных данных из таблиц NIST показан на Рис. 4.

В работе [8] представлены таблицы экспериментально полученных вириальных коэффициентов B_1 и B_2 . На Рис. 1 и 2 изображена аппроксимация этих коэффициентов с использованием полиномов. Хотя в [8] предлагается использовать полином степени -4 для аппроксимации второго вириального коэффициента, мы отмечаем, что использование полинома степени -2 уже дает значение $R^2 = 0,999$, аналогичное предлагаемому приближению, с небольшим увеличением значения RMSE. Аппроксимация третьего вириального коэффициента полиномом степеней от -4 до 3 дает значение $R^2 = 0,95$. Достижение значительно более высокого значения R^2 без переобучения является сложной задачей. Мы также отмечаем, что аппроксимация с использованием рациональных функций дает хорошие результаты с сопоставимыми значениями R^2 и RMSE.

5. Заключение

В этой работе мы нашли уравнения для потенциала Гельмгольца, внутренней энергии и химического потенциала в терминах концентраций и плотностей. Мы эффективно продемонстрировали, что вириальное уравнение состояния — особенно с полиномиальными приближениями второго и третьего вириальных коэффициентов — обеспечивает надежную модель для описания термодинамического поведения метана. Результаты подтверждают, что полиномиальные модели, даже относительно низких степеней, могут аппроксимировать экспериментальные данные

метана с высокой точностью. Будущая работа может быть сосредоточена на расширении этих методов на смеси и другие газы, а также на применении более продвинутых математических моделей, где это необходимо для обработки сложных взаимодействий при более высоких давлениях и температурах. Этот подход соответствует принципам термодинамической геометрии, которые продолжают предоставлять ценную информацию об устойчивости и фазовом состоянии.

Литература

1. *Gibbs J.* A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces // *Trans. Connecticut Acad.* II. – 1873. – P. 382–404.
2. *Gibbs J.* On the equilibrium of heterogeneous substances // *American journal of science* 3 (96), publisher: American Journal of Science. – 1878. – P. 441-458.
3. *Maslov V. P.* *Theorie des Perturbations et Methodes Asymptotiques.* – Dunod, Paris. – Etudes Mathematiques. – 1972.
4. *Arnold V. I., Gusein-Zade S. M., Varchenko A. N.* *Singularities of Differentiable Maps.* – MA: Birkhäuser Boston. – 1985. – doi: 10.1007/978-1-4612-5154-5.
5. *Mishchenko A.S., Shatalov V. E., Sternin B. Y.*, *Lagrangian manifolds and the Maslov operator.* – Springer series in Soviet mathematics, Springer-Verlag, Berlin; New York. – 1990.
6. *Lychagin V.* Thermodynamics as a theory of measurement // *Journal of Geometry and Physics.* –2022. – Vol. 172. – P. 104430. – doi: 10.1016/j.geomphys.2021.104430.
7. *Onnes Kamerlingh H.* Expression of state of gases and liquids by means of series, *KNAW Proceedings.* – 4. – 1901-1902. – Amsterdam. – P. 125-147.
8. *Dymond J. H., Frenkel M.* Eds., *Numerical data and functional relationships in science and technology.* – Subvol. a: Gruppe 4: Makroskopische und technische Eigenschaften der Materie = Group 4: @Macroscopic and technical properties of matter Vol. 21. – Virial coefficients of pure gases and mixtures Virial coefficients of pure gases / J. H. Dymond. Ed. by M. Frenkel. – Berlin Heidelberg: Springer. – 2002. – Vol. 21.
9. *Dymond J. H. and Frenkel M.,* Eds., *Numerical data and functional relationships in science and technology.* – Subvol. b: Gruppe 4: Makroskopische und technische Eigenschaften der Materie = Group 4: @Macroscopic and technical properties of matter Vol. 21. Virial coefficients of pure gases and mixtures Virial coefficients of mixtures / J. H. Dymond. Ed. by M. Frenkel. – Berlin Heidelberg: Springer. – 2003 – Vol. 21.
10. *Lychagin V.* On thermodynamic processes, state equations and critical phenomena for homogeneous mixtures // *Journal of Geometry and Physics.* – 2024. – P. 105324. – doi: 10.1016/j.geomphys.2024.105324.
11. *Setzmann U., Wagner W.* A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1991. – Vol. 20, N. 6, P. 1061–1155. – doi: 10.1063/1.555898.