

Единое уравнение состояния жидких растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ в области температур 2,25–4,2 К при давлениях до 10 МПа во всем интервале концентраций

Р.М. Сибилева¹, А.В. Мериуц², Л.В. Карнацевич¹, М.А. Хажмурадов¹

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: rsibileva@mail.ru

²Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина

Статья поступила в редакцию 10 февраля 2004 г., после переработки 11 марта 2004 г.

На основании имеющихся экспериментальных P – V – T -данных для чистых ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$ и их смесей в гомогенной жидкой фазе в интервале температур 2,25–4,2 К и давлений 0–10 МПа найдена аналитическая форма единого эмпирического уравнения состояния для смесей ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$. Составлена математическая программа для расчета подгоночных коэффициентов аппроксимирующего выражения для $P(V, T, c)$. Средняя абсолютная точность определения P составляет $\pm 0,015$ МПа.

На підставі наявних експериментальних P – V – T -даних для чистих ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$ та їх сумішей у гомогенній рідкій фазі в інтервалі температур 2,25–4,2 К та тисків 0–10 МПа знайдено аналітичну форму единого емпіричного рівняння стану для сумішей ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$. Складено математичну програму для розрахунку підгінних коефіцієнтів апроксимуючого виразу для $P(V, T, c)$. Середня абсолютна точність визначення P складає $\pm 0,015$ МПа.

PACS: 64.30.+t, 67.60.–g

Введение

При разработке криостатов растворения ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$, широко используемых в современной криогенной технике, необходимы подробные табличные данные о термодинамических характеристиках смесей ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ в широкой области температур и давлений. В связи с неидеальностью растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ в жидкой и плотной флюидной фазах необходимые P – V – T -соотношения не могут быть получены исходя из соответствующих данных для чистых изотопов.

В лаборатории молекулярной физики и криогенной техники ННЦ ХФТИ были экспериментально определены молярные объемы жидких растворов ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$ при давлениях до 10 МПа в области температур 1,5–4,2 К [1]. Исследованы растворы с концентрацией ${}^3\text{He}$ 35,2; 50,7; 65,1% и чистые ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$. Наиболее удобным способом использования полученных экспериментальных данных на практике,

безусловно, является составление эмпирического уравнения состояния растворов в аналитической форме, в которое в качестве одной из переменных входит концентрация смеси c , а именно $P = P(T, V, c)$, где P — давление, T — температура, V — молярный объем.

В нашей предыдущей работе [2] на основании экспериментальных результатов работы [1] и P – V – T -данных на линии насыщенных паров [3,4] и линии начала затвердевания растворов [5] в интервале температур 1,5–4,2 К и давлений 0–10 МПа была найдена аналитическая форма эмпирического уравнения состояния жидких эквимольных растворов. Качество аппроксимации соответствовало точности экспериментальных определений V как функции P и T и в среднем составляло 0,5%.

В продолжение этой работы была поставлена задача, используя весь массив экспериментальных

данных, полученных в лаборатории для смесей ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ [1], а также данные $P-V-T$ -соотношений для смесей в жидкой фазе вдоль линии насыщенных паров и вдоль линии начала затвердевания, получить аппроксимирующее выражение для зависимости P от T , V , c и рассчитать подгоночные параметры выражения.

2. Выбор аналитической формы аппроксимирующего выражения и расчет подгоночных параметров

Предварительная обработка экспериментальных данных показала, что величины $P(T, V, c)$ практически линейно зависят от концентрации смеси c . Аппроксимирующее выражение для давления P было записано в виде

$$P(T, V, c) = B_0(T, V) + cB_1(T, V). \quad (1)$$

Вид функций $B_0(T, V)$ и $B_1(T, V)$ аналогичен аппроксимирующему выражению для $P(T, V)$ для эквимолярной смеси, предложенному в работе [2]:

$$B_0(T, V) = \sum_{i=1}^4 A_{0i} V^{-(i+2)}, \quad (2)$$

$$A_{0i} = 10^{2i+5} \sum_{j=1}^6 c_{ij} T^{j-1}.$$

Эта аналитическая форма близка к выражению, предложенному Мак-Карти для уравнения состояния ${}^4\text{He}$ в работе [6].

Аналогично функция $B_1(T, V)$ имеет вид

$$B_1(T, V) = \sum_{i=1}^4 A_{1i} V^{-(i+2)}, \quad (3)$$

$$A_{1i} = 10^{2i+5} \sum_{j=1}^6 n_{ij} T^{j-1}.$$

Таким образом,

$$B_0(T, V) = \sum_{i=1}^4 (10^{2i+5} \sum_{j=1}^6 c_{ij} T^{j-1}) V^{-(i+2)}, \quad (4)$$

$$B_1(T, V) = \sum_{i=1}^4 (10^{2i+5} \sum_{j=1}^6 n_{ij} T^{j-1}) V^{-(i+2)}.$$

Здесь c_{ij} и n_{ij} — подгоночные параметры уравнения.

Итак, аппроксимирующее выражение для давления P содержит 48 слагаемых. Такое количество членов в уравнении определяется тем, что уравнение (1) — разложение давления P по трем параметрам: температуре, молярному объему и концентрации смеси. Разложение давления по степеням V для

изотермы состоит из четырех слагаемых, причем добавление еще одного члена разложения практически не меняет точность аппроксимации, а удаление четвертого члена приводит к ухудшению точности аппроксимации в 2–4 раза. Разложение по T имеет 6 членов, оптимальность этого количества слагаемых также была исследована. Именно 24 слагаемых и содержало уравнение для P для эквимолярной смеси в нашей предыдущей работе [2]. Введение концентрационной зависимости удваивает количество членов разложения.

В качестве массива данных для расчета 48 подгоночных параметров были использованы результаты работы [1] (около 1000 экспериментальных точек для трех смесей и чистых ${}^3\text{He}$ и ${}^4\text{He}$) и данные работ [3–5] по $P-V-T$ -соотношениям для смесей и чистых веществ вдоль линии насыщенных паров и линии начала затвердевания. Изотермы $T = 1,5; 1,75; 2,00$ К не включали в массив данных, так как при этих температурах ${}^4\text{He}$ является сверхтекучим.

В таблице приведены результаты расчета подгоночных параметров уравнения (4).

Таблица

Параметры уравнений (4)

$c_{11} = 9,53559061$	$c_{35} = 3,85148500 \cdot 10^{-2}$	$n_{23} = 5,11269804$
$c_{12} = -13,2837482$	$c_{36} = -1,87902454 \cdot 10^{-3}$	$n_{24} = -1,27382166$
$c_{13} = 7,23976856$	$c_{41} = -0,123917328$	$n_{25} = 0,150496848$
$c_{14} = -1,92799611$	$c_{42} = 0,168634693$	$n_{26} = -6,59496588 \cdot 10^{-3}$
$c_{15} = 0,250564135$	$c_{43} = -8,95642269 \cdot 10^{-2}$	$n_{31} = -1,62714175$
$c_{16} = -1,26835869 \cdot 10^{-2}$	$c_{44} = 2,30987071 \cdot 10^{-2}$	$n_{32} = 2,13974692$
$c_{21} = -6,75953671$	$c_{45} = -2,87784257 \cdot 10^{-3}$	$n_{33} = -1,07972036$
$c_{22} = 9,34047336$	$c_{46} = 1,37471442 \cdot 10^{-4}$	$n_{34} = 0,258172437$
$c_{23} = -5,04816635$	$n_{11} = -10,8758290$	$n_{35} = -2,85479771 \cdot 10^{-2}$
$c_{24} = 1,33062079$	$n_{12} = 14,8347513$	$n_{36} = 1,10646565 \cdot 10^{-3}$
$c_{25} = -0,170645120$	$n_{13} = -7,86620292$	$n_{41} = 0,118185237$
$c_{26} = 8,48645096 \cdot 10^{-3}$	$n_{14} = 2,01945197$	$n_{42} = -0,151559652$
$c_{31} = 1,58960358$	$n_{15} = -0,249344254$	$n_{43} = 7,36931680 \cdot 10^{-2}$
$c_{32} = -2,17938087$	$n_{16} = 1,17224544 \cdot 10^{-2}$	$n_{44} = -1,66072555 \cdot 10^{-2}$
$c_{33} = 1,16781118$	$n_{21} = 7,343956573$	$n_{45} = 1,64601906 \cdot 10^{-3}$
$c_{34} = -0,3045562759$	$n_{22} = -9,85275702$	$n_{46} = -4,87523739 \cdot 10^{-5}$

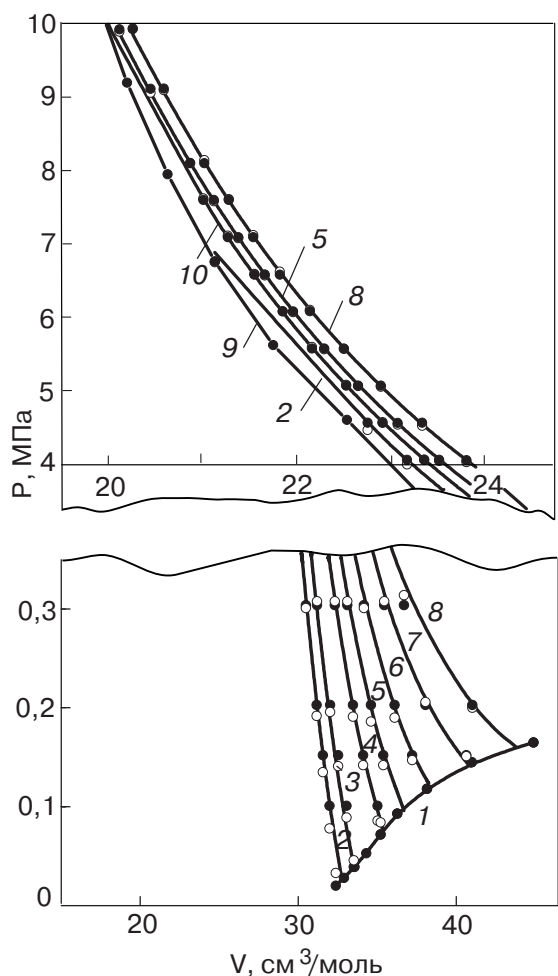


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных P - V -зависимостей для эквимолярной смеси вдоль изотерм: линия упругости пара (1); $T = 2,25$ (2); 2,75 (3); 3,00 (10); 3,25 (4); 3,50 (5); 3,75 (6); 4,00 (7); 4,20 (8); линия начала затвердевания (9); ● — экспериментальные данные [1,3–5], ○ — значения, рассчитанные по уравнению состояния для эквимолярной смеси [2].

Среднее абсолютное расхождение между всеми экспериментальными и вычисленными значениями давления P для смесей и чистых ^3He , ^4He составляет $\pm 0,015$ МПа для изотерм $T = 2,5$ – $4,2$ К и $\pm 0,02$ МПа для изотермы $T = 2,25$ К.

Для иллюстрации качества проведенной аппроксимации на рис. 1 представлены изотермы $P(V)$ для эквимолярной смеси, рассчитанные по единому уравнению (1) настоящей работы, точки, рассчитанные по аппроксимирующему выражению для такой смеси из предыдущей работы [2], и экспериментальные данные для этой смеси [1]. Как видно, среднее расхождение между двумя расчетами и экспериментом составляет $\pm 0,015$ МПа.

На рис. 2 приведены зависимости молярного объема на линии насыщения от температуры для

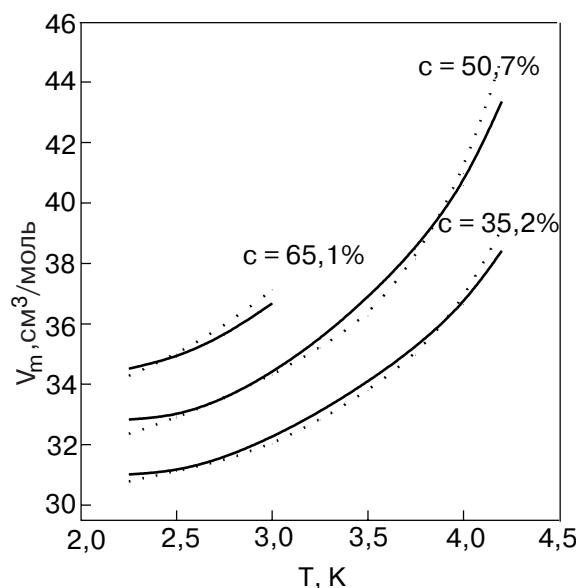


Рис. 2. Температурные зависимости молярного объема на линии насыщения для смесей $c = 35,2$; 50,7; 65,1% ^3He : сплошные линии — расчет, пунктир — эксперимент.

трех смесей, рассчитанные по уравнению (1) настоящей работы, и экспериментальные данные [3,4]. Среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 1%, что является вполне приемлемым результатом.

Заключение

Таким образом, составлено достаточно адекватное единое эмпирическое уравнение состояния смесей ^3He – ^4He в области гомогенного жидкого состояния. Полученное аппроксимирующее выражение удобно использовать на практике для расчетов любой концентрации и чистых ^3He , ^4He .

Кроме того, полученные выражения позволяют провести расчеты различных термодинамических величин смесей изотопов гелия в жидкой фазе.

1. И.В. Богоявленский, С.И. Юрченко, *ФНТ* **2**, 1379 (1976).
2. Л.В. Карнацевич, Р.М. Сибилева, М.А. Хажмурадов, И.Н. Шаповал, А.В. Мериуц, *ФНТ* **28**, 338 (2002).
3. E.C. Kerr, *Proc. LT-5*, Madison (1958).
4. Б.Н. Есельсон, В.Г. Иванцов, П.С. Новиков, Р.И. Щербаченко, *УФЖ* **14**, 1837 (1969).
5. R.C. Pandorf, E.M. Ifft, and D.O. Edwards, *Phys. Rev.* **163**, 175 (1967).
6. D. McCarty, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 923 (1973).

The single equation of state of liquid ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ mixtures in a temperature range 2.25–4.2 K at pressures up to 10 MPa over the full concentration range

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

The available experimental P - V - T -data for ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$ mixtures and pure ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$ in the homogenous liquid phase in a temperature range

2.25–4.2 K at pressures from 0 to 10 MPa, are used to derive an analytical form of the single empirical equation of state of the system ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$. For this purpose an approximation expression is selected, a mathematical program is made, and the fitting factors of the expression $P(V,T,c)$ are calculated. The average difference between the experimental P data and the P predicted by the single equation of state is ± 0.015 MPa.