УДК 536.712; 536.752

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-63-69

Р.А. Магомедов¹, Р.Р. Мейланов¹, Э.Н. Ахмедов¹, В.Д. Бейбалаев^{1,2}, А.А. Аливердиев^{1,2}

Фрактальное уравнение состояния и расчет теплофизических характеристик воды¹

¹ *Институт проблем геотермии ДНЦ РАН; Россия, 367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, просп. имама Шамиля, 39а;*

² *Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; aliverdi@mail.ru*

Используя обобщения термодинамики в формализме производных дробного порядка, в котором реализуется учет принципа локального неравновесия, исходя из выражения для статистической суммы, получено однопараметрическое «фрактальное» уравнение состояния с учетом второго вириального коэффициента. При равенстве показателя производной дробного порядка единице мы получаем уравнения классической термодинамики. Далее на основе полученного уравнения состояния с учетом вириального коэффициента (преобразованного в соответствии с экспериментальными данными, используемыми при расчете теплофизических характеристик вещества), параметра α и аналитических выражений коэффициента сжимаемости z , энтропии S и изохорной теплоемкости C_V рассчитаны теплофизические свойства вещества.

В статье приводятся расчеты теплофизических параметров воды и водяного пара при температурах: 293,15 К; 413,15 К; 800 К; 900 К и интервале давлений P от 1 до 10 МПа, в том числе на линии насыщения при $T = 647,15$ К и $P = 22,56$ МПа.

Теплофизические параметры воды и водяного пара получены численными методами в среде Mathcad 15. Для коэффициента сжимаемости z получены значения со средним отклонением 0,3 % от справочных данных в зависимости от температуры, для энтропии S – отклонение от справочных данных в интервале 0,01–0,25 %, для изохорной теплоемкости C_V – порядка 1,5 %, для водяного пара (~ 3,5 % для воды). Полученная погрешность складывается от точности (количества цифр, взятых после запятой) физических констант, входящих в аналитические выражения и возможных допущений при их выводе.

Сравнительный анализ полученных результатов со взятыми из различных справочников экспериментальными данными позволяет надеяться на перспективность предлагаемого подхода.

Ключевые слова: *производная дробного порядка, фрактальное уравнение состояния, энтропия, изохорная теплоемкость.*

Введение

Существует достаточно большой круг существующих физических систем, для которых условия близкодействия молекул и отсутствия «памяти» в актах столкновений частиц не выполняются, что создает физические предпосылки необходимости обобщения традиционной термодинамики Карно, Клаузиуса и Гельмгольца для равновесной термодинамики на случай невыполнения гипотезы молекулярного хаоса [1]. Основных

¹ Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 16-08-00067а. Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на XII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы математики и информатики», которая прошла 19–22 сентября 2017 года в Дагестанском государственном университете (г. Махачкала, РФ).

направлений такого обобщения можно выделить два. В основе первого лежит использование принципа максимума энтропии, который, исходя из выражения энтропии Больцмана–Гиббса–Шеннона, приводит к каноническому экспоненциальному распределению [2]. Далее в этом случае для получения класса неканонических степенных распределений обычно исходят из обобщенных выражений для энтропии. Второе направление основано на концепции фрактала [3]. Характерная черта веществ с фрактальной структурой состоит в невыполнении принципа локального равновесия [4]. Фундаментальной физической причиной необходимости учета нелокальных эффектов в сложных системах является особенность природы спектра характерных времен релаксаций неравновесного состояния к равновесному, приводящая к медленной релаксации корреляционных связей, когда многочастичные функции распределения не распадаются на произведения одночастичных функций распределения, а приводят к невыполнению условия принципа локального равновесия, и традиционные методы описания статистической физики непригодны. Влияние нелокальных эффектов в классическом случае учитывается введением интегрального оператора в дифференциальные уравнения.

Далее интегральные операторы преобразуются в ряд дифференциальных операторов с возрастающими показателями порядка. Наличие малого параметра позволяет при решении дифференциальных уравнений ограничиться несколькими членами такого ряда.

Производные дробного порядка [5–9] открывают новый подход в теории нелокальных дифференциальных уравнений, в том числе для сред с фрактальной структурой [10–11]. В частности, численным методам решения краевых задач для дифференциальных уравнений дробного порядка посвящены работы [12–13].

В работах [14–16] нами показано, что, исходя из выражения для статистической суммы и используя математический аппарат интегро-дифференцирования дробных производных, можно вывести однопараметрическое уравнение состояния и получить на его основе аналитические выражения для термодинамических характеристик вещества.

В настоящей работе данный подход используется при расчетах термодинамических характеристик воды (водяного пара). Выбор воды обусловлен, с одной стороны, важностью для большого количества приложений (энергетики, медицины и т. д.), а с другой – ее уникальными свойствами, связанными с самоорганизацией благодаря водородным связям в сложные супрамолекулярные ансамбли [17] (цепочки и кластеры), которые могут быть описаны с привлечением дробной размерности и фрактальной геометрии [18, 19], что особенно важно при изучении поведения вещества на линии насыщения [20].

1. Равновесная термодинамика в дробном исчислении

Как было показано в [15, 16], фрактальное уравнение состояния может быть представлено в форме:

$$P = \rho R_A T \left\{ 1 + \rho B + (1 - \alpha) \cdot \left[\ln \left(\frac{eM}{\rho N_A} \left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right]^{3/2} \right) + \psi(1) - \psi(2 - \alpha) - \rho B \right] \right\}, \quad (1)$$

где P – давление, Па; ρ – плотность, кг/м³; R_A – удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К), рассчитываемая для каждого вещества из универсальной газовой постоянной и молярной массы; M – молярная масса, кг/моль; m – масса молекулы, кг; $N_A = 6,022141292 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – постоянная Авогадро; $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

ная Больцмана; $\hbar = 1,05457 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $\psi(x)$ – пси-функция Эйлера: $\psi(x) = \frac{d}{dx} \ln \Gamma(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}$.

При $\alpha = 1$ уравнение (1) очевидно совпадает с обычным вириальным уравнением состояния и представляет собой «фрактальное» уравнение состояния с учетом второго вириального коэффициента.

При этом выражения для коэффициента сжимаемости z , энтропии S и изохорной теплоемкости C_V могут быть заданы как:

$$z = 1 + \rho B + (1 - \alpha) \cdot \left[\ln \left(\frac{eM}{\rho N_A} \left[\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right]^{3/2} \right) + \psi(1) - \psi(2 - \alpha) - \rho B \right] \quad (2)$$

и

$$S = R_A \left\{ \ln \left[\frac{eI}{\rho N_A} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \left[\frac{1}{2 - \alpha} + \psi(2) - \psi(3 - \alpha) \right] \right\} - R_A \frac{\rho}{I} \left\{ b - (1 - \alpha) \frac{5 - 2\alpha}{(2 - \alpha)(3 - \alpha)} \frac{a}{N_A kT} \right\}, \quad (3)$$

где $B(T) = b - \frac{a}{kT}$ – второй вириальный коэффициент, a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса.

$$C_V = \frac{3}{2} \frac{R_A}{\Gamma(2 - \alpha)} \left\{ 1 - \frac{18 P_c b^2}{N_A kT} + (1 - \alpha) \times \right. \\ \left. \times \left[\ln \left(\left(\frac{eM}{\rho N_A} \right)^{2/3} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) - 1 - \rho b \left(\frac{2}{3} - \frac{18 P_c b^2}{N_A kT} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где P_c – критическое давление, Па; $\Gamma(x)$ – гамма-функция (интеграл Эйлера 2-го рода).

2. Результаты и обсуждение

Результаты расчета энтропии и коэффициента сжимаемости, полученные из значения второго вириального коэффициента B , взятого из [22], и показателя производной дробного порядка α , рассчитанного по решению уравнения (1) и табличным значениям давления относительно заданных плотности и температуры, представлены в таблицах 1 и 2 для 800 К и 900 К соответственно. При выбранных температурах показатель α в достаточно широком диапазоне давлений близок к единице, и его правильный выбор позволяет проводить достаточно точный расчет основных теплофизических параметров: от 0,01 % до 3,5 % в зависимости от рассчитываемого параметра.

Такие значения показателя α могут свидетельствовать о достаточно небольшом влиянии нелокальных эффектов в данном диапазоне. При давлениях от 1 МПа до 4 МПа данное поведение сохраняется и при понижении температуры (см. таблицу 3).

Расчет теплофизических характеристик на линии насыщения показал, что α здесь заметно отличен от единицы и испытывает скачок при фазовом переходе. Данные для

точки на линии насыщения ($P = 22,56$ МПа, $T = 647,15$ К) как для водяного пара, так и для жидкости представлены в таблице 4.

Таблица 1. Теплофизические свойства водяного пара при $T = 800$ К ($B = -2,621 \times 10^{-3}$ м³/кг [22])

P , МПа	ρ , кг/м ³	z [21]	z	S [21] $\times 10^3$, Дж/(кг·К)	$S \times 10^3$, Дж/(кг·К)	α
1,0	2,73	0,9933	0,99316	7,837	7,83702	0,9999
2,0	5,49	0,9865	0,98667	7,508	7,50796	0,9999
3,0	8,29	0,9797	0,98012	7,312	7,31203	0,9999
4,0	11,14	0,9728	0,97251	7,170	7,17018	0,9999
5,0	14,02	0,9658	0,96591	7,057	7,05698	0,9998
6,0	16,95	0,9588	0,95873	6,963	6,96302	0,9998
8,0	22,94	0,9445	0,94452	6,810	6,81004	0,9997
10,0	29,13	0,9300	0,92977	6,686	6,68605	0,9996

Таблица 2. Теплофизические свойства водяного пара при $T = 900$ К ($B = -1,934 \times 10^{-3}$ м³/кг [22])

P , МПа	ρ , кг/м ³	z [21]	z	S [21] $\times 10^3$, Дж/(кг·К)	$S \times 10^3$, Дж/(кг·К)	α
1,0	2,42	0,9958	0,99613	8,096	8,09606	0,9999
2,0	4,86	0,9916	0,99216	7,770	7,77005	0,9999
3,0	7,31	0,9874	0,98802	7,577	7,57694	0,9999
4,0	9,79	0,9832	0,98368	7,438	7,43797	0,9998
5,0	12,30	0,9790	0,97916	7,329	7,32896	0,9998
6,0	14,82	0,9748	0,97425	7,238	7,23803	0,9998
8,0	19,93	0,9662	0,96574	7,093	7,09305	0,9997
10,0	25,14	0,9577	0,95756	6,977	6,97701	0,9996

Таблица 3. Теплофизические свойства водяного пара при $T = 413,15$ К и $B = -0,019$ м³/кг [23]

$P \times 10^5$, Па	ρ , кг/м ³	S [24] $\times 10^3$, Дж/(кг·К)	$S \times 10^3$, Дж/(кг·К)	$C_V \times 10^3$, Дж/(кг·К)	α	z
0,5	0,2635	7,890	7,890	3,181	0,999	0,995
1,0	0,5305	7,562	7,562	3,170	0,999	0,991
1,6	0,8525	7,337	7,337	3,164	0,999	0,984
2,0	1,0687	7,227	7,227	3,159	0,999	0,981

Таблица 4. Теплофизические свойства водяного пара и воды на линии насыщения, $P = 22,56$ МПа, $T = 647,15$ К, $B = -25 \times 10^{-3}$ м³/кг [25]

	ρ , кг/м ³	z	$S \times 10^3$, Дж/(кг·К) [24]	$S \times 10^3$, Дж/(кг·К)	α
пар	288	0,2623	1,0755	1,07547	0,6378
жидкость	357,14	0,2115	1,0332	1,03318	0,5781

Таблица 5. Теплофизические свойства воды при $T = 293,15$ К и $V = -0,062$ м³/кг [26]

$P \times 10^5$, Па	ρ , кг/м ³	$S[24] \times 10^3$, Дж/(кг·К)	$S \times 10^3$, Дж/(кг·К)	$C_V \times 10^3$, Дж/(кг·К)	α	z $\times 10^{-4}$
0,5	0,9982	0,2964	0,2964	3,027	0,1256	3,702
1,0	0,9982	0,2964	0,2964	3,051	0,1256	7,405
1,6	0,9983	0,2964	0,2964	3,157	0,1256	11,85
2,0	0,9983	0,2964	0,2964	3,177	0,1256	14,81

Говоря о физическом смысле производной дробного порядка, можно отметить, что если для производных дробного порядка по времени и координате он достаточно очевиден – нелокальность по времени (эффект памяти) и нелокальность по координате (эффект пространственных корреляций) соответственно, то для производной дробного порядка по термодинамическим параметрам он не столь ясен. Следует отметить, что переход к производным дробного порядка во всех случаях приводит к решениям, соответствующим учету дополнительного взаимодействия. Можно предположить, что переход к производным дробного порядка по термодинамическим параметрам соответствует неявному учету нелокальности взаимодействия между частицами.

Заключение

Таким образом, установлено, что исходя из обобщения равновесной термодинамики на случай производных дробного порядка, можно вывести однопараметрическое уравнение состояния и на его основе получить аналитические выражения для термодинамических характеристик вещества. Как видно из полученных результатов, предлагаемый метод расчета на основе дифференцирования дробного порядка и фрактального уравнения состояния позволяет достоверно определить значения термодинамических характеристик в широком $P\rho$ -диапазоне, включающем окологритические области.

Литература

1. Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 344 с.
2. Jeynes E.T. Information Theory and Statistical Mechanics // Phys. Rev. – 1957. – V. 106. – P. 620–630.
3. Потапов А.А. Фрактальный метод и фрактальная парадигма в современном естествознании. – Воронеж: Научная книга, 2012. – 109 с.
4. Соболев С.Л. Локально-неравновесные процессы переноса // УФН. – 1997. – Т. 167, № 10. – С. 1095–1106.
5. Richard Herrmann. Fractional Calculus: An Introduction for Physicists (2nd edition). World Scientific. – New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shanghai, Hong Kong, Taipei Chenna. – 2014. – 500 p.
6. Uchaikin V.V. Fractional Derivatives for Physicists and Engineers // Higher Education Press, Springer Berlin Heidelberg. – 2013. – 385 p.
7. Caputo M., Fabrizio M. Applications of new time and spatial fractional derivatives with exponential kernels, Progress in Fractional Differentiation and Applications. – 2 (2016). – V. 2, № 1. – P. 1–11.
8. Bhalekar S. Synchronization of fractional chaotic and hyperchaotic systems using an extended active control // Studies in Fuzziness and Soft Computing. – 2016. – V. 337. – P. 53–73.

9. *Hristov J.* An approximate analytical (integral-balance) solution to a nonlinear heat diffusion equation // *Thermal Science*. – 2015. – V. 9. – P. 723–733.
10. *Рехвиашвили С.Ш.* Уравнение состояния твердого тела с фрактальной структурой // *Письма в ЖТФ*. – 2010. – Т. 36, вып. 17. – С. 42–47.
11. *Рехвиашвили С.Ш., Мамчуев М.О., Мамчуев М.О.* Модель диффузионно-дрейфового транспорта носителей заряда в слоях с фрактальной структурой // *ФТТ*. – 2016. – Т. 58, вып. 4. – С. 763–766.
12. *Абдурагимов Э.И., Омарова Р.А.* Численный метод построения положительно-го решения двухточечной краевой задачи для одного дифференциального уравнения второго порядка с дробной производной // *Вестник ДГУ. Сер.: Ест. науки*. – 2014. – № 6. – С. 40–46.
13. *Бейбалаев В.Д., Давудова Ф.Ф., Ламетов А.Г.* Численный метод решения краевой задачи для нелинейного уравнения теплопроводности с производными дробного порядка // *Вестник ДГУ. Сер.: Ест. науки*. – 2013. – № 6. – С. 86–92.
14. *Мейланов Р.П., Магомедов Р.А.* Термодинамика в дробном исчислении // *Инженерно-физический журнал*. – 2014. – Т. 87, № 6. – С. 1455–1465.
15. *Magomedov R.A., Meilanov R.P., Akhmedov E.N., and Aliverdiev A.A.* Calculation of multicomponent compound properties using generalization of thermodynamics in derivatives of fractional order // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – V. 774. – P. 012025.
16. *Магомедов Р.А., Мейланов Р.Р., Ахмедов Э.Н., Бейбалаев В.Д., Аливердиев А.А.* Фрактальное уравнение состояния и расчет теплофизических характеристик аргона // *Вестник Дагестанского государственного университета. Сер.: Ест. науки*. – 2017. – Т. 32, № 1. – С. 6–11.
17. *Успенская Е.В.* Изучение структуры воды на супрамолекулярном уровне для разработки новых методов стандартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм: дис. ... к. хим. н. – М., 2007. – 150 с.
18. *Курик М.В.* Мицеллярность и фрактальные кластеры биологических структур // *Изв. АН СССР. Сер.: Физ.* – 1991. – № 55 (9). – С. 1798–1803.
19. *Галашев А.Е., Рахманова О.Р.* Компьютерное изучение физических свойств кластеров воды // *Журнал структурной химии*. – 2005. – Т. 46, № 4. – С. 648–654.
20. *Галкин А.А., Лукин В.В.* Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24–40.
21. *Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: справочник / Зубарев В.Н., Козлов А.Д., Кузнецов В.М. и др.* – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 232 с.
22. *Физические величины: справочник / Григорьев И.С., Мелихов Е.З.* – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 316 с.
23. *Dobbins R.A., Mohammed K., Sullivan D.A.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1988. – V. 17, № 1. – P. 1.
24. *Вукалович М.П.* Теплофизические свойства воды и водяного пара. – М.: Машиностроение, 1967. – 160 с.
25. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды / пер. с англ. под ред. Богородского В.В. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 280 с.
26. *Глушко В.П.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ // *Справочник*. – М.: Наука, 1978.

Поступила в редакцию 12 августа 2017 г.

UDC 536.712; 536.752

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-4-63-69

Fractal equation of state and calculation of thermal characteristics of water

R.A. Magomedov¹, R.R. Meilanov¹, E.N. Akhmedov¹, V.D. Beybalaev^{1,2}, A.A. Aliverdiev^{1,2}

¹ Institute of Geothermal Problems, DSC of RAS; Russia, 367030, The Republic of Gagestan, Makhachkala, Imam Shamil av., 39a;

² Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; aliverdie@mail.ru

The authors of the article have obtained a one-parameter "fractal" equation of state with allowance for the second virial coefficient using generalizations of thermodynamics in the formalism of fractional order derivatives, in which the principle of local disequilibrium is taken into account, and starting from the expression for the partition function. When the exponent of the derivative of a fractional order is equal to unity, we have the equations of classical thermodynamics. Further, on the basis of the obtained equation of state, taking into account the virial coefficient (transformed in accordance with the experimental data used in calculating the thermophysical characteristics of the substance), the parameter α and the analytical expressions for the compressibility coefficient z , entropy S , and isochoric heat capacity C_V , the thermophysical properties are calculated.

The calculations of thermophysical parameters of water and water vapor at temperatures: 293,15 K; 413,15 K; 800 K; 900 K and a pressure interval P from 1 to 10 MPa, including on the saturation line at $T = 647,15$ K and $P = 22,56$ MPa, are presented.

Thermophysical parameters of water and water vapor were obtained by numerical methods in MathCad 15. For the compressibility factor z , the calculated values were obtained with the average deviation of 0,3 % from the reference data as a function of temperature, the deviation from the reference data for entropy S is in the interval 0,01–0,25 %, for the isochoric heat capacity C_V it is about 1,5 %, for water vapor ($\sim 3,5$ % for water). The resulting error consists of the accuracy (the number of digits taken after the point) of the physical constants included in the analytical expressions and the possible assumptions when they are derived.

A comparative analysis of the results obtained with experimental data taken from various reference books allows us to consider the proposed approach perspective.

Keywords: *fractional derivative, fractal equation of state, entropy, isochoric heat capacity.*

Received 12 August, 2017