УДК 536.71

Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и метод псевдокритических точек

Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

На основе феноменологической теории Мигдала и метода псевдокритических точек получено новое уравнение состояния для критической области в переменных плотность и температура. Предложенное масштабное уравнение состояния передает поведение вещества в метастабильной области и на спинодали.

***Ключевые слова*: уравнение состояния, изотермическая сжимаемость, свободная энергия.**

Nonparametric scaling equation of state and a method of pseudo-critical points

Kudryavtseva I.V., Rykov A.V., Rykov V.A.

National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics

On the basis of the phenomenological theory of Migdal and a method of pseudo-critical points the new equation of state for critical area in variables density and temperature is gained. The offered scale equation of state transmits behaviour of substance in metastable area and on spinodal.

Key words: equation of state, isothermal compressibility, free energy.

Как известно [1, 2], в теории Мигдала мерой удаления от критической точки служит изотермическая сжимаемость K_T. Действительно, согласно [3], масштабная гипотеза формулируется на основе уравнения:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{(\beta+\gamma)/\gamma} = \varphi(m), \qquad (1)$$

где $\Delta\mu = (\rho_c/p_c)(\mu(\rho,T) - \mu_0(T))$; ρ_c и p_c – критическая плотность и критическое давление, соответственно; ρ – плотность; T – абсолютная температура; $\mu_0(T)$ – регулярная функция температуры; β и γ – критические индексы; m – переменная, определяемая на основе равенства:

$$\Delta\rho \cdot K_T^{\beta/\gamma} = m \quad . \tag{2}$$

Функция φ определяет изоклину изотерм и имеет следующую структуру:

$$\varphi(m) = m + \varphi_3 m^3 + \varphi_5 m^5 + \ldots , \tag{3}$$

где φ , φ – постоянные коэффициенты.

Выберем функцию K_T исходя из гипотезы Бенедека [4]. Согласно этой гипотезе, если поведение K_T на критической изохоре описывается зависимостью:

$$K_T(\rho, T)\Big|_{\rho=\rho_c} \sim \left|\frac{T - T_c}{T_c}\right|^{-\gamma} , \tag{4}$$

то и на некритических изохорах поведение K_T носит аналогичный характер:

$$K_T(\rho, T)\Big|_{\rho\neq\rho_c} \sim \left|\frac{T - T_x(\rho)}{T_c}\right|^{-\gamma} , \tag{5}$$

где T_c – критическая температура; $T =$ ρ – уравнение линии расходимости изотермической сжимаемости.

В асимптотической окрестности критической точки, согласно (5), имеем:

$$K_T(\rho, T)\Big|_{\rho\neq\rho_c} = A \cdot |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} \left(x + x_1\right)^{-\gamma} , \tag{6}$$

где

Подставим (6) в (1) и, ограничиваясь только двумя первыми членами разложения (3), получим масштабное уравнение в виде:

$$\Delta\mu = A^{-1}\left(\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(x + x_1\right)^{\gamma} + \varphi_3^{*}\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(x + x_1\right)^{\gamma-2\beta}\right) , \tag{7}$$

где $\varphi_3^{*} = \varphi_3 A^{2\beta/\gamma}$.

Уравнение линии насыщения найдем из равенства $\Delta\mu =$:

$$x = x_1 - \left(\varphi_3^{*}\right)^{-1/(2\beta)} \quad . \tag{8}$$

Так как $\mu =$ $\partial\rho$ $\partial\rho$, то выражение для свободной энергии F, рассчитанное на основе (7), имеет вид:

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = A^{-1}\left(\int \Delta\rho\left(\tau + x_1|\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma} d(\Delta\rho) + \right. \tag{9}$$

$$+\varphi_3^* \int \Delta\rho^3 \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta} d(\Delta\rho) \Big) + \frac{\rho}{p_c}\mu_0(T) + \frac{\rho_c}{p_c}A_0(T) \, .$$

Термическое уравнение состояния, найденное на основе термодинамического равенства $p = \rho \quad \partial \quad \partial\rho$, имеет вид:

$$\frac{p}{p_c} = \omega\Delta\mu(\rho,T) - A^{-1}\left(\int \Delta\rho \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma} d(\Delta\rho) + \right. \qquad (10)$$

$$\left. +\varphi_3^* \int \Delta\rho^3 \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta} d(\Delta\rho) \right) - \frac{\rho_c}{p_c}A_0(T) \, .$$

Изотермическая сжимаемость, рассчитанная по формуле $K_T = \rho \quad \partial\rho \; \partial$, описывается выражением:

$$K_T = \rho^{-1}\left(\partial\rho/\partial p\right)_T = \omega\left(\partial p/\partial\Delta\rho\right)_T^{-1} , \qquad (11)$$

где

$$\frac{1}{p_c}\left(\partial p/\partial\Delta\rho\right)_T = \Delta\mu(\rho,T) + \omega\rho_c^{-1}\left(\partial\Delta\mu(\rho,T)/\partial\Delta\rho\right)_T - \qquad (12)$$

$$-A^{-1}\left(\Delta\rho \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma} + \varphi_3^* \Delta\rho^3 \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta} \right) .$$

Так как в (11)

$$A \cdot \left(\frac{\partial\Delta\mu(\rho,T)}{\partial\Delta\rho}\right)_T = \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma} + 3\varphi_3^* (\Delta\rho)^2 \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta} +$$

$$+x_1 \cdot (\delta - 1) \cdot |\Delta\rho|^{1/\beta} \cdot \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma-1} + \qquad (13)$$

$$+\varphi \cdot \quad \cdot \; \delta - \quad \cdot \; \Delta\rho \quad \cdot \Delta\rho \quad \cdot \; \tau + \quad \Delta\rho \qquad ,$$

то учитывая неравенство $\gamma - \quad \beta - \; <$, приходим к выводу, что на линии

$$x = - \qquad (14)$$

изотермическая сжимаемость тождественно равно нулю в каждой точке линии (14), за исключением критической точки.

Таким образом, уравнение (13) определяет геометрическое место точек, удовлетворяющих равенствам [5, 6]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0 . \qquad (15)$$

где s – энтропия; v – удельный объем.

Установим связь предложенного в данной работе уравнения состояния с известными масштабными уравнениями состояния. С этой целью вычислим интегралы от дифференциальных биномов, входящие в выражение свободной энергии Гельмгольца (9):

$$\int \Delta\rho \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma} d\omega = \frac{\beta}{x_1^{2\beta}} \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha} \left(\frac{1}{2-\alpha} - \right. \qquad (16)$$

$$\left. - \frac{2\beta - 1}{(1-\alpha)\cdot 1!} \cdot \frac{\tau}{\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}} + \frac{(2\beta-1)(2\beta-2)}{(-\alpha)\cdot 2!} \cdot \left(\frac{\tau}{\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}}\right)^2 - \ldots \right)$$

и

$$\int (\Delta\rho)^3 \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{\gamma - 2\beta} d\omega = \frac{\beta}{x_1^{4\beta}} \left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha} \left(\frac{1}{2-\alpha} - \right. \qquad (17)$$

$$\left. - \frac{4\beta - 1}{(1-\alpha)\cdot 1!} \cdot \frac{\tau}{\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}} + \frac{(4\beta-1)(4\beta-2)}{(-\alpha)\cdot 2!} \cdot \left(\frac{\tau}{\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}}\right)^2 - \ldots \right).$$

Таким образом, как следует из (15), (16), в асимптотической окрестности критической точки выражение для свободной энергии в первом приближении имеет следующий вид:

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = A^{-1} \frac{\beta}{x^{2\beta}} \frac{t^{2-\alpha}}{2-\alpha} \left(1 + \frac{1}{x^{2\beta}} \varphi_3^*\right) + \frac{\rho}{p_c} \mu_0(T) + \frac{\rho_c}{p_c} F_0(T) = \qquad (18)$$

$$- A^{-1} \frac{\beta}{x^{2\beta}} \frac{\left(\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right)^{2-\alpha}}{2-\alpha} \left(1 + \frac{1}{x^{2\beta}} \varphi_3^*\right) + \frac{\rho}{p_c} \mu_0(T) + \frac{\rho_c}{p_c} F_0(T) .$$

Однако, как показано в [7, 8], уравнение состояния в форме (17), предложенное в работах [9] даже качественно не передает особенности поведения изотермической сжимаемости в асимптотической окрестности критической точки в соответствии с требованиями МТ.

Предложенное в данной работе уравнение состояния (8) разработано в на основе феноменологической теории Мигдала и метода псевдокритических точек [10], в основе которого лежат равенства (5). В рамках предложенного подхода в соответствии с требованиями МТ описывается также и область метастабильных состояний, в частности термическая спинодаль [11–12]. Результаты работы могут быть использованы для дальнейшего совершенствования как масштабных [13–17], так и широкодиапазонных [18–21] уравнений состояния.

Список литературы:

1. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ. – М.: ИВТАН. 1992. № 1 (93). С. 3–80.
2. Лысенков В.Ф., Шустров А.В. Модифицированное уравнение Мигдала и вывод на его основе линейной и кубической моделей масштабной теории // ТВТ. 1989. Т. 27. № 4. С. 605–608.
3. Мигдал А.А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559–1573.
4. Benedek G.B. Optical mixing spectroscopy, with applications to problem in physics, chemistry, biology and engineering // Polarisation, matiere et rayonnement. Presses Universitaires de France, Paris. 1969, p. 49.
5. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С.345.
6. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $\partial \ \partial_{v} =$ и $\partial \ \partial_{t} =$ // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905.
7. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. № 3.
8. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2605–2607.
9. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. Вывод уравнения масштабной теории на основе метода «псевдоспинодальной» кривой // Инженерно-физический журнал. 1983. Т. 45. № 6. С. 1027–1028.
10. Рыков В.А. Уравнение «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2606–2609.
11. Рыков В.А. Уравнение спинодальной кривой для асимптотической окрестности критической точки // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2603–2605.
12. Рыков В.А. Метод расчета ρ-T параметра спинодали // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. 50. № 4. С. 675–676.
13. Рыков А.В. Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Ассиметричное масштабное уравнение состояния R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.
14. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2009, – 198 с.
15. Рыков С.В. и др. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2008. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

16. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008. № 3. С. 30–32.

17. Рыков А.В. и др. Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

18. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области // Вестник Международной академии холода. 2009. № 4. С. 29–32.

19. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Ассиметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.

20. Кудрявцева И.В. и др. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара / Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2009. – № 1. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

21. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.