Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, О новых идеальных (невзаимодействующих) газах в сверхкритической термодинамике, *Матем. заметки*, 2015, том 97, выпуск 1, 85–102

DOI: <https://doi.org/10.4213/mzm10603>

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: 3.85.73.92

26 апреля 2023 г., 15:33:19

О новых идеальных (невзаимодействующих) газах в сверхкритической термодинамике

В. П. Маслов

В работе на доступном для инженеров и студентов языке (без приведения доказательств теорем и лемм, которые можно найти по указанным ссылкам, но с приведением элементарных примеров и простых ассоциаций) дается сравнение изотерм, полученных на основе нового распределения, с изотермами знаменитой модели Ван-дер-Ваальса. Предлагается новая интерпретация модели Ван-дер-Ваальса. На диаграмме Хоугена–Ватсона выделяется область, где смешиваемость газов может происходить с максимальной скоростью. Приводится новое распределение, определяется понятие нового идеального газа и объясняются инварианты изотерм, введенные автором.

Библиография: 18 названий.

DOI: 10.4213/mzm10603

1. Введение

Можно выделить три важные практические области применения сверхкритического флюида.

1) В настоящее время одним из самых актуальных вопросов является проблема многократного увеличения удельной тяги ракет. Прорыв в этом направлении связан с использованием сверхкритических состояний смешиваемых газов (как правило, смеси кислорода и метана [1]).

2) Большая растворительная способность углекислого газа в сверхкритическом состоянии позволяет растворить вязкую нефть, прежде чем выкачать ее на поверхность.

3) Попутный нефтяной газ, например, из провинции Альберта в Канаде до Чикаго (так же, как и газ добытый со дна моря) приходится доставлять при сверхкритическом давлении во избежание образования жидкости, закупоривающей газопровод. Эти проблемы должны быть решены безошибочно, а значит, с помощью строго математических расчетов.

Как правило, глубокие математические методы недоступны для инженеров и даже для физиков. Поэтому в данной работе мы постараемся объяснить (по существу, опираясь на строгие теоремы), приводя элементарные примеры и простые ассоциации, новую концепцию, которая имеет практическое применения в указанных

областях. Некоторые примеры, в частности из теории чисел, приведенные автором ранее, будут повторены в данной работе, поскольку несмотря на их простоту и очевидность, физики-теоретики, знакомясь с концепцией автора, недоумевают: “При чем тут теория чисел?” Хотя два соотношения, приведенные между формулами (40.7), (40.8) в книге [2] в § 40, прямо относятся к диофантовым уравнениям.

Автор много лет преподавал математику на физическом факультете и убедился в том, что чем лучше по физике подготовлен студент, тем труднее ему дается “теорема”: *если*

$$\int x dx = \frac{x^2}{2} + \text{const}, \quad (1)$$

то, следовательно, и

$$\int t dt = \frac{t^2}{2} + \text{const}. \quad (2)$$

Студент начинает сравнивать размерности левой и правой части равенства и не верит этому факту.

Приведем пример из теории чисел, который в точности отвечает явлению бозе-конденсата, но аналогично вышеприведенному затруднению с формулами (1), (2) не вполне очевиден для физиков.

ПРИМЕР 1. Приведем пример знаменитой теоремы теории чисел – решение старинной задачи, имеющей латинское название “*partitio numerorum*”. В этой задаче участвует целое число M , которое разлагается на N слагаемых, например, $M = 5$, $N = 2$:

$$5 = 1 + 4 = 2 + 3,$$

что дает 2 варианта $\mathcal{M}$ решения этой задачи: $\mathcal{M} = 2$.

Если $M = 10^{23}$, $N = 1$, то вариант разложения всего один: $\mathcal{M} = 1$. Если $M = 10^{23}$ и $N = 10^{23}$, то вариант разложения также только один – это сумма единиц, т.е. $\mathcal{M} = 1$.

Очевидно, что найдется такое число N_c при фиксированном M , при котором число вариантов разложения $\mathcal{M}$ будет максимально (это число, вообще говоря, не единственно). *Энтропией Хартли* называется $\log_2 \mathcal{M}$. В точке, где она достигает своего максимума, возникает максимум энтропии.

Пусть задано разбиение

$$M = a_1 + \dots + a_N$$

числа M на N слагаемых. Обозначим через N_j количество слагаемых, в точности равных числу j , в правой части этого равенства.

Тогда всего слагаемых будет $\sum_j N_j$, и это число равно N , поскольку мы знаем, что слагаемых всего N штук. Далее, сумма слагаемых, равных j , равна jN_j , поскольку их N_j штук, а сумма всех слагаемых тогда получается суммированием этих выражений по j , т.е. $\sum_j jN_j$, и она равна M . Именно,

$$\sum_{i=1}^{\infty} N_i = N, \quad \sum_{i=1}^{\infty} iN_i = M. \quad (3)$$

Неединственность указанного выше максимума и неопределенность числа этих максимумов позволили Эрдешу получить результат лишь с точностью до $o(\sqrt{M})$.

Максимальное число решений этой системы достигается при выполнении соотношения

$$N_c = \beta^{-1} M_c^{1/2} \log M_c + \alpha M_c^{1/2} + o(M_c^{1/2}), \quad \beta = \pi \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad (4)$$

где коэффициент α определяется формулой $\beta/2 = e^{-\alpha\beta/2}$.

Если в задаче (3) число N увеличивать, а M оставлять постоянным, то число решений будет убывать. Если суммы (3) отсчитывать от нуля, а не от единицы, т.е.

$$\sum_{i=0}^{\infty} iN_i = (M - N), \quad \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N, \quad (5)$$

то число решений не будет убывать, а будет оставаться постоянным. Объясним этот факт.

Разложение числа 5 на 2 слагаемых дает 2 варианта. Если мы включим также 0, то получим три варианта: $5 + 0 = 3 + 2 = 4 + 1$. Таким образом, включение нуля дает возможность сказать, что мы разлагаем число на $k \leq N$ слагаемых. Действительно, разложение числа 5 на 3 слагаемых включает все предыдущие варианты: $5 + 0 + 0$, $3 + 2 + 0$, $4 + 1 + 0$ и добавляет новые варианты уже без нуля.

Максимум при этом не сильно изменится [3]; зато число вариантов не будет уменьшаться: нули позволяют максимуму оставаться постоянным, и энтропия никогда не будет убывать – выйдет после достижения максимума на константу.

Хотя соотношения (3) и (5) те же, что и в книге [2], но у Ландау и Лифшица $M - N$ обозначает энергию E . Нетрудно убедиться, что число вариантов, подсчитанное ими в § 55 “Неравновесные ферми- и бозе-газы”, совпадает с числом вариантов в рассмотренном выше примере для частного случая.

Общая математическая концепция позволяет заключить, что подобно формулам (1), (2) температура вырождения для бозе-распределения в точности отвечает критической температуре классического газа, хотя физиков будет смущать теория размерностей.

Что же касается привычки физиков, которые думают, что бозе-статистика, бозе-конденсат и парастатистика справедливы только для квантовой физики, то примечание о шариках в книге [2] в § 55 “Неравновесные ферми- и бозе-газы” полностью разбивает это предубеждение. В частности, тот факт, что явление бозе-конденсата присутствует в классической физике, крайне поражает физиков-теоретиков. Между тем, как многократно писал автор, это следует из закона теории чисел. В частности, этим же законом объясняется явление выпадения в осадок кристалликов соли в перенасыщенном водном растворе, которое известно каждому школьнику.

Отметим, что решение рассматриваемой задачи не имеет никакого отношения в квантовой теории, поскольку это общий математический факт – теории вероятностей, комбинаторики и теории чисел. Обратим внимание еще на одно немаловажное обстоятельство. Число частиц N велико, и этот факт учтен в теореме Эрдеша. Но $\ln N$ и тем более $\ln \ln N$ – небольшие числа, и чтобы не допустить ошибку [4], ими пренебрегать не следует.

Ясно, что в теории чисел нет никакого взаимодействия.

Старый идеальный газ Больцмана–Максвелла, т.е. газ невзаимодействующих частиц, не допускает взаимодействия нигде. Новый идеальный газ, введенный автором, также невзаимодействующий, но краевые условия, или отдельные точки, которые определяют его параметры, могут следовать из взаимодействия частиц.

Для того, чтобы можно было понять новый идеальный газ, приведем элементарный пример невзаимодействующих классических частиц, краевые условия для которых не отвечают невзаимодействующей картине. Это элементарнейший пример из военной науки.

ПРИМЕР 2. Батарея пушек должна разбомбить противника, укрепленного на определенной линии типа линии Маннергейма. Пушки прицелены и расположены с учетом взаимодействия между собой артиллеристов. Укрепления на линии обороны также возведены с учетом взаимодействия противной стороны (в том числе предусмотрены и противопожарные меры на случай взрыва снарядов).

Но снаряды летят без взаимодействия между собой. Полагая снаряды аналогом молекул газа, будем называть поведение такой системы новым идеальным поведением снарядов, поскольку снаряды, шарики или частицы не взаимодействуют между собой, а взаимодействие, отвечающее граничным условиям, аналогично внешним силам, которые действуют только на границе. В ракете внешние силы и граничные условия определяются конструкторами.

Приведем другой элементарный пример, касающийся смесей. Рассмотрим невзаимодействующие шарики. Если взять две группы невзаимодействующих шариков разного радиуса, то их легко перемешать. Если же взять металлические шарики и намагнитить их, то перемешать их будет сложнее.

ПРИМЕР 3. Рассмотрим еще один элементарный пример, показывающий, что один простой гамильтониан может отвечать смеси многих невзаимодействующих частиц. Рассмотрим спектр уравнения Шрёдингера для двумерного осциллятора с несоизмеримыми частотами ω_1 и ω_2 . Поскольку частоты несоизмеримы, то кратных (“вырожденных”) точек спектра в таком уравнении Шрёдингера нет. Расстояние между точками спектра согласно теореме Вейля при $\hbar \rightarrow 0$ для высоких энергий будет иметь порядок $O(\hbar^2)$. Но переходы между ближайшими собственными значениями *запрещены*, так как переходы должны иметь порядок $O(2\pi\hbar)$. Следовательно, спектр разбивается на серии, в которых возможны переходы между уровнями, тогда как между уровнями энергии разных серий переходы запрещены.

Рассмотрим уравнение Шрёдингера с потенциалом, имеющим две несимметричные впадины, разделенные барьером (см. рис. 1).

Первая впадина (более глубокая) отвечает нормальной серии собственных значений. Ее минимальная точка имеет нулевую энергию. Вторая (более мелкая) впадина имеет минимальную точку, отвечающую положительной энергии. Можно сказать, что частицы, которые заполняют эту вторую серию собственных значений, движутся с большей скоростью, даже когда соответствующие им собственные значения находятся вблизи локального минимума их потенциала. Поэтому вторую серию собственных значений можно назвать сверхтекучей. В квазиклассическом пределе серии независимы друг от друга. Среднее число частиц можно определить для каждой серии. Средняя энергия, соответствующая среднему значению по всем

Рис. 1. Нормальная и сверхтекучая серия собственных значений уравнения Шрёдингера

собственным значениям, в квазиклассическом пределе *охватывает обе серии* (см. также [5]).

Самая важная серия, которая связана с квазиклассической асимптотикой, – это серия вблизи минимума ямы. Переход из этой серии в серию, где энергия $E_1 > \delta$ (δ не зависит от $\hbar$ при $\hbar \rightarrow 0$), строго запрещен. Мы говорим “строго запрещен” потому, что матричные элементы при переходе из этой серии в серию E_1 *экспоненциально* убывают при $\hbar \rightarrow 0$. Причем чем масса (и плотность ρ) больше, тем переходы меньше. Поэтому интегралы для распределения Бозе–Эйнштейна по импульсам [2] (а в дальнейших выкладках по энергиям) нужно ограничить до величины δ , причем значение δ тем меньше, чем больше плотность.

Естественно, что давление (формула для M в (5)) не разбивается на серии, т.е. не зависит от серии. И энергия M в задаче теории чисел остается неизменной. Однако формулы для числа частиц, относящихся к нормальной компоненте $N_{\text{норм}}$, должны обрезаться параметром $\delta(\rho)$ ($\delta(\rho) \rightarrow 0$ при $\rho \rightarrow \infty$). Разбиение частиц на две серии подробно исследовано автором в работе [6].

Чем дальше от энергии вблизи нуля собственные функции уравнения Шрёдингера, тем меньше (экспоненциально меньше по $\hbar$!) вероятность перехода в эти состояния. Переход от сумм к интегралам, который проделывается в указанном участке энергий, делает незаметным вышеуказанный факт. Поэтому мы его учитываем обрезающим параметром $A(P_r, T_r)$, который тем *меньше*, чем больше давление и, следовательно, больше плотность.

Уменьшение верхнего предела интегрирования, оказывается, приводит к объяснению jamming-эффекта для флюидов и объяснению прямых изотерм с P, Z -координатами (для жидкости), проходящих через точку ($Z = 0, P = 0$) и являющихся одновременно изохорами (см. рис. 2).

Мне выше пришлось повторно приводить совершенно элементарные примеры, потому что возражения физиков типа того, что “химпотенциал не может быть положительным из физических соображений”, а также “парастатистика не имеет физиче-

Рис. 2. Температура $T_r = 0.82$, при которой петля Ван-дер-Ваальса превращается в узел. Наклонная полупрямая отвечает изотерме – изохоре несжимаемой жидкости

ского смысла”, я слышал не от одного крупного физика-теоретика. После того, как оппонент-физик, в конце концов, соглашается со мной, он запрещает мне употреблять термины “распределение Бозе–Эйнштейна” и “распределение Ферми–Дирака”. Он говорит, что эти термины нужно изменить, потому что те ограничения, которые в них поставлены, нарушены. В 70-х годах прошлого века мне тоже говорили, что в своей книге [7] я нарушил метод ВКБ. Прошло много лет, и теперь этот метод называется ЕВК. Но так долго ждать с терминами бозе- и ферми-газы я уже не смогу.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Для конструкции изотерм нового идеального газа мы будем использовать наклон изотерм в координатах Хоугена–Ватсона (P, Z) , где

$$Z = \frac{P_r}{\rho T_r}$$

– фактор сжимаемости. Наклон определяется вторым вириальным коэффициентом, подсчитанным для разных газов (см., например, [8]). С точки зрения элементарного примера из военной науки, – это прицельное направление пушек. Поскольку $\rho \rightarrow 0$, то начальное расположение “пушек” не определено точно. Его можно определить из другого краевого условия на критической изотерме $\rho = \rho_c$ – “линии обороны”.

Обычно как экспериментаторы, работающие с ракетами, так и физики-теоретики используют вириальный ряд или несколько его членов (см., например [1]). Хотя мы даем общее распределение, но зависимость активности $a = e^{\mu/T_r}$ на критической изохоре можно точно определить из условия Бачинского на линии Zeno (при $Z = 1$) (см. рис. 3). В других точках критической изохоры можно легко экстраполировать активность на критической изохоре $a(T_r)$ вплоть до температуры $T_r = 1.2$. Если известны вириальные коэффициенты, то при $T < 1.2$ можно легко найти другие точки, которые отвечают ассиметрии молекул смешиваемого газа¹.

Чтобы продолжить изотермы вплоть до линии Zeno при $\rho < \rho_c$ достаточно использовать условие Бачинского [9].

¹Для метана симметрия функции $a(T_r)$ почти повторяет симметрию системы Ван-дер-Ваальса с учетом новых соотношений на линии Zeno.

Рис. 3. Активность $a(T_r)$ на критической изохоре ρ_c . На рисунке $T = T_r$

2. Топологическое определение уравнения состояний и роль туннельного канонического оператора

В окружении Гильберта считалось, что для науки термодинамики построена полная аксиоматика его блестящим учеником Каратеодори, и, следовательно, эта наука может рассматриваться как раздел математики.

Замечательное понятие квазиклассического процесса, которое ввел Каратеодори, приводящее к равновесному обратимому процессу, заключалось в следующем. Прежде всего рассматривались три параметра: вязкость ν , диффузия D и теплопроводность λ , которые способствовали затуханию возмущений. Вязкость можно выразить через безразмерное число Рейнольдса Re : $\nu = 1/Re$. Система придет в равновесие за так называемое время релаксации τ , обратно пропорциональное этим параметрам:

$$\tau_1 = \frac{\text{const}}{\nu}, \quad \tau_2 = \frac{\text{const}}{D}, \quad \tau_3 = \frac{\text{const}}{\lambda},$$

после чего при $\tau_0 \gg \tau_i$, $i = 1, 2, 3$, процесс станет обратимым. Это означает, что при $\infty > t > t_0$ процесс можно запустить в обратном направлении и вплоть до $t = t_0$ получить исходные значения. Из этого следует, что при $t > t_0$ все три параметра необходимо положить равными нулю. Очевидно, что при этих параметрах, отличных от нуля, процесс не может быть обратим.

Прежде всего возникает вопрос о существовании такой последовательности пределов: $t \rightarrow \infty$, $\nu \rightarrow 0$, $D \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow 0$.

Но если обратиться непосредственно к термодинамике, то можно убедиться, что такой предел существует лишь в так называемом сверхкритическом состоянии, т.е. при температурах и давлениях выше критической: $T > T_c$, $P > P_c$. Встает вопрос: насколько большие температуры должны быть у реальных газов, чтобы они достигли сверхкритического состояния? Оказывается, температура T должна быть по меньшей мере $T > 1.5 T_c$.

Действительно, для реальных газов и жидкостей при обратном переходе к пределу, когда сначала вязкость стремится к нулю, т.е. число Рейнольдса возрастает, возникает турбулентность. Поэтому в тех областях, где переход при $\nu \rightarrow 0$ натывается на препятствие, естественно ожидать именно возникновение турбулентности.

Какой окончательный результат термодинамики как математической науки было бы желательно получить? Разумеется, это так называемое уравнение состояния, связывающее основные величины. Покажем, какие это величины и как описать уравнение состояния на математическом языке².

Рассмотрим фазовое пространство пар переменных $P, V; \mu, N; T, S$. Это кокасательное расслоение над трехмерным многообразием с локальными координатами P, μ, T , которые являются величинами интенсивных переменных. Экстенсивные переменные V, N, S являются кокасательными векторами. Поскольку в действительности смысл имеет отношение V/N или N/V (т.е. прямые проходящие через начало координат плоскости V, N и лежащие в этой плоскости), то в кокасательных пространствах рассмотрим для каждого S множество таких прямых – это одномерное проективное пространство $\mathbb{R}P^1$, гомеоморфное окружности S^1 . Объединение этих окружностей по всем точкам S есть двумерный цилиндр $S^1 \times \mathbb{R}$, а объединение этих цилиндров для всех значений переменных P, μ, T – проективизация кокасательного расслоения к трехмерному многообразию. В простейшем случае $(P, \mu, T) \in \mathbb{R}^3$ гомеоморфно пятимерному цилиндру $\mathbb{R}^4 \times S^1$.

Форма

$$\alpha = -S dT + V dP - N d\mu$$

определяет в этом пространстве контактную структуру – поле касательных 4-мерных гиперплоскостей $\alpha = 0$ (условие Гиббса–Дюгема). Максимальные многообразия, касающиеся этих плоскостей – двумерные лежандровы многообразия; на каждом из них можно считать $N = \text{const}$ или $V = \text{const}$. Если потребовать условия $S = \text{const}$, получатся одномерные многообразия (кривые).

Мы рассмотрим три лежандровых многообразия, которые назовем соответственно ν -поверхность, λ -кривая, D -поверхность:

- ν -поверхность – это лежандрово многообразие, отвечающее Ω -потенциалу при замене энтропии на негэнтропию, а $-\mu$ на процент.
- D -поверхность – это потенциал Гиббса.

И наконец, λ -кривая – это одномерное лежандрово многообразие, отвечающее адиабатическому процессу:

$$\frac{S}{N} dT = \frac{V}{N} dP - d\mu \quad (6)$$

при теплопроводности $\lambda \rightarrow 0$. Здесь $\frac{S}{N} dT$ есть дифференциал действия dS :

$$dS = \frac{V}{N} dP - d\mu.$$

При фиксированном значении μ это одномерная задача. Однако меняя μ , мы получаем двумерную картину, включающую критическую точку.

Далее возникает проблема неоднозначности проектирования лежандровой поверхности на координатную плоскость интенсивных переменных. Эта проблема снимается туннельным каноническим оператором [10], который более правильно называть винеровским каноническим оператором, поскольку мы производим квантование лежандрова многообразия чисто мнимым значением малого параметра $\hbar$. Это

²Топологическое определение уравнения состояний, приводимое ниже, можно пропустить при первом чтении.

квантование описано во второй части книги [11] на физическом уровне строгости, а много раньше было произведено Виннером на математическом уровне строгости. В нашем случае малыми параметрами являются ν , D и λ . Это квантование, в частности, приводит к правилу площадей Максвелла и снимает неоднозначность.

В квантовой механике нахождение приближенного решения при $\hbar \rightarrow 0$ называется *квазиклассическим приближением* или *методом Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна* (ВКБ). В одномерном случае квазиклассическое приближение приводит вне точек поворота к сумме экспонент вида

$$\Psi \sim \sum_{k=1}^2 \varphi_k(x) e^{(i/\hbar) S_k(x)}. \quad (7)$$

Как мы уже говорили в [12], в общем случае, главный член асимптотики решения можно определить каноническим оператором, который учитывает также и точки поворота, приводящие к появлению в асимптотике функций Эйри. В работе [13] рассмотрен общий случай сложных каустик. В книге [11] метод Фейнмана распространен на случай, когда параметр $\hbar$ является чисто мнимым. В математике такой подход был известен задолго до этой книги и соответствует винеровскому континуальному интегралу. В этом случае, сумма (7) принимает вид

$$\Psi \sim \sum_{k=1}^2 \varphi_k(x) e^{-S_k(x)/\hbar}. \quad (8)$$

Для тех x , для которых $S_1(x) < S_2(x)$, вторым членом при $\hbar \rightarrow 0$ можно пренебречь. Для тех x , для которых $S_2(x) < S_1(x)$, первым членом можно пренебречь. Возникает скачок производной в точке $S_1(x) = S_2(x)$. Возникает скачок производной в точке $S_1(x) = S_2(x)$.

Покажем на примере двухмерного фазового пространства (P, V) (давление-объем), как винеровское (туннельное) квантование приводит к правилу площадей Максвелла для изотерм Ван-дер-Ваальса (рис. 4).

Рассмотрим значения действия $\mathcal{S}(P) = \int V dP$ на изотерме T_1 . Интеграл берется от произвольной на изотерме начальной точки. Поскольку кривая однозначно проектируется на ось V , мы можем определять точки на ней значением объема V . Квантование точно такое же, как и в стандартном квантовом случае, только вместо параметра $\hbar$ мы ставим параметр $(-i\nu)$, где i – мнимая единица, а ν – вязкость.

Любой точке $P_B < P < P_A$ на оси P отвечают на изотерме T_1 три точки $L(P)$, $C(P)$ и $G(P)$ и следующие значения действия отвечает три значения действия

$$\begin{aligned} S_1(P) &= \mathcal{S}(G(P)), \\ S_2(P) &= \mathcal{S}(C(P)) = \Delta_1(P) + \mathcal{S}(G(P)), \\ S_3(P) &= \mathcal{S}(L(P)) = \Delta_1(P) - \Delta_2(P) + \mathcal{S}(G(P)), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\Delta_1(P)$ и $\Delta_2(P)$ – площади фигур GAC и CBL соответственно.

Согласно определению туннельного канонического оператора мы должны сложить три функции, в экспоненте которых стоят

$$-\frac{S_1(P)}{\nu}, \quad -\frac{S_2(P)}{\nu}, \quad -\frac{S_3(P)}{\nu}.$$

Рис. 4. Винаеровское (туннельное) квантование и правило площадей Максвелла; $T_2 < T_c < T_1$

Для значений давления $P_B < P < P_A$ с соотношением площадей

$$\Delta_1(P) > \Delta_2(P)$$

главный член асимптотики определяется значением $\mathcal{S}_1(P)$ действия в точке $G(P)$.

Если

$$\Delta_1(P) < \Delta_2(P),$$

то главный член асимптотики определяется значением $\mathcal{S}_3(P)$ действия в точке $L(P)$.

При давлении $P_A < P_b < P_B$, для которого

$$\Delta_1(P_b) = \Delta_2(P_b),$$

в главном члене асимптотики возникает скачок производной, отвечающий переходу “газ-жидкость”. Отсюда следует правило Максвелла равных площадей.

Точки A и B на изотерме являются фокальными относительно проектирования на ось P . Производная по P в них равна бесконечности. Эти точки в термодинамике называются точками спинодали: точка A – точка газовой спинодали, точка B – точка жидкостной спинодали. В случае 4-х мерного фазового пространства точки спинодали превращаются в кривые (газовая спинодаль, жидкостная спинодаль). Достичь точки спинодали практически невозможно. Точки $G(P_b)$ и $L(P_b)$ – это точки бинодали – пунктирной кривой $L(P_b) - K - G(P_b)$ на рис. 4, определяющей область перехода “газ-жидкость”.

Точки изотермы от $L(P_b)$ до B соответствуют метастабильным состояниям жидкости. Точки изотермы от A до $G(P_b)$ соответствуют метастабильным состояниям газа.

Кривая от точки B до точки A описывает неустойчивые состояния, ее в реальности равновесного состояния не существует в силу определения Каратеодори квазистатического процесса. Более того квазистатический процесс исключает также и точки спинодали.

Понятие лагранжева многообразия в фазовом пространстве, введенное автором, как и следующие из него понятия контактного и лежандрова многообразия, а также понятие канонического оператора на них, позволяет рассматривать с единой точки зрения самые разные физические явления и разные математические концепции. В [12] уже говорилось, что с точки зрения топологических свойств лагранжева многообразия и канонического оператора на нем, правило площадей Максвелла при фазовом переходе и правило площадей Римана для получения скачка на ударной волне для волны Римана – это в математическом смысле одно явление. Но главный момент заключается в том, что точка, в которой площади равны нулю (критическая точка и точка возникновения ударной волны) – это явления одного и того же типа, описываемые туннельным каноническим оператором на идентичном лагранжевом многообразии. Точка возникновения ударной волны может быть определена на элементарном примере уравнения Бюргерса. Для нее можно предъявить точное решение в аналитическом виде.

Рассмотрим более подробно уравнение Бюргерса.

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0, \quad v|_{t=0} = p_0(x). \quad (10)$$

Решение этого уравнения при $\varepsilon \rightarrow 0$ называется *обобщенным решением уравнения простой волны*

$$\frac{\partial p}{\partial t} + p \frac{\partial p}{\partial x} = 0, \quad p|_{t=0} = p_0(x). \quad (11)$$

Если $p_0(x)$ равно кривой MN на рис. 4 при $x = V$, $p_0 = P$, то найдется точка $t = t_c$, при которой возникает одномерное лагранжево многообразие $x = p^3$. Этой точке, как известно, отвечает резкое изменение энтропии, когда производные по x обращаются в бесконечность. Следовательно, последним членом уравнения (10)

$$\frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

пренебречь нельзя.

Решение v уравнения Бюргерса выражается через логарифмическую производную

$$v = -\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \ln u \quad (12)$$

решения u уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad u|_{t=0} = \exp \left\{ -\frac{1}{\varepsilon} \int_{-\infty}^x p_0(x) dx \right\}. \quad (13)$$

Как известно, решение задачи (13) имеет вид

$$u = (2\pi\varepsilon t)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{1}{2t\varepsilon} \left((x - \xi)^2 + 2t \int_{-\infty}^{\xi} p_0(\xi) d\xi \right) \right\} d\xi. \quad (14)$$

Вне фокальных точек асимптотика интеграла (14) вычисляется методом Лапласа. При $t < t_c$ (t_c – точка возникновения ударной волны) она имеет вид

$$u = (|J|^{-1/2}(\xi(x, t), t) + O(\varepsilon)) \exp \left\{ -\frac{1}{\varepsilon} S(x, t) \right\}, \quad (15)$$

где J – якобиан, $S(x, t)$ – “действие”. В случае $t > t_c$ существуют три точки $r_1(x)$, $r_2(x)$, $r_3(x)$ на кривой Λ^t , проекции которых на ось x совпадают. Иначе говоря, уравнение $Q(t, \xi) = x$ при $x \in (x_1, x_2)$ имеет три решения $\xi_1(x, t)$, $\xi_2(x, t)$, $\xi_3(x, t)$, совершенно аналогично правилу Максвелла (9).

Приведенные рассуждения позволяют получить обобщенное разрывное решение задачи (11) при временах $t > t_c$. Отсюда следует известное в гидродинамике правило равных площадей для определения фронта ударной волны, эволюция которой описывается уравнением (11). Эта картина отвечает рис. 4.

Расчет на компьютере поведения вблизи точки зарождения ударной волны формулы (15) позволяет определить поведение термодинамической системы вблизи критической точки при вязкости, стремящейся к нулю.

Таким образом, мы видим, что в критической точке нельзя положить вязкость равной нулю. Это означает, что предела последовательности: сначала $t \rightarrow \infty$, затем $\nu \rightarrow 0$ – не существует. Тогда нужно изучать последовательность пределов в другом порядке: сначала $\nu = 1/Re \rightarrow 0$, затем $t \rightarrow \infty$. Но если $Re \rightarrow \infty$, а затем $t \rightarrow \infty$, то мы приходим к турбулентному течению. Это означает, что вблизи критической точки должна возникнуть турбулентная картина.

Как известно, явление опалесценции возникает в окрестности критической точки с температурой $\pm 1/500$ градуса. Это явление, как уже говорилось в [9] столь же удивительно, как и эффект Пуассона–Араго, и оно имеет, по существу, ту же математическую природу – фокальную точку (катастрофу Арнольда) – аналог пожара, который природа должна загасить. Поэтому теплопроводность вблизи этой точки должна быть велика.

Таким образом, не только предел, предусмотренный Каратеодори и апробированный Гильбертом, в этой точке не существует, но и один из параметров, по которому должен бы совершаться переход к равновесию, не будет малым (см. [14]). Иначе говоря, обратимость процесса вблизи критической точки не может быть достигнутой.

При большой плотности квазиклассическая асимптотика не приводит к уравнению Ньютона. Тем не менее, чем больше плотность или масса, тем она дальше отклоняется от квантовой дискретной картины. Это значит, что уменьшается обрезанный параметр A (см. [9]). Иначе говоря, чем больше давление, тем более несжимаемой становится структура, превращаясь в аморфное тело. Изотерма одновременно становится изохорой (см. рис. 2). На P, Z -диаграмме Хоугена–Ватсона изотерма становится прямой, а “кластерная губка” становится пемзой. В результате возникает картина, похожая на двухжидкостную модель Тисса–Ландау, когда сверхтекучая компонента без сопротивления протекает через нормальную жидкость. В нашем случае это не квантовый эффект, а эффект того, что согласно аксиоматике и определению обратимого процесса Каратеодори, мы полагаем вязкость газа равной нулю. Это соответствует сверхтекучести, движению газа без сопротивления при $Re = \infty$.

Автором доказана теорема для модели Леннарда–Джонса о том, что при $\rho > \rho_c$ сверхкритический флюид распадается на две серии: кластерную губку взаимодействующих между собой кластеров и газ мономеров с вязкостью, равной нулю [5], [15]. Губка естественным образом сохраняет газ мономеров, который с увеличением давления увеличивает свою растворительную способность. Давление не может рас-

Рис. 5. Совпадение изотерм газа по Ван-дер-Ваальсу (сплошные линии) с изотермами UD-статистики невзаимодействующих частиц (пунктирные линии); $T_r = 1$, $T_r = 1.2$, $T_r = 1.5$, $T_r = 1.8$

падаться и действует в двухфлюидной системе одновременно на обе компоненты. Поэтому обрезающий параметр A не меняется для давления, в то время как он уменьшается для плотности губки.

При сравнении с газом Ван-дер-Ваальса при $\rho > \rho_c$ графики изотерм точно совпадают, поскольку мы находим значение обрезающего параметра A для каждой точки изотермы (см. рис. 5). Можно сформулировать аналог теоремы существования: для каждой точки изотермы при $\rho > \rho_c$ находится свое значение обрезающего параметра A . При этом как число коллективных степеней свободы, так и допустимый размер кластера не меняются и являются изотермическими инвариантами [15].

3. Построение изотерм нового идеального газа и их продолжение в область $\rho > \rho_c$

Распределение имеет вид, похожий на распределение парастатистики:

$$I(\gamma) = \int_0^A \left(\frac{1}{e^{(x-\mu)/T_r} - 1} - \frac{K}{e^{K(x-\mu)/T_r} - 1} \right) x^\gamma dx, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad (16)$$

где T_c – критическая температура, $-1 < \gamma < \infty$, A – константа.

Имеет место тождество (см. [5], [16])

$$I(\gamma) = -T_r^{(\gamma+1)} \left(c_{\mu/T_r, \gamma}^{(A/T_r)} + K^{-\gamma} c_{K\mu/T_r, \gamma}^{(KA/T_r)} \right), \quad (17)$$

где

$$c_{\mu, \gamma}^{(A)} = \int_0^A \left(\frac{1}{\xi - \mu} - \frac{1}{e^{\xi - \mu} - 1} \right) \xi^\gamma d\xi. \quad (18)$$

Величина $D = 2 + 2\gamma$ – это число коллективных степеней свободы при данной температуре. Число коллективных степеней свободы в плазме определял, в частности, академик Б.Б. Кадомцев [17].

Число K соответствует допустимому размеру кластера-флуктуации при данной температуре. Число A автор назвал jamming-фактором, а $A = A(P_r, T_r)$ отвечает за переход к jamming-эффекту при $P \gg P_c$.

Из (16)–(18) следует, что особенность первого члена при $\mu > 0$ сокращается и значение μ может менять знак.

Рис. 6. Зависимость инварианта $\gamma(T_r)$ от температуры – следствие сопряжения UD-статистики при $\rho \rightarrow 0$ со вторым вириальным коэффициентом

Параметр γ на изотерме определяется из краевых условий при $P \rightarrow 0$, $a \rightarrow 0$, где $a = e^{\mu/T_r}$ – активность. Главный член разложения при $a \rightarrow 0$ определяется только первым интегралом из (16), (17) и определяет наклон изотермы. С другой стороны, этот член определяется вторым вириальным коэффициентом. Приравнявая их мы находим $\gamma(T_r)$ (рис. 6; см. также [12]).

Построим второе краевое условие при $P = P_c$.

$$\frac{8}{3} = \frac{I(\gamma(T_r))}{\zeta(2 + \gamma_c)}, \quad (19)$$

где $\gamma_c = 0.28$, $\zeta(\cdot)$ – ζ -функция Римана.

Критическая изохора модели Ван-дер-Ваальса $\rho_c = 8/3$ в диаграмме Хоугена–Ватсона имеет вид гиперболы

$$P_r(T_r) = 4T_r - 3, \quad Z(T_r) = \frac{3}{2} - \frac{9}{8T_r}, \quad P_r = \frac{P}{P_c}. \quad (20)$$

Отсюда

$$P_r = \frac{I(\gamma(T_r) + 1)}{\zeta(2 + \gamma_c)} = 4T_r - 3. \quad (21)$$

Из двух уравнений (19) и (21) при фиксированном T_r находим две неизвестные $a(T_r)$ и $K(T_r)$; см. рис. 3 и рис. 7.

Считалось, что самые большие флуктуации – кластеры возникают в критической точке. Для модели Ван-дер-Ваальса мы видим, что допустимый размер кластера в этой точке равен 10303 молекулам. Мы показали, что “причина” опалесценции состоит в особенности проектирования лежандровой поверхности и в турбулентности, которая должна здесь возникнуть согласно математической концепции.

Встает вопрос: в какой точке температуры допустимый размер кластера равен бесконечности? Эту точку автор назвал (может быть, слишком смело) температурой Френкеля. Она равна для модели Ван-дер-Ваальса $T^F = 0.82 T_c$. Соответствующая изотерма совпадает с жидкой изотермой Ван-дер-Ваальса, в которой петля

Рис. 7. Зависимость инварианта $K(T_r)$ допустимого размера кластера, следующая из второго “краевого” условия для UD-статистики на критической изохоре. Отдельная точка $K(T_r) = 10303$ – для критической изотермы $T_r = 1$, $K(0.82) = \infty$

нулевая, т.е. образует узел (см. рис. 2). В этой точке никаких явлений, подобных опалесценции, нет. Следовательно, дело не в больших кластерах-флуктуациях, а в катастрофе Арнольда.

Зависимость $A(\rho, T_r)$ при $\rho > \rho_c$ изображена на рис. 8.

Рис. 8. Зависимость jamming-фактора $A(\rho)$ для сверхкритических плотностей вдоль изотерм $T_r = 1$ (на Zeno line $A = 0.004$, $a = 1.06$); $T_r = 1.2$ (на Zeno line $A = 0.59$, $a = 2.1$); $T_r = 1.5$ (на Zeno line $A = 1.4$, $a = 2.2$); $T_r = 1.8$ (на Zeno line $A = 2.6$, $a = 1.8$) при $\rho > \rho_c$ для модели Ван-дер-Ваальса

Зависимость jamming-фактора $A(P_r, T_r)$ “ступенчатая”, т.е. между значениями $A(P_r, T_r)$ и $A(P_r + \Delta, T_r)$, где Δ сколь угодно малая величина, проходит время $t \gg \tau$ установления нового равновесия. Несмотря на это, мы даем график “непрерывной” зависимости $A(P_r, T_r)$ для каждой изотермы (в качестве примера выбрав 4 изотермы). Физикам важно понимать, что величину $A(P_r, T_r)$ математики запрещают дифференцировать. Однако для Ω -потенциала и $V = 1$ получаем $\Omega = P_r$ (см. рис. 9).

Полное совпадение изотерм кластерной губки (нормальной компоненты) вплоть до Zeno line по модели Ван-дер-Ваальса и по UD-статистике показано на рис. 10.

Рис. 9. Значения jamming-фактора $A(P, T_r)$ для $T_r = 1$, $T_r = 1.2$, $T_r = 1.5$, $T_r = 1.8$ при $\rho > \rho_c$

Рис. 10. Совпадение изотерм газа по Ван-дер-Ваальсу (сплошные линии) с изотермами при $A = A(P, T_r)$ (пунктирные линии) для изотерм $T_r = 1$, $T_r = 1.2$, $T_r = 1.5$, $T_r = 1.8$

Рис. 11. Изотермы газа мономеров

Фазовый переход через критическую изохору – это особый переход. При $\rho < \rho_c$ кластеры – это флуктуации, т.е. время релаксации и перехода в равновесную обратимую термодинамику настолько велико, что мы не можем уследить за те редкие промежутки, в которые мы наблюдаем квазистатический процесс согласно Кара-

теодори, за отдельным кластером. Мы можем лишь подсчитать процент кластеров данного размера при данной температуре.

При $\rho > \rho_c$ система кластеров начинает взаимодействовать и образовывать “полу-бесконечную цепочку”, по которой можно передать сигнал. Автор назвал систему кластеров “кластерной губкой”, плотность которой достаточно резко увеличивается при повышении давления и jamming-фактор $A(P_r, T_r)$ резко падает, доходя почти при $Z = 1$ до несжимаемой “пемзы”.

Что касается газовой серии мономеров, то как видно из рис. 11, плотность газа увеличивается на изотерме пропорционально увеличению давления, как в случае идеального газа. Как говорилось в [16], математически это идентично двухжидкостной модели Тисса–Ландау.

Повторяем, что свертхтекучесть здесь не квантовая, а “математическая” – результат интерпретации Каратеодори обратимого процесса (вязкость $1/Re$ нужно положить равной нулю, чтобы процесс был обратимым). В этом смысле газ мономеров “свертхтечет” сквозь кластерную губку.

В заключение приведем формулы для смеси идеальных газов (см. [18]).

Пусть ρ_1^c и ρ_2^c – критические плотности (в г/см^3), а m_1 и m_2 – массы молекул соответствующих газов. N_1 и N_2 пропорциональны молярным концентрациям:

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = \alpha, \quad (22)$$

$$\frac{N_2}{N_1 + N_2} = \beta, \quad (23)$$

$$N = N_1 + N_2, \quad \alpha + \beta = 1. \quad (24)$$

Из аддитивности энтропии при $\mu = 0$ получаем

$$Z^c(\gamma^c + 2) = \alpha(\gamma_1^c + 2)Z_1^c + \beta(\gamma_2^c + 2)Z_2^c. \quad (25)$$

Автор выражает глубокую благодарность профессору С. М. Фролову за дискуссии относительно взрывов сверхкритических смесей, профессору В. С. Воробьеву, в тесном контакте с которым выполнена эта работа и который на компьютере проверил все графики, а также Д. С. Миненкову за построение графиков.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Н. М. Кузнецов, В. В. Козында, В. Я. Басевич, С. М. Фролов, “Уравнения состояния метана, кислорода и их смесей: расчет температуры и давления смесей в камере сгорания жидкостного ракетного двигателя перед воспламенением”, Горение и взрыв, **6**, ТОРУС ПРЕСС, М., 2013, 19–25.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика*, Наука, М., 1976.
- [3] P. Erdős, J. Lehner, “The distribution of the number of summands in the partitions of a positive integer”, *Duke Math. J.*, **8**:2 (1941), 335–345.
- [4] V. P. Maslov, “Old mathematical errors in statistical physics”, *Russ. J. Math. Phys.*, **20**:2 (2013), 214–229.
- [5] В. П. Маслов, “Двухфлюидная картина надкритических явлений”, *ТМФ*, **180**:3 (2014), 394–432.

- [6] В. П. Маслов, “Математические аспекты слабо неидеального бозе- и ферми-газа на кристаллической подложке”, *Функц. анализ и его прил.*, **37**:2 (2003), 16–27.
- [7] В. П. Маслов, *Теория возмущений и асимптотические методы*, Изд-во Моск. ун-та, М., 1965.
- [8] D. A. Gyorog, E. F. Obert., “Virial coefficients for argon, methane, nitrogen, and xenon”, *AIChE J.*, **10**:5 (1964), 621–625.
- [9] V. P. Maslov, “Supercritical and critical states of fluids: new distribution and main invariants”, *Math. Notes*, **96**:5 (2014), 732–738.
- [10] В. П. Маслов, *Асимптотические методы и теория возмущений*, Наука, М., 1988.
- [11] R. P. Feynman, A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill Publ., New York, 1965.
- [12] V. P. Maslov, “Violation of Carathéodory axioms at the critical point of a gas. Frenkel point as a critical point of the transition “liquid-amorphous solid” in the region of negative pressure”, *Math. Notes*, **96**:6 (2014), 977–982.
- [13] В. И. Арнольд, *Теория катастроф*, Наука, М., 1990.
- [14] D. Yu. Ivanov, *Critical Behavior of Non-ideal Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [15] V. P. Maslov, “Calculation of the number of collective degrees of freedom and of the admissible cluster size for isotherms in the Van-der-Waals model in supercritical states”, *Russ. J. Math. Phys.*, **21**:4 (2014), 494–503.
- [16] V. P. Maslov, “Undistinguishing statistics of objectively distinguishable objects: Thermodynamics and superfluidity of classical gas”, *Math. Notes*, **94**:5 (2013), 722–813.
- [17] Б. Б. Кадомцев, *Коллективные явления в плазме*, Наука, М., 1988.
- [18] V. P. Maslov, “On homogeneous mixtures of gases”, *Math. Notes*, **89**:5 (2011), 706–711.

В. П. Маслов

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Московский государственный институт электроники
и математики – Высшая школа экономики

Институт проблем механики

им. А. Ю. Ишлинского РАН, г. Москва

E-mail: v.p.maslov@mail.ru

Поступило

24.10.2014