Math-Net.Ru
Общероссийский математический портал

И. И. Новиков, В. А. Рабинович, Ю. Е. Шелудяк, О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость–газ на основе закономерностей теории критических явлений,
Докл. РАН, 1994, том 335, номер 3, 308–309

https://www.mathnet.ru/dan49682

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
https://www.mathnet.ru/rus/agreement

Параметры загрузки:
IP: 18.97.14.85
6 декабря 2025 г., 17:54:13

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, 1994, том 335, № 3, с. 308 - 309

ФИЗИКА

УДК 536.71:536.44

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ЕДИНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ НА ОСНОВЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕОРИИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

© 1994 г. Академик И. И. Новиков, В. А. Рабинович, Ю. Е. Шелудяк

Поступило 20.10.93 г.

Поведение различных физических систем вблизи их критических точек определяется скэйлинговым уравнением состояния, связывающим упорядочивающее поле H, параметр порядка M и приведенную температуру $t = (T - T_{кр})/T_{кр}$ [1, 2]. Несмотря на большое количество формулировок скэйлинговых уравнений состояния, все они могут быть преобразованы друг в друга, так как представляют собой выраженное различными способами математическое отображение одних и тех же физических закономерностей: появление ниже критической температуры $T_{кр}$ в нулевом поле $H = 0$ ненулевого параметра порядка, подчиняющегося степенному закону $M = B(-t)^{\beta}$, и существование аналогичных степенных законов для других термодинамических функций на различных путях подхода к критической точке. Здесь мы будем использовать скэйлинговое уравнение состояния в формулировке Вайдома [3]

$$H = DM|M|^{\delta-1}h(x) \qquad (1)$$

и в параметрическом представлении Шофилда [4]

$$H = ar^{\beta\delta}\theta(1 - \theta^2), \qquad (2)$$

где $h(x)$ – скэйлинговая функция; $x = t/|M|^{1/\beta}$; β и δ – критические показатели; B и D – критические амплитуды; r и θ – параметрические переменные, связанные с параметром порядка и температурой соотношениями

$$M = kr^{\beta}\theta, \quad t = r(1 - b^2\theta^2);$$

a и k – индивидуальные постоянные, b – универсальная постоянная уравнения (2).

Для применения уравнений (1) и (2) необходимо определить для каждой физической системы величины, являющиеся параметром порядка и упорядочивающим полем. Принято считать, что параметром порядка системы жидкость–газ является отклонение плотности от критического значения $M = \Delta\rho = (\rho - \rho_{кр})/\rho_{кр}$, а упорядочивающим полем – отклонение химического потенциала μ от аналитической зависимости $\mu_a(t)$, которую он имеет на пограничной кривой и критической изохоре $H = [\mu - \mu_a(t)]/(P_{кр}v_{кр})$.

Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ, Москва

В качестве упорядочивающего поля системы жидкость–газ можно было бы выбрать давление

$$\Delta P = (P - P_{кр})/P_{кр},$$

однако экспериментальные исследования свидетельствуют о возможной неаналитичности кривой упругости $P_{\sigma}(T_{\sigma})$ в критической точке.

Область надежного описания термодинамических свойств жидкостей и газов скэйлинговыми уравнениями состояния с использованием $H = \Delta\mu$ и $M = \Delta\rho$ очень мала. Для ее расширения в уравнения (1) и (2) вводят поправочные члены к асимптотическим зависимостям и члены, учитывающие асимметрию термодинамических функций относительно критической точки. Это приводит к значительному усложнению скэйлинговых уравнений, а область их применимости остается весьма ограниченной. В какой-то мере эта проблема зашла в тупик, и дальнейшее ее развитие наталкивается на преодоление математических трудностей, из-за которых уравнения нередко теряют физический смысл.

Возможный выход из сложившейся ситуации подсказывает уравнение Ван-дер-Ваальса, которое без каких-либо допущений преобразуется к скэйлинговой форме (1), (2) [5] и может быть применено не только в узкой окрестности критической точки, но и в широкой области существования жидкости и газа:

$$(\Delta P - 4t)\left(1 - \frac{\Delta\rho}{2}\right) = \frac{3}{2}\Delta\rho^3\left(1 + 4\frac{t}{\Delta\rho^2}\right) = D\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}f(x); \qquad (3)$$

$$(\Delta P - 4t)\left(1 - \frac{\Delta\rho}{2}\right) = 12\,(b^2 - 1)^{1/2}r^{3/2}\theta\,(1 - \theta^2) = ar^{\beta\delta}\theta\,(1 - \theta^2). \qquad (4)$$

Аналогичный вид уравнение Ван-дер-Ваальса имеет и в переменных μ, ρ, T:

$$\Delta\mu\frac{[1 + f(\Delta\rho)]^{1/2}}{1 + t} = \frac{3}{2}(\Delta\rho^*)^3\left[1 + 4\frac{t^*}{(\Delta\rho^*)^2}\right] = 12\,(b^2 - 1)^{1/2}r^{3/2}\theta\,(1 - \theta^2), \qquad (5)$$

где

$$\Delta\mu = \frac{\mu}{P_{кр} v_{кр}} - \mu_0 - \mu_1 t - f_0(t);$$

$f_0(t)$ – температурная зависимость свободной энергии идеального газа;

$$\mu_0 = \frac{8}{3}\ln\frac{3}{2} - 2, \quad \mu_1 = 4 + \frac{8}{3}\ln\frac{3}{2}, \quad f(\Delta\rho) =$$

$$= -\frac{1}{4}\Delta\rho + \frac{9}{20}\Delta\rho^2 - \frac{1}{4}\Delta\rho^3 + \frac{31}{112}\Delta\rho^4 - \frac{27}{128}\Delta\rho^5 + \ldots,$$

$$t^* = t/(1+t), \qquad \Delta\rho^* = \Delta\rho\,[1 + f(\Delta\rho)]^{1/2}.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса допускает два равнозначных выбора параметра порядка и упорядочивающего поля:

$$M = \Delta\rho, \quad H = (\Delta P - 4t)\,(1 - \Delta\rho/2), \tag{6}$$

$$M = \Delta\rho^* = \Delta\rho\,[1 + f(\Delta\rho)]^{1/2},$$

$$H = \Delta\mu\frac{[1 + f(\Delta\rho)]^{1/2}}{1+t}. \tag{7}$$

В отличие от существующих представлений соотношения (6) и (7) показывают, что упорядочивающим полем системы жидкость–газ является произведение функции от плотности на отклонение давления или химического потенциала от их линейной температурной зависимости на критической изохоре. Поэтому ниже критической температуры линией нулевого поля является не пограничная кривая, а продолжение критической изохоры в двухфазную область $P(T, v_{кр})$ или $\mu(T, v_{кр})$. Температурная зависимость параметра порядка $M = B(-t)^\beta$ соответствует не бинодали, определяемой из условия одновременного равенства температур, давлений и химических потенциалов сосуществующих фаз, а псевдобинодали, определяемой ортобарическими плотностями для линии $P(T, v_{кр})$ или плотностями для линии $\mu(T, v_{кр})$. Переход к каноническим переменным теории критических явлений, упорядочивающему полю и параметру порядка в системе жидкость–газ может также сопровождаться перенормировкой выражений для плотности и температуры. А это означает, что использование предсказываемых уравнением Ван-дер-Ваальса общих выражений для параметра порядка и упорядочивающего поля вместо их асимптотических аналогов может привести к существенному расширению области применимости скэйлинговых уравнений состояния.

В соответствии с концепцией универсальности критических явлений в последнее время при составлении скэйлинговых уравнений состояния системы жидкость–газ в большинстве работ используют теоретические значения критических показателей $\beta = 0.325$, $\delta = 4.8$, предсказываемые трехмерной моделью Изинга. Однако при эмпирическом описании термодинамической поверхности более удобны принятые ранее "компромиссные" показатели $\beta = 0.34 - 0.35$, $\delta = 4.5$. Ввиду неоднозначности интерпретации экспериментальных данных в критической области нельзя с полной уверенностью утверждать существование экспериментального подтверждения или опровержения одного из наборов критических показателей. Однако при использовании более точных выражений для параметра порядка и упорядочивающего поля простые степенные законы могут быть справедливы в широкой области параметров состояния, что открывает возможность надежного экспериментального определения критических показателей.

Хорошо известно, что критические показатели определяются размерностью системы d и числом компонентов параметра порядка n. В работе [6] предложены эмпирические зависимости, воспроизводящие теоретические оценки значений критических показателей при $n = 1$ в области от $d = 1$ до $d = 4$, включая нецелочисленные значения d,

$$\beta = \frac{\ln 2}{2\ln d}\left[d - 2 + \left(\frac{4-d}{d+2}\right)^2\right], \tag{8}$$

$$\delta = \frac{d + 2 - ((4-d)/(d+2))^2}{d - 2 + ((4-d)/(d+2))^2}. \tag{9}$$

Особо отметим, что возможность существования нецелочисленной размерности d физических систем упоминается в работах [7, 8]. Если допустить, что в рамках рассмотренной здесь модели размерность близка к $d = 3.1$, то уравнения (8) и (9) приводят к значениям критических показателей, близким к "компромиссным" [9]. Поскольку критические явления представляют собой особый класс фазовых переходов второго рода, полученный результат может служить некоторой основой для дополнительных исследований.

Таким образом, современная теория критических явлений содержит в себе предпосылки для создания единого уравнения состояния жидкостей и газов, однако для реализации этих предпосылок необходимы дополнительные экспериментальные исследования и рассмотрение этих результатов с предложенных позиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
2. *Фишер М.* В кн.: Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 245 - 369.
3. *Widom B.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 11. P. 3898 - 3905.
4. *Schofield P.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. № 12. P. 606 - 608.
5. *Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А.* // ИФЖ. 1993. Т. 64. № 3. С. 341 - 349.
6. *Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А.* // ТВТ. 1993. Т. 31. № 6. С. 49 - 53.
7. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: Мир, 1990. 342 с.
8. *Берже П., Помо И., Видаль К.* Порядок в хаосе. М.: Мир, 1991. 367 с.
9. *Rabinovich V.A., Sheludyak Yu.E.* // High Temp.–High Pressur. 1992. V. 24. P. 455 - 464.