УДК 536.71

Описание метастабильной области в рамках параметрического представления масштабной теории

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

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский
университет информационных технологий, механики и оптики*

Исследована возможность одновременного описания в рамках параметрического представления масштабной теории однофазной и метастабильной областей.
Ключевые слова: уравнение состояния, масштабная функция, спинодаль.

The description of metastable area within the limits of parametric representation of the scale theory

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

*National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics*

Possibility of the simultaneous description within the limits of parametric representation of the scale theory of uniphase and metastable areas is explored.
Key words: equation of state, scale function, spinodal.

Описание метастабильной области в области сильно развитых флуктуаций плотности до сих пор является сложной задачей. Одной из характеристик того насколько верно уравнения состояния скейлингового вида описывают область метастабильных состояния, является удовлетворяет ли данное уравнение равенствам [1]:

$$\left(\partial T/\partial s\right)_p = 0 \quad \text{и} \quad \left(\partial p/\partial v\right)_T = 0 \tag{1}$$

или

$$D = u''_{ss} u''_{vv} - \left(u''_{sv}\right) = 0, \tag{2}$$

где T – абсолютная температура; s – энтропия; p – давление; v – удельный объем; u – внутренняя энергия; D – детерминант устойчивости; $u''_{ss} = \partial \quad \partial \quad _{v}$; $u''_{vv} = -\partial \quad \partial \quad _{s}$.

В [2–5] задача описания окрестности критической точки, включая область метастабильных состояний, решена на основе масштабного уравнения, связывающего свободную энергию Гельмгольца $F(\rho$ с масштабной переменной x:

$$\frac{\rho}{p_c} F(\rho, T) = \left|\Delta\rho\right|^{\delta+1} a(x) + \frac{\rho}{p_c} F_0(T) + A_0(T), \tag{3}$$

где p_c – критическое давление; δ – критический индекс критической изотермы; ρ – плотность; $x = \tau/|\Delta\rho|^{1/\beta}$; $\tau = T/T_c - 1$; $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$; ρ – критическая плотность; T_c – критическая температура; β – критический индекс кривой сосуществования; $F_0(T)$ и $A_0(T)$ – регулярные функции температуры; $a(x)$ – масштабная функция свободной энергии, которая задается в виде зависимости

$$a(x) = A\left((x+x_1)^{2-\alpha} - \frac{x_1}{x_2}(x+x_2)^{2-\alpha}\right)^{2-\alpha} + B(x+x_3)^{\gamma} + C, \tag{4}$$

где α – критический индекс изохорной теплоемкости C_v; x_1, x_2 и x_3 – параметры, которые могут быть рассчитаны на основе критических индексов и параметра x_0 линии насыщения, которая в асимптотической окрестности критической точки описывается уравнением:

$$\tau = -x_0\,|\Delta\rho|^{1/\beta}. \tag{5}$$

В [6, 7] показано, что масштабная функция по своим численным характеристикам не уступает известным параметрическим уравнениям состояния [8–10]. Вместе с тем использование в качестве исходной термодинамической функции давления, как функции химического потенциала и температуры, позволяет в рамках параметрического представления успешно решить задачу описания метастабильных состояний в критической области. Действительно, уравнение состояния, построенное в рамках модели [11] и записанное в терминах параметрического уравнения линейной модели [8] имеет следующий вид [12]:

$$P = P_0(\tilde{T}) + \Delta\mu^* \cdot t \cdot P_1 + \Delta\mu^* + \Delta P(r,\theta), \tag{6}$$

где $P = \pi \cdot \tilde{T}$; $\pi = p/p_c$; $\Delta\mu^* = \mu^* - \mu_0^*(\tilde{T})$; $\mu^* = \mu\rho_c T_c/(p_c T)$; $t = 1 - \tilde{T}$; $\tilde{T}$; $P_0(\tilde{T})$, μ $\tilde{}$ – регулярные функции.

Функции Δ θ и $\Delta\mu$ определяются на основе уравнений:

$$\Delta P(r,\theta) = \sum_{i=0}^{1} r^{2-\alpha_i} a k_i p_i(\theta), \tag{7}$$

$$\Delta\mu^* = a r^{\beta\delta}\theta\left(1-\theta^2\right), \tag{8}$$

$$t = r\left(1 - b^2\theta^2\right) - c\cdot\Delta\mu^*, \tag{9}$$

где $\alpha_0 = \alpha$; $\alpha_1 = \alpha - \Delta$; $p_i(\theta)$ – регулярная функция; θ, r – криволинейные координаты.

Теплоемкость C_v, рассчитанная по уравнению состояния (6), имеет вид:

$$\frac{\tilde{C}_v}{\tilde{T}^2} = \frac{d^2P}{d\tilde{T}^2} - \omega\frac{d^2\mu_0^*}{d\tilde{T}^2} - \frac{2R_1}{\tilde{K}_T} + \left(\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial t^2}\right)_{\Delta\mu^*} -$$

$$- \frac{2R_1}{\tilde{K}_T}\left(\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial t \partial \Delta\mu^*}\right) - \tilde{K}_T^{-1}\left(\frac{\partial^2 \Delta P}{\partial t \partial \Delta\mu^*}\right)^2, \qquad (10)$$

где $\tilde{C}_v = C_v T_c / (v p_c)$; $\tilde{K}_T = \left(\partial\omega / \partial\mu^*\right)_T$.

Изотермическая сжимаемость, согласно (6), определяется выражением:

$$\tilde{K}_T = \sum_{i=0}^{1} r^{-\gamma_i}\frac{k_i}{a}u_i(\theta) + 2cr^{\beta_i - 1}k_i v_i(\theta) + c^2 r^{-\alpha_i} a k_i w_i(\theta), \qquad (11)$$

где $\beta_{\,} = \beta$; $\gamma_{\,} = \gamma$; $\beta_1 = \beta + \Delta$; $\gamma_{\,} = \gamma + \Delta$.

Функции $u_i(\theta$, v_i θ , w_i θ имеют вид:

$$u_i(\theta) = \left(1 - b^2(1 - 2\beta_i)\theta^2\right) / q(\theta), \qquad (12)$$

$$v_i(\theta) = \left(\beta_i(1 - 3\theta^2)\theta - \beta\delta(1 - 3\theta^2)\theta\right) / q(\theta), \qquad (13)$$

$$w_i(\theta) = \left((1 - \alpha_i)(1 - 3\theta^2)s_i(\theta) - \beta\delta(1 - 3\theta^2)s_i'(\theta)\right) / q(\theta), \qquad (14)$$

где $s_i =$ + θ ; s_{i0} и s_{i1} – постоянные; функция q θ имеет вид:

$$q(\theta) = 1 + \left(b^2(2\beta\delta - 1) - 3\right)\theta^2 - b^2(2\beta\delta - 3)\theta^4. \qquad (15)$$

Из (10), (11) следует, что уравнение

$$\sum_{i=0}^{1} r^{-\gamma_i}\frac{k_i}{a}u_i(\theta) + 2cr^{\beta_i - 1}k_i v_i(\theta) + c^2 r^{-\alpha_i} a k_i w_i(\theta) = 0 \qquad (16)$$

определяет на термодинамической поверхности геометрическое место точек, удовлетворяющих равенствам:

$$\partial \quad \partial \quad = \quad \text{и} \quad \partial \quad \partial \quad = \quad . \qquad (17)$$

Геометрическое место точек, удовлетворяющих (17), получило название линии псевдокритических точек [13–17]. Причем, как показано в [13], справедливо утверждение:

$$\partial \quad \partial \quad = \quad \Leftrightarrow \quad \partial \quad \partial \quad = \quad . \qquad (18)$$

Уравнение (6) в соответствии с условиями (1) воспроизводит на термодинамической поверхности термическую спинодаль. Действительно, расчеты показывают, что в рамках рассматриваемого подхода уравнение

$$1+\left(b^2(2\beta\delta-1)-3\right)\theta^2-b^2(2\beta\delta-3)\theta^4=0 \qquad (19).$$

описывает линию точек, в которых выполняется равенство $\partial \quad \partial \quad =$.

Так как:

$$1+\left(b^2(2\beta\delta-1)-3\right)\theta^2-b^2(2\beta\delta-3)\theta^4=\left(1-\left(b^2(1-\beta)\right)\theta^2\right)\times$$

$$\times\left(1+\left(2\gamma b^2-3\right)\theta^2\right),$$

то уравнение термической спинодали имеет вид:

$$\theta=\pm\left(b\sqrt{1-2\beta}\right)^{-1}. \qquad (20)$$

Из (10) непосредственно следует, что C_v в каждой точке (20) при $\rho\neq\rho$ имеет конечные значения. Это ещё раз подтверждает установленный автором [13] факт, что термическая спинодаль и линия особых точек C_v – разные кривые, имеющие лишь одну общую точку, а именно, критическую точку.

Расчеты, выполненные на основе (6) показали, что уравнение линии насыщения описывается равенствами

$$\frac{\rho^-+\rho^+}{2\rho_c}=1+R_1 t+\sum_{i=0}^{1} c r^{1-\alpha_i} a k_i s_i(\theta=1), \qquad (21)$$

$$\frac{\rho^+-\rho^-}{2\rho_c}=\sum_{i=0}^{1} r^{\beta_i} k_i \qquad (22)$$

и хорошо согласуется с результатами [18–20].

Уравнение (3), (4) не учитывает асимметрию системы жидкость-пар в соответствии с (21), (22). Однако, в [21–25] показано, что используя обобщенную масштабную переменную $\tilde{x}$ и масштабную функцию свободной энергии

$$a\,\tilde{x} \quad \sum_{i=} \quad \tilde{} \quad \sum_{=} \quad \tilde{} \quad \sum_{=} \quad \tilde{} \quad .$$

можно на основе метода псевдокритических точек [16, 17] построить в физических переменных уравнение состояния, не уступающее по своим характеристикам уравнению (6).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что параметрическое уравнение $a(\tilde{x})=\sum_{i=1} a_i(\tilde{x}+x_{1i})^{2-\alpha}+\sum_{i=1} b_i(\tilde{x}+x_{2i})^{\beta\delta}+\sum_{i=1} d_i(\tilde{x}+x_{3i})^{\gamma}+c_i$ скейлингового вида (6) может найти применение не только для расчета регулярной части термодинамической поверхности, но и для описания области метастабильных состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипов В.П., Синицин Е.Н.,Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. – М.: Атомиздат. 1980. –208 с.

2. Рыков В.А. Метод расчета ρ-Т параметра спинодали // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. 50, № 4. С. 675–676.

3. Рыков В.А. Метод расчета ρ-Т- параметров границы устойчивости однородного состояния вещества // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 8. С. 2070–2072.

4. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния, верно воспроизводящее метастабильную область // Инженерно-физический журнал. 1985. Т. 49, № 3. С. 506–507.

5. Рыков В.А. Структура сингулярных членов свободной энергии, верно воспроизводящих неасимптотические поправки термодинамических функций // Инженерно-физический журнал. 1985. Т.49, № 6. С. 1027–1033.

6. Рыков В.А. Методика выбора масштабной функции свободной энергии // Журнал физической химии. 1984. Т. 58, № 11. С. 2852–2853.

7. Рыков В.А. Масштабные функции свободной энергии Ar, $C_2 H_6$, CO_2, Xe, N_2, O_2. // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, Вып. 3. С. 792.

8. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near the critical point // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22, № 12. P. 606–609.

9. Лысенков В.Ф., Рыков В.А., Яковлева М.В. Рабочая область асимптотических масштабных уравнений состояния // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28, № 5. С. 1034.

10. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Изд-во ИВТАН. 1992. № 1 (93). – 78 с.

11. Wegner F.J. Correction to scaling laws // Phys. Rev. 1972. V. 5. № 11. P. 4529–4536.

12. Ley-Koo M., Sengers I.V. On corrections to scaling in the thermodynamical Properties of fluids near the critical point // Proc. of the 8^{th} Symposium on Thermophysical properties, NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, June 15–18. – 1981. Copyright 1982 by ASME. V. 1. P. 377–382.

13. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $\partial \quad \partial \quad_{v} =$ и $\partial \quad \partial \quad_{t} =$ // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905.

14. Рыков В.А. Уравнение «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2606–2609.

15. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 789–793.

16. 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.

17. Рыков В.А., Варфоломеева Г.Б. Анализ масштабного уравнения состояния в физических переменных с учетом неасимптотических членов // Инженерно-физический журнал. 1988. Т. 54, № 4. С. 666–667.

18. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: проблемы и некоторые решения // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30–55.

19. Устюжанин Е.Е., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Шишаков В.В., Рыков В.А. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения:

характеристики и критерии // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2009. № 36. С. 110–112.

20. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств вещества на линии насыщения: перспективы и ограничения // Вестник Московского энергетического института. 2011. № 6. С. 167–179.

21. 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.

22. Рыков В.А., Рыкова И.В. Единое уравнение состояния хладагента R134a, учитывающее особенности критической области // Вестник Международной академии холода. 2000. № 3. С. 29.

23. 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/

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

25. Рыков С.В. и др. Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 1. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/