УДК 536.71

Описание метастабильной области непараметрическими уравнениями состояния скейлингового вида

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

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В работе модифицировано уравнение состояния, полученной на основе анализа феноменологического уравнения состояния Мигдала. Полученное масштабное уравнение может быть использовано для описания области метастабильных состояния, в частности, термической спинодали.

Ключевые слова: уравнение состояния, метастабильная область, спинодаль, линия псевдокритических точек.

The description of metastable area nonparametric scaling equations of state

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

National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics

In article the equation of state, gained on the basis of the analysis of a phenomenological equation of state of Migdal is modified. The gained scale equation can be used for the description of area metastable states, in particular, thermal spinodal.

Key words: equation of state, metastable area, spinodal, line of pseudo-critical points.

При построении масштабных уравнений состояния в физических переменных одним из признаков, насколько физически обосновано данное уравнение, является то обстоятельство, каким образом как оно воспроизводит метастабильную область [1–12]. Рассмотрим масштабное уравнение:

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho,T)=|\Delta\rho|^{\delta+1}a(x)+\frac{\rho}{p_c}\mu_0(T)+\frac{\rho_c}{p_c}F_0(T), \qquad (1)$$

Кудрявцева И.В. и др. Описание метастабильной области непараметрическими уравнениями состояния скейлингового вида/ КУДРЯВЦЕВА И.В., РЫКОВ А.В., РЫКОВ С.В.// научный журнал НИУ ИТМО. СЕРИЯ «ХОЛОДИЛЬНАЯ ТЕХНИКА И КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ», 2013. - №2. [ЭЛЕКТРОННЫЙ РЕСУРС]: HTTP://REFRIGERATION.IHBT.IFMO.RU/

где F ρ – свободная энергия Гельмгольца; ρ_c и p_c – критическая плотность и критическое давление, соответственно; ρ – плотность; T – абсолютная температура; F T и μ_0 – регулярные функции температуры; x – масштабная переменная, определяемая равенством $x = \tau\ \Delta\rho^{1/\beta}$; $\tau =$ – ; $\Delta\rho = \rho\ \ \rho_c$ – ; β и δ – критические индексы кривой сосуществования и критической изотермы.

В работе [13], на основе анализа феноменологического уравнения состояния Мигдала [14]:

$$\Delta\mu \cdot K_T^{(\beta+\gamma)/\gamma} = \varphi(m), \tag{2}$$

рассчитана масштабная функция свободной энергии Гельмгольца a x:

$$a_0(x) = -\frac{\beta}{K_0 x_1^{2\beta}(2-\alpha)}\left(1 + \frac{1}{x_1^{2\beta}}\varphi_3^*\right)(x+x_1)^{2-\alpha} + \frac{1}{2K_0}(x+x_1)^{\gamma}. \tag{3}$$

Здесь $\Delta\mu = (\rho_c/p_c)(\mu(\rho,T) - \mu_0(T))$; x_1 – постоянная; α и γ – критические индексы изохорной теплоемкости C_v и изотермической сжимаемости K_T, соответственно; m – параметр порядка, определяемый на основе равенства:

$$\Delta\rho \cdot K_T^{\beta/\gamma} = m. \tag{4}$$

Функция φ задается равенством:

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

где φ_3 – постоянный коэффициент.

В [15] впервые рассмотрена и проанализирована масштабная функция свободной энергии в виде

$$a_0(x) = A(x+x_1)^{2-\alpha} + B(x+x_1)^{\gamma} + C, \tag{6}$$

где A, B и C – постоянные, причем C выбирается таким образом, чтобы обеспечит выполнение требования равенства химических потенциалов на линии фазового равновесия:

$$\mu^+ = \mu^-. \tag{7}$$

Показано, что выражение (6) качественно правильно, т. е. в соответствии с требованиями масштабной теории критических явлений, воспроизводит поведение C_v и K_T

только в том случае, если коэффициенты A и B, входящие в (6), удовлетворяют неравенствам A<0 и B>0. Если же одновременно A>0 и B>0 или A<0 и B<0, то на критической изохоре в асимптотической окрестности критической точки одна из термодинамических функций (C_v или K_T) принимает отрицательные значения, что физически неверно.

Так как в работе [13] вместо (2) и (4) использованы зависимости:

$$\Delta\mu \cdot K_{T,n}^{(\beta+\gamma)/\gamma} = \varphi(m), \tag{8}$$

$$\Delta\rho \cdot K_{T,n}^{\beta/\gamma} = m, \tag{9}$$

где $K_{T,n}$ – сингулярная составляющая изотермической сжимаемости, выбранная на основе гипотезы Бенедека [16] в виде зависимости

$$K_{T,n} = K_0 \cdot \left|\tau + x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}\right|^{-\gamma}, \tag{10}$$

то постоянная K_0 строго положительна. Следовательно, масштабное уравнение (1), (3) качественно верно, т. е. в соответствии с требованием:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0, \tag{11}$$

воспроизводит на термодинамической поверхности термическую спинодаль.

Обратим внимание на то, что согласно (10), уравнение

$$\tau = -x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta} \tag{12}$$

описывает геометрическое место точек, удовлетворяющих (11). Однако, после подстановки (10) в уравнение (8), с учетом (5) и (9), происходит перенормировка и уравнение (12) описывает уже линию псевдокритических точек, удовлетворяющих следующим равенствам [11]:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = 0, \tag{13}$$

где v – удельный объем.

Таким образом, постоянная x_1 является характеристикой линии псевдокритических точек. Уравнение спинодали (11) в рамках подхода, развитого в [13, 17], определяется на основе равенства:

$$\left(x+x_1\right)^{1-\alpha}+3\varphi_3^*\left(x+x_1\right)^{\gamma+1}+\left(\delta-1\right)\cdot x_1\cdot\left(x+x_1\right)^{2-\alpha}+\varphi_3^*\cdot\left(\delta-3\right)\cdot x_1=0, \quad (14)$$

которое следует из выражения для производной $\partial \quad \partial\rho$, рассчитанной по уравнению (1), (3):

$$\left(\partial p/\partial\rho\right)_T=\frac{p_c\cdot\rho}{A\cdot\rho_c^2}\left[\left(\tau+x_1\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma}+3\cdot\left(\Delta\rho\right)^2\cdot\varphi_3^*\cdot\left(\tau+x_1\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta}+\right.$$
$$+\left(\Delta\rho\right)^{1/\beta}\cdot\left(\delta-1\right)\cdot x_1\cdot\left(\tau+x_1\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma-1}+ \quad (15)$$
$$\left.+\varphi_3^*\cdot\left(\Delta\rho\right)^{2+1/\beta}\cdot\left(\delta-3\right)\cdot x_1\cdot\left(\tau+x_1\left|\Delta\rho\right|^{1/\beta}\right)^{\gamma-2\beta-1}\right].$$

Заметим, что при φ =0 уравнение (1), (3) не воспроизводит границу устойчивости однородного состояния вещества в соответствии с (11), однако этот недостаток может быть преодолен, если воспользоваться методом псевдокритических точек в интерпретации [8] и привести (3) к следующему виду:

$$a_0\left(x\right)=-\frac{\beta}{K_0x_1^{2\beta}\left(2-\alpha\right)}\left(1+\frac{1}{x_1^{2\beta}}\varphi_3^*\right)\left(x+x_1\right)^{2-\alpha}+\frac{1}{2K_0}\left(x+x_2\right)^{\gamma}+C, \quad (16)$$

где $x_1 <$, а постоянна C находится из условия

$$\left(\delta-1\right)\cdot a\left(x\right)-\frac{x}{\beta}a'\left(x\right)=0,$$

обеспечивая тем самым выполнение требования (7).

Таким образом, масштабное уравнение (1), (3) или (16) может быть использовано для описания области метастабильных состояния, в частности, термической спинодали. Термодинамических функций, полученных из (11), (12), в отличии от масштабных уравнений состояния, разработанных на основе феноменологической теории Мигдала [14], имеют простую структуру и не содержат интегралов от дифференциальных биномов. На основе результатов, полученных в этой работе и [13, 17] результатов можно продолжить дальнейшее совершенствование существующих масштабных [18–22] и единых [23–27] уравнений состояния.

Список литературы:

1. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. Метод восстановления границы устойчивости однородной фазы (спинодали) на основе разнородных данных // ТВТ. 1984. Т. 22, № 5. С. 893–897.
2. Абдулагатов И.М. Алибеков Б.Г. Вывод уравнения масштабной теории на основе метода «псевдоспинодальной» кривой // ИФЖ. 1983. Т. 45, № 6. С. 1027–1028.
3. Бойко В.Г., Могель Х.-Й, Чалый А.В. Псевдокритические индексы метастабильного флюида // Термодинамика вблизи спинодали. – Укр. физ. журнал. 1986. Т. 31. № 1. С. 137–143.
4. Лысенков В.Ф. Преобразование Покровского и наличие спинодали у расчетной термодинамической поверхности // ЖФХ. 1990. Т. 64, № 9. С. 2584–2585.
5. Schofield P, Litster I.D., Ho I.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 23, № 19. P. 1098–1102.
6. Sorensen C.M., Semon M.D. Scaling equation of state derived from the pseudospinodal // Phys. Rev. (A). 1980. V. 21, № 1. P. 340–346.
7. Рыков В.А. Метод расчета ρ-T параметра спинодали // ИФЖ. 1986. Т. 50, № 4. С. 675–676.
8. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 10. С. 2605–2607.
9. 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.
10. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния, верно воспроизводящее метастабильную область // ИФЖ. 1985. Т. 49, № 3. С. 506–507.
11. Рыков В.А. Уравнение спинодальной кривой для асимптотической окрестности критической точки // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 10. С. 2603–2605.
12. Рыков В.А. Описание метастабильной области аргона и R23 на основе метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции “Холодильная техника России. Состояние и перспективы накануне XXI века” – Санкт-Петербург, 15–16 декабря 1998 г. С. 6–7.
13. Кудрявцева И.В. и др. Анализ структуры непараметрического уравнения состояния скейлингового вида / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/
14. Мигдал А.А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559–1573.
15. Рыков В.А. Неаналитическое уравнение состояния и гипотеза «псевдоспинодальной» кривой // Деп. в ВИНИТИ 05.03.85, рег. №2177-85.

16. 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.

17. Кудрявцева И.В. и др. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и метод псевдокритических точек / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Санкт-Петербург: СПб НИУ ИТМО, 2013. – № 2. – Режим доступа: http://refrigeration.open-mechanics.com/

18. 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/

19. 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/

20. Рыков А.В. Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Ассиметричное масштабное уравнение состояния R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.

21. 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.

22. 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.

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. 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/

25. 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.

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

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