

А. Д. АЛЕХИН, Б. Ж. АБДИКАРИМОВ, Л. А. БУЛАВИН, Е. Г. РУДНИКОВ

УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

На основе флуктуационной теории фазовых переходов и модели газа флуктуаций по Ван-дер-Ваальсу предложено уравнение флуктуационной части термодинамического потенциала, на основе которого разработано расширенное уравнение кривой сосуществования жидкость-пар во флуктуационной области. Все параметры этого уравнения связываются с фактором сжимаемости вещества в критической точке. Полученное уравнение состояния апробировано экспериментальными данными температурной зависимости плотности жидкости и пара широкого класса однородных и неоднородных жидкостей в гравитационном поле Земли.

В настоящее время продолжает оставаться актуальной проблема разработки расширенного уравнения состояния вещества в широкой окре-

стности термодинамических параметров, включая и близкую окрестность критической точки (КТ) [1, 2]. Исходя из флуктуационной теории

фазовых переходов (ФТФП) [1, 2] уравнения состояния вещества, которые соответствуют приближению “нулевого скейлинга”, являются симметричными и находят свое применение в близкой окрестности КТ в области параметров $\Delta\rho=(\rho-\rho_k)/\rho_k < 10^{-1}$ и $t=(T-T_k)/T_k < 10^{-2}$; ρ_k , T_k – критические плотность и температура. Однако, при отдалении от КТ свойства реальных физических систем не соответствуют этим симметричным уравнениям состояния вещества.

Действительно, многочисленные экспериментальные исследования показали, что в области параметров $\Delta\rho > 10^{-1}$ и $t > 10^{-2}$ наблюдается систематическое отклонение данных экспериментальных исследований от результатов расчета по симметричным масштабным уравнениям состояния [1, 2]. Для учета этих экспериментальных фактов в теоретических расчетах вводятся два вида поправок: 1) неасимптотические, связанные с описанием широкой окрестности точек фазовых переходов второго рода в идеализированных моделях типа решеточного газа и несжимаемого магнетика; 2) асимметричные, которые характеризуют отличия реальной системы жидкость-газ вблизи КТ от идеализированных моделей. Для введения этих поправок применяют ряд разнообразных методов [3,4], к которым необходимо отнести: 1) метод расширенных разложений; 2) метод алгебры флуктуирующих величин; 3) метод ренормализационной группы (РГ) для введения неасимптотических поправок; 4) разнообразные параметрические модели.

В данной работе для разработки расширенных уравнений состояния вещества в широкой окрестности КТ была использована модель газа флуктуаций по Ван-дер-Ваальсу [5].

Целесообразность обращения к этой модели является физически обоснованной. Действительно, согласно ФТФП [1,2] вещество вблизи КТ представляет собой газ кластеров флуктуаций, размер которых равен радиусу корреляции системы R_c . Флуктуационная часть термодинамического потенциала такой системы имеет вид, подобный уравнению энергии идеального газа

$$F_0 = N_\phi k_B = C_0 R_c - 3. \quad (1)$$

Однако в этой формуле N_ϕ – не число молекул, а число кластеров флуктуаций в одном моле вещества. Именно на основе этой формулы в [1, 2] получены симметричные масштабные уравнения

состояния вещества $\Delta\rho(t, \Delta\mu) = dF_\phi/d\mu$ и $d^2F_\phi/d\mu^2 = dp/d\mu$, которые с большой точностью описывают экспериментальные данные вблизи КТ в интервале параметров $\Delta\rho \leq 10^{-1}$, $t \leq 10^{-2}$.

В связи с этим естественно было предположить, что дополняя свойства невзаимодействующих между собой кластеров флуктуаций ФТФП [1,2] свойствами реального газа по Ван-дер-Ваальсу, можно на базе симметричных масштабных уравнений состояния вещества [1, 2] получить уравнение состояния, которое бы соответствовало более широкой окрестности КТ. Для этого необходимо учесть собственный объем кластеров флуктуаций, силы взаимодействия между ними на расстояниях $r \geq R_c$ и наличие комплексов из n флуктуаций. Таким способом в [5] впервые было получено выражение для флуктуационной части термодинамического потенциала одного моля вещества, которое имеет вид:

$$F_\phi = F_0 \left(1 + \frac{1-\omega}{\omega} \Delta\rho_0\right) \left(1 - \frac{n-1}{n} x\right) - AC_0^3 R_c^{-4}, \quad (2)$$

где $\Delta\rho \approx -\Delta V = (V_k - V)/V_k$; $\omega = (1 - V_0/V_k)$; $\rho_\phi = \rho_k/(1-\omega)$ – плотность вещества внутри флуктуации; “A” – постоянная, характеризующая силы взаимодействия между кластерами флуктуаций на расстояниях $r \geq R_c$; $F_0 = N_\phi k_B = C_0 R_c - 3$ – флуктуационная часть термодинамического потенциала в симметричном приближении ФТФП [1,2]; $\Delta\rho_0 = dF_0/d\mu$; $V_\phi = bN_\phi$ – собственный объем всех флуктуаций в одном моле вещества; $b = 4/3 \cdot \pi R_c^3$ – объем одной флуктуации плотности; V_k – критический объем 1 моля вещества; $C_0 \approx 10-22 \text{ см}^3$ – постоянная величина [5]; отношение $x = N_{\phi n}/N_\phi = x_0 t^{\Delta_0}$ определяет степень ассоциации флуктуаций в системе; N_ϕ – общее число флуктуаций в одном моле вещества; $N_{\phi n}$ – число флуктуаций, которые образуют комплексы из n флуктуаций (при $t \rightarrow 0$ $x \rightarrow 0$).

Используем соотношение (2) для расчетов расширенного уравнения состояния вещества вдоль предельного термодинамического направления границы раздела фаз $\Delta\mu=0$ ($\Delta\mu=(\mu-\mu_0)/\mu_k$; μ_0 – химический потенциал системы на границе раздела фаз; μ_k – критическое значение химического потенциала), вдоль которого уравнения радиуса корреляции имеют вид $R_c^{-1} = t^v \Phi_1(Z_1^*) = t^v \sum_n b_n Z_1^{*n}$. Здесь: $\Phi_1(Z_1^*)$ и $Z_1^* = \Delta\mu |t|^{-\beta\delta} \ll 1$, соответственно, масштабная

функция и масштабная переменная; ν, β, δ – критические показатели ФТФП [1,2].

На основе (1), (2), находим уравнение кривой сосуществования ($\Delta\mu=0$; $\Delta\rho(t<0)=dF/d\mu$)

$$\Delta\rho = \frac{dF}{d\mu} = \quad (3)$$

$$= \pm B_0 |t|^\beta + B_1 |t|^{2\beta} + B_2 |t|^{\beta+\nu} \pm B_3 |t|^{\beta+\Delta_0} + \dots;$$

где $B_0=3C_0b_0^2b_1$; $B_1=k(B_0^2-C_0b_0^3\Gamma_1)$; $B_2=4/3AB_0C_0b_0$; $k=(1-\omega)/\omega$; $\Gamma_1=6C_0B_0^2b_2$; $B_3=B_0 \cdot x_0 \cdot (n-1)/n$.

Необходимо отметить, что полученное уравнение (3) по своему виду совпадает со многими расширенными уравнениями состояния вещества [3, 4], которые успешно применяются при анализе экспериментальных данных как вблизи, так и вдали от КТ. В тот же время, параметры уравнения (3) имеют четко определенный физический смысл.

В данной работе уравнение состояния (3) было использовано при анализе температурной зависимости плотности $\rho(T)$ широкого класса жидкостей вдоль направления границы раздела фаз в широком диапазоне температур $t_\phi = 10^{-2} \div 10^{-5}$, включая и близкую окрестность КТ. Избранный интервал температур t_ϕ сознательно был ограничен лишь флуктуационной областью, которая согласно критерию Гинзбурга, определяется неравенством $t_\phi \ll Gi$ [1,2] ($t_\phi \leq 10^{-2}$). Это позволило не учитывать кросоверные слагаемые в уравнении состояния вещества.

Уравнение (3) было применено для анализа экспериментальных данных $\Delta\rho(t)$ как для равновесных неоднородных систем в гравитационном поле, так и для систем однородных.

При анализе свойств неоднородных систем были использованы литературные данные $\rho(T)$, например [6] и ряд других, которые были получены в разное время и в разных странах при исследовании явления гравитационного эффекта вблизи КТ. Кроме того, проанализированы многочисленные данные экспериментальных исследований гравитационного эффекта на границе раздела фаз жидкость-пар, полученные на кафедре молекулярной физики Киевского университета им. Т. Шевченко оптическими и нейтронными методами, к которым относятся [7-9].

Для анализа поведения плотности однородных систем на границе раздела фаз $\rho_{ж}(T < T_k)$, $\rho_{г}(T < T_k)$ были использованы современные экспериментальные данные широкого класса жидкостей [10,11] и ряд других. Перечень проанализированных объектов и их критические параметры представлены в табл. 1 и 2.

Некоторые экспериментальные данные температурной зависимости плотности жидкости и пара $\Delta\rho_{ж,г}(T) = (\rho_{ж,г}(T) - \rho_k) / \rho_k$ вдоль границы раздела фаз систем однородных и неоднородных отдельно показаны на рис. 1. Из этих данных непосредственно следует, что величины параметров порядка $\Delta\rho_{ж,г}(T)$ и их асимметрия для исследованных объектов существенно отличаются ($\Delta\rho_{ж} > \Delta\rho_{г}$). Наибольшие величины параметров порядка и асимметрии плотности наблюдаются в веществах с большей критической температурой, т.е. с большими силами межмолекулярного взаимодействия. Все эти результаты качественно подтверждают выводы, которые следуют из предложенной модели газа флуктуаций по Ван-дер-Ваальсу [5].

Таблица 1. Перечень использованных однородных жидкостей, их критических и термодинамических параметров, параметров уравнения состояния (5)

	D	P_k	ρ_k	T_k	Z_k	Y_k	B_0	B_1	B_2	B_3
ртуть	0	167	5800	1751,2	0,505	–	1,21	0	0	0
неон	0	2,68	481,91	44,49	0,311	4,644	1,53	0,04	0,31	0,065
гелий 4	0	0,228	69,641	5,19	0,301	2,870	1,34	0,03	0,21	0,045
монооксид углерода	0	3,4935	303,9	132,86	0,295	5,085	1,7	0,04	0,41	0,12
кислород	0	5,043	436,1	154,581	0,288	4,824	1,72	0,08	0,48	0,12
этан	0	4,87	207	305,33	0,285	5,458	1,78	0,08	0,48	0,13
двуокись углерода	0	7,38	467,6	304,13	0,274	6,006	1,87	0,09	0,65	0,16
фреон-113	0,8	3,3922	560	487,21	0,274	4,071	1,91	0,12	0,7	0,175
бензол	0	4,894	309	562,05	0,271	6,235	1,91	0,11	0,6	0,17
гептан	0	2,736	232	540,13	0,263	6,107	1,93	0,12	0,75	0,18
вода	1,86	22,064	322	647,096	0,229	6,625	2,12	0,16	1,05	0,26
метанол	1,7	8,1035	280	512,6	0,224	7,856	2,16	0,2	1,1	0,3

Таблица 2. Перечень исследованных неоднородных жидкостей в гравитационном поле, их критических и термодинамических параметров, параметров уравнения состояния (5)

	D	P _к	ρ _к	T _к	Z _к	Y _к	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃
гелий 3 в растворе CO ₂	0	0,229	69,3	5,19	0,301	2,853	1,44	–	–	–
этан	0	4,913	212,18	305,347	0,285	5,402	1,78	0,07	0,48	0,15
диоксид углерода	0	7,38	468,5	304,195	0,274	6,007	1,86	0,13	0,75	0,16
фреон-113	0,8	4,9	566,5	486,96	0,274	4,068	1,94	0,1	0,7	0,16
бензол	0	4,92	301	561,8	0,271	6,194	1,84	0,09	0,65	0,15
гептан	0	2,736	235	539,86	0,263	6,103	1,92	0,09	0,68	0,15
пропанол	~1,5	5,05	273,4	536,85	0,253	–	2,08	0,16	0,77	0,23
метанол	1,7	7,95	273	512,53	0,224	8,026	2,2	0,15	1,14	0,27

На основе этих данных были рассчитаны параметры B_n уравнения состояния (3), представленные в табл. 1, 2.

При расчетах B_n были использованы значения критических показателей, полученные методом введения малых параметров [12] в соотношения ФТФП [1,2]: $\gamma=1,233$, $\delta=4,635$, $\nu=0,636$, $\beta=0,337$, $\alpha=0,091$. Использование данного метода позволило найти величины этих критических показателей с погрешностью, меньшей 1%. Как можно видеть, величины этих показателей близки к их значениям в трехмерной модели Изинга и ϵ -разложениях [1,2] и наилучшим образом отвечают экспериментальным данным, полученным для неоднородных веществ в гравитационном поле вблизи КТ [6-9].

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, хорошо описываются уравнением (3) с использованием значений параметров B_n , приведенных в табл. 1, 2. Из этих таблиц следует, что величины параметров B_n при переходе от метанола к неону уменьшаются. Согласно предложенной модели газа флуктуаций по Ван-дер-Ваальсу вблизи КТ [5], это свидетельствует о том, что плотность вещества внутри флуктуаций и силы взаимодействия между флуктуациями плотности на расстояниях $r \geq R_c$ уменьшаются. Необходимо отметить, что величины параметров B_n для одних и тех самых веществ, полученных в разных экспериментах для систем однородных и пространственно неоднородных в поле гравитации Земли, в пределах погрешностей эксперимента оказались практически одинаковыми.

В данной работе при анализе вида $B_n(Z_k)$ в некантовых жидкостях (как однородных, так и неоднородных) были построены зависимости полученных нами величин B_n от фактора сжимаемости Z_k в пределах значений $Z_k = (0,224 \div 0,311)$.

Эти данные показаны на рис. 2. Как видно из этого рисунка, в пределах погрешностей экспериментов эти зависимости имеют линейный характер и могут быть представлены в виде:

$$B_0 = 3,935 - 7,641 Z_k = 3,935 Z_{1к}, \quad (4)$$

$$B_1 = 0,551 - 1,635 Z_k = 0,214 B_0 - 0,291 = 0,558 Z_{2к}, \quad (5)$$

$$B_2 = 3,341 - 9,911 Z_k = 1,297 B_0 - 1,763 = 3,340 Z_{2к}, \quad (6)$$

$$B_3 = 0,865 - 2,567 Z_k = 0,336 B_0 - 0,457 = 0,865 Z_{2к}. \quad (7)$$

В связи с простой линейной зависимостью $B_n(Z_k)$ параметры B_1 , B_2 , B_3 можно представить через асимптотическую амплитуду B_0 , что представлено соотношениями (4)–(7).

Анализ линейных зависимостей $B_n(Z_k)$, представленных на рис. 2 показывает, что величины амплитуд B_n расширенного уравнения (3) стремятся к нулю при разных значениях фактора сжимаемости Z_k . Так, асимптотическая амплитуда B_0 принимает нулевое значение при факторе сжимаемости $Z_k \approx 0,515$, который близок к фактору сжимаемости ртути $Z_k(\text{Hg})=0,505$. Другие амплитуды B_1 , B_2 , B_3 принимают нулевое значение при $Z_k \approx 0,337$, которая несколько превышает критический фактор сжимаемости бромметана $Z_k(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})=0,32$.

Исходя из этого, можно предложить более простые соотношения $B_n(Z_k)$, также представленные в (4)–(7). В них вместо величины Z_k введены относительные параметры $Z_{1к} = (0,515 - Z_k)/0,515$ и $Z_{2к} = (0,337 - Z_k)/0,337$, вследствие чего количество подгоночных параметров уравнения (3) сокращается вдвое.

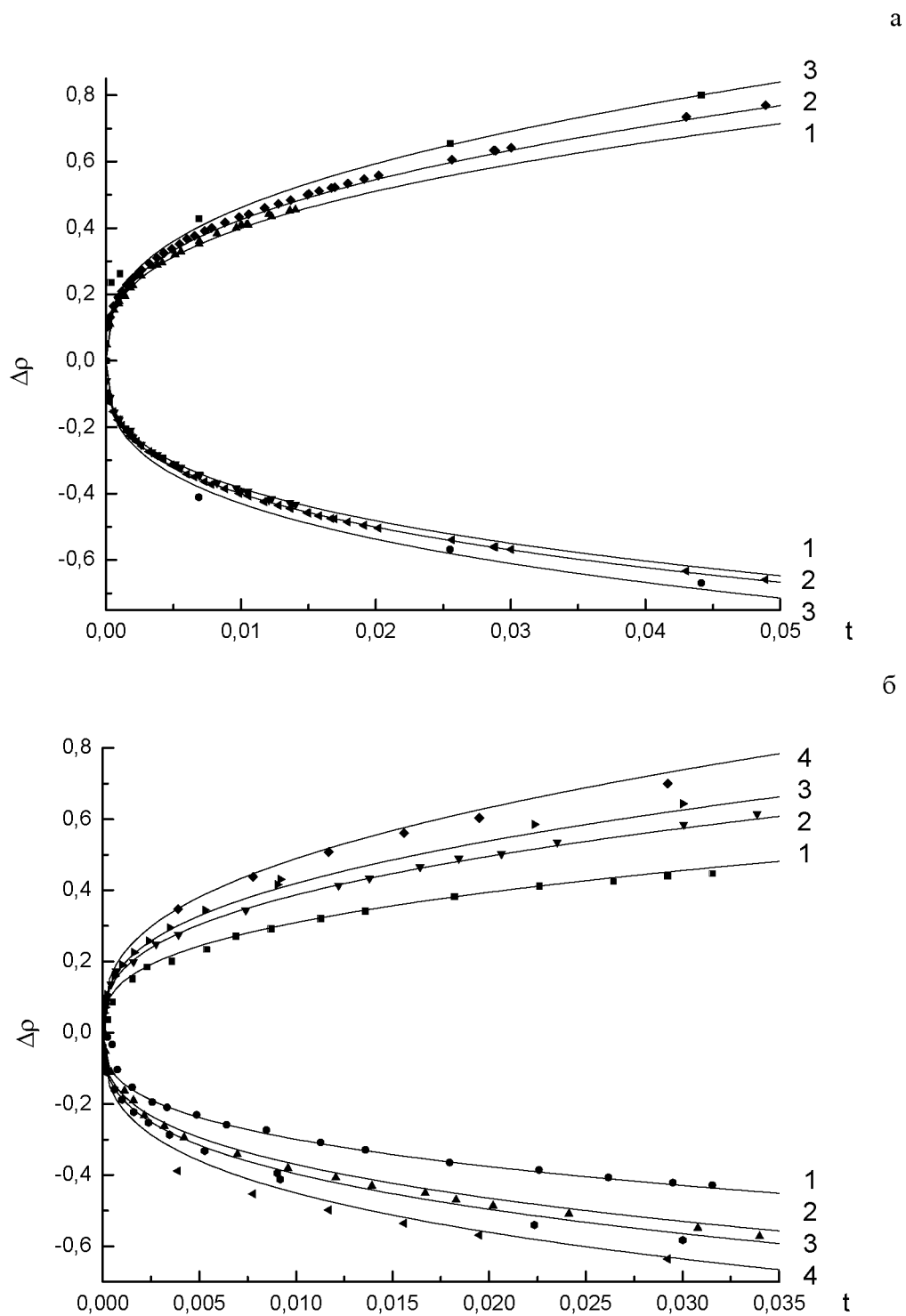


Рис. 1. Кривые сосуществования неоднородных жидкостей:
 а) 1. ^3He в растворе; 2. этан; 3. гептан; б) 1. бензол; 2. фреон-113; 3. пропанол

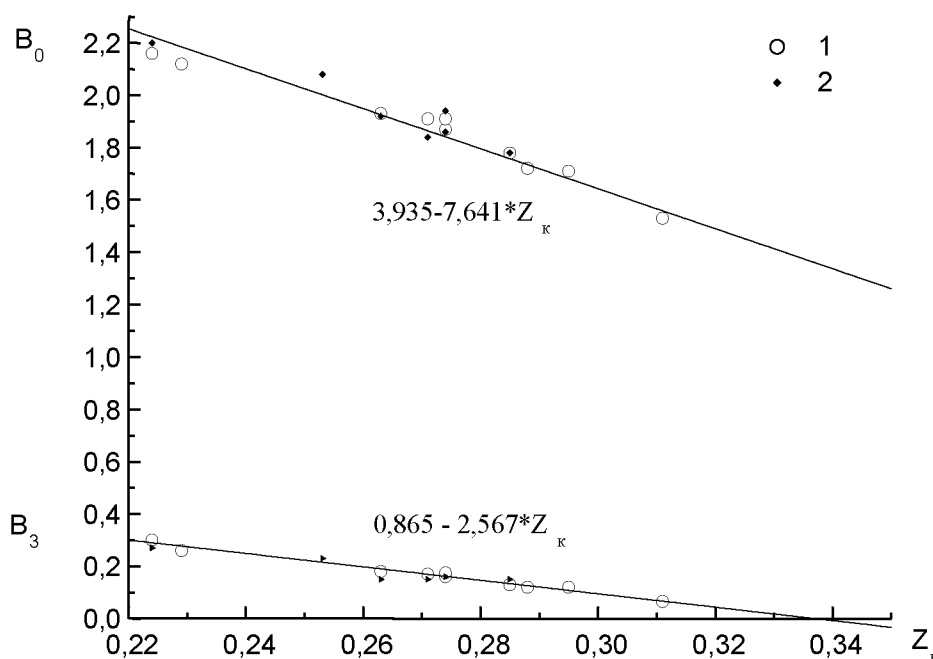


Рис. 2. Зависимость параметров B_0 и B_1 симметрических слагаемых расширенного уравнения состояния (5) от фактора сжимаемости Z_k : 1 – однородные жидкости, 2 – неоднородные жидкости в гравитационном поле

Асимптотическая амплитуда B_0 (4) уравнения состояния (3) принимает нулевое значение при $Z_k \approx 0,5$ ($Z_k^{-1} = N_k = 2$). Этот результат имеет физическое обоснование, так как свидетельствует о том, что в „ячейке критического взаимодействия” v_k^{B3} [13, 14] число взаимодействующих частиц не должно быть меньше двух.

Таким образом, предложенная в работе модель газа флуктуаций по Ван-дер-Ваальсу (2) [5] и расширенное уравнение состояния вещества (3), коэффициенты которого $B_n(Z_k)$ (4)-(7) имеют четко определенное физическое содержание, позволили описать во флуктуационной области температур $t_\phi = 10^{-2} \div 10^{-5}$ поведение плотности жидкости и газа широкого класса диэлектрических жидкостей. В дальнейшем данная модель может быть использована для прогнозирования свойств молекулярных жидкостей, экспериментальное исследование которых вблизи КТ связано со значительными трудностями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. 382 с.
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 419 с.
3. Fisher M.E., Orkoulas G. // Phys. Rev. Lett 85 (2000) 696; Fisher M.E., Orkoulas G. // Phys. Rev. E 67 (2003) 061506.

4. Wegner F.J. Corrections to scaling laws // Phys. Rev. B: Solid state 1972. V. 5, N 11. С. 4529-4536.

5. Алехин А.Д., Булавин Л.А. Модель Ван-дер-Ваальса и расширенное масштабное уравнение состояния вещества // УФЖ. 1991. Т. 36, № 3. С. 383-387.

6. Traube K. Measurements of the variation of density with height in substance near the critical point (liquid-gas) by means of an optical method // VDI-Forschungsheft 487. Beilage zu "Forschung auf dem Gebiete des ingenieur wessens". Ausgabe B. Band. 1961. P. 1-45.

7. Артюховская Л.М., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. Исследование кривой сосуществования и изотермической сжимаемости бензола вблизи критической точки жидкость-пар // УФЖ. 1970. Т. 15, № 2. С. 1974-1981.

8. Артюховская Л.М., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. Исследование термодинамических свойств пентана вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1970. Т. 59, вып. 3(9). С. 688-695.

9. Булавин Л.А. Критические явления в жидкостях. Киев: изд. центр "Киевский университет", 1997. 174 с.

10. Wagner W., Pruss A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. 31. 2. 387-535.

11. Span R. Multiparameter Equations of State - An Accurate Source of Thermodynamic Property Data, Springer, Berlin, 2000, 367.

12. Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids. 2005. 120. P. 43-45.

13. Garrabos Y. Phenomenological scale factors for the liquid-vapour critical transition of pure fluids // Journal de Physique (Paris). 1985. V. 46. P. 281-291.

14. Garrabos Y., Palencia F., Lecoutre C., Erkey C.J., Le Neun-dre B. Master Singular behavior from correlation length

measurements for seven one component fluids near their gas liquid critical point // *Physical Review E*. 2006. V. 73, N 2. P. 026125.

15. *Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Запрудский В.М.* Фазовые переходы с взаимодействующими параметрами порядка // *УФН*. 1981. Т. 33, вып. 1. С. 103-137.

Резюме

Фазалық алмасудың флуктуациялық теориясы мен Ван-дер-Ваальс бойынша газ флуктуациясының моделі негізінде термодинамикалық потенциалдың флуктуациялық бөлігінің теңдеуі ұсынылған. Бұл зерттеуде флуктуациялық аймақта сұйық-бу бірге жасау қисығының кеңейтілген теңдеуі алынып, ондағы барлық параметрлер сындық нүктедегі заттың сығымдылық қасиетімен байланыстырылады. Алынған күй теңдеуі Жердің гравитациялық өрісіндегі біртекті және біртекті емес сұйықтықтар мен бу тығыздықтарының тем-

пературамен байланыстылығының тәжірибелік нәтижелерімен дәлелде-лінген.

Summary

The calorific characteristic - heat capacity – of inhomogeneous substance in the field of gravity of the Earth near the critical point has been investigated in the work on the basis of the fluctuation theory of phase transitions and theory of effect of gravity. The nonmonotonic field and temperature dependences of the heat capacity of inhomogeneous substance in the field of the earth gravity have been discovered for the first time. The equations along these lines of the extremes of heat capacity near the critical point are proposed on the basis of the linear model of the parametric equation of states of substance.

*Кызылординский госуниверситет
им. Коркыт Ата*

Поступила 10.04.08г.