

УДК 532.536

Б.Ж. АБДИКАРИМОВ

НЕАСИМПТОТИЧЕСКИЕ ПОПРАВКИ К РАСШИРЕННОМУ УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата

(Представлена академиком НАН РК Джумадильдаевым А.С.)

В работе на основе Ван-дер-Ваальсовой модели газа флюктуаций, теории квазиассоциаций Ван-дер-Ваальса и флюктуационной теории фазовых переходов предложены расширенные уравнения кривой сосуществования и критической изотермы. Эти уравнения включают в себя асимптотические, асимметричные и неасимптотические слагаемые и могут быть использованы в широкой окрестности термодинамических параметров, включая близкую окрестность критической точки.

Ранее в работах [1,2] было предложено расширенное уравнение состояния вещества вблизи критической точки (КТ), которое основывается на флюктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [3] и Ван-дер-Ваальсовой модели газа флюктуаций параметра порядка [1]. Это уравнение включает в себя лишь асимптотический и асимметричные слагаемые, которые учитывают, согласно модели реального газа Ван-дер-Ваальса [4], собственный объем флюктуаций параметра порядка $v_{\phi}=4/3\pi R_c^3$ и силы взаимодействия между флюктуациями на расстояниях $r \geq R_c$. (Здесь R_c – радиус корреляции системы).

С целью расширения области применения этого уравнения при удалении от КТ в данной работе была использована также Ван-дер-Ваальсовая теория квазиассоциации [5]. В основу этой теории положено простое предположение, что вещество состоит из частичек двух видов – простых молекул и их n -кратных комплексов. Тогда с учетом [5] и [1,2], получим уравнение флюктуационной части термодинамического потенциала в виде

$$F_{\phi} = \frac{F_0}{\omega} \left(1 + \left(\frac{1}{\omega} - 1 \right) \Delta \rho_0 \right) (1-x) - A C_0^2 R_c^{-4}, \quad (1)$$

здесь $\omega = (1 - V_{\phi}/V_k)$; $\rho_{\phi} = \rho_k/(1 - \omega)$ – плотность вещества внутри флюктуации параметра порядка; $V_{\phi} = 4/3\pi R_c^3 N_{\phi}$ – полный объем всех флюктуаций параметра порядка; N_{ϕ} – общее число флюктуаций параметра порядка в одном моле вещества. “A” – постоянная, которая характеризует силы взаимодействия между кластерами флюктуаций на расстояниях $r \geq R_c$; $F_0 = N_{\phi} k_B = C_0 R_c^{-3} -$

флюктуационная часть термодинамического потенциала в симметричном приближении ФТФП; $\Delta \rho_0 = dF_0/d\mu$; $C_0 \approx 10-22 \text{ см}^3$ – постоянная величина [6]; параметр $x = N_{\phi}/N_{\phi}$ определяет наличие в системе комплексов, которые образуются из n отдельных флюктуаций параметра порядка; $N_{\phi n}$ – число флюктуаций, которые образовывают эти комплексы из n флюктуаций. Параметр ω , согласно [6], связан с изменением энтропии при подходе к КТ и имеет вид $\omega = dV_{\phi}/d\Delta S$, $\Delta S = S - S_k$ – изменение энтропии системы относительно ее значения в критической точке S_k . Радиус корреляции системы R_c для термодинамических направлений границы раздела фаз и критической изотермы радиус корреляции системы, согласно ФТФП [3], определяется соотношениями

$$R_c^{-1} = t^v \Phi_1(Z_1^*) = t^v \sum_n b_n Z_1^{*n}, \quad (2)$$

$$R_c^{-1} = d_0(\Delta \mu)^{\xi} \quad (3)$$

Здесь в (2) и (3) $\Phi_1(Z_1^*)$ и $Z_1^* = \Delta \mu |t|^{-v/\xi} \ll 1$ – масштабная функция и масштабная переменная [3]; v, ξ – критические индексы [3]; $\Delta \mu = (\mu - \mu_0)/\mu_k$, $t = (T - T_k)/T_k$; μ_0 – химический потенциал который соответствует границе раздела фаз, μ_k и T_k – критические значения химического потенциала и температуры.

Тогда вдоль этих термодинамических направлений параметр ω в формуле (1) соответственно имеет вид $1/\omega \approx 1/\omega_0 (1 + \Lambda_1 \cdot \Delta S \mu) = 1/\omega_0 (1 + \Lambda_1 \cdot t^{1-\alpha-\beta})$ и $1/\omega \approx 1/\omega_0 (1 + \Lambda_2 \cdot \Delta \mu^{(1-\alpha-\beta)\beta\delta}) = 1/\omega_0 (1 + \Lambda_2 \cdot \Delta \mu^{(1-\beta\delta)(\alpha_\mu+1/\delta)})$, где Λ_1 и Λ_2 – постоянные, $\alpha_\mu = \alpha/\beta\delta = \alpha\xi/v$.

Параметр x в соотношении (1) вдоль направлений границы раздела фаз и критической изотермы представим в виде степенных соотношений $x_1=x_0 t^{\Delta_1}$ и $x_2=x_0 \Delta \mu^{\Delta_2}$ (при $t \rightarrow 0$ и $\Delta \mu \rightarrow 0$: $x \rightarrow 0$).

Тогда на основе (1)-(3) и по аналогии с [1,2] получим расширенные уравнения кривой сосуществования и критической изотермы жидкости в виде

$$\Delta \rho = dF_\phi / d\mu = \pm B_0 t^\beta \pm B_1 t^{\beta+\Delta_1} + B_2 t^{2\beta} + B_3 t^{1-\alpha} - B_4 t^{\beta+\nu} \quad (4)$$

$$|\Delta \rho^*(\Delta \mu^*)| = |dF_\phi / d\mu| = \\ = D_0 |\Delta \mu^*|^{1/\delta} + D_1 |\Delta \mu^*|^{\frac{1+\Delta_1}{\delta-\beta\delta}} \pm D_2 |\Delta \mu^*|^{2/\delta} \pm \\ \pm D_3 |\Delta \mu^*|^{\frac{1-\alpha}{\beta\delta}} \mp D_4 |\Delta \mu^*|^{\frac{1+\delta-1}{\delta-2\delta}}. \quad (5)$$

В этих уравнениях, в дополнение к [1,2], присутствуют неасимптотические члены $\pm B_1 t^{\beta+\Delta_0}$ и

$D_1 |\Delta \mu^*|^{\frac{1+\Delta_1}{\delta-\beta\delta}}$, связанные с изменением степени комплексообразования флюктуаций при приближении к критической точке.

Как видно, уравнение (4) для границы раздела фаз по своим характерным признакам совпадает с расширенными уравнениями состояния вещества [7-10], которые успешно применяются в окрестности критической точки. Действительно, асимметричное слагаемое $B_2 t^{2\beta}$ уравнения кривой сосуществования (4) [3] совпадает с соответствующим слагаемым расширенного разложения по параметру порядка [8] и согласуется с современным расширенным вариантом алгебры флюктуирующих величин [9]; асимметричное слагаемое $B_4 t^{\beta+\nu}$ по форме совпадает с соответствующим слагаемым расширенного разложения по обратному радиусу корреляции [10], но с противоположным знаком; асимметричное слагаемое $B_3 t^{1-\alpha}$ уравнения (4) совпадает с асимметричным слагаемым уравнения состояния вещества, которое следует из гипотезы алгебры флюктуирующих величин [3,9]. Неасимптотическое слагаемое $\pm B_1 t^{\beta+\Delta_0}$ по своему виду подобно слагаемому, которое получено с использованием методов ренормгруппы [11] (расширенное разложение Грина [12] ($(\rho_p - \rho_n)/2\rho_k = \pm B_1 t^{\beta+\Delta_0}$), если предположить, что величина показателя Δ_1 в (4), (5) близка к Вегнеровскому показателю Δ_0 ($\Delta_0 \approx \Delta_1 = 0,5$)).

Таким образом, уравнения состояния (4), (5), как и известные уравнения состояния [8-12], мо-

гут быть использованы в широкой области термодинамических параметров, включая и близкую окрестность критической точки. Вместе с тем, в уравнениях состояния (4), (5) каждое слагаемое, благодаря применению Ван-дер-Ваальсовой модели газа флюктуаций параметра порядка [1,2], имеет четкий физический смысл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алехин А.Д. Модель Ван-дер-Ваальса и масштабный закон вблизи критической точки // Известия вузов. Физика. 1983. Вып.3. С. 103-105.
2. Алехин А.Д., Булавин Л.А. Модель Ван-дер-Ваальса и расширенное масштабное уравнение состояния вещества // УФЖ 1991. Т. 36, № 3. С. 383-387.
3. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флюктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. 382 с.
4. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Т.2./ М.: ОНТИ, 1936. 439 с.
5. Кипнис А.Я., Явилов Б.Е. Иоганнес Дирик Ван-дер-Ваальс. АН СССР. Ленинград. Изд-во "Наука", 1985. 309 с.
6. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. / Киев: Политехника, 2008. 404 с.
7. Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Абди-каримов Б.Ж. Модель Ван-дер-Ваальса и уравнение состояния растворов нитробензол-алканы вблизи критической температуры расслоения // Журнал Физической Химии, 2010, том 84, № 8, с. 1-7.
8. Cooper M.J. Extended formulation of thermodynamic scaling in critical region // J. Res. NBS. Phys. and Chem. 1970. Vol. 75 A, N 2. P. 103
9. Fisher M.E., Orkoulas G. The Yang-Yang Anomaly in Fluid Criticality: Experiment and Scaling // Theory Phys. Rev. Lett., 85 (2000) 696-699.
10. Чалый А.В. Разложения по обратному радиусу корреляции // УФЖ 1976. Т. 21, № 3. С. 474-476.
11. Wegner F.J. Corrections to scaling laws // Phys. Rev. B: Solid state 1972. Vol. 5, N 11. 0C. 4529-4536.
12. Green M.S., Cooper M.J., Levelt Sengers J.M.H. Extended thermodynamic scaling from a generalized parametric form // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 26, N 9. P. 492-495.

References

1. Alekhin A.D. Izvestia vuzov. Fizika, 1983, 3, 103-105 (in Russ.).
2. Alekhin A.D., Bulavin L.A. UFZh, 1991, 36, 3, 383-387 (in Russ.).
3. Patashinskii A.Z., Pokrovskii V.L. Nauka, vtoroe izdanie, pererabotannoe, 1982, 382 p. (in Russ.).
4. Van-der-Vaal's I.D., Konstamm F. Kurs termostatiki, 1936, 2, 439 p. (in Russ.).
5. A.Ia. Kipnis, B.E. Iavelov. Izdatel'stvo Nauka, 1985, 309 p. (in Russ.).
6. Alekhin A.D. Dorosh A.K., Rudnikov E.G. Politekhnika, 2008, 404 p. (in Russ.).

7. Alekhin A.D., Ostapchuk Iu.L., Rudnikov E.G., Abdikarimov B.Zh. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **2010**, 84, 8, 1–7 (in Russ.).
8. Cooper M.J. *J. Res. NBS. Phys. and Chem.*, **1970**, 75 A, 2, 103 p.
- 9.M.E. Fisher, G. Orkoulas. *Theory Phys. Rev. Lett.*, **85**, **2000**, 696-699.
10. Chalyi A.V. *UFZh*, **1976**, 21, 3, 474-476 (in Russ.).
11. Wegner F.J. *Phys. Rev. B: Solid state*, **1972**, 5, 11, 4529-4536.
12. Green M.S., Cooper M.J., Levelt Sengers J.M.H. *Phys. Rev.Lett.*, **1971**, 26, 9, 492–495.

Резюме

Сыни нүктө маңындағы Ван-дер-Ваальстің квазисоциация және фазалық алмасудың флуктуациялық те-

ориялары мен газ флуктуациясының Ван-дер-Ваальс моделі негізінде сынни изотерма мен бірге жасау қысығының кеңейтілген тендеулері ұсынылған. Құрамына асимптотикалық, асимметриялық және асимптотикалық емес мүшелерін қамтыған бұл тендеулерді сынни нүктө маңымен катар кен аймақтағы термодинамикалық параметрлерге колдануға болады.

Summary

In paper the extended equations of coexistence curve and critical isotherm near the critical point has been proposed on the basis of Van der Waals model of fluctuation gas, Van der Waals theory of quasiassociation and fluctuation theory of phase transition. These equations contain asymptotic term, asymmetric and non-asymptotic terms. It can be used in a wide region of thermo dynamical parameters including a close vicinity of the critical point.