

ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ В ЛИНЕЙНОЙ МОДЕЛИ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

В рамках «линейной модели» параметрического уравнения состояния для флуктуационной области в окрестности критической точки получены выражения для термодинамических откликов: адиабатической сжимаемости при постоянном объеме и изохорной теплоемкости при постоянном числе частиц; найдено уравнение критической адиабаты и проведен анализ линий экстремумов различных термодинамических параметров.

Исследования особенностей поведения пространственно неоднородных систем во внешних полях продолжает оставаться актуальной задачей физики фазовых переходов второго рода и критических явлений [1, 2]. В ранее проведенных экспериментальных исследованиях методами рассеяния света и рефрактометрическим было обнаружено, что в неоднородной жидкости в критическом состоянии действие поля гравитации Земли приводит к возникновению в системе внутреннего неоднородного поля $U(h)$, высотное изменение которого $\Delta U(h) = \Delta\mu(h) - (10+10^2)h \gg h$ [3, 4] ($\Delta\mu = (\mu - \mu_c)/\mu_c$, $h = p_k g \Delta z / P_k$).

Наличие столь сильного изменения внутреннего критического поля $\Delta\mu(h) = d\mu/dh \cdot h \gg h$ неоднородного вещества приводит к значительным высотным зависимостям радиуса корреляции $R_c(t, h)$, свободной энергии системы $F_\phi(t, h) = -C_v R_c^{-3}(t, h)$ [5, 6], а следовательно и различных

термодинамических откликов – термических и калорических характеристик вещества в гравитационном поле вблизи критической точки: интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_r(t) \sim R_c(t)^2 - \eta$, сжимаемости вещества $\beta_r(t, h) = d^2 F / d\mu^2 \sim R_c^{2-\eta}$ [7], теплоемкости $C_v(t, h) = d^2 F / dt^2$ и других. Обнаружено, что максимальные значения этих характеристик неоднородной системы соответствуют не критической температуре вещества T_k , а температурам $T > T_k$. На основе этих экспериментальных исследований высотных и температурных зависимостей интенсивности рассеянного света [7] в рамках «линейной модели» (ЛМ) параметрического уравнения состояния [8]

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= ar^{\beta\theta} \theta(1-\theta^2), \quad t = r(1-b^2\theta^2), \\ \Delta\rho &= kr^\alpha \theta, \quad b^2 = (\gamma - 2\beta) / (\gamma(1 - 2\beta)) \end{aligned} \quad (1)$$

проведены расчеты уравнения состояния неоднородной жидкости вдоль линий экстремумов температурных и полевых зависимостей ряда термодинамических величин и их производных. Показано [6, 7, 9, 10], что свойства вещества вдоль этих линий экстремумов одновременно объединяют в себе свойства вещества вдоль трех предельных критических направлений: критической изотермы ($|\theta|=0,845$), критической изохоры ($\theta=0$), границы раздела фаз ($|\theta|=1$) и соответствуют универсальным значениям параметра ЛМ $|\theta|=\text{const}$. Координаты $|\theta|=\text{const}$ ряда линий экстремумов в линейной модели параметрического уравнения [8] состояния представлены в таблице.

Таблица

Величина	Координаты линий экстремумов температурных зависимостей при постоянных полях	Координаты линий экстремумов полевых зависимостей при постоянных температурах
Свободная энергия F_ϕ	$ \theta =0,75$	Отсутствует
Сжимаемость β_{TV}	$ \theta =0,50$	Отсутствует
Коэффициент объемного расширения α_T	$ \theta =0,83$	$ \theta =0,50$
Теплоемкость $C_{v\mu}$	$ \theta =0,78$	$ \theta =0,83$

Все числа в таблице являются функциями критических индексов. Поэтому их можно считать универсальными постоянными для всех веществ, относящихся к классу универсальности трехмерной модели Изинга. Расчеты координат этих линий проводились с использованием значений критических показателей: $\gamma=1,233$, $\delta=4,635$, $\beta=0,337$, $\alpha=0,091$. Значения этих показателей получены методом введения малых параметров [11] в соотношения флуктуационной теории фазовых переходов [1, 2]. Использование данного метода позволяет найти величины этих критических показателей с ошибкой менее 1%. Как видно, величины этих показателей близки к их значениям, полученным расчетами трехмерной модели Изинга иrenomргруппового подхода [2].

В расчетах термических характеристик нами была использована формула для изотермической сжимаемости $\beta_{TV} = (\partial \rho / \partial \mu)_{TV}$ (здесь $\rho=N/V$) в рамках параметрического уравнения состояния [12]

$$\beta_{TV} = \frac{k}{a} r^{-\gamma} \frac{1}{1 + (2\gamma b^2 - 3)\theta^2}. \quad (2)$$

При изучении калорических свойств вещества [9, 10] также было найдено выражение для изохорной теплоемкости при постоянном поле. С этой целью были предварительно получены аналитические выражения для радиуса корреляции $R_c(r, \theta) = A(\beta_{TV})^{1/(2-\eta)}$, флуктуационной части свободной энергии системы $F_\phi(r, \theta) \sim R_c^{-3}(r, \theta)$ единицы объема и энтропии единицы объема $s(r, \theta) = (\partial F_\phi(r, \theta) / \partial t(r, \theta))_{v\mu}$: теплоемкости $C_{v\mu} = (\partial^2 F_\phi(r, \theta) / \partial t(r, \theta)^2)_{v\mu}$

$$s(r, \theta) = \partial F_\phi / \partial t = a \cdot k \cdot r^{1-\alpha} (1 - c^2 \theta^2) \cdot k(\theta) \approx a \cdot k \cdot r^{1-\alpha} (1 - c^2 \theta^2); \quad (3)$$

$$C_{v\mu}(r, \theta) = \frac{(1-\alpha) a k r^{-\alpha}}{(1+G\theta^2)}; \quad (4)$$

$$G = b^2 (2\beta\delta - 1) + c^2 \left(1 - \frac{2\beta\delta}{1-\alpha}\right) = b^2 (2\beta\delta - 1) + ,$$

$$+ \frac{2 \cdot \chi \cdot [2\beta \cdot \delta + 3(1-\alpha)]}{\chi \cdot (1+2\beta \cdot \delta) - (2-\alpha)(2-\eta) + \left[\left\{ \chi \cdot (1+2\beta \cdot \delta) - (2-\alpha)(2-\eta) \right\}^2 + \frac{4}{3} \cdot \chi \cdot [2\beta \cdot \delta + 3(1-\alpha)] \cdot (2-\alpha)(2-\eta) \right]^{\frac{1}{2}}} \times \\ \times \left(1 - \frac{2\beta \cdot \delta}{1-\alpha} \right); \quad c^2 = \frac{(1-\alpha)(\gamma-2\beta)}{(\gamma-1)\gamma}; \quad \chi = 2\gamma \cdot b^2 - 3.$$

Параметры b^2 и c^2 определяются через критические индексы формулами (1) и (4) (c^2 из решения уравнения критической изэнтропы $\Delta s = (\partial F_\phi / \partial t)_{\mu} = 0$).

Данная работа продолжает эти исследования. Совместное использование уравнений (1) и (3) дает возможность находить и другие термодинамические отклики: сжимаемость β_{sv} при постоянной энтропии и объеме; теплоемкость C_{vn} при постоянном объеме и числе частиц. Методика расчетов была аналогична использованной при проверке известной формулы (2) и при выводе формулы (4). Исходя из этого, были получены следующие соотношения:

$$\beta_{sv} = \frac{k}{a} r^{-\gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{2\gamma c^2}{1-\alpha} - 3 \right) \theta^2}; \quad (5)$$

$$C_{vn}(r, \theta) = \frac{(1-\alpha) a k r^{-\alpha}}{(1+H\theta^2)};$$

$$H = b^2(2\beta - 1) + c^2\left(1 - \frac{2\beta}{1-\alpha}\right). \quad (6)$$

Наличие выражений (5) и (6) дает возможность совместно с (2) и (4) рассчитать в рамках ЛМ [8] сингулярную часть коэффициента объем-

ного расширения α_T и производную $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{\mu V}$ в критической области, а также ряд других производных термодинамических величин, связанных между собой соотношениями Максвелла [2].

$$\begin{aligned} \alpha_T^2 &= \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{\mu V}^2 \right] = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu V} \cdot \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_{TV} - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_{SV} \right]; \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\mu V} &= \frac{-\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{\mu V}}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_{TV}}. \end{aligned} \quad (7)$$

Все входящие в (7) термодинамические величины в рамках ЛМ [8] определяются формулами (2), (4), (5).

В целях проверки полученных результатов и для дальнейших, более сложных задач, была создана программа для аналитического расчета термодинамических откликов на основе системы

параметрических масштабных уравнений состояния в системе Maple. С помощью этой программы были получены формулы, которые совпадали с формулами (2), (4), (5), (6).

Дальнейшие расчеты с помощью формул (5)–(7) дают возможность определять координаты линий экстремумов температурных и полевых зависимостей различных термодинамических величин и их производных.

Для экстремальных критических направлений могут также быть найдены универсальные отношения амплитуд полевых и температурных зависимостей различных термодинамических величин и их производных к амплитудам этих же величин вдоль критической изотермы, критической изохоры и границы раздела фаз. Так, для линий экстремумов сжимаемости такие оценки были сделаны в [7].

Аналогичные расчеты линий экстремумов и отношений амплитуд для этих линий могут быть проведены в дальнейшем и с помощью новых формул (5)–(7). От этих формул с помощью разработанной программы также может быть осуществлен переход к старшим производным термодинамических величин, для которых расчеты становятся чрезвычайно громоздкими.

ЛИТЕРАТУРА

- Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 2-е изд. 382 с.
- Стенин Г. Фазовые переходы и критические явления / Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 419 с.
- Алексин А.Д. // Укр. физ. журн. 1983. Т. 28, № 8. С. 1261-1263.
- Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids. 2006. V. 127. P. 62-64.
- Алексин А.Д., Рудников Е.Г. // Укр. физ. журн. 2002. Т. 47, № 8. С. 745- 750.
- Алексин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника, 2008. 404 с.
- Алексин А.Д., Рудников Е.Г. // Укр. физ. журн. 1995. Т. 40, № 9. С. 941-944.
- Schofield P. // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22, N 12. P. 606.
- Алексин А.Д., Рудников Е.Г. // Физика аэродисперсных систем. Межведомственный научный сборник. 2006. Вып. 43. С. 67-74.
- Алексин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Рудников Е.Г. // Вестник Киевского университета. Физ.-мат. науки. 2007. № 4. С. 287-289.
- Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids. 2005. V. 120. P. 43-45.
- Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987.

Резюме

Аумалы күйдегі нұктесі маңында флюктуациялық облыс үшін параметрлік күй тендеуінің «сызықтық моделі» шеңберінде тұрақты көлемдегі сығымдылықтың және тұрақты бөлшектер санындағы изохоралық жылу сыйымдылығының өрнегі алынған. Сонымен қатар аумалы күйдегі адабата тендеуі анықталынып, әртүрлі термодинамикалық параметрлердің экстремум сызықтарына сараптама жүргізілді.

Summary

The expressions for the thermodynamic responses for the fluctuation region in the vicinity of the critical point have been obtained in paper in the frame of «linear model» of parametric equation of state, namely: for adiabatic compressibility at a constant volume and for isochoric heat capacity at a constant number of particles; the equation of critical adiabatic curve have been found; the analysis of the lines of the extremum for different thermodynamic parameters have been carried out.

Кызылординский государственный
университет им. Коркыт-Ата

Поступила 20.10.10г.