

УДК 536.71

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ МАСШТАБНОЕ УРАВНЕНИЕ И ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Рыков С.В., Кудрявцева И.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, e-mail: togg1@yandex.ru

Предложено новое непараметрическое уравнение скейлингового вида в переменных плотность-температура, разработанное на основе феноменологической теории критических явлений и экспериментально подтвержденной гипотезе Бенедэка, в основе которой лежит утверждение об одинаковом характере поведения ряда термодинамических функций на критической и околоскритических изохорах в асимптотической окрестности критической точки. Рассмотрены две модели масштабных уравнений. В первой модели использована только одна линия псевдокритических точек. Относительные отклонения при сравнении с линейной моделью Скофилда-Литстера-Хо масштабных функций химического потенциала, производной химического потенциала и изотермической сжимаемости лежат в пределах 30%. Во второй модели использованы две линии псевдокритических точек. Для этой модели относительные отклонения масштабных функций лежат в пределах 0,7%. Это позволяет сделать вывод о том, что предложенное масштабное уравнение превосходит по своим расчетным характеристикам известные непараметрические уравнения такого же типа и не уступает параметрическим масштабным уравнениям.

Ключевые слова: линия псевдокритических точек, критические индексы, гипотеза Бенедэка, масштабное уравнение, линейная модель, изотермическая сжимаемость, критические явления, псевдоспинодаль

NONPARAMETRIC SCALING EQUATIONS OF STATE AND PHENOMENOLOGICAL THEORY OF CRITICAL PHENOMENA

Rykov S.V., Kudryavtseva I.V.

ITMO University, St. Petersburg, e-mail: togg1@yandex.ru

A new non-parametric equation of state in the form of a scaling variable density and temperature developed on the basis of the phenomenological theory of critical phenomena and experimentally confirmed Benedek hypothesis, which is based on the assertion that the behavior of the same number of thermodynamic functions on the critical and near-critical isochores in the asymptotic vicinity of the critical point. Considered two models of large-scale equations of state. In the first model used only one line pseudocritical points. Relative deviation when compared with Schofield-Litster-Ho linear model scale features of the chemical potential, the derivative of the chemical potential and the isothermal compressibility are within 30%. In the second model used two lines pseudocritical points. For this model of relative deviation of the scale functions are in the range of 0.7%. This leads to the conclusion that the proposed large-scale equation of state exceeds its estimated characteristics of known non-parametric equations of the same type and not inferior parametric scale equations of state.

Keywords: line of pseudocritical points, critical indexes, the Benedek hypothesis, scaling equation of state, the linear model, the isothermal compressibility, critical phenomena, pseudospinodal

В последние десятилетия предпринято несколько попыток построить непараметрическое уравнение состояния [4, 6, 7, 9, 12, 14], удовлетворяющее требованиям масштабной теории критических явлений и не уступающее по точности известным параметрическим уравнениям. При описании асимптотической окрестности критической точки наибольшее распространение получило уравнение Скофилда-Литстера-Хо [3], которое принято называть «линейная модель» (ЛМ) и анализу которой посвящено большее количество работ. Линейная мо-

дель входит также составной частью в различные асимметричные параметрические уравнения состояния. Поэтому уравнение ЛМ использовано в данной работе как эталонное. В отличие от известных уравнений, сконструированных на основе уравнения Вайдома, масштабное уравнение данной работы строго рассчитано на основе феноменологической теории критических явлений Мигдала А.А. [5].

В рамках феноменологической теории критических явлений [5] масштабная гипотеза имеет следующий вид:

$$\Delta\mu \cdot (K_T)^{\frac{\gamma+\beta}{\gamma}} = \varphi_0 \cdot m + \varphi_3 \cdot m^3, \quad m = \Delta\rho \cdot (K_T)^{\frac{\beta}{\gamma}}, \quad (1)$$

где $\Delta\mu = \rho / p_c (\mu(\rho, T) - \mu_0(T))$; $\tau = T / T_c - 1$; $\mu_0(T)$ – регулярная функция температуры; p_c – критическое давление; T_c – критическая температура; T – абсолютная температура; ρ – плотность; β и γ – соответственно критические индексы кривой

сосуществования $x = -x_0$ и коэффициента изотермической сжимаемости K_T ; φ_0 и φ_3 – постоянные коэффициенты; $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная; $\Delta\rho = \rho / \rho_c - 1$; p_c – критическая плотность; x_0 – параметр, определяющий поведение кривой сосуще-

ствования данного вещества в асимптотической окрестности критической точки.

Выражение для K_T выберем исходя из гипотезы об одинаковом характере поведения изотермической сжимаемости на критической и околокритических изохорах [10]:

$$K_T = A \left| \frac{T - T_{ps}(\rho)}{T_c} \right|^{-\gamma}, \quad (2)$$

где A – амплитуда; $T_{ps}(\rho)$ – линия особых точек изотермической сжимаемости (спинодаль).

$$\Delta\mu = A\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1} \left((x+x_1)^\gamma + \phi_3(x+x_1)^{\gamma-2\beta} \right), \quad (4)$$

где δ – критический индекс критической изотермы.

Из (4) непосредственно следует, что масштабная функция химического потенциала $h(x)$ в рамках рассматриваемого подхода к описанию критических явлений имеет вид:

$$h(x) = A \left((x+x_1)^\gamma + \phi_3(x+x_1)^{\gamma-2\beta} \right). \quad (5)$$

$$(x_1 - x_0)^\gamma + \phi_3(x_1 - x_0)^{\gamma-2\beta} = 0 \Rightarrow \phi_3 = -(x_1 - x_0)^{2\beta}. \quad (7)$$

Подставим найденное значение ϕ_3 в (2) получим выражение для масштабной функции $h(x)$, содержащее два подгоночных параметра: A – амплитуду и x_1 – индивидуальный параметр, который определяет на термодинамической поверхности, как будет ниже показано, линию сингулярности изоходной теплоемкости C_v .

С целью установить значение параметров A и x_1 , воспользуемся линейной моделью [3]:

$$\Delta\mu = ar^{\beta\delta}\theta(1-\theta^2), \quad (8)$$

где независимые переменные r и θ соответственно характеризуют «расстояние» до критической точки и угол поворота относительно критической изохоры; a – индивидуальная постоянная вещества. Переменные r и θ связаны с ρ и T зависимостями:

$$\Delta\rho = kr^\beta\theta \text{ и } \tau = r(1-\theta^2), \quad (9)$$

где $k = (b^2 - 1)^\beta x_0^{-\beta}$.

Масштабная функция химического потенциала $h_l(x)$, соответствующая (8) и (9), имеет вид [3]:

$$h_l(x) = \frac{a}{k} \frac{1-\theta^2}{(k|\theta|)^{\delta-1}}. \quad (10)$$

В асимптотической окрестности критической точки, так как $T_{ps}(\rho) = T_c \cdot (1 - x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta})$, имеем из (2):

$$K_T = A |\Delta\rho|^{-\gamma/\beta} |x+x_1|^{-\gamma}, \quad (3)$$

где x_1 – постоянный параметр.

Из уравнения состояния (1), подставляя в него (3), получим искомое масштабное уравнение в переменных плотность-температура [2]:

На линии фазового равновесия $x = -x_0$ должно выполняться равенство $\Delta\mu|_{x=-x_0} = 0$, а следовательно, и

$$h(x = -x_0) = 0. \quad (6)$$

Найдем из (6) значение параметра ϕ_3 :

Потребуем, чтобы вблизи критической изохоры выполнялся предельный переход:

$$h(x)|_{x \rightarrow \infty} = h_l(x)|_{x \rightarrow \infty}. \quad (11)$$

Так как

$$x = \frac{1-b^2\theta^2}{(k|\theta|)^{1/\beta}}, \quad (12)$$

где $b = \sqrt{(\gamma-2\beta)/(\gamma(1-2\beta))}$, то функцию (10) можно представить в виде

$$h_l(x) = \frac{a}{k} \frac{1-\theta^2}{(1-b^2\theta^2)^\gamma} x^\gamma. \quad (13)$$

Учитывая, что на критической изохоре $\theta = 0$, получим из (11) равенство

$$A = a/k. \quad (14)$$

Таким образом, в функции (5) остался один неопределенный параметр x_1 .

С целью установить значение x_1 воспользуемся равенством:

$$h(x)|_{x=0} = h_l(x)|_{x=0, \theta=\pm 1/b} \quad (15)$$

и, подставляя в (15) зависимости (5) и (13), придем к уравнению:

$$x_1^\gamma - (x_1 - x_0)^{2\beta} x_1^{\gamma-2\beta} = \frac{1 - \frac{1}{b^2}}{\left((b^2 - 1)^\beta b^{-1} \right)^{\delta-1}} x_0^\gamma. \quad (16)$$

Сделаем в (16) замену $\varphi_1 = x_1 / x_0$ и получим

$$\varphi_1^\gamma - (\varphi_1 - 1)^{2\beta} \varphi_1^{\gamma-2\beta} = b^{\delta-3} (b^2 - 1)^{-\gamma+1}. \quad (17)$$

Из уравнения (17) найдем искомое значение параметра φ_1 . Обратим внимание на то, что параметр φ_1 является универсальным с точностью до универсальности критических индексов. Решая уравнение (17) найдем значение $\varphi_1 = 52,751$, а следовательно:

$$x_1 = 52,751x_0. \quad (18)$$

$$h'(x) = x_0^{1-\gamma} \left(\gamma (x+x_1)^{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{x_1-x_0}{x+x_1} \right)^{2\beta} \right) + (x+x_1)^\gamma 2\beta \left(\frac{x_1-x_0}{x+x_1} \right)^{2\beta-1} (x_1-x_0)(x+x_1)^{-2} \right), \quad (20)$$

а масштабная функция K_T ЛМ (4) имеет следующую структуру [7]:

$$f_{zl}(\theta) = \frac{1}{a} (k|\theta|)^{\gamma/\beta} \frac{1}{1 + (2\gamma b^2 - 3)\theta^2}. \quad (21)$$

Масштабная функция изотермической сжимаемости, в случае (4), рассчитывается путем подстановки в формулу:

$$f_z^{-1}(x = -x_1) = 0 \Leftrightarrow K_T|_{x=-x_1} = 0 \Leftrightarrow (\partial\rho/\partial p)_T|_{x=-x_1} = 0.$$

Следовательно, уравнение $x = -x_1$ описывает линию псевдокритических точек – линию сингулярности изохорной теплоемкости, положение которых на термодинамической поверхности определяется системой равенств [8]:

$$(\partial\rho/\partial p)_T = 0 \Leftrightarrow (\partial T/\partial s)_T = 0 \quad (23)$$

На рис. 1 представлено сравнение предложенной модели и ЛМ. Отклонения между значениями (5) и (10), (20) и (19), (22) и (21) представляются слишком большими.

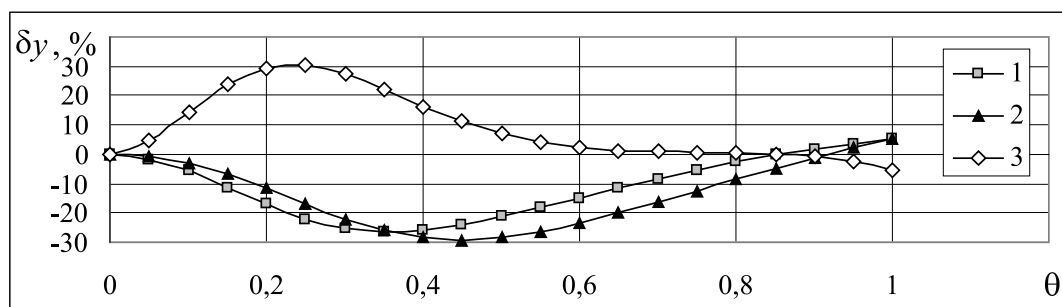


Рис. 1. Относительные отклонения масштабных функций данной работы (5), (20) и (22) от масштабных функций линейной модели (10), (19) и (21), соответственно: 1 – химического потенциала; 2 – производной химического потенциала; 3 – изотермической сжимаемости

Установим, насколько данное выражение является гладким на критической изохоре. Пусть $\Delta\rho \rightarrow 0$, тогда из (4) имеем:

$$\Delta\mu = A\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1} \left(x^\gamma + \gamma x_1 x^{\gamma-1} + \dots + \phi_3 x^{\gamma-2\beta} + (\gamma-2\beta)x_1 x^{\gamma-2\beta-1} + \dots + \phi_5 x^{\gamma-4\beta} + \dots \right). \quad (24)$$

Из (24) следует, что при $x \rightarrow \infty$ поведение масштабной функции (5) описывается зависимостью:

$$h(x \rightarrow \infty) = A \left(x^\gamma + \phi_3 x^{\gamma-2\beta} + \gamma x_1 x^{\gamma-1} + (\gamma-2\beta)x_1 x^{\gamma-2\beta-1} + \dots \right). \quad (25)$$

В то же время, в случае линейной модели имеем:

$$h_l(x \rightarrow \infty) = A \left(x^\gamma + a_1 x^{\gamma-2\beta} + a_2 x^{\gamma-4\beta} + \dots \right), \quad (26)$$

где a_i – постоянные ($i = 1, 2, \dots$).

Из (24) и (25) следует, что если первые два члена разложения по степеням x совпадают, поведение третьих слагаемых носит качественно разный характер:

$$\gamma x_1 x^{\gamma-1} \Big|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow \infty, \quad a_2 x^{\gamma-4\beta} \Big|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0.$$

Таким образом, аналитические характе-

ристики масштабной функции (5) можно улучшить, если исключить из разложения по степеням x в (24) слагаемое $\gamma x_1 x^{\gamma-1}$.

С этой целью воспользуемся методом псевдокритических точек [13] (известным также как метод нескольких псевдоспиральных кривых [2, 10]) и преобразуем (5) к следующему виду:

$$h_1(x) = A \left((x+x_1)^\gamma + \phi_2 (x+x_2)^\gamma + \phi_3 (x+x_1)^{\gamma-2\beta} \right). \quad (27)$$

Теперь разложение по степеням x функции (27) при $x \rightarrow \infty$ выглядит так:

$$h_1(x \rightarrow \infty) = A \left((1+\phi_2)x^\gamma + \phi_3 x^{\gamma-2\beta} + \gamma(x_1 + \phi_2 x_2)x^{\gamma-1} + (\gamma-2\beta)x_3 x^{\gamma-2\beta-1} + \dots \right). \quad (28)$$

Для того, чтобы добиться требуемого разложения масштабной функции $h_1(x)$ по степе-

ням x , наложим на параметры x_1, x_2, ϕ_2 условие $x_1 + \phi_2 x_2 = 0$, в результате получим:

$$h_1(x) = A \left((x+x_1)^\gamma - (x_1/x_2)(x+x_2)^\gamma + \phi_3 (x+x_1)^{\gamma-2\beta} \right). \quad (29)$$

Для того, чтобы удовлетворить требованию равенства химических потенциалов на паровой и

жидкостной ветвях линии насыщения, выберем значение параметра ϕ_3 из условия $h_1(x = -x_0) = 0$:

$$\phi_3 = - \left((x_1-1)^\gamma - \varepsilon(x_2-1)^\gamma \right) (x_1-1)^{-\gamma+2\beta} = \left((\phi_1-1)^\gamma - \varepsilon(\phi_2-1)^\gamma \right) (\phi_1-1)^{-\gamma+2\beta} x_0^{2\beta}, \quad (30)$$

где $\varepsilon = \phi_1/\phi_2$, $\phi_2 = x_2/x_0$.

Подставим найденное значение ϕ_3 в (27), и, выполнив замену переменной x на

φ , в результате получим следующее выражение $h_1(x)$:

$$h_1(x) = ak^{-1} x_0^\gamma (1-\varepsilon)^{-1} \left((\varphi+\phi_1)^\gamma - \varepsilon(\varphi+\phi_2)^\gamma - \phi_3 (\varphi+\phi_1)^{\gamma-2\beta} \right). \quad (31)$$

Для определения значений параметров ϕ_1 и ϕ_2 воспользуемся равенствами:

$$h_1(x) \Big|_{x=0} = h_l(\theta) \Big|_{\theta=\pm 1/b} \quad \text{и} \quad h_1'(x) \Big|_{x=0} = h_l'(\theta) \Big|_{\theta=\pm 1/b}. \quad (32)$$

Функция $h_1'(x)$ имеет вид:

$$h_1'(x) = ak^{-1} x_0^{\gamma-1} (1-\varepsilon)^{-1} \left(\gamma(\varphi+\phi_1)^{\gamma-1} - \gamma\varepsilon(\varphi+\phi_2)^{\gamma-1} - (\gamma-2\beta)\phi_3 (\varphi+\phi_1)^{\gamma-2\beta-1} \right). \quad (33)$$

Подставим масштабные функции (32) и получим искомую систему уравнений (10), (19), (31) и (33) в равенств:

$$(1 - \varepsilon)^{-1} (\varphi_1^\gamma - \varepsilon \varphi_2^\gamma - \varphi_3 \varphi_1^{\gamma-2\beta}) = b^{\delta-3} (b^2 - 1)^{-\gamma+1}, \quad (34)$$

$$2b^2\beta(\gamma\varphi_1^{\gamma-1} - \gamma\varepsilon\varphi_2^{\gamma-1} - (\gamma - 2\beta)\varphi_3\varphi_1^{\gamma-2\beta-1}) = (1 - \varepsilon)(\gamma b^2 + (2\beta - \gamma)) \cdot (k_1/b)^{-\delta+1+1/\beta}. \quad (35)$$

Решая совместно уравнения (34), (35) получим следующие значения параметров $\varphi_1 = 2,71293$ и $\varphi_2 = 3,05707$.

Масштабная функция изотермической сжимаемости, в случае (31) и (33), имеет вид:

$$f_{z1}(x) = (\delta h_1(x) - (x/\beta) h_1'(x))^{-1}. \quad (36)$$

Представленные на рис. 2. отклонения между масштабными функциями (31), (33)

и (36) и соответствующими функциями линейной модели (10), (19) и (21) значительно меньше, чем отклонения масштабных функций (5), (20) и (22) от ЛМ.

Заключение

Полученное в данной работе масштабное уравнение состояния по своим расчетным характеристикам не уступа-

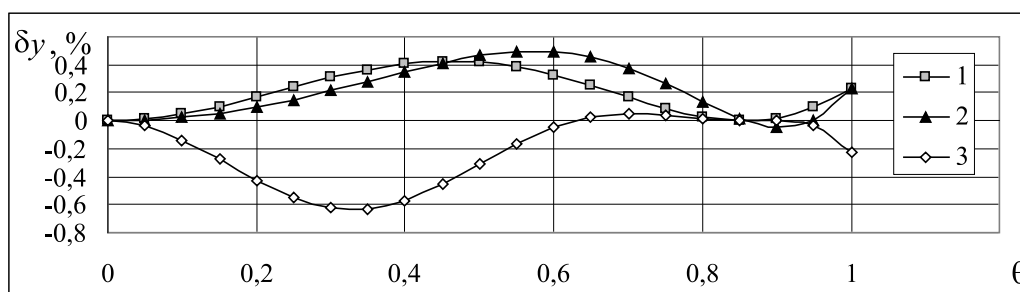


Рис. 2. Относительные отклонения масштабных функций (31), (33) и (36) от масштабных функций линейной модели (10), (19) и (21), соответственно: 1 – химического потенциала; 2 – производной химического потенциала; 3 – изотермической сжимаемости

ет известным масштабным уравнениям в параметрической форме и может быть использовано при построении единых и широкодиапазонных уравнений состояния [1, 11], используемых для описания как регулярной части термодинамической поверхности, так и околокритической и метастабильной области и структурно включающих линию насыщения [15] в качестве опорной кривой.

Список литературы

1. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Единое неаналитическое уравнение состояния перфторпропана, удовлетворяющее масштабной теории критических явлений // Вестник Международной академии холода. – 2013. – № 3. – С. 22–26.
2. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и расчет равновесных свойств сверхкритических флюидов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. – 2013. – № 2. – С. 28.
3. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – 1992. – № 1. – С. 78.
4. Лысенков В.Ф., Рыков В.А., Яковлева М.В. Рабочая область асимптотических масштабных уравнений состоя-

- ния // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28. – № 5. – С. 1034.
5. Мигдал А.А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 62. – № 4. – С. 1559–1573.
6. Рыков А.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А. Метод расчета параметров масштабной функции свободной энергии // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 5. – С. 50–53.
7. Рыков В.А. Масштабные функции свободной энергии Ar, C2 H6, CO2, Xe, N2, O2. // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59. – Вып. 3. – С. 792.
8. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $(\partial T/\partial s)_y = 0$ и $(\partial v/\partial p)_T = 0$ // Журнал физической химии. – 1985. – Т. 59. – № 11. – С. 2905.
9. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Физическое обоснование метода псевдокритических точек // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – № 2. – С. 44–47.
10. 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.
11. Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. Single non-analytic equation of R218 chladon state // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 62. – № 6. – С. 840–847.
12. Rizi A., Abbaci A. A thermodynamic equation of state for the critical region of argon // Journal of Molecular Liquids V. 171. 2012. P. 64–70.
13. Rykov V.A. Structure of the singular terms in the free energy correctly reproducing the nonasymptotic corrections to

the thermodynamic functions // *Journal of Engineering Physics*. 1986. T. 49. № 6. С. 1502–1508.

14. Rykov V.A., Varfolomeeva G.B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis // *Journal of Engineering Physics*. 1985. T. 48. № 3. С. 341–345.

15. Ustyuzhanin E.E., Shishakov V.V., Abdulagatov I.M., Popov P.V., Rykov V.A., Frenkel M.L. Scaling models of thermodynamic properties on the coexistence curve: problems and some solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2012. T. 6. № 8. С. 912.

References

1. Kudryavtseva I.V., Rykov A.V., Rykov V.A., Rykov S.V., *Vestnik of International Academy of Refrigeration*, 2013, no. 3, pp. 22–26.

2. Kudryavtseva I.V., Rykov S.V., Rykov V.A., *Processy i apparaty pishhevyyh proizvodstv*, 2013, no. 2, p. 28.

3. Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A., *Obzory po teplofizicheskim svojstvam veshhestv*, 1992, no. 1, p. 78.

4. Lysenkov V.F., Rykov V.A., Jakovleva M.V., *High Temperature*, 1990, v. 28, no. 5, p. 1034.

5. Migdall A.A., *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1972, v. 62, no. 4, pp. 1559–1573.

6. Rykov A.V., Kudryavtsev D.A., Rykov V.A., *Nauchno-Tekhnicheskij Vestnik Povolzhja*, 2013, no. 5, pp. 50–53.

7. Rykov V.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1985, v. 59, no. 3, p. 792.

8. Rykov V.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1985, v. 59, no. 11, p. 2905.

9. Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A., *Nauchno-Tekhnicheskij Vestnik Povolzhja*, 2014, no. 2, pp. 44–47.

10. Benedek G.B., *Polarisation, matiere et rayonnement*. Presses Universitaires de France, Paris. 1969, p. 49.

11. Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A., *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 1992, v. 62, no. 6, pp. 840–847.

12. Rizi A., Abbaci A., *Journal of Molecular Liquids*, 2012, v. 171, pp. 64–70.

13. Rykov V.A., *Journal of Engineering Physics*, 1986, v. 49, no. 6, pp. 1502–1508.

14. Rykov V.A., Varfolomeeva G.B., *Journal of Engineering Physics*, 1985, v. 48, no. 3, pp. 341–345.

15. Ustyuzhanin E.E., Shishakov V.V., Abdulagatov I.M., Popov P.V., Rykov V.A., Frenkel M.L. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2012, v. 6, no. 8, p. 912.

Рецензенты:

Борзенко Е.И., д.т.н., профессор, зав. каф. криогенной техники ИХиБТ НИУ ИТМО, г. Санкт-Петербург;

Цветков О.Б., д.т.н., профессор, зав. каф. теоретических основ тепло- и хладотехники ИХиБТ НИУ ИТМО, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 14.08.2014.