УДК 536.71

Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии в физических переменных

С.В. РЫКОВ, *канд. техн. наук* И.В. КУДРЯВЦЕВА
СПбГУНиПТ

Known scale and wide-range equations of state developed in physical variables density-temperature, describe a liquid and gas in a vicinity of a critical point on the basis of model lattice gas. The method of construction of asymmetric components of Helmholtz free energy in the physical variables density-temperature providing the account of asymmetry of real system a liquid-vapor concerning critical isochore, a critical isotherm and a line of phase equilibrium, according to requirements of the modern theory of the critical phenomena is offered. The method is based on the joint analysis of the power laws transferring behaviour of thermodynamic functions in a wide vicinity of a critical point according to requirements of the modern theory of the critical phenomena and power functional. The scaling functions offered in given work, allow to construct the uniform not analytical equation of state considering asymmetry of a thermodynamic surface concerning critical isochore.

В настоящее время при расчете термодинамических свойств рабочих веществ все большее распространение получают уравнения состояния в физических переменных, описывающие широкую окрестность критической точки в соответствии с требованиями современной теории критических явлений. Однако известные масштабные и широкодиапазонные уравнения состояния, разработанные в физических переменных плотность – температура, описывают жидкость и газ в окрестности критической точки на основе модели решеточного газа, т.е. не учитывают асимметрию реальной системы жидкость – газ относительно критической изохоры.

Предложен метод построения асимметричных составляющих свободной энергии Гельмгольца в физических переменных плотность – температура, обеспечивающих учет асимметрии реальной системы жидкость – пар относительно критической изохоры, критической изотермы и линии фазового равновесия в соответствии с требованиями современной теории критических явлений [2].

Метод основан на совместном анализе степенных законов, передающих поведение термодинамических функций в широкой окрестности критической точки в соответствии с требованиями современной теории критических явлений и степенных функционалов.

Поведение асимметричной составляющей свободной энергии Гельмгольца F_{AC} на критической изотерме, критической изохоре и линии фазового равновесия описывается следующими степенными законами:

$$F_{AC}\big|_{T=T_c} \approx |\Delta\rho|^{\delta+1+\Delta_1/\beta}; \qquad (1)$$

$$F_{AC}\big|_{\rho=\rho_c} \approx |\tau|^{2-\alpha+\Delta_2}; \qquad (2)$$

$$F_{AC}\big|_{T=T_s} \approx |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1}, \qquad (3)$$

где T_c – критическая температура;

$\Delta\rho = \rho/\rho_c$;

ρ_c – критическая плотность;

$\tau = T/T_c - 1$;

$T = T_S(\rho)$ – уравнение линии фазового равновесия;

$\tau_S = T_S/T_c - 1$;

$\Delta_1 = \beta\delta - 1$;

$\Delta_2 = \gamma - \alpha$;

α, β, γ, δ – критические индексы изохорной теплоемкости C_v, линии фазового равновесия, изотермической сжимаемости K_T и критической изотермы, соответственно, причем $2 - \alpha = \gamma\delta + \beta$, $\gamma = \beta\delta - \beta$.

Частная производная первого порядка по плотности от произведения ρF_{AC} имеет следующие асимптоты:

$$\left.\frac{\partial\rho F_{AC}}{\partial\rho}\right|_{T=T_c} \approx |\Delta\rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}, \qquad (4)$$

$$\left.\frac{\partial\rho F_{AC}}{\partial\rho}\right|_{\rho=\rho_c} \approx \tau^{\beta\delta+\Delta_1}. \qquad (5)$$

Частные производные второго порядка свободной энергии вблизи критической точки ведут себя на изолиниях следующим образом:

$$\left.\frac{\partial^2 F_{AC}}{\partial\rho^2}\right|_{T=T_c} \approx |\Delta\rho|^{\delta-1+\Delta_1/\beta};\ \rho\left.\frac{\partial^2 F_{AC}}{\partial\tau^2}\right|_{T=T_c} \approx |\Delta\rho|^{(-\alpha+\Delta_1)/\beta}; \qquad (6)$$

$$\left.\frac{\partial^2 F_{AC}}{\partial\rho^2}\right|_{\rho=\rho_c} \approx |\tau|^{\gamma+\Delta_2};\ \rho\left.\frac{\partial^2 F_{AC}}{\partial\tau^2}\right|_{\rho=\rho_c} \approx |\tau|^{-\alpha+\Delta_2}. \qquad (7)$$

Выражение асимметричной составляющей свободной энергии Гельмгольца в области сильно развитых флуктуаций плотности имеет следующий вид [1]:

$$\frac{\rho F_{AC}}{p_{\underline{c}}} = |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1} a_{1AC}(\tilde{x}) + |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_2} a_{2AC}(\tilde{x}), \qquad (8)$$

где $\tilde{x} = \tau/\tau_S$.

В окрестности критической точки $\tau_S \approx |\Delta\rho|^{1/\beta}$, $\tilde{x} = \tau/|\Delta\rho|^{1/\beta}$.

Вид масштабной функции $a_{1AC}(x)$ попытаемся установить, как и при определении структуры асимптотической составляющей свободной энергии [3], в классе степенных зависимостей:

$$\frac{\rho}{p_c} F_{1AC}(\rho,T) = \sum_{i=1} D_{1i}^{*}(\tau^{\varphi_{1i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{1i}} + x_{1i}\tau^{\varphi_{2i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{2i}})^{\xi_{1i}}. \qquad (9)$$

При $\tau = 0$ следует, что если $\varphi_{1i} \neq 0$, то $\varphi_{2i} = 0$. Пусть $\varphi_{2in} = 0$. Тогда

$$\frac{\rho}{p_c} F_{1AC}(\rho,T) = \sum_{i=1} D_{1i}^{*}(\tau^{\varphi_{1i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{1i}} + x_{1i}\Delta\rho^{\varepsilon_{2i}})^{\xi_{1i}}. \qquad (10)$$

С другой стороны, согласно (8)

$$\frac{\rho}{p_c} F_{1AC}(\rho,T) \approx |\Delta\rho|^{\delta+1+\Delta_1/\beta} a_{1AC}(x), \qquad (11)$$

т. е. для того, чтобы одновременно выполнялись соотношения (1) и (3), показатели степени правой части (10) должны удовлетворять равенствам:

$$\begin{aligned} &\varphi_{1i}\xi_{1i} = 2 - \alpha + \Delta_1; \\ &\varepsilon_{2i}\xi = \delta + 1 + \Delta_1/\beta; \\ &\varphi_{1i} = \varepsilon_{2i}\beta. \end{aligned} \qquad (12)$$

Если в (10) положить $\Delta\rho = 0$, то для выполнения зависимости (2) должно иметь место неравенство $\varepsilon_{2i} > \varepsilon_{1i}$. Действительно, если $\varepsilon_{2i} = \varepsilon_{1i}$ или $\varepsilon_{2i} < \varepsilon_{1i}$, то имеет место предельный переход:

$$\begin{aligned} &\frac{\rho}{p_c} F_{1AC}(\rho,T) = \\ &= \sum_{i=1} D_{1i}^{*}|\Delta\rho|^{\varepsilon_{2i}\xi_{1i}}(\tau^{\varphi_{2i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{1i}-\varepsilon_{2i}} + x_{1i})\big|_{\Delta\rho\to 0} = 0, \end{aligned} \qquad (13)$$

что противоречит (2).

Если $\Delta\rho \to 0$, то из (10) следует:

$$\frac{\rho}{p_c} F_{1AC}(\rho \to 0, T) \approx \tau^{\varphi_{1i}\xi_{1i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{2i}\xi_{1i}+(\varepsilon_{1i}-\varepsilon_{2i})\xi_{1i}}. \qquad (14)$$

Для того чтобы выполнялось соотношение (2), необходимо наложить на показатели степени условия связи:

$$\varepsilon_{2i}\xi_{1i} + (\varepsilon_{1i} - \varepsilon_{2i})\,\xi_{1i} = 0, \qquad (15)$$

а так как $\xi_{1i} \neq 0$, то из (15) следует, что $\varepsilon_{1i} = 0$.

Если входящие в (10) коэффициенты D_{1i}^{*} удовлетворяют неравенству $\Sigma D_{1i}^{*} \neq 0$, то $F_{1AC}\big|_{\rho=\rho_c} \approx \tau^{2-\alpha+\Delta_1}$, а это противоречит (2). Следовательно, необходимо, чтобы коэффициенты D_{1i}^{*} удовлетворяли равенству $\Sigma D_{1i}^{*} = 0$. Пусть в (12) $\varphi_{1i} = 1$, тогда $\xi_{1i} = 2 - \alpha + \Delta_1$ и $\varepsilon_{2i} = 1/\beta$. В результате получим

$$\rho F_{1AC}^{(1)} = |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1} a_1^{(1)}(\tilde{x}), \qquad (16)$$

где

$$a_1^{(1)}(\tilde{x}) = \sum_{i=1} D_{1i}^{*}(\tilde{x} + x_{1i})^{2-\alpha+\Delta_1}. \qquad (17)$$

Однако функция (16) не воспроизводит поведение химического потенциала в соответствии с требованиями современной теории критических явлений, в частности не передает на критической изохоре степенную зависимость (5). Поэтому для правильной передачи особенностей в поведении химического потенциала в окрестности критической точки в структуру асимметричной составляющей F_{1AC} свободной энергии Гельмгольца должен быть включен еще один член $F^{(2)}{}_{1AC}$.

Будем искать слагаемое $F_{1AC}(\rho, T)$, передающее поведение p, μ и K_T, на критической изотерме и линии фазового равновесия в следующем виде:

$$\rho F_{1AC}^{(2)} = \sum_{i=1} D_{2i}^{*}(\tau^{\varphi_{3i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{3i}} + x_{2i}\Delta\rho^{\varepsilon_{4i}}\tau^{\varphi_{4i}})^{\xi_{2i}}. \qquad (18)$$

Частная производная $\rho F^{(2)}{}_{1AC}$ по плотности имеет вид:

$$\frac{\partial \rho F^{(2)}_{1AC}}{\partial \Delta\rho} = \sum_{i=1} D^*_{2i}\xi_{3i}(\tau^{\varphi_{3i}}\,|\Delta\rho|^{\varepsilon_{3i}} + x_{2i}\,|\Delta\rho|^{\varepsilon_{4i}}\,\tau^{\varphi_{4i}})^{\xi_{2i}-1}\times$$
$$\times(\varepsilon_{3i}\tau^{\varphi_{3i}}\,|\Delta\rho|^{\varepsilon_{3i}-1} + x_{2i}\varepsilon_{4i}\,|\Delta\rho|^{\varepsilon_{4i}-1}\,\tau^{\varphi_{4i}}). \tag{19}$$

Если в (19) индекс φ_{3i} или индекс φ_{4i} не равен нулю, то на критической изотерме слагаемое $F^{(2)}{}_{1AC}$ тождественно равно нулю. Поэтому необходимо потребовать выполнения условия $\varphi_{4i} = 0$.

Тогда из (19) получим:

$$\frac{\partial \rho F^{(2)}_{1AC}}{\partial \Delta\rho} = \sum_{i=1} D^*_{2i}\xi_{3i}\Delta\rho^{\varepsilon_{3i}(\xi_{2i}-1)+(\varepsilon_{4i}-\varepsilon_{3i})(\xi_{2i}-1)}\times$$
$$\times(\tau^{\varphi_{3i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{3i}-\varepsilon_{4i}} + x_{2i})^{\xi_{2i}-1}(\varepsilon_{3i}\tau^{\varphi_{3i}}\Delta\rho^{\varepsilon_{3i}} + x_{2i}\varepsilon_{4i}\Delta\rho^{\varepsilon_{4i}-1}). \tag{20}$$

На критической изотерме частная производная $\dfrac{\partial \rho F^{(2)}_{1AC}}{\partial \Delta\rho}$ зависит только от τ. Следовательно, из последнего равенства имеем:

$$\left.\frac{\partial \rho F^{(2)}_{1AC}}{\partial \Delta\rho}\right|_{\tau=0} = \sum_{i=1} D^*_{2i}\xi_{3i}\Delta\rho^{\varepsilon_{3i}(\xi_{2i}-1)+(\varepsilon_{4i}-\varepsilon_{3i})(\xi_{2i}-1)+\varepsilon_{4i}-1}\times$$
$$\times x_{2i}^{\xi_{2i}-1}x_1\varepsilon_{4i}. \tag{21}$$

С другой стороны, согласно (4):

$$\left.\frac{\partial \rho F^{(2)}_{1AC}}{\partial \Delta\rho}\right|_{\tau=0} \approx |\Delta\rho|^{\delta+\Delta_1/\beta}. \tag{22}$$

Показатели степени (21) и (4) должны быть одинаковыми, т. е. должно выполняться равенство:

$$\varepsilon_{4i}\xi_{2i} - 1 = \delta + \Delta_1/\beta. \tag{23}$$

На критической изохоре

$$\left.\frac{\partial \rho F^{(2)}_{1AC}}{\partial \Delta\rho}\right|_{\Delta\rho=0} = \sum_{i=1} D^*_{2i}\xi_{3i}\,|\Delta\rho|^{\varepsilon_{3i}(\xi_{2i}-1)+(\varepsilon_{4i}-\varepsilon_{3i})(\xi_{2i}-1)}\times$$
$$\times\tau^{\varphi_{3i}(\xi_{2i}-1)}\Delta\rho^{(\varepsilon_{3i}-\varepsilon_{4i})(\xi_{2i}-1)+\varepsilon_{3i}-1}\varepsilon_{3i}\tau^{\varphi_{3i}}. \tag{24}$$

Так как на критической изохоре $\rho = \rho_c$ и $\dfrac{\partial \rho F^{(2)}_{1AC}}{\partial \Delta\rho}$ зависит только от τ, то показатель степени $\Delta\rho$ должен быть равен нулю:

$$\varepsilon_{3i}(\xi_{2i} - 1) + \varepsilon_{3i} - 1 = 0 \Rightarrow \varepsilon_{3i}\xi_{2i} - 1 = 0. \tag{25}$$

С другой стороны, сравнивая (24) и (5), получим

$$\varphi_{3i}(\xi_{2i} - 1) + \varphi_{3i} = \beta\delta + \Delta_1. \tag{26}$$

Положим $\varphi_{3i} = 1$, тогда $\xi_{2i} = \beta\delta + \Delta_1$.

Таким образом,

$$\rho F^{(2)}_{AC} = |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1}\,a^{(2)}_{1AC}(\tilde{x}), \tag{27}$$

где

$$a^{(2)}_{1AC}(\tilde{x}) = \sum_{i=1} D^*_{2i}(\tilde{x} + x_{2i})^{\beta\delta+\Delta_1} \tag{28}$$

Аналогичным образом рассчитана составляющая свободной энергии, отвечающая за поведение степенных зависимостей (6):

$$\rho F^{(3)}_{AC} = |\tau_s|^{2-\alpha+\Delta_1}\,a^{(3)}_{1AC}(\tilde{x}), \tag{29}$$

где

$$a^{(3)}_{1AC}(\tilde{x}) = \sum_{i=1} D^*_{3i}(\tilde{x} + x_{3i})^{\gamma+\Delta_1}. \tag{30}$$

Рассчитанная в данной работе по предложенному методу масштабная функция свободной энергии:

$$a_{1AC}(\tilde{x}) = \sum_{i=1} D^*_{1i}(\tilde{x} + x_{1i})^{2-\alpha+\Delta_1} +$$
$$+\sum_{i=1} D^*_{2i}(\tilde{x} + x_{2i})^{\beta\delta+\Delta_1} + \sum_{i=1} D^*_{3i}(\tilde{x} + x_{3i})^{\gamma+\Delta_1} + C_1 \tag{31}$$

воспроизводит в соответствии с требованиями современной теории критических явлений асимметричный характер поведения термодинамических функций на критической изотерме и линии фазового равновесия.

$$a_{2AC}(\tilde{x}) = \sum_{i=1} D^*_{4i}(\tilde{x} + x_{4i})^{2-\alpha+\Delta_2} +$$
$$+\sum_{i=1} D^*_{5i}(\tilde{x} + x_{5i})^{\gamma+\Delta_2} + C_2, \tag{32}$$

рассчитанная по предложенной методике, позволяет воспроизвести на термодинамической поверхности поведение изохорной теплоемкости и изотермической сжимаемости на критической изохоре в соответствии с требованиями (7).

Таким образом, масштабное уравнение состояния в физических переменных, учитывающее асимметрию жидкости и газа относительно критической изохоры, имеет следующий вид:

$$\frac{\rho}{p_c}F(\rho, T) = \tau_s^{2-\alpha}a_0(\tilde{x}) + \tau_s^{2-\alpha+\Delta}a_1(\tilde{x}) +$$
$$+\tau_s^{2-\alpha+\Delta_1}a_{1AC}(\tilde{x}) + \tau_s^{2-\alpha+\Delta_2}a_{2AC}(\tilde{x}) +$$
$$+\sum_{i=1}^{n_1} A_i\tau^i + \omega\sum_{i=1}^{n_2} B_i\tau^i. \tag{33}$$

Здесь $\tilde{x} = \tau/\tau_S$;

τ_S находится из равенства $\tau_н = -x_0\tau_S$;

x_0 – параметр линии фазового равновесия.

Заметим, что в окрестности критической точки имеет место предельный переход $\tilde{x}|_{\Delta\rho\to 0} \to x$.

Заметим, что рассмотренный выше метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии может быть использован для анализа степенных зависимостей произвольной формы.

Предложенные в данной работе масштабные функции позволяют в рамках метода псевдокритических точек [4] построить также единое неаналитическое уравнение состояния, учитывающее асимметрию термодинамической поверхности относительно критической изохоры.

Список литературы

1. *Киселев С.Б.* Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: Изд-во ИВТАН. 1989. № 2(76).
2. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. – М.: Мир, 1980.
3. *Рыков В.А.* // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 3.
4. *Рыков В.А.* // ЖФХ. 1985. Т. 59, № 11.
5. *Рыков В.А., Кудрявцева И.В., Устюжанин Е.Е., Реутов Б.Ф.* Уравнение состояния R218 для широкого интервала давлений и температур, включая критическую область// Тезисы докладов Международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество». – Эльбрус, 2006.