

ФИЗИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 536.532

ОБ ОТНОШЕНИИ КРИТИЧЕСКИХ АМПЛИТУД ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ НА СПИНОДАЛИ И БИНОДАЛИ

СТОЛЯРОВ Николай Николаевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Дальневосточный филиал

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических измерений»
г. Хабаровск, Россия

На основе дырочной теории Фюрта и известных асимптотик масштабной теории получена формула для отношения критических амплитуд: $\frac{B_{sp}}{B_{bi}} = \left(1 - \frac{1}{\gamma + \beta}\right)^\beta$ которая удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными и теоретическими оценками других авторов, а также непосредственно экстраполируется к «классическому» значению $1/\sqrt{3}$ для критических индексов $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$.

Ключевые слова: уравнение состояния, метастабильная область, критическая точка, бинадаль, спинопаль, критические индексы.

Принятые обозначения:

Индексы верхние:

l – насыщенная жидкость;

v – насыщенный пар.

Индексы нижние:

c – в критической точке;

bi – на бинадали;

sp – на спинопали;

τ – на изотерме;

ω – на изохоре.

B – амплитуда плотности;

Φ – функция Фюрта;

$\tau = T/T_c$ – приведенная температура;

$\omega = \rho/\rho_c$ – приведенная плотность;

$\pi = P/P_c$ – приведенное давление;

σ – поверхностное натяжение;

β, γ, μ – критические индексы масштабной теории

На термической поверхности жидкогазового состояния вещества особую роль играют две пограничные кривые: бинадаль – граница фазового равновесия жидкость-пар и спинопаль – граница термодинамической устойчивости. Их используют в качестве опорных при построении непротиворечивых уравнений состояния [13], для прогнозирования свойств малоисследованных веществ методами термодинамического подобия [14; 22], а также для оценки реалистичности теоретических моделей [10].

Данные на бинадали во многих случаях могут быть получены путем непосредственных

измерений, например [9; 11; 17]. Для спинопали же условно экспериментальными считаются результаты квазилинейной экстраполяции в метастабильную область опытных $P\rho T$ -данных или результаты дифференцирования эмпирических уравнений, полученных для стабильных состояний [2; 13; 16].

Вместе с тем анализ накопленной даже такими путями информации и достижения масштабной теории позволили предложить для плотности жидкостной и паровой ветвей бинадали и спинопали сходные по структуре выражения температурных зависимостей [3; 7; 15]. В асимптотическом приближении к критической точке:

$$\begin{aligned} \omega_{bi}^{l,v} &= 1 \pm B_{bi} (1 - \tau)^\beta; \\ \omega_{sp}^{l,v} &= 1 \pm B_{sp} (1 - \tau)^\beta. \end{aligned} \quad (1)$$

Критические амплитуды B_{bi} и B_{sp} являются индивидуальными характеристиками вещества, в частности, амплитуду на бинадали B_{bi} оказывается удобным выбрать в качестве определяющего критерия подобия [14]. А вот отношение критических амплитуд B_{sp}/B_{bi} предполагается величиной универсальной, что имеет важное теоретическое и практическое значение и его оценкам посвящены работы многих исследователей, результаты которых, тем не менее, оказываются несколько различающимися.

Представленная нами ниже оценка основывается на выводах дырочной теории Фюрта [19], которая, по словам В.П. Скрипова [13], дает удивительно правдоподобное и в тоже время простое представление спинодали. Здесь дырки отождествляются с пузырьками пара, спонтанно возникающими в жидкости. Каждому равновесному состоянию вещества соответствует определенное распределение пузырьков по их размерам. Средний размер дырок увеличивается по мере перегрева жидкости до некоторого предельного значения, после чего начинается катастрофический рост пузырьков. Теория устанавливает связь между давлением пара в пузырьках и давлением на спинодали: $P^* - P_{sp} = C\sigma^{\frac{1}{2}}/(kT)^{\frac{1}{2}}$. Величина C меняется слабо в зависимости от числа деформационных степеней свободы дырок и в большинстве случаев принимается постоянной.

Важным уточнением Скрипова [13] является введение поправки на отличие давления в пу-

зырьках конечного радиуса от давления насыщенного пара над плоской поверхностью:

$$P^* - P_{sp} = (P_{bi} - P_{sp}) \left(1 - \frac{\rho^v}{\rho^l}\right).$$

Улучшенная таким образом формула Фюрта вполне удовлетворительно согласуется с положением спинодали, восстановленной по опытным данным как огибающая семейства изохор в переменных $P - T$.

В приведенных переменных формула Фюрта-Скрипова на изотермах приобретает вид:

$$\pi_{bi} - \pi_{sp} = \Phi, \quad (2)$$

$$\text{где } \Phi = \frac{A\sigma^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\tau}} \frac{\omega_{bi}^l}{(\omega_{bi}^l - \omega_{bi}^v)}, A = const.$$

Асимптотическое выражение для поверхностного натяжения: $\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - \tau)^\mu$ При этом критический индекс $\mu = \frac{2}{3} (2\beta + \gamma)$ для размерности системы $d = 3$ [5]. Тогда, с учетом асимптотик (1), в окрестности критической точки

$$\Phi = \tilde{A}(1 - \tau)^{\beta+\gamma} \quad (3)$$

Подобное выражение для разности давлений на бинадали и спинодали получено Л.П. Филипповым как следствие конкретного эмпирического уравнения состояния, обобщающее опытные данные в доступной метастабильной области [14].

На рисунке в приведенных координатах $\pi - \tau$ схематично представлены бинадаль π_{bi} , жидкостная ветвь спинодали π_{sp} и одна из изохор π_ω ($\omega = const$).

Спинодаль представляет собой огибающую семейства изохор, а учитывая слабую кривизну последних, для малых конечных разностей температур, т. е. вблизи критической точки можно записать:

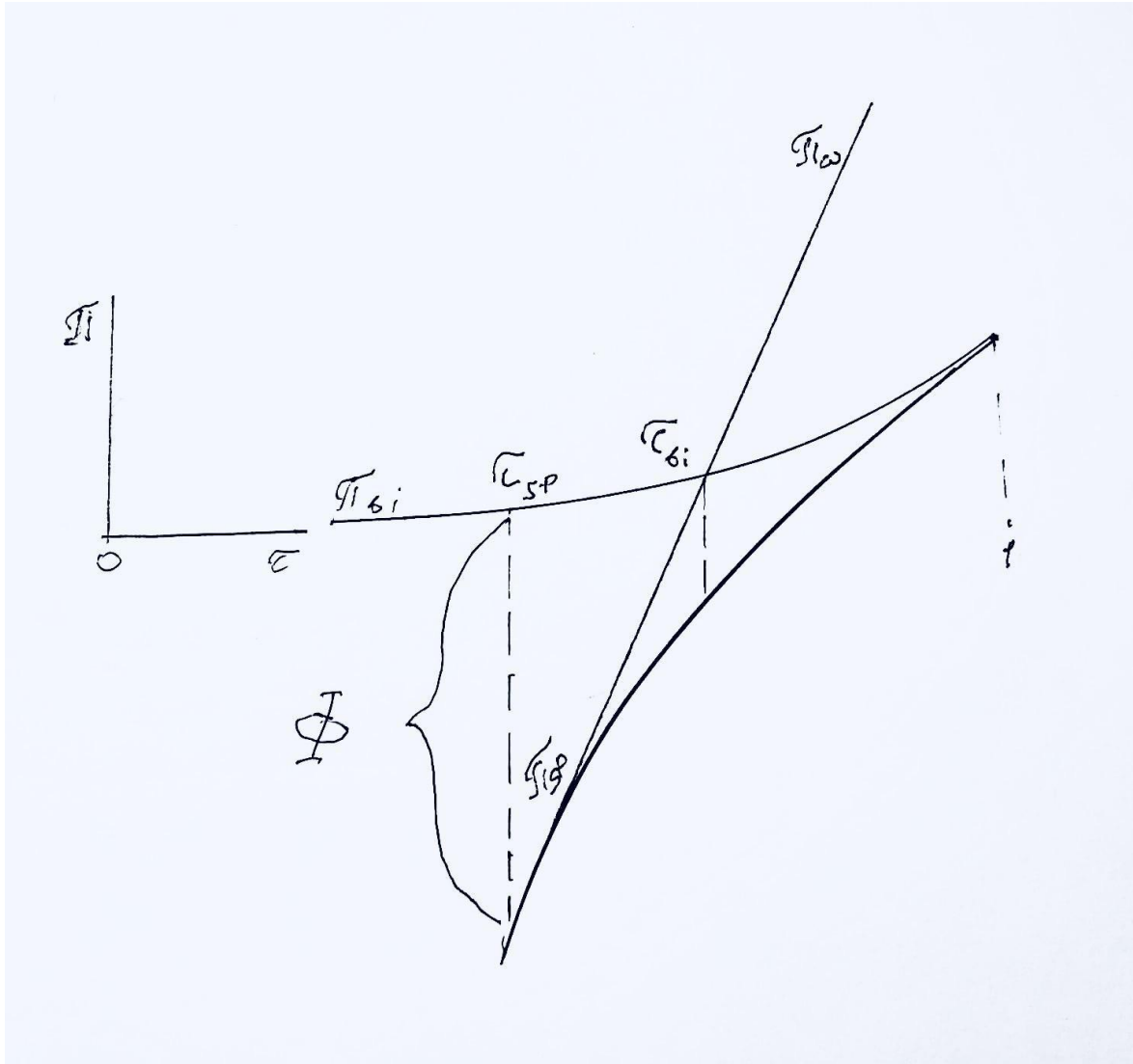


Рисунок 1. Схема расположения бинадали, спинодали и одной из изохор

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial \tau}\right)_{\omega} (\tau_{bi} - \tau_{sp}) = \frac{d\pi_{sp}}{d\tau} (\tau_{bi} - \tau_{sp}) = \frac{d\pi_{bi}}{d\tau} (\tau_{bi} - \tau_{sp}) + \Phi$$

или

$$\frac{d\pi_{sp}}{d\tau} = \frac{d\pi_{bi}}{d\tau} + \frac{\Phi}{\tau_{bi} - \tau_{sp}} \quad (4)$$

другой стороны, в результате дифференцирования уравнения (2) и перестановки слагаемых получаем:

$$\frac{d\pi_{sp}}{d\tau} = \frac{d\pi_{bi}}{d\tau} - \frac{d\Phi}{d\tau} \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует $-\frac{d(\ln \Phi)}{dx} = \frac{1}{\tau_{bi} - \tau_{sp}}$,

а с учетом (3) $\frac{\beta + \gamma}{1 - \tau_{sp}} = \frac{1}{\tau_{bi} - \tau_{sp}}$

или $\frac{1 - \tau_{bi}}{1 - \tau_{sp}} = 1 - \frac{1}{\beta + \gamma} \quad (6)$

В точках пересечения изохоры с бинадалью и касания спинодали плотности жидко-

сти совпадают, тогда формулы (1) можно представить в виде:

$$\omega = \omega_{bi}^l = 1 + B_{bi}(1 - \tau_{bi})^{\beta} = \omega_{sp}^l = 1 + B_{sp}(1 - \tau_{sp})^{\beta}.$$

Отсюда: $\frac{B_{sp}}{B_{bi}} = \left(\frac{1 - \tau_{bi}}{1 - \tau_{sp}}\right)^{\beta} \quad (7)$

Из (7) и (6) окончательно получаем:

$$\frac{B_{sp}}{B_{bi}} = \left(1 - \frac{1}{\beta + \gamma}\right)^{\beta} \quad (8)$$

Полученное выражение экстраполируется к «классическому» значению $\frac{1}{\sqrt{3}}$ для критических индексов $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$, а при стандар-

тизованных значениях: $\beta = 0.324$; $\gamma = 1.24$ оказывается равным **0.719**.

Наше сравнение с экспериментальными (в указанном выше смысле) оценками отноше-

ния критических амплитуд базируются в основном на исследованиях школы В.П. Скрипова, в которых для большой группы веществ дается диапазон **0,65 – 0,75** [19].

В обобщениях Л.П. Филиппова [14], полученных практически на том же экспериментальном материале приводится величина $\frac{2}{3} \approx 0,67$.

В работе Матизена и соавторов [6] спиноподаль отождествляется с линией точек возврата, где изотермическая сжимаемость принимает минимальное (нулевое) значение в отличие от действительной спиноподали, где изотермическая сжимаемость обращается в бесконечность. Тем не менее, рассчитанная для жидкой фазы линия точек возврата всего на 5% отличается от спиноподали Филиппова [14].

В численном решении трехмерной модели Изинга, выполненном Гаунтом и Бэкером [20], отношение критических амплитуд составляет **0,82 ± 0,1**.

Киселевым [8] выполнен учет асимметрии реальной жидкости в масштабном уравнении с использованием приближенного преобразования Покровского [12]. В итоге получено выражение для отношения амплитуд, которое можно привести к виду:

$$\frac{B_{sp}}{B_{bi}} = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)^\beta \left(\frac{\gamma}{\gamma-2\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 0,85$$

Удобным математическим приемом для описания термодинамических свойств в широкой окрестности критической точки, включающей и метастабильные состояния стала «псевдоспиноподальная» гипотеза [18]. Применяв скэйлинговые выражения «псевдоспиноподали» в обработке экспериментальных данных Осман и Соренсен [21] получили оценку $\frac{B_{sp}}{B_{bi}} = 0,66 \pm 0,13$. Абдулагатовым [1] предложено конкретное выражение:

$$\frac{B_{sp}}{B_{bi}} = \left[1 - \left(\frac{\gamma(1-2\beta)}{\gamma-2\beta}\right)^{\frac{1}{2\beta}}\right]^\beta \approx 0,73$$

Возможной причиной различия в оценках является неопределенность самих критических показателей. Алехин и Билоус в своем обзоре [4] показали, что $0,32 < \beta < 0,35$; $1,2 < \gamma < 1,3$. С учетом этой неопределенности, можно считать рассмотренные величины отношений критических амплитуд вполне удовлетворительно согласующимися между собой и предлагаемой нами формулой (8), хотя каждая получена с большими допущениями о местоположении спиноподали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдулагатов И.М. Расчетно-теоретические методы исследования теплофизических свойств жидкостей, газов и их бинарных смесей вблизи критической точки, включая метастабильную фазу: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1991. – 40 с.
2. Абдулагатов И.М., Алибеков Б.Г. Метод восстановления границы устойчивости однофазной фазы (спиноподали) на основе разнородных данных // Теплофизика высоких температур. – 1984. – Т. 22. – № 5. – С. 893-897.
3. Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Рудников Е.Г., Ковальчук В.И. Расширенное уравнение кривой сосуществования молекулярных жидкостей в окрестности критической точки // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 8. – С. 1286-1293.
4. Алехин А.Д., Билоус О.И. Сопоставление величин критических показателей критического флюида в различных теоретических подходах // Мониторинг. Наука и технологии. – 2013. – Т. 14. – № 1. – С. 58-65.
5. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 114. – № 2. – С. 249-293.
6. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Кукарин В.Ф. Метастабильная область в масштабной теории критических явлений // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1986. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 946-951.
7. Бойко В.Г., Могель Х.Й., Сысоев В.М., Чалый А.В. Особенности метастабильных состояний при фазовых переходах жидкость – пар // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 161. – № 2. – С. 77-111.

8. Киселев С.Б. Асимметричное масштабное уравнение и поведение реальной жидкости в критической области, включая метастабильное состояние // Теплофизика высоких температур. – 1986. – Т. 24. – № 3. – С. 500-509.
9. Клецкий А.В., Петрик Л.Е. Кривая давления пара перфторциклобутана // Журнал физической химии. – 1967. – Т. 11. – № 5. – С. 1183-1184.
10. Недоступ В.И., Недоступ О.В. Особенности термодинамического поведения равновесной, перегретой и переохлажденной жидкости // Технические газы. – 2013. – № 4. – С. 48-52.
11. Перельштейн И.И. Исследование и обобщение термодинамических свойств рабочих веществ. – Москва: Изд-во Всесоюзного научно-исследовательского института холодильной промышленности, 1977. – 63 с.
12. Покровский В.Л. О возможности экспериментальной проверки гипотезы конформной инвариантности // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1973. – Т. 17. – № 4. – С. 219-221.
13. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. – М.: Изд-во Наука, 1972. – 312 с.
14. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. – Москва: Изд-во Московского государственного университета, 1988. – 252 с.
15. Филиппов Л.П. Бинодаль, спинопаль, закритическая область // Теплофизика высоких температур. – 1984. – Т. 22. – № 4. – С. 679-685.
16. Чуканов В.Н., Скрипов В.П. Уравнение состояния воды для метастабильной области. Граница термодинамической устойчивости // Теплофизика высоких температур. – 1971. – Т. 9. – № 5. – С. 1071-1073.
17. Шавандрин А.М., Потапова Н.М., Чашкин Ю.Р. Исследование кривой сосуществования жидкость-пар аргона методом квазистатических термограмм. – Москва: Изд-во стандартов, 1976. – № 7. – 141 с.
18. Benedek G.B. Optical mixing spectroscopy, with applications to problem in physics, chemistry, biology and engineering // Polarisation, matiere et rayonnement. Paris: Presses Universitaires de France, 1969. 49 p.
19. Fürth R. The statistical treatment of the thermodynamics of liquids by the theory of holes // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1941. V 37. No 3. P. 252-275.
20. Gaunt D.S., Baker G.A. Low-Temperature Critical Exponents from High Temperature Series: The Ising Model // Physical Review. -1970. B1. P. 1184-1210.
21. Osman J., Sorensen C.M. Experimental evidence for the universality of the pseudospinodal // The Journal of Chemical Physics. 1 980. V 43. No 8. P. 4142-4144.
22. Ridel L. Die Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand // Chemie Ingenieur Technik. 1954. 26. No 5. S. 259-264.

ON THE RELATION OF CRITICAL AMPLITUDES OF FLUID DENSITY ON BINODAL AND SPINODAL

STOLYAROV Nikolay Nikolaevich

Candidate of Science in Physics and Mathematics, Senior Researcher
Far Eastern Branch of the All-Russian Research Institute of Physical and Technical Measurements
Khabarovsk, Russia

On the basis of Furth's hole theory and the known asymptotics of the scale theory, a formula for the ratio of critical amplitudes is obtained: $\frac{B_{sp}}{B_{bi}} = \left(1 - \frac{1}{\gamma + \beta}\right)^\beta$ which satisfactorily agrees with the experimental data and theoretical estimates of other authors, and is also directly extrapolated to the «classical» value of $1/\sqrt{3}$ for critical indices $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 1$.

Keywords: equation of state, metastable region, critical point, binodal, spinodal, critical indices.