

УДК 532.536.

Рудников Е.Г., Алехин А.Д., Ковальчук В.И.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
Просп. Глушкова 4, физический факультет, 03022, Киев, Украина
E-mail: alekhin@univ.kiev.ua

Описание экспериментальных данных воды в окрестности критической точки на основе алгебры флуктуирующих величин

Система алгебраических уравнений алгебры флуктуирующих величин, предложенная В.Л. Покровским, впервые непосредственно применена для количественного описания экспериментальных P-V-T данных в окрестности критической точки жидкость-пар. С использованием литературных данных воды термодинамические переменные пересчитаны в переменные трехмерной модели Изинга. Трансформация переменных проводится до тех пор, пока уравнение кривой сосуществования для параметра порядка не становится симметричным и до исчезновения скачка энтропии вдоль кривой сосуществования, Определены коэффициенты уравнений алгебры. Показано, что не выполняется условие малости одновременно обоих перекрестных коэффициентов алгебры. Поведение энтропии для жидкостей качественно отлично от поведения энтропии трехмерной модели Изинга.

Введение.

В настоящее время продолжает оставаться актуальной проблема разработки расширенного уравнения состояния вещества вблизи критической точки в широкой окрестности термодинамических параметров, включая и близкую окрестность критической точки (КТ) [1-4]. Надежное уравнение состояния в близкой окрестности КТ необходимо как для дальнейшего развития современной флуктуационной теории фазовых переходов второго рода и ее приложений, так и в связи с уникальными свойствами КФ при его практическом использовании в новейших промышленных технологиях [5-9].

Для введения поправок расширенного уравнения состояния вещества применяют ряд различных методов. В настоящем исследовании мы остановимся на алгебре флуктуирующих величин (АФВ), предложенной Покровским В.Л. [10,11].

Предложенная В.Л. Покровским алгебра флуктуирующих величин (АФВ) устанавливает связь между термодинамическими переменными жидкости вблизи критической точки и переменными трехмерной модели Изинга, физический смысл которых для жидкости необходимо установить

$$\begin{aligned}\Delta(N/V)' &= \Delta(N/V) + u \cdot \Delta(S/V), \\ \Delta(S/V)' &= \Delta(S/V) - v \cdot \Delta(N/V), \\ \Delta T' &= (\Delta T - u \cdot \Delta \mu) / (1 + uv), \\ \Delta \mu' &= (\Delta \mu + v \cdot \Delta T) / (1 + uv).\end{aligned}\tag{1}$$

Здесь N/V – плотность; S/V – энтропия; T – температура; μ – химический потенциал; $\Delta X = X - X_c$ – отклонение величины X от её критического значения X_c ; $u \ll 1$, $v \ll 1$ – неизвестные из теории коэффициенты АФВ; переменные со

штрихом соответствуют симметричной модели Изинга - «Изинговой жидкости».

Параметры АФВ для воды. Впервые реализован комплексный способ определения переменных трехмерной модели Изинга для жидкостей, обеспечивающий одновременное выполнение следующих условий:

1. Отсутствие скачка энтропии на кривой сосуществования
2. Симметричность уравнения кривой сосуществования для параметра порядка
3. Нулевое значение упорядочивающего поля на кривой сосуществования

Использованы термодинамические данные для воды в окрестности критической точки жидкость-пар из базы данных NIST [12]. Как начало отсчета энтропии и энтальпии ($S = 0, H = 0$) в [12] выбраны на кривой сосуществования, соответствующие температуре плавления.

С использованием литературных $P-V-T$ данных для примера воды термодинамические переменные, входящие в АФВ, с помощью программного обеспечения последовательно перересчитывались в переменные симметричной трехмерной модели Изинга. Для этого осуществлялась процедура трансформации переменных в пространстве термодинамических параметров до достижения одновременного выполнения приведенных выше условий 1. и 2. Выполнение условия 3. при этом не было задано, а проверялось. Процедура проиллюстрирована трехмерными фазовыми диаграммами в пространстве термодинамических параметров (рис. 1, 2.).

Предложенная методика впервые позволила определить численные значения коэффициентов АФВ из экспериментальных данных как в мольном, так и объемном представлении.

Для воды получено: в мольном представлении (переменные плотность-энтропия-температура-химпотенциал):

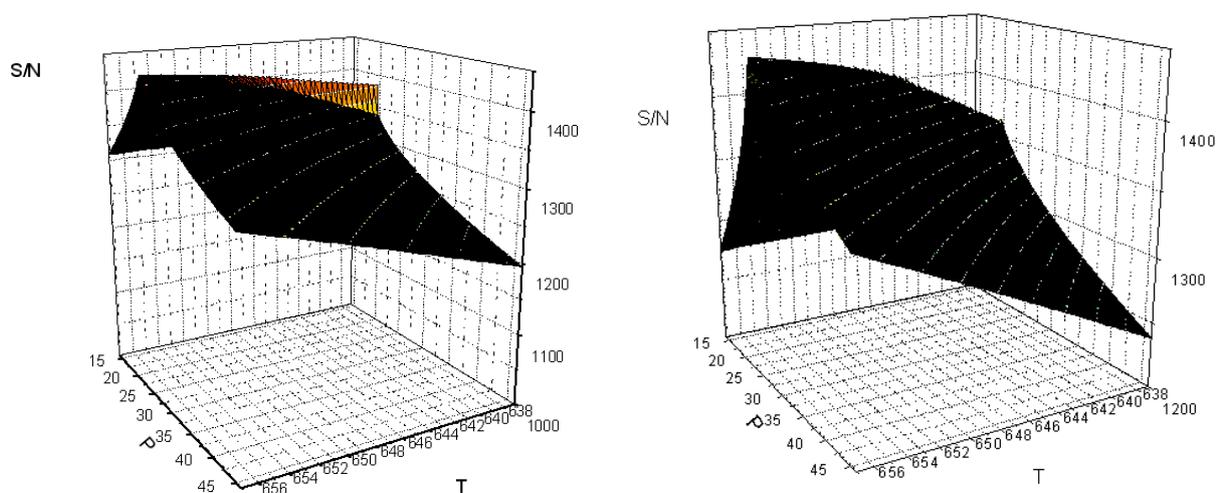


Рис. 1. Достижение исчезновения скачка энтропии вдоль кривой сосуществования на 3D фазовой диаграмме (b) полевой-температурной зависимости параметра разупорядочения «Изинговой жидкости» как результат процедуры 4D – вращения (1) (a) в пространстве термодинамических параметров

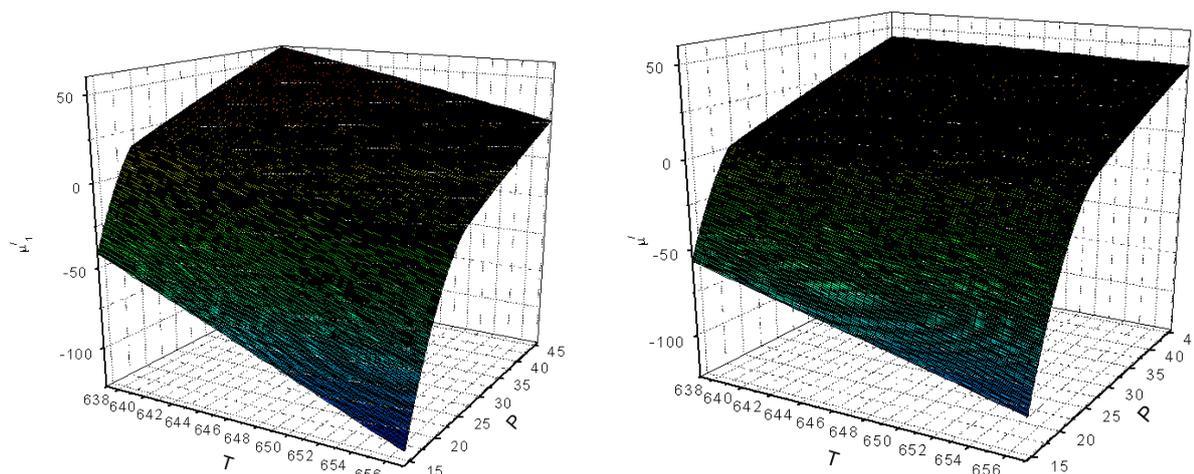


Рис. 2. Положение излома поверхности, соответствующее фазовому переходу первого рода (кривой сосуществования), на 3D фазовой диаграмме (b) полевой-температурной зависимости упорядочивающего поля «Изинговой жидкости» достигает нулевого значения как результат процедуры 4D – вращения (1) (a) в пространстве термодинамических параметров

$$\begin{aligned}
 \Delta(N/V)' &= \Delta(N/V) + 0,12 \cdot \Delta(S/V), \\
 \Delta(S/V)' &= \Delta(S/V) - 3,54 \cdot \Delta(N/V), \\
 \Delta T' &= (\Delta T - 0,12 \cdot \Delta \mu) / 1,425, \\
 \Delta \mu' &= (\Delta \mu + 3,54 \cdot \Delta T) / 1,425.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

В объемном представлении (переменные объем-энтропия-температура-давление):

$$\begin{aligned}
 \Delta(V/N)' &= \Delta(V/N) - 0,014 \cdot \Delta(S/N), \\
 \Delta(S/N)' &= \Delta(S/N) - 242 \cdot \Delta(V/N), \\
 \Delta T' &= -(\Delta T + 0,014 \cdot \Delta \mu) / 2,388, \\
 \Delta P' &= -(\Delta P + 242 \cdot \Delta T) / 2,388.
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

Достижение исчезновения скачка энтропии вдоль кривой сосуществования на трехмерной фазовой диаграмме полевой-температурной зависимости параметра разупорядочения «Изинговой жидкости» как результат процедуры трансформации переменных в пространстве термодинамических параметров. Показано, что положение излома поверхности, соответствующее фазовому переходу первого рода (вдоль кривой сосуществования), на трехмерной фазовой диаграмме полевой-температурной зависимости упорядочивающего поля «Изинговой жидкости» достигает нулевого значения одновременно с исчезновением скачка энтропии на кривой сосуществования (условие 3.). Это указывает на консистентность предложенного подхода.

Обсуждение. Соотношение $\delta(S/V) \sim \delta T^\beta$ прямо указывает на неприменимость существующих вариантов алгебры флуктуирующих величин. Согласно этим вариантам АФВ, ее параметры u и v должны быть меньше 1 [10,11] (не-сложно доказывается, что если $u < 1$ и $v < 1$, тогда $\delta(S/V) \sim \delta T^{1-\alpha} + \dots$). Следует отметить, что утверждение $\delta(S/V) \sim \delta T^\beta$ без соответствующего анализа коэффициентов u и v существует в научной литературе [2]. Нам представляется важ-

ным: соотношение $\delta(S/V) \sim \delta T^{\beta}$ указывает на то, что энтропия вблизи КТ флуктурует так же сильно, как и параметр порядка $\delta(N/V) \sim \delta T^{\beta}$.

Выполнение условия $\delta(N/V) \sim \delta T^{\beta}$ может быть объяснено на основе представлений ФТФП [1, 11] о каплях-флуктуациях, содержащих внутри плотное вещество со среднеквадратическим отклонением по плотности, сравнимым с самой величиной плотности. Тогда можно предположить, что энтропия также будет сосредоточена в каплях-флуктуациях (в областях сгущения). Для подсистемы в области пространства между каплями-флуктуациями (в областях разрежения), где мало молекул и является малой густота уровней энергетического спектра подсистемы, энтропия будет близка к нулю. Следовательно, среднеквадратическое отклонение энтропии от ее критического значения будет сравнимо с ее критическим значением. Это и означает, что энтропия является сильно флуктуирующей величиной.

Сделан вывод, что переход от определенных из эксперимента термодинамических переменных молекулярных жидкостей к переменным модели Изинга незначительно влияет на разупорядочивающее поле и параметр порядка, но существенно изменяет упорядочивающее поле и параметр разупорядочения. Такой характер поведения характеризует качественное отличие свойств жидкостей с асимметричными уравнениями состояния в окрестности критической точки от симметричной трехмерной модели Изинга.

Результаты и выводы:

1. Подтверждена справедливость АФВ для примера воды во всей флуктуационной окрестности критической точки.
2. АФВ равноправно реализуема как в мольном, так и в объемном представлении
3. Знаки двух коэффициентов АФВ могут быть не одинаковы.
4. Предположение В.Л. Покровского о малости обоих коэффициентов АФВ не выполняется. Поэтому калорические и механические переменные АФВ влияют друг на друга в существенно различающейся степени.
5. Отличие свойств жидкости вблизи критической точки от свойств симметричной модели Изинга проявляется значительно в поведении энтропии и полевой переменной, но при этом незначительно - в поведении параметра порядка и температуры.

Литература:

1. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 271с.
2. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоиздат, 1990. – 190с.
3. Equation of state for fluids and fluid mixtures. Part. 1. / Edited by *Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J. and White H.J.* – Elsevier, Amsterdam, 2000. – 455 p.
4. *Hongyuan Cheng, Anisimov M.A., Sengers J.V.* Prediction of Thermodynamic and Transport Properties in the one-phase region of methane-hexane mixtures

- near their critical end points. // *Fluid Phase Equilibria*. – 1997. – Vol. 128. – С. 67-96.
5. *McHugh M., Krukonis V.* Supercritical Fluid Extraction / Butterworth – Heinemann. 1994.
 6. *Абдулагатов И.М., Магомедов У.Б.* Термодинамические основы новой технологии вытеснения нефти из пластов на основе сверхкритической экстракции // Международная конференция по проблемам газоконденсатных месторождений: Труды. – Краснодар. – 1990. – С. 230-234.
 7. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С.* Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. Москва. 2006. –Т.1, №1. – С. 27-51.
 8. *Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я.* Образование наночастиц Al_2O_3 при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т.5. №1. – С. 12-25.
 9. *Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В.* Сверхкритическое состояние воды // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2007. – Т.2. №2. – С. 5-9.
 10. *Покровский В.Л.* // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т.17, №4. – С. 219- 221.
 11. *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. – Наука, Москва, 1982.
 12. *Wagner, W., Pruss A.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2002. – Vol. 31, № 2. – P. 387-535.

Rudnikov Ye.G., Alekhin A.D., Kovalchuk V.I.

Description of the experimental data of water in the vicinity of the critical point on the basis of algebra of fluctuation variables

Summary

The system of algebraic equations of the algebra of fluctuating variables, proposed by V.L. Pokrovsky, has been directly applied for the first time to quantitative describing experimental data in close vicinity of the liquid-vapor critical point. Based on the literature data for water, the thermodynamic variables were subsequently converted into variables of the symmetric three-dimensional Ising model with using software.

This transformation of variables was carried out until the following conditions were simultaneously fulfilled: 1) until the equation of the coexistence curve for the order parameter was symmetrized; 2) until the entropy jump along the coexistence curve was disappeared. Within experimental errors for the initial experimental water data, it has been additionally shown next conditions fulfilled: 1) simultaneously with the symmetrization of the coexistence curve equation for the order parameter, the critical isotherm equation becomes symmetric 2) simultaneously with the disappearance of the entropy jump, the ordering field along the coexistence curve reaches zero. These properties of the transforming from experimental variables

to variables of the symmetric three-dimensional Ising model indicate the thermodynamic consistency of the applied approach.

According to the proposed methodology, the coefficients of equations of the algebra of fluctuating variables have been quantitatively determined for water. It is established that, in contrast to the initial idea of V.L. Pokrovsky, the condition for the smallness of both cross coefficients of the algebra of fluctuating variables simultaneously is not fulfilled, and also the signs of these coefficients can be different.

On the example of water, it has been concluded that the transforming from thermodynamic variables of molecular liquids determined from experiment to variables of the Ising model does not significantly affect the disordering field and the order parameter, but significantly changes the ordering field and the disordering parameter. It is this behavior that characterizes the qualitative difference between the properties of liquids in the vicinity of the critical point and the properties of the symmetric three-dimensional Ising model.

Рудніков Є.Г., Альохін О.Д., Ковальчук В.І.

Опис експериментальних даних води в околі критичної точки на базі алгебри флуктуюючих величин

Анотація

Система алгебраїчних рівнянь алгебри флуктуючих величин, запропонована В.Л.Покровським, вперше безпосередньо застосована для кількісного опису експериментальних даних у близькому околі критичної точки рідина-пара. Із використанням літературних даних води термодинамічні змінні за допомогою програмного забезпечення послідовно були перераховані в змінні симетричної тривимірної моделі Ізінга.

Трансформація змінних проводиться доти, поки не будуть одночасно виконані такі умови: 1) поки рівняння кривої співіснування для параметра порядку не стає симетричним; 2) до зникнення стрибка ентропії уздовж кривої співіснування. У межах експериментальних похибок для вихідних експериментальних даних води додатково показано: 1) одночасно із симетризацією кривої співіснування для параметра порядку рівняння критичної ізотерми стає симетричним 2) одночасно із зникненням стрибка ентропії впорядковуюче поле уздовж кривої співіснування досягає нульового значення. Ці властивості переходу від експериментальних змінних води до змінних симетричної тривимірної моделі Ізінга вказують на термодинамічну консистентність застосованого підходу.

Згідно запропонованої методики, для води кількісно визначено коефіцієнти рівнянь алгебри флуктуючих величин. Встановлено, що на відміну від первісної ідеї В.Л.Покровського, не виконується умова малості одночасно обох перехресних коефіцієнтів алгебри флуктуюючих величин, а також знаки цих коефіцієнтів можуть бути різні.

На прикладі води зроблено висновок, що перехід від визначених з експерименту термодинамічних змінних молекулярних рідин до змінних моделі Ізінга несуттєво впливає на розвпорядковуюче поле та параметр порядку, але істотно змінює впорядковуюче поле та параметр розвпорядкування. Саме такий характер поведінки характеризує якісну відмінність властивостей рідин в околі критичної точки від властивостей симетричної тривимірної моделі Ізінга.