

PACS: 51.30.+i, 64.10.+h, 05.70.Ce, 05.70.Fh, 05.70.Jk

С.В. Терехов

ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ «РЕШЕТОЧНОГО» ГАЗА И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 21 июня 2006 года

В рамках ячеечной модели исследовано уравнение состояния чистого вещества. Установлено, что в приближении парных взаимодействий критические значения мольной доли частиц и сжимаемости газов определяются отношением парциальных объемов частиц и вакансий. Сравнение теоретических и экспериментальных данных свидетельствует о хорошем согласии для реальных газов. Исследование окрестности критической точки вещества показывает необходимость учета многочастичных взаимодействий в уравнении состояния вещества.

Развитие молекулярно-кинетических представлений о природе вещества позволило получить уравнение состояния реальных газов. Представление формы частицы в виде упругого шара привело к уравнению состояния разреженного газа (уравнение идеального газа Клапейрона–Менделеева) [1,2]: $PV = \frac{m}{M}RT$, где P – давление, V – объем системы, m – масса газа, M – его

молекулярная масса, $R = 8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{g}\cdot\text{mol)}$ – универсальная газовая постоянная, T – температура по шкале Кельвина. С увеличением плотности, давления и уменьшением температуры свойства реальных газов начинают существенно отклоняться от уравнения Клапейрона–Менделеева. В связи с этим Ван-дер-Ваальс ввел в рассмотрение силы отталкивания и притяжения частиц, что привело его к уравнению $\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - bN) = RT$. В данном урав-

нении постоянная b учитывает силы отталкивания и равна утроенному объему молекулы, а константа a характеризует притяжение молекул в системе с N частицами. Это уравнение позволило объяснить непрерывность фазового перехода пар–жидкость и наличие критической точки, что предопределило развитие непрерывных бесструктурных моделей жидкого состояния. В указанных моделях жидкость представляется в виде сильно сжатого газа, при этом игнорируется корреляция в состояниях движения и расположения ато-

мов (молекул). Заметим, что теория Ван-дер-Ваальса ничего не говорит о такой «газоподобности» жидкости. Рентгенографическое изучение жидкостей выявило периодичность в распределении частиц в окрестности выделенной точки. Это позволило Френкелю и Дебаю выдвинуть гипотезу о «кристаллоподобности» жидкости, подвергнутую резкой критике со стороны Гильдебранда, который отметил, что жидкое состояние вещества обладает признаками, присущими и газу, и кристаллу.

Дальнейшие эксперименты с газами показали, что большинство газов не подчиняется закону Ван-дер-Ваальса. Например, по уравнению Ван-дер-Ваальса критическая сжимаемость любого газа $Z_c = 0.375$, в то время как для реальных газов эта величина лежит в пределах от 0.21 до 0.31 [1,2]. Существует огромное число попыток улучшить уравнение Ван-дер-Ваальса (см., напр., [3]), но наиболее удачны те уравнения, которые в настоящее время наиболее часто используются при практических расчетах. Это уравнения:

– Камерлинг–Оннеса (или вириальное разложение)

$$PV = RT + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots;$$

– Битти–Бриджмена

$$P = \frac{RT(V - bN)(1 - c)}{V^2} - \frac{aN^2}{V};$$

– Дитеричи

$$P(V - bN) = RT \exp\left(\frac{aN^2}{VT}\right);$$

– Бертло

$$\left(P + \frac{aN^2}{T^2V^2}\right)(V - bN) = RT.$$

Несмотря на огромное число предложенных уравнений состояния среды, указанная проблема остается актуальной [4,5]. Современные модели среды учитывают поправки на конечность объема частиц, наличие внутренних степеней свободы и дополнительного взаимодействия, связанного с возникновением ближнего и дальнего порядков в расположении частиц.

Теоретическое исследование термодинамических свойств реальных газов базируется либо на методе статистических ансамблей Гиббса, либо способе ячеек Больцмана. Основной проблемой первого метода является вычисление конфигурационной части свободной энергии взаимодействующих частиц. Наиболее удачная попытка вычисления конфигурационного интеграла для случая парного потенциала центральных сил была предпринята в работе [6]. Для разреженных газов потенциальная энергия взаимодействия частиц стремится к нулю, поэтому экспонента под знаком конфигурационного интеграла стремится к единице. Принимая во внимание этот факт, Майер [7] пренебрег взаимодействиями трех и более молекул, учел тождественность

частиц и получил уравнение Ван-дер-Ваальса. Использование диаграммной техники позволило ему также получить вириальное уравнение состояния Камерлингга–Оннеса. Ранее полагали, что с помощью этого уравнения можно описать критические явления и фазовые переходы. Однако это оказалось неосуществимым, поскольку при больших плотностях реальных систем, когда «свободный объем» (объем, не занятый частицами) становится малой величиной, происходит нарушение иерархии членов вириального ряда.

В работе [8] с использованием метода ячеек Больцмана была предложена новая модель вещества, которая учитывает как его «газоподобность», так и «кристаллоподобность». В этой работе было получено уравнение состояния, которое в предельных случаях переходит в уравнения Ван-дер-Ваальса, Дитеричи, вириальное уравнение, уравнение состояния «решеточного» газа. Кроме того, было показано, что для адекватного описания жидкого состояния необходимо учитывать многочастичные взаимодействия. В этом случае уравнение состояния системы имеет вид

$$P = \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{n}{n_0} \right), \quad (1)$$

где функция $\xi = \frac{1}{2!} Q_{(2)} n_p^2 + \frac{2}{3!} Q_{(3)} n_p^3 + \dots$ (параметры различных взаимодействий частиц $Q_{(2)} = \frac{1}{V} \iint K_{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV dV'$, ... являются усредненными по объему системы, постоянными, эффективными потенциалами взаимодействия); $\theta = k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура); ω_0 – парциальный объем вакансии; $n = n_p + n_0$ ($n_p = \frac{N_p}{V}$ и $n_0 = \frac{N_0}{V}$ – плотности частиц и вакансий, V – объем системы).

Пренебрежение многочастичными взаимодействиями $Q_{(3)}$, $Q_{(4)}$, ... по сравнению с парными $Q_{(2)}$ позволяет выявить основные закономерности поведения «решеточного» газа в окрестности критической точки фазового перехода. Тождественными к термодинамическому определению критической точки являются равенства

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial y^2} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (2)$$

в силу очевидного неравенства $\left(\frac{\partial y}{\partial V} \right)_{T=T_c} \neq 0$. Из (2) следует система равенств

$$\begin{cases} A_1 y_c + \frac{\theta_c}{(1 - y_c)[1 + (\lambda - 1)y_c]} = 0, \\ A_1 + \theta_c \frac{2 - \lambda + 2(\lambda - 1)y_c}{\{(1 - y_c)[1 + (\lambda - 1)y_c]\}^2} = 0, \end{cases} \quad (3)$$

где $A_1 = G_{(2)}\omega_p$, $G_{(2)} = Q_{(2)}\omega_p^{-2}$, ω_p – парциальный объем частицы, $\lambda = \omega_0\omega_p^{-1}$ – отношение парциальных объемов вакансии и частицы. Из системы (3) критическая концентрация частиц определяется параметром λ согласно формуле

$$y_c = \left[2 - \lambda + \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1} \right]^{-1}. \quad (4)$$

Функция $y_c(\lambda)$ монотонно растет для всех положительных значений параметра λ и изменяется от 1/3 до 2/3. Критическая сжимаемость вещества также определяется параметром λ и равна

$$Z_c(\lambda) = \frac{P_c}{(n_p)_c \theta_c} = \frac{2 - \lambda + \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1}}{\lambda} \times \left\{ \ln \left(\lambda + \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1} \right) + \frac{2 - \lambda - 2\sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1}}{2\lambda} \right\}. \quad (5)$$

Схематичное поведение этой функции от аргумента λ показано на рис. 1.

Максимального значения критическая сжимаемость $Z_c(\lambda)$ достигает при значении параметра $\lambda_{\max} \cong 1.64$. При изменении отношения парциальных объемов вакансии и частиц от нуля до λ_{\max} критическая сжимаемость $Z_c(\lambda)$ растет от значения $Z_c(+0) = 0.375$ до $Z_c(\lambda_{\max}) \cong 0.392$. При последующем увеличении значения параметра λ функция $Z_c(\lambda)$ монотонно и медленно убывает, приближаясь к нулю, согласно закону $Z_c(\lambda) \sim \frac{3 \ln \lambda}{2\lambda}$. Следовательно, критическая

сжимаемость вещества положительна, определяется отношением парциальных объемов вакансии и частицы, стремится к нулю при неограниченном росте параметра λ . В силу того, что экспериментальные значения коэффициента критической сжимаемости лежат в интервале от 0.21 до 0.31, этот промежуток отвечает значениям параметра λ в пределах от 6 до 14. Такие большие значения данного параметра указывают на возможность достаточно хорошо описывать только реальный газ (вплоть до критической точки), но не жидкость, для которой значения параметра λ должны быть меньше.

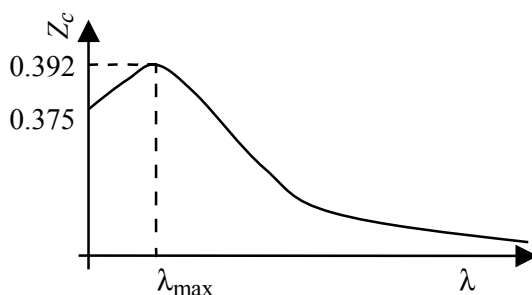


Рис. 1. Зависимость коэффициента сжимаемости Z_c от значений параметра λ

В табл. 1 приведены критические характеристики веществ и параметры теоретической модели. Из таблицы видно, что параметр эффективного взаимодействия частиц $-\frac{Q_{(2)}}{k_B\omega_p} \sim (0.5 - 1)T_c$, что дает возможность оценивать этот параметр по критической температуре. В табл. 2 приведены эксперименталь-

ные значения критической температуры T_c и критической сжимаемости Z_c для различных веществ.

ные и теоретические значения давления для азота. Сравнение опытных данных и теоретических результатов показывает, что погрешность расчета давления в газовой фазе по предлагаемому уравнению состояния не превышает 2–5%, что лежит в пределах экспериментальной погрешности. Различия теоретических и экспериментальных данных для жидкого азота связаны либо с неприменимостью уравнения состояния к жидкости, либо с необходимостью учета многочастичных взаимодействий, которые приводят к сильным ориентационным эффектам в жидкости и появлению в окрестности критической точки ассоциатов (групп из нескольких частиц).

Таблица 1

Критические характеристики веществ [9] и параметры модели

Вещество	P_c , bar	v_c , $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	T_c , K	Z_c	λ	y_c	$-\frac{Q_{(2)}}{k_B \omega_p}$
Азот (N ₂)	33.96	3.289	126.25	0.2981	6.65	0.6480	118.675
Аммиак (NH ₃)	112.9	4.255	405.55	0.2428	10.5	0.6510	248.446
Аргон (Ar)	50.00	1.866	150.86	0.2973	6.70	0.6410	140.880
Бензол (C ₆ H ₆)	49.24	3.289	562.60	0.2706	8.38	0.6462	426.639
Вода (H ₂ O)	221.2	3.147	647.27	0.2332	11.4	0.6520	366.326
Двуокись углерода (CO ₂)	73.82	2.136	304.19	0.2745	8.11	0.6455	237.903
Кислород (O ₂)	50.90	2.464	154.77	0.3120	5.90	0.6373	162.351
Ксенон (Xe)	58.30	0.909	289.74	0.2889	7.19	0.6428	396.744
Метан (CH ₄)	46.41	6.173	190.55	0.2895	7.15	0.6426	262.811
Хлор (Cl)	77.10	1.745	417.15	0.2752	8.06	0.6454	328.052
Фреон-40 (CH ₃ Cl)	66.72	2.700	416.25	0.2629	8.92	0.6470	296.410

Таблица 2

Сравнение экспериментальных P_{exp} [9] и теоретических P_{theor} значений давления для газообразного азота

T , K	v_l , $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	v_g , $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$	P_{exp} , bar	P_{theor} , bar
70.00	1.193	552.600	0.39	0.39
85.00	1.297	101.700	2.29	2.33
105.00	1.514	22.230	10.83	11.00
115.00	1.714	11.470	19.40	19.46
125.00	2.324	5.016	32.05	31.85
126.25	3.289	3.289	33.96	33.96

Учет трех- и четырехчастичных взаимодействий в уравнении состояния при использовании равенств (2) приводит к следующему уравнению для критической объемной доли частиц y_c (после исключения критической температуры):

$$G_{(2)} \left[3(\lambda - 1)y_c^2 - 2(\lambda - 2)y_c - 1 \right] + G_{(3)} y_c \left[4(\lambda - 1)y_c^2 - 3(\lambda - 2)y_c - 2 \right] + \frac{1}{2} G_{(4)} y_c^2 \left[5(\lambda - 1)y_c^2 - 4(\lambda - 2)y_c - 3 \right] = 0. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что формирование критической точки обусловлено не только короткодействующей частью потенциала взаимодействия (ω_0, ω_p), но и далекодействующей частью ($G_{(2)}, G_{(3)}, G_{(4)}$), ответственной за появление кооперативных движений. При $\lambda = 1$ продемонстрируем влияние иерархии взаимодействий на возникновение критической точки. Если $G_{(2)} \neq 0, G_{(3)} = G_{(4)} = \dots = 0$, то $y_c = 0.5$, что соответствует формуле (4). Для случая $G_{(2)} \neq 0, G_{(3)} \neq 0, G_{(4)} = \dots = 0$ критическое значение

$$y_{c(1,2)} = \frac{1 - g \mp \sqrt{1 + g + g^2}}{3}, \quad (7)$$

где $g = G_{(2)}G_{(3)}^{-1}$. Так как величина y_c принадлежит интервалу $[0; 1]$, первое решение (знак « \leftarrow » перед квадратным корнем) имеет смысл при $g \in (-\infty; 0]$, а второе – при значениях параметра $g \in [-1; \infty)$. Из рис. 2 видно, что имеется область параметра g , в которой реализуются оба решения (параметры $G_{(2)}$ и $G_{(3)}$ имеют разные знаки). Это означает существование замкнутых кривых устойчивости (бинодали и спинодали). При отличии от нуля и четырехчастичных взаимодействий возможны три случая в зависимости от значения величин

$$p = -\left[\frac{3}{4} \left(g_2 - \frac{1}{2} \right)^2 + g_2 - g_1 \right] \text{ и } q = \frac{1}{4} \left(g_2 - \frac{1}{2} \right)^3 + \frac{1}{2} \left(g_2 - \frac{1}{2} \right) (g_2 - g_1) - g_1, \text{ где}$$

параметры $g_1 = G_{(2)}G_{(4)}^{-1}$ и $g_2 = G_{(2)}G_{(3)}^{-1}$. Величина y_c при этом удовлетворяет приведенному кубическому уравнению

$$z_c^3 + pz_c + q = 0, \quad (8)$$

здесь $z_c = y_c + 0.5(g_2 - 0.5)$. В зависимости от знака дискриминанта $E = \left(\frac{q}{2} \right)^2 + \left(\frac{p}{3} \right)^3$ реализуется одна из ситуаций: одна критическая точка; замкнутая кривая устойчивости с одинаковыми значениями объемных долей частиц, определяющих верхнюю и нижнюю критические точки; наличие трех критических точек. Проведенный анализ демонстрирует иерархию взаимодействий

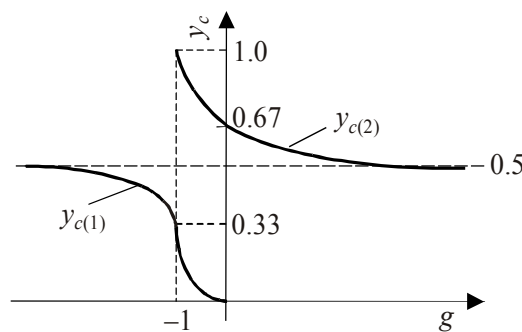


Рис. 2. Влияние значения параметра g на наличие критической точки

и их влияние на формирование критических явлений. В общем случае уравнение (6) преобразуем к виду

$$y_c^4 + by_c^3 + cy_c^2 + dy_c + f = 0, \quad (9)$$

где коэффициенты уравнения (9) определяются равенствами $b = \frac{4}{5}(\vartheta_1 - \alpha)$;

$$\vartheta_1 = \frac{2G_{(3)}}{G_{(4)}}; \quad \alpha = \frac{\lambda - 2}{\lambda - 1} \text{ (случай } \lambda = 1$$

из рассмотрения исключается);

$$c = \frac{3}{5}(\vartheta_0 - \vartheta_1\alpha + \alpha - 1); \quad \vartheta_0 = \frac{2G_{(2)}}{G_{(4)}}; \quad d = -\frac{2}{5}(\vartheta_0\alpha + \vartheta_1(1 - \alpha)); \quad f = \frac{1}{5}\vartheta_0(\alpha - 1).$$

Исключая величины ϑ_0 и ϑ_1 из этих определений, найдем связь между коэффициентами уравнения (9):

$$d = -\frac{2\alpha}{3}c - \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{2}b - \frac{2\alpha(\alpha^2 - 2\alpha + 2)}{5} \quad (10)$$

и

$$f = (\alpha - 1) \left(\frac{1}{3}c + \frac{\alpha}{4}b + \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{5} \right).$$

Перепишем (9) в виде тождественной системы уравнений

$$\begin{cases} y_c^2 + \frac{b-H}{2}y_c + u - \frac{bu-d}{H} = 0, \\ y_c^2 + \frac{b+H}{2}y_c + u + \frac{bu-d}{H} = 0. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь $H = \sqrt{8u + b^2 - 4c}$, а u – какой-либо вещественный корень кубического уравнения $8u^3 - 4cu^2 + 2bdu - H^2f - d^2 = 0$. Складывая уравнения системы (11), получим уравнение

$$y_c^2 + \frac{b}{2}y_c + u = 0, \quad (12)$$

корни которого равны

$$y_{c(1,2)} = -\frac{b}{4} \mp \sqrt{\frac{b^2}{16} - u}. \quad (13)$$

Для случая единственной критической точки из (13) следует, что

$$u = \frac{b^2}{16} \quad \text{и} \quad y_c = -\frac{b}{4}. \quad (14)$$

Так как критическая мольная доля частиц y_c лежит в пределах от нуля до единицы, значения параметра b принадлежат интервалу от -4 до 0 . Для того чтобы коэффициент b был отрицательным, необходимо и достаточно, чтобы выполнялось неравенство $-5 + \alpha < \vartheta_1 < \alpha$. Если параметр $\alpha < 0$, то эффективные трехчастичные взаимодействия определяют силы отталкивания. Вычисляя значение H и подставляя величины (14) в любое уравнение системы (11), найдем, что

$$d = \frac{b(4c - b^2)}{8}. \quad (15)$$

Подстановка выражения для критической мольной доли y_c (14) и коэффициента (15) в уравнение (9) дает для коэффициента f выражение

$$f = \frac{b^2(16c - 5b^2)}{256}. \quad (16)$$

При найденной связи между коэффициентами уравнения и с учетом первого равенства (14) уравнение для величины u обращается в тождество. Сравнение (15) и (16) с соответствующими равенствами (10) дает для коэффициента c равенства

$$\begin{aligned} c &= \frac{\frac{5b^4}{256} + \frac{\alpha(\alpha-1)}{4}b + \frac{\alpha^3 - 2\alpha^2 + 2\alpha - 1}{5}}{\frac{b^2}{16} - \frac{\alpha-1}{3}} = \\ &= \frac{\frac{b^3}{8} - \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{2}b - \frac{2\alpha(\alpha^2 - 2\alpha + 2)}{5}}{\frac{b}{2} + \frac{2\alpha}{3}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Из второго равенства (17) после простых преобразований найдем приведенное кубическое уравнение для величины α :

$$\alpha^3 + p\alpha + q = 0, \quad (18)$$

где коэффициенты уравнения $p = \frac{3C - B^2}{3}$; $q = \frac{2B^3 + 27F - 9BC}{27}$; $B = \frac{1}{4} \frac{b^3 + 36b^2 - 16b - 64}{3b^2 + 12b + 16}$; $C = \frac{1}{6} \frac{25b^4 + 20b^3 + 144b^2 - 256b + 256}{3b^2 + 12b + 16}$; $F = \frac{1}{64} \frac{b^5 - 80b^3 + 512b}{3b^2 + 12b + 16}$.

Уравнение (18) имеет единственное решение в том случае, когда дискриминант уравнения $E = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3 > 0$, при этом вещественный корень уравнения (18) составляет

$$\alpha = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{E}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{E}}. \quad (19)$$

Для значений параметра b от -4 до 0 параметр λ изменяется от 1.5 до 1.6 . Столь узкий диапазон изменения параметра λ говорит о том, что для любого чистого вещества парциальный объем вакансии должен в полтора раза превышать парциальный объем частицы. Проведенное исследование показывает, что единственность критической точки обусловлена довольно жесткими ограничениями, которые накладываются на отношение парциальных объемов вакансии и частицы, а также на отношение параметров, определяющих трех- и четырехчастичные взаимодействия.

В заключение рассмотрим поведение параметра порядка в окрестности критической точки. Классическое исследование уравнения состояния веще-

ства в окрестности критической точки фазового перехода сводится к разложению давления в ряд Тейлора по малым величинам $T - T_c$ и $V - V_c$ при игнорировании устойчивости системы по отношению к диффузии или бесконечно малым флуктуациям, что обеспечивается равенством химических потенциалов частиц в обеих фазах [2]. В этой связи ограничимся четырехчастичными взаимодействиями в уравнении состояния чистого вещества

$$P = \frac{1}{2}G_{(2)}y^2 + \frac{1}{3}G_{(3)}y^3 + \frac{1}{8}G_{(4)}y^4 + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y}{1 - y} \right) \quad (20)$$

и трехчастичными взаимодействиями в выражении для химического потенциала

$$\mu_p = \mu_{ps}(P, T) + A_1y + \frac{1}{2}A_2y^2 + \frac{1}{3}A_3y^3 + \theta \ln \left(\frac{\lambda y}{1 + (\lambda - 1)y} \right), \quad (21)$$

где $y = \omega_p n_p$ – мольная доля частиц; $\mu_{ps}(P, T) = Q_p + P\omega_p$ – стандартное значение химического потенциала; $G_{(3)} = Q_{(3)}\omega_p^{-3}$; $G_{(4)} = Q_{(4)}\omega_p^{-4}$; $A_2 = (G_{(3)} - G_{(2)})\omega_p$; $A_3 = -G_{(3)}\omega_p$.

По соотношению Дюгема–Гиббса равновесное состояние системы будет устойчивым, если выполняется неравенство $\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial N_p} \right)_{P, T} \geq 0$, которое эквивалентно условию

$$\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial y} \right)_{P, T} = A_1 + A_2y + A_3y^2 + \frac{\theta}{y[1 + (\lambda - 1)y]} \geq 0. \quad (22)$$

Из неравенства (22) видно, что при температурах выше критической температуры θ_c ($\theta > \theta_c$) фаза будет устойчивой, а при выполнении неравенства $\theta < \theta_c$ – неустойчивой. Поскольку равенство в формуле (22) достигается при критической температуре θ_c и критическом составе y_c системы, критическая температура

$$\theta_c = -\left(A_1 + A_2y_c + A_3y_c^2 \right) y_c [1 + (\lambda - 1)y_c]. \quad (23)$$

Следовательно, ниже критической температуры (23) равенство (22) определяет кривую абсолютной неустойчивости фазы (спинодаль), т.е. при $\theta < \theta_c$ спинодаль будет описываться уравнением

$$\theta = -\left(A_1 + A_2y + A_3y^2 \right) y [1 + (\lambda - 1)y]. \quad (24)$$

Из формулы (24) видно, что асимметричность спинодали определяется многочастичными взаимодействиями и отношением парциальных объемов вакансии и частицы.

Рассмотрим поведение «решеточного» газа в окрестности критической точки, исходя из термодинамических условий равновесия фаз. Будем считать, что параметры взаимодействия частиц в фазах в непосредственной близости к точке фазового превращения одинаковы. Фазы различаются взаимодействием частиц с внешним полем, т.е. теплота перехода, выделяемая при преобразовании системы из однофазного в двухфазное состояние, определяется работой, которую совершают частицы против внешних сил при пересечении межфазной границы. Воспользуемся уравнениями (20) и (21) для двух разных фаз с мольными долями частиц соответственно y и z . Из условий термодинамического равновесия $P^{(1)} = P^{(2)}$, $T^{(1)} = T^{(2)}$ и $\mu_p^{(1)} = \mu_p^{(2)}$ после несложных преобразований получим два уравнения, содержащих параметр порядка $2\eta = z - y$ и полусумму мольных долей частиц $2\xi = z + y$:

$$\begin{cases} B_1\eta + B_2\eta^3 = 0, \\ C_1\eta + C_2\eta^3 = q\left(1 - \frac{T}{T_c}\right), \end{cases} \quad (25)$$

где $\mu_{0p}^{(2)} - \mu_{0p}^{(1)} = q\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$; коэффициент $q = \frac{\Delta H_p}{N_A}$ определяется теплотой фазового перехода ΔH_p ; N_A – число Авогадро;

$$B_1 = 2\xi \left(G_{(2)} = G_{(3)}\xi + \frac{G_{(4)}}{2}\xi^2 + \frac{\theta}{\omega_p \xi(1-\xi)(1+(\lambda-1)\xi)} \right);$$

$$B_2 = \frac{2}{3}G_{(3)} + G_{(4)}\xi + \frac{2\theta}{3\omega_0} \frac{(\lambda-1)^3(1-\xi)^3 + (1+(\lambda-1)\xi)^3}{[(1-\xi)(1+(\lambda-1)\xi)]^3};$$

$$C_1 = \frac{1-\xi}{\xi}\omega_p B_1;$$

$$C_2 = \left[\frac{G_{(4)} - 2G_{(3)}}{3} - G_{(4)}\xi \right] \omega_p - \frac{2\theta}{3} \frac{(1+(\lambda-1)\xi)^3 - (\lambda-1)^3\xi^3}{[\xi(1+(\lambda-1)\xi)]^3}.$$

Нулевое (тривиальное) значение параметра порядка наблюдается только при достижении критической точки фазового перехода ($\eta = 0$ при $T = T_c$). В окрестности критической точки существует нетривиальное решение, которое удовлетворяет системе уравнений

$$\begin{cases} B_1 + B_2\eta^2 = 0, \\ C_1\eta + C_2\eta^3 = q\left(1 - \frac{T}{T_c}\right). \end{cases} \quad (26)$$

Найдем значение параметра порядка, которое удовлетворяет обоим уравнениям системы (26), для чего умножим первое уравнение системы на выражение $-\omega_p \frac{1-\xi}{\xi}$ и вычислим сумму полученного уравнения со вторым уравнением системы (26). Тогда параметр порядка

$$\eta = K \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/3}, \quad (27)$$

где $K = \sqrt[3]{\frac{q\xi}{C_2\xi - B_2\omega_p(1-\xi)}}$. Таким образом, решение системы уравнений (26) приводит к экспериментальному значению критического индекса $\beta = 1/3$ [10,11] для температурной зависимости параметра порядка при условии постоянства коэффициента K . Подставляя параметр порядка (27) в первое уравнение системы (26), получим уравнение для определения температурной зависимости величины ξ :

$$f(\xi, T) = B_1 + B_2 K^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{2/3} = 0, \quad (28)$$

которое устанавливает связь между ξ и температурой T . В непосредственной близости к критической точке фазового перехода (28) переходит в равенство $B_1 = 0$, так как из первого уравнения системы (26) следует, что

$$\eta_{1,2} = \pm \sqrt{-\frac{B_1}{B_2}}. \quad (29)$$

В бесконечно малой окрестности критической точки параметр порядка приближается к нулю по формуле (27). Следовательно, коэффициент B_1 (и коэффициент C_1) при подходе системы к критической точке стремится к нулю. Таким образом, при критической температуре уравнение $B_1 = 0$ определяет связь между критической температурой и критическим значением мольной доли частиц в системе

$$\theta_c = - \left(G_{(2)} + G_{(3)} y_c + \frac{G_{(4)} y_c^2}{2} \right) \omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1) y_c). \quad (30)$$

Отметим, что уравнение $B_1 = 0$ ниже критической точки определяет спинодаль, на которой параметр порядка отличен от нуля. В приближении парных взаимодействий $G_{(3)} = G_{(4)} = 0$ и равенства парциальных объемов частиц и вакансий $\lambda = 1$ уравнение $B_1 = 0$ определяет симметричную спинодаль (приближение Кана-Хачатуряна [12]):

$$\theta = -G_{(2)} \omega_p \xi (1 - \xi). \quad (31)$$

Формула (17) имеет такой же вид, который характерен для фазового перехода порядок–беспорядок [13].

Для исследования уравнения спинодали, полученного по уравнению $B_1 = 0$, ограничимся двухчастичными взаимодействиями, $G_{(3)} = G_{(4)} = 0$, при этом запишем уравнение спинодали в безразмерном виде:

$$\tau = -\frac{\theta}{G_{(2)}\omega_p} = \xi(1-\xi)(1-(\lambda-1)\xi). \quad (32)$$

Рис. 3 отображает спинодали, рассчитанные по формуле (32), при различных значениях параметра λ . Из рисунка видно, что с увеличением параметра λ экстремум спинодали возрастает и смещается из области малых мольных долей частиц в область больших значений этой величины. При значениях $\lambda \neq 1$ спинодаль описывается асимметричной кривой относительно прямой равных составов (наблюдается для большинства чистых веществ). В общем случае асимметричность спинодали определяется также параметрами многочастичных взаимодействий (формула (24)).

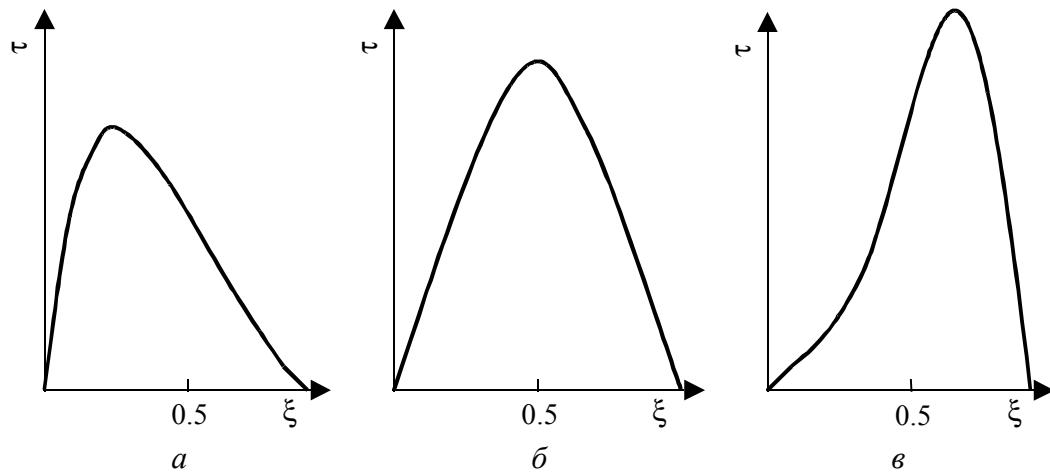


Рис. 3. Кривые абсолютной неустойчивости (спинодали) при изменении параметра λ : а – $\lambda \rightarrow 0$; б – $\lambda = 1$; в – $\lambda \rightarrow \infty$

Используя формулу (30), перепишем уравнение $B_1 = 0$ в виде

$$\left(G_{(3)} + \frac{1}{2}G_{(4)}(\xi + y_c) \right) (\xi - y_c) - \frac{\theta_c}{\omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1)y_c)} \times \left(1 - \frac{T y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1)y_c)}{T_c \xi (1 - \xi) (1 + (\lambda - 1)\xi)} \right) = 0. \quad (33)$$

Так как в непосредственной близости к критической точке $\xi \cong y_c$, полученное равенство можно переписать в виде

$$\xi = y_c + \frac{g}{2} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (34)$$

где $g = 2\theta_c \left[(G_{(3)} + G_{(4)}y_c) \omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1)y_c) \right]^{-1}$. С учетом определенных величин ξ и y_c перепишем равенство (34) в виде

$$\frac{1}{v^{(1)}} + \frac{1}{v^{(2)}} = \frac{2}{v_c} + \tilde{g} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (35)$$

где $v^{(\alpha)} = \frac{V^{(\alpha)}}{m^{(\alpha)}}$ – удельный объем фазы α , занимающей объем $V^{(\alpha)}$ и имеющей массу $m^{(\alpha)}$; v_c – критический удельный объем; коэффициент $\tilde{g} = \frac{g\vartheta}{\omega_p N_A}$, ϑ – молекулярная масса вещества. Равенство (35) отображает известное правило «прямолинейного диаметра» Кальете–Матиаса [1].

Выводы

Показано, что при учете только парных взаимодействий частиц критическая мольная доля частиц определяется отношением парциальных объемов вакансии и частиц (параметром λ). От этой же величины зависит критическая сжимаемость вещества. Параметр λ , найденный из экспериментальных данных по критической сжимаемости разных реальных газов, лежит в пределах от 6 до 14. В связи с этим отмечено, что полученное уравнение состояния вещества при учете только парных взаимодействий с малой погрешностью описывает газовую фазу вплоть до критической точки и плохо отображает данные по жидкой фазе. Исследование поведения вещества в окрестности критической точки указывает на иерархию взаимодействий частиц и необходимость учета многочастичных взаимодействий в уравнении состояния вещества. Также установлено, что последовательный термодинамический анализ приводит к правильному значению критического показателя параметра порядка и известному правилу «прямолинейного диаметра» Кальете–Матиаса.

1. Э.А. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, т. 2, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
2. М.П. Вукалович, И.И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, Госэнергоиздат, Москва (1948).
3. Р.Л. Фогельсон, Е.Р. Лихачев, ЖТФ **74**, вып. 7, 129 (2004).
4. А.Н. Русанов, ЖФХ **78**, 234 (2004).
5. Ю.К. Товбин, ЖФХ **79**, 2140 (2005).
6. А.Yu. Zakharov, Phys. Lett. **A147**, 442 (1990).
7. Дж. Майер, М. Генперт-Майер, Статистическая механика, Мир, Москва (1980).
8. С.В. Терехов, ФТВД **15**, № 3, 47 (2005).
9. Я.Б. Варгафтик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Наука, Москва (1972).

10. *А.З. Паташинский, В.Л. Покровский*, Флуктуационная теория фазовых переходов, Наука, Москва (1982).
11. *В.А. Рабинович, Ю.Е. Шелудяк*, ЖФХ 77, 1708 (2003).
12. *А.Г. Хачатурян*, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, Наука, Москва (1974).
13. *А.А. Смирнов*, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).

S.V. Terekhov

VIRIAL EQUATION OF STATE OF THE «LATTICE» GAS AND ITS BEHAVIOR IN THE VICINITY OF PHASE-TRANSITION CRITICAL POINT

An equation of state of pure substance has been investigated using a cell model. It is shown that the relation of partial volumes of particles and vacancies determines the critical values of molar part of particles and compressibility of gases in the approximation of pair interactions. Comparison of theoretical and experimental information shows that the experimental data are equal to theoretical ones for real gases. The research of the nearest area around the critical point of pure substance shows the necessity of taking into account the interatomic interactions in the equation of state.

Fig. 1. Dependence of compressibility factor Z_c on parameter λ

Fig. 2. Influence of g -parameter value on presence of critical point

Fig. 3. Curves of absolute instability (spinodals) at variations of parameter λ : $a - \lambda \rightarrow 0$; $b - \lambda = 1$; $c - \lambda \rightarrow \infty$