

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Устойчивость и флюктуации числа частиц в сверхкритической области

П. Н. Николаев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: nikolaev@phys.tsu.ru

Статья поступила 23.04.2012, подписана в печать 30.05.2012.

Исследована сверхкритическая область фазовой диаграммы вещества. Определена зависимость линий минимумов устойчивости и линий максимумов флюктуаций числа частиц на изотермах от типа уравнения состояния. Найдена связь величины флюктуаций вблизи от критической точки и значения сжимаемости в критической точке. Проведенный анализ показал, что среди трехпараметрических уравнений состояния для описания сверхкритической области наиболее эффективным является уравнение типа Ван Лаара.

Ключевые слова: термодинамические функции, уравнения состояния, флюктуационные явления, критическая точка.

УДК: 536. PACS: 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy, 64.10.+h.

Введение

Несмотря на то что явления в критической области фазовой диаграммы вещества изучаются достаточно давно [1], интерес к ним не ослабевает до настоящего времени. Это обусловлено целым рядом причин, связанных как со сложностью рассматриваемой проблематики, так и с широким практическим применением полученных результатов. В последние годы исследования стимулировались потребностями вычисления и анализа скорости протекания химических реакций [2], которые связываются с величиной флюктуаций плотности числа частиц [3].

Исследование фазовой диаграммы веществ в сверхкритической области, т. е. для температур, выше критической, связано с целым рядом технических сложностей. Поэтому исследование этой области с помощью моделей, которые позволяют рассчитать здесь практически любые термодинамические характеристики, представляет несомненный интерес. В результате можно использовать весь имеющийся экспериментальный материал для оценки адекватности используемой модели.

Общие представления о поведении веществ в критической области были развиты в работах Д. И. Менделеева, Т. Эндрюса, М. П. Авенариуса и Дж. В. Гиббса. Во второй половине двадцатого века был собран огромный материал о поведении веществ в окрестности критической точки [4]. В основном он касался поведения критических показателей, которые по экспериментальным фактам определялись достаточно просто. Это позволяло определить асимптотическое поведение термодинамических функций при приближении к критической точке. В настоящее время появилась насущная потребность более подробного исследования фазовой диаграммы в этой области.

Большое значение при исследовании критических явлений имеет представление об устойчивости термодинамической системы. На этой основе в работах В. К. Семенченко была разработана теория фазовых переходов и проведен анализ сверхкритической (закритической)

фазы [5]. В настоящей работе проводится анализ структуры сверхкритической области, исследуется поведение коэффициентов устойчивости. Как известно, линия экстремумов величины $-(\partial p / \partial v)_T$ заканчивается в сверхкритической точке (по терминологии В. К. Семенченко), где p — давление, v — объем в расчете на одну частицу, T — абсолютная температура системы.

В настоящей работе исследуется поведение флюктуаций числа частиц в зависимости от термодинамических параметров. Относительная квадратичная флюктуация определяется выражением

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}} = -\frac{kT}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана. Линия максимумов флюктуаций числа частиц на изотермах заканчивается в сверхкритической области в критической точке. В ней флюктуации обращаются в бесконечность.

Для температур ниже сверхкритической линии минимумов коэффициента устойчивости $-(\partial p / \partial v)_T$ и максимумов флюктуаций на изотермах сближаются при приближении к критической точке, в которой они совпадают.

В работе анализируется зависимость расположения этих линий в зависимости от типа теоретических моделей, используемых для описания системы в сверхкритической области. При этом будем использовать как двухпараметрические, так и трехпараметрические уравнения состояния. Это позволит выделить и общие черты явления, и те особенности, которые вносит каждое конкретное вещество.

Двухпараметрические модели, наиболее известным представителем которых является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2)$$

предполагают, что мы определяем два параметра a и b по известным трем параметрам критической точки (p_c, v_c, T_c). В результате один из параметров не

воспроизводится точно, и сжимаемость в критической точке $z_c = p_c v_c / N k T_c$ для всех веществ в рамках данной модели принимает одно и то же значение. Для уравнения Ван-дер-Ваальса $z_c = 0.375$. Точные значения z_c изменяются в пределах от 0.23 до 0.31. В трехпараметрических уравнениях состояния величину z_c мы будем использовать как параметр, характеризующий данное вещество.

В общем виде уравнения типа (2) можно представить как

$$p = p_1(v, T) - p_2(v, T), \quad (3)$$

где функция $p_1(v, T)$ характеризует в основном отталкивание в системе, а $p_2(v, T)$ — притяжение. Ниже мы ограничимся выражениями для уравнения состояния данного типа, так как оно допускает обобщение практически на все уравнения состояния, получаемые по теории возмущений либо по методу интегральных уравнений.

Выражение для $p_1(v, T)$ можно брать не только в простейшем вандерваальсовом виде, но и в более сложной форме. В настоящее время естественно выбрать эту функцию как выражение для давления системы твердых сфер. Хотя это тоже однопараметрическое выражение, но в этом случае уравнение (3) будет описывать все три агрегатных состояния вещества. В настоящей работе мы исследуем лишь однородную фазу и в качестве функции $p_1(v, T)$ ограничимся обобщенным уравнением Карнахана–Старлинга [6].

Что касается трехпараметрических уравнений состояния, то они получаются путем введения дополнительного параметра c в выражение для $p_2(v, T)$. Наиболее известным из трехпараметрических уравнений является уравнение Клаузиса [7]. Проведенный анализ показал, что для расширения класса рассматриваемых в данном приближении веществ следует использовать уравнение типа Ван Лара [8].

1. Двухпараметрические уравнения состояния

Двухпараметрические уравнения состояния образуют широкий класс уравнений. К ним в частности относятся уравнения, полученные на основе использования потенциала Леннарда–Джонса. Так как в общем виде эти уравнения достаточно сложны, для анализа фазовой диаграммы используют более простые уравнения данного типа. К ним в первую очередь относится уравнение Ван-дер-Ваальса (2), которое в приведенном виде принимает форму

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}, \quad (4)$$

где $p_r = p/p_c$, $T_r = T/T_c$, $v_r = v/v_c$.

Изотермический коэффициент устойчивости в приведенных переменных будет равен

$$-\frac{v_r}{p_r} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{24T_r}{(3v_r - 1)^2} - \frac{6}{v_r^3}. \quad (5)$$

Линия минимумов этой функции на изотермах определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial^2 p_r}{\partial v_r^2} \right)_T = 0. \quad (6)$$

Из соотношений (5) и (6) находим выражение для этой линии в переменных (v_r, T_r)

$$T_r = \frac{(3v_r - 1)^3}{8v_r^4}. \quad (7)$$

Она заканчивается в сверхкритической точке (по терминологии В. К. Семенченко)

$$(p_r, v_r, T_r) = \left(\frac{297}{256}, \frac{4}{3}, \frac{2187}{2048} \right).$$

Подставляя (4) в (1), находим выражение для флуктуаций числа частиц

$$\frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}} = \frac{4T_r(3v_r - 1)^2 v_r}{36T_r v_r^3 - 9(3v_r - 1)^2}. \quad (8)$$

Линия максимумов на изотермах для флуктуаций числа частиц определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial(N - \bar{N})^2 / \bar{N}}{\partial v} \right)_T = 0. \quad (9)$$

Подставляя (8) в (9), получаем уравнение для этой линии в переменных (v_r, T_r)

$$T_r = \frac{(3v_r - 1)^3}{8v_r^3}. \quad (10)$$

Достаточно часто в качестве характеристики устойчивости термодинамической системы используют коэффициент изотермической сжимаемости

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T. \quad (11)$$

В сверхкритической области линия максимумов этого коэффициента на изотермах, определяемая соотношением $(\partial \beta_T / \partial v)_T = 0$, согласно (4) и (11), имеет вид

$$T_r = \frac{(3v_r - 1)^3}{2(1 + 3v_r)v_r^3}. \quad (12)$$

Эта линия заканчивается в точке $p_r = 592\sqrt{7} - 1565 \approx 1.285$, $T_r = 316 - 119\sqrt{7} \approx 1.156$, $v_r = (\sqrt{7} + 2)/3 \approx 1.549$.

В качестве $p_1(v, T)$ возьмем теперь уравнение Карнахана–Старлинга для системы твердых сфер

$$p_1(v, T) = kT \frac{v^3 + v^2 b + vb^2 - b^3}{v(v - b)^3}, \quad (13)$$

а функцию $p_2(v, T)$ оставим в форме Ван-дер-Ваальса. Тогда полученное уравнение, согласно (3) и (13), в приведенном виде будет

$$p_r = \left(T_r \frac{v_r^3 + v_r^2 b_r + v_r b_r^2 - b_r^3}{v_r(v_r - b_r)^3} - \frac{a_r}{v_r^2} \right) / z_c, \quad (14)$$

где $a_r = 0.183$, $b_r = 0.130$, $z_c = 0.359$.

Хотя уравнение Карнахана–Старлинга и не воспроизводит точно все известные в настоящее время вироильные коэффициенты, оно, как показали расчеты, дает с точностью до 0.1% те же значения параметров уравнения состояния, что и улучшенное приближение Карнахана–Старлинга [6]. То есть в окрестности критической точки эти уравнения дают практически одинаково

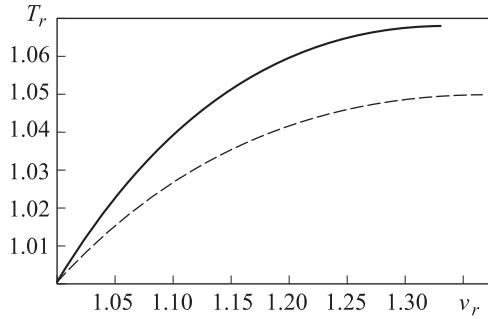


Рис. 1. Линия минимумов изотермического коэффициента устойчивости $-(\partial p / \partial v)_T$ на изотермах для уравнения Ван-дер-Ваальса (7) (сплошная линия) и для уравнения (14), определенная из (6) (пунктирная линия)

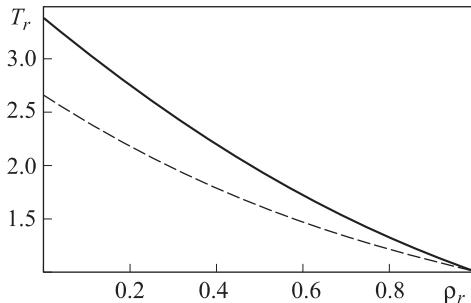


Рис. 2. Линия максимумов флюктуаций на изотермах для уравнения Ван-дер-Ваальса в переменных (ρ_r, T_r) ($\rho_r = 1/v_r$) согласно (10) (сплошная линия) и для уравнения (14), определенная согласно соотношению (9) (штриховая линия)

ые результаты. Поэтому далее мы будем использовать уравнение (14).

На рис. 1 приведена линия минимумов коэффициента изотермической устойчивости $-(\partial p / \partial v)_T$ на изотермах для уравнения Ван-дер-Ваальса (7) (сплошная линия) и для уравнения (14), определенная из (6) (штриховая линия). В последнем случае линия заканчивается в сверхкритической точке $(p_r, v_r, T_r) = (1.129, 1.366, 1.129)$. Положение сверхкритической точки в абсолютных единицах не сильно зависит от типа модели, но зависимость относительно критической точки — весьма существенная.

На рис. 2 изображена линия максимумов флюктуаций на изотермах для уравнения Ван-дер-Ваальса в переменных (ρ_r, T_r) ($\rho_r = 1/v_r$) согласно (10) (сплошная линия) и для уравнения (14), определенная согласно соотношению (9) (пунктирная линия). Непосредственно видна зависимость вида кривой от типа части уравнения состояния, обусловленной отталкиванием частиц, особенно в области малых плотностей. Уточнение модели твердых сфер приводит к значительному улучшению согласия полученных результатов с известной асимптотически точной кривой максимумов флюктуаций при малых плотностях.

2. Трехпараметрические уравнения состояния

Среди уравнений данного типа наиболее известным является уравнение Клаузиуса

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{(v + c)^2}, \quad (15)$$

где a , b и c — параметры, определяемые по значениям термодинамических величин в критической точке (p_c, v_c, T_c) . В результате уравнение (15) может быть представлено в приведенном виде

$$p_r = \left(\frac{T_r}{v_r - b_r} - \frac{a_r}{(v_r + c_r)^2} \right) / z_c. \quad (16)$$

Здесь $b_r = 1 - 1/4z_c$, $a_r = 27/64z_c$, $c_r = 3/8z_c - 1$. В результате само приведенное уравнение (16) зависит от параметра z_c — характеристики вещества. Видно, что для $z_c < 0.25$ величина b_r в рамках данной модели становится отрицательной, что, вообще говоря, противоречит самой идее уравнения данного типа. Поэтому далее мы будем использовать уравнение Ван Лара, которое не имеет данного недостатка.

Уравнение Ван Лара в простейшем виде можно записать как

$$p = \frac{kT}{v - b} - \frac{a}{v(v + c)}. \quad (17)$$

В приведенном виде уравнение (17) принимает форму

$$p_r = \left(\frac{T_r}{v_r - b_r} - \frac{a_r}{v_r(v_r + c_r)} \right) / z_c, \quad (18)$$

где c_r находится как единственный действительный корень кубического уравнения $z_c(c_r + 2)^3 = c_r^2 + 3c_r + 3$, а $a_r = (c_r^2 + 3c_r + 3)^2 / (c_r + 2)^3$, $b_r = 1 / (c_r^2 + 3c_r + 3)$.

Уравнение состояния Ван Лара (18) позволяет определить выражения для изотермического коэффициента устойчивости $-(\partial p / \partial v)_T$, а также линию минимумов этой функции на изотермах согласно (6). Эта линия заканчивается в сверхкритической точке $(p_r(z_c), v_r(z_c), T_r(z_c))$, т. е. положение этой точки зависит от параметра z_c .

На рис. 3 приведены зависимости параметров сверхкритической точки как функции z_c . Сплошной линией изображена функция $v_r(z_c)$, штриховой — $p_r(z_c)$, пунктирной — $T_r(z_c)$. Непосредственно видно, что наибольшим изменениям подвержены значения приведенного объема в сверхкритической точке.

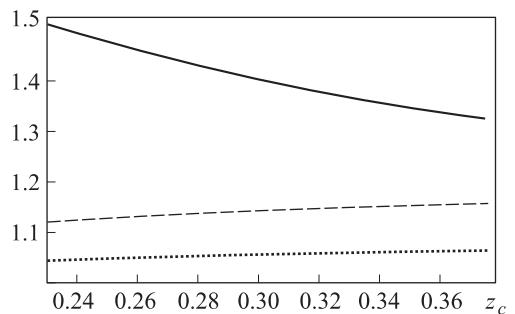


Рис. 3. Зависимость параметров сверхкритической точки как функции z_c . Сплошной линией изображена функция $v_r(z_c)$, штриховой — $p_r(z_c)$, пунктирной — $T_r(z_c)$

Выберем теперь в качестве $p_1(v, T)$ однопараметрическое уравнение Карнахана-Старлинга, а функцию $p_2(v, T)$ оставим в форме Ван Лара. В приведенной

форме это уравнение можно записать как

$$p_r = \left(T_r \frac{v_r^3 + v_r^2 b_r + v_r b_r^2 - b_r^3}{v_r(v_r - b_r)^3} - \frac{a_r}{v_r(v_r + c_r)} \right) / z_c, \quad (19)$$

где a_r , b_r и c_r являются функциями z_c .

Данное уравнение позволяет определить положение сверхкритической точки в зависимости от z_c . Расчеты показывают, что для реальных веществ результаты для уравнений (18) и (19) отличаются мало. Таким образом, положение сверхкритической точки слабо зависит от той части уравнения состояния, которая в основном определяется отталкивающей частью потенциала взаимодействия между частицами.

Для уравнения состояния (19) были проведены расчеты для флуктуаций числа частиц согласно формуле (1). Сравнение флуктуаций числа частиц для $T_r = 1.02$, определенных из (1) для уравнения состояния (19) при $z_c = 0.23$ (сплошная линия) и $z_c = 0.275$ (штриховая линия) с данными эксперимента для H_2O (Δ) и CO_2 (\circ), дано на рис. 4. Пунктирной линией изображены результаты для уравнения Ван-дер-Ваальса, где $z_c = 0.375$ вне зависимости от типа вещества. Непосредственно видно, что при температурах, близких к критической, вид кривой зависит от типа вещества. При этом наблюдается хорошее согласие теории и эксперимента.

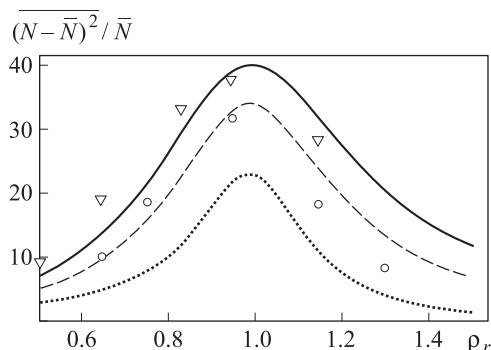


Рис. 4. Сравнение флуктуаций числа частиц для $T_r = 1.02$, определенных из (1) для уравнения состояния (19) при $z_c = 0.23$ (сплошная линия) и $z_c = 0.275$ (штриховая линия) с данными эксперимента для H_2O (Δ) и CO_2 (\circ). Пунктирной линией изображены результаты для уравнения Ван-дер-Ваальса, где $z_c = 0.375$ вне зависимости от типа вещества

Заключение

В настоящей работе проведено исследование сверхкритической области вещества с точки зрения поведения устойчивости термодинамической системы и флуктуаций числа частиц. Этим двум аспектам соответствуют два способа экспериментальной проверки результатов — определение скорости звука и проведение исследований по рассеянию.

Скорость звука в однородной среде определяется соотношением

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho_m}\right)_s} = \sqrt{\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_m}\right)_T} = \\ = \sqrt{\frac{1}{m} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T + \frac{T}{m \rho^2} \frac{(\partial p / \partial T)^2}{c_v}}, \quad (20)$$

где $\rho_m = m\rho$ — массовая плотность, m — масса одной частицы. При рассеянии мы можем измерить $m_2(k)$ — структурный фактор, причем

$$m_2(k=0) = kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T. \quad (21)$$

Соотношения (20) и (21) позволяют получить обширную экспериментальную информацию о поведении системы в сверхкритической области. Особенна интересна область между критической и сверхкритической точками.

На основе проведенного анализа сверхкритической области на модельных системах сделаем ряд выводов. Во-первых, сверхкритическая и критическая точки находятся близко друг от друга в проекциях на ось давления и температуры. В проекции на ось объемов это расстояние значительно больше. Во-вторых, положение сверхкритической точки определяется свойствами вещества. Особенно это заметно для проекции на ось объемов. В-третьих, величина флуктуаций при фиксированной температуре зависит от величины сжимаемости в критической точке.

Здесь следует отметить, что модельные системы, используемые для анализа поведения веществ в сверхкритической области, должны обладать свойствами термодинамической согласованности [9–14]. В этом случае можно получить достаточно точные результаты даже при достаточно грубом предположении, что постоянные, определенные в критической точке, не зависят от температуры. Для области между критической и сверхкритической точками такое предположение является справедливым, так как в проекции на ось температур эти точки находятся на малом расстоянии. Для флуктуаций больших значений, которые приходятся на данную область, такое приближение тоже обоснованно. В общем же случае следует учитывать асимптотическое поведение уравнений состояния при больших и малых температурах, что приведет к введению зависимости параметров уравнений от температуры.

Но введение зависимости параметров от температуры приводит не только к усложнению самих уравнений. Проблема термодинамического согласования уравнений состояния в этом случае усложняется. Для преодоления этих сложностей следует исходить не из уравнений состояния, а из выражения для одного из термодинамических потенциалов [15, 16]. В случае однородной фазы и выбора уравнения состояния в форме (3) эта задача легко решается.

Что касается уточнения асимптотики при малых плотностях, то сделать это достаточно просто. При этом уравнения становятся более громоздкими, но достаточно простыми по структуре. Для больших плотностей система твердых сфер является достаточно хорошим приближением. Дальнейшее уточнение здесь возможно лишь при конкретизации постановки задачи, т. е. выборе типа потенциала взаимодействия между частицами.

Таким образом, проведенный в работе анализ устойчивости и флуктуаций числа частиц для однородной фазы в сверхкритической области находит экспериментальное подтверждение и допускает термодинамически согласованное обобщение на более сложные уравнения состояния.

Список литературы

1. Базаров И.П. Термодинамика. М., 2010.
2. Chen J.-Y., Yoo C.-S. // J. Chem. Phys. 2012. **136**. 114513.
3. Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A., Marita T. // J. Chem. Phys. 2003. **118**, N 3. P. 1341.
4. Ma S. Modern theory of critical phenomena. L., 1976.
5. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М., 1966.
6. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48.
7. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2005. № 4. С. 22.
8. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.; Л., 1948.
9. Николаев П.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2010. № 3. С. 3.
10. Carbajal-Tinoco M.D. // J. Chem. Phys. 2012. **136**. 094504.
11. Verlet L. // Mol. Phys. 1980. **41**. P. 183.
12. Rowlinson J.S. // Mol. Phys. 1965. **9**. P. 217.
13. Rogers F.J., Young D.A. // Phys. Rev. A. 1984. **30**. P. 999.
14. Bomont J.M., Bretonnet J.-L. // J. Chem. Phys. 2004. **121**. P. 1548.
15. Kim Y.-H., Kim K., Zhang S.B. // J. Chem. Phys. 2012. **136**. 134112.
16. May H.-O., Mausbach P. // Phys. Rev. E. 2012. **85**. 031201.

Stability and particle number fluctuations in supercritical domain**P. N. Nikolaev***Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.*

The supercritical domain of the phase diagram of substances is investigated. The dependence of the line of the stability minima and of the line of the particle number fluctuation maxima on the isotherms on the type of equations of state is determined. The connection between the fluctuation value near critical point and the value of the compressibility at the critical point is found. Performed analysis showed that Van Laar type equation is the most effective among of three-parameter equations of state for the description of the supercritical domain.

Keywords: thermodynamic functions, equations of state, fluctuation phenomena, critical point.

PACS: 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy, 64.10.+h.

Received 23 April 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2012).

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.