

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛУКТУАЦІЙНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ

Є.Г. Рудніков, О.Д. Альохін, О.І. Білоус, Ю.Л. Остапчук,
О.Т. Шиманська

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Просп. Глушкова 4, фізичний факультет, 03022, Київ, Україна erud-
ni@imiv.kiev.ua

Метою даної роботи є отримання виразів для термічних та калоричних термодинамічних характеристик речовини поблизу критичної точки (КТ) із використанням різноманітних термодинамічних потенціалів на основі флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) [1].

Згідно ФТФП в близькому околі КТ речовина являє собою флуктуаційно-дисперсну систему, характерний розмір структурної одиниці якої визначається радіусом кореляції R_c . Для такої системи рівняння флуктуаційної частини термодинамічних потенціалів одиниці об'єму являє собою рівняння ідеального газу [2], що утворюється з окремих $N\Phi$ флуктуацій параметра порядку

$$\Omega(t, \Delta\mu) = N_\Phi k_B T = C_0 R_c^{-3} \quad (t = (T - T_K)/T_K, \quad \Delta\mu = (\mu - \mu_K)/\mu_K). \quad (1)$$

Для виконання поставленої мети в даній роботі використані: 1) великий термодинамічний потенціал $\Omega(t, \Delta\mu)/V$; 2) вільна енергія Гельмгольца $F(t, N/V)/V$; 3) ефективний термодинамічний потенціал, що визначає енергію системи за винятком енергії, пов'язаної із переносом молекул $L(S/V, \Delta\mu)/V$ [1]; 4) внутрішня енергія $E(S/V, N/V)/V$. Термічні та калоричні характеристики отримуються як похідні від термодинамічних потенціалів.

В загальному випадку перехід від одного термодинамічного потенціалу до іншого відбувається шляхом застосування перетворень Лежандра [3]. Флуктуаційні частини вказаних чотирьох термодинамічних потенціалів, записаних у різних характеристичних змінних, є малими. Виходячи із теореми про малі доданки [3], вони співпадають за величиною. Отже $\delta F(t, N/V)/V$, $\delta L(S/V, \Delta\mu)/V$, $\delta E(S/V, N/V)/V$, як і $\delta\Omega/V(t, \Delta\mu)$ визначаються радіусом кореляції системи і можуть бути записані у вигляді (1).

Для отримання термодинамічних похідних цих потенціалів по відповідних характеристичних змінних нами було розроблено програму

Рудніков Є.Г., Альохін О.Д., Білоус О.І.,
Остапчук Ю.Л., Шиманська О.Т.

для аналітичних розрахунків на базі програмного пакету Maple . Це дало можливість обрахувати термодинамічні похідні по характеристичних змінних до 4 порядку включно для кожного із термодинамічних потенціалів $\delta\Omega/V(t,\Delta\mu)$, $\delta F(t,N/V)/V$, $\delta L(S/V,\Delta\mu)/V$, $\delta E(S/V,N/V)/V$: 3 похідні другого порядку, 4 похідні третього та 5 похідних четвертого.

Ці розрахунки було проведено для симетричної моделі "нульового скейлінгу" для напрямків критичної ізохори $\Delta(N/V)=0$, критичної ізотерми $t=0$, межі поділу фаз $\Delta\mu=0$ та критичної ізоентропи $\Delta(S/V)=0$. При цьому ми використали проведені нами розрахунки [4, 5] рівняння критичної ізоентропи в "лінійній моделі" параметричного скейлінгу. З отриманого нами рівняння критичної адіабати у параметричному вигляді можна зробити перехід до масштабних рівнянь стану як функцій різних термодинамічних параметрів. Отримано, що коефіцієнти масштабних рівнянь для критичної ізоентропи можна виразити як функції відповідних коефіцієнтів масштабних рівнянь напрямку критичної ізотерми та критичних індексів. Згідно гіпотези ізоморфізму отримані співвідношення можна використовувати для розчинів поблизу критичних точок.

Подальше застосування використаного підходу передбачає застосування АФВ [1], ідей Complete Scaling [6] та певної моделі розширеного рівняння стану речовини поблизу критичної точки [7, 8].

Література:

1. Паташинский А.З., Покровский В.А., Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1982.
2. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.-М.: Наука, 1987.- 271 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. 3-е изд., доп. М.:Наука,. 1976-584 с.
4. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. // Физика аэродисперсных систем. Вып.43,2006.- С. 67-74.
5. Рудников Е.Г., Алехин А.Д. // Сб. трудов конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах". Махачкала, 7-10 сентября, 2009. - С. 266 - 269.
6. М.Е. Fisher, G. Orkoulas // *Phys. Rev. Lett.*, 2000. - 85/ - P. 696.
7. Алехин А.Д. // *Изв. вузов. Физика*, 1983. Вып.3. - С. 103 - 105.
8. Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г. // *Журнал Физической Химии*, 2010. - Т. 84, № 8. - С. 1 - 7.