

Характер зависимостей (3) и (5) показывает, что знак q не зависит явно от коэффициента вязкости, так как $1/\mu$ является общим множителем. Данный факт подтвержден экспериментальными исследованиями [5].

Анализ скорости и объемного расхода дает возможность получить характер изменения скорости по толщине пленки в зависимости от соотношения сил трения на границе раздела фаз и массовых сил. Средние характеристики могут быть использованы при исследовании волнообразования. При достаточно малых значениях относительной толщины пленки полагая $\delta = 0$ получаем как частный случай плоское течение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капица П.Л. Волновое течение тонких слоев вязкой жидкости // Журнал экспериментальной и теоретической физики.-1948.- Т.18.- N1.-С.3-28.
2. Капица П.Л., Капица С.П. Волновое течение тонких слоев вязкой жидкости // Журнал экспериментальной и теоретической физики.-1949.-Т.19.-N2.-С.105-120.
3. Стырыкович М.А., Полонский В.С., Циклаури Г.В. Теплообмен и гидродинамика в двухфазных потоках атомных электрических станций. - М.:Наука,1982.
4. Соколов В.И., Доманский И.В. Газожидкостные реакторы.- Л.:Машиностроение, 1976.
5. Воронцов Е.Г., Тананайко Ю.М. Теплообмен в жидких пленках.-К.: Техника,1972.
6. Уоллис Г.Б. Одномерные двухфазные течения.-М.:Мир, 1972.

УДК 536.758

И.И.Наркевич, профессор;
С.И.Лобко, доцент;
А.В.Жаркевич, аспирант;
В.Н.Хроль, студент

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТИПА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА ДЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ, ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗ

The equation of state for all phases of a molecular system is formulated in the framework of the lattice model.

1. Введение. Давней и пока еще не осуществившейся мечтой теоретиков, работающих в области равновесной молекулярной статистической физики, является получение всефазного уравнения состояния простого (молекулярного) вещества, т.е. такого уравнения, которое бы описывало

его равновесные свойства в любом из трех агрегатных состояний (кристалл-жидкость-газ).

Естественно, что такое уравнение состояния должно предсказывать все типы фазовых переходов (кристалл - жидкость, жидкость - газ и кристалл - газ). На пути поиска всефазного уравнения в рамках феноменологического подхода получено большое число эмпирических или полуэмпирических уравнений состояния, а использование эффективного гамильтониана Ландау [1] позволило построить флуктуационную теорию фазовых переходов [2].

Однако большинство из этих уравнений известно только тем специалистам [3], которые проводят прецизионные эксперименты с целью получения очень точных результатов в узких и, как правило, труднодоступных для исследователей областях термодинамической фазовой диаграммы (например область высоких давлений и температур или область в окрестности критической точки). К таким уравнениям относится уравнение Тейта, которое с большой степенью точности передает экспериментальные p - V - T данные для жидкостей и сильно сжатых газов. К сожалению, такого типа эмпирические уравнения не способны предсказать или описать фазовые переходы между какими-либо двумя сосуществующими фазами. Можно с уверенностью сказать, что общеизвестными к настоящему времени являются только два уравнения состояния. Это уравнение Клапейрона-Менделеева и уравнение Ван-дер-Ваальса. Эту широкую известность они приобрели благодаря своей удивительной простоте и тому факту, что с их помощью удастся понять механизмы протекания многих сложных физических явлений. В частности, первое уравнение (Клапейрона-Менделеева) описывает свойства только идеального газа и не предсказывает никаких фазовых переходов. Отсюда следует вывод - фазовые переходы в полной мере обязаны тем взаимодействиям, которые имеют место в реальных системах. Второе уравнение (Ван-дер-Ваальса), которое на феноменологическом уровне учитывает взаимодействие между молекулами реальных систем, уже несет в себе предсказательную силу - оно описывает, наблюдаемый в эксперименте фазовый переход жидкость-газ. Этот результат оказался важнейшим достижением феноменологического подхода к проблеме фазовых переходов и исходным рубежом для последующих теоретических исследований в рамках статистического метода изучения равновесных свойств вещества. Это направление современной статистической физики имеет ряд существенных результатов как на пути обоснования феноменологических (эмпирических) уравнений состояния, так и при их получении с помощью строгих и достаточно сложных статистических методов.

Для решения поставленной задачи нужно отметить, что к настоящему времени в рамках статистического метода условных распределений [4] удалось дать положительный ответ на вопрос о том, "содержит ли гиббсовский статистический формализм единое описание твердой и жидкой фаз, естественно включающее рассмотрение фазовых переходов кристалл-жидкость, жидкость-газ и кристалл-газ?".

Как результат проведенных исследований была разработана статистическая теория фазовых переходов (построены кривые сосуществования кристалл-жидкость, жидкость-газ и кристалл-газ), которая естественным образом включает критическую и тройную точки. Этот несомненный успех статистической теории обязан прежде всего той плодотворной идее, которая сформулирована и реализована при создании метода условных распределений [4], а также тем вычислительным методам, которые разработаны специалистами прикладной математики и которые удалось реализовать на рубеже 80-х годов с помощью ЭВМ больших мощностей. Таким образом, всефазная теория построена, однако отсутствие явного аналитического уравнения для давления создает существенные неудобства при его использовании, что связано с необходимостью выполнения операций дифференцирования и интегрирования в термодинамических исследованиях.

Дальнейшее развитие этого направления позволило добиться лучшего согласия теории с экспериментом [5] и, что особенно важно, в рамках двухуровневого описания равновесных свойств неоднородных (например гетерогенных) конденсированных систем появилась возможность получения достаточно простого всефазного уравнения состояния типа Ван-дер-Ваальса.

2. Статистический вывод уравнения состояния модельной конденсированной молекулярной системы. Ранее [6-8], при изучении гетерогенных систем с плоской и сферической поверхностями раздела фаз, а также при изучении явления сорбции на плоской подложке, были получены уравнения для соответствующих профилей (плотности и концентрации), которые фактически совпадают с выражением для функции распределения Ферми-Дирака, где роль уровней энергии играют ячейки метода условных распределений (с пустыми и занятыми одной молекулой ячейками), а числа заполнения уровней приобретают смысл вероятностей заполнения этих ячеек в двух объемных сосуществующих фазах и переходной неоднородной области между этими гомогенными фазами. Обнаруженная аналогия позволяет сформулировать простую модель конденсированной системы с парным взаимодействием, которое описывается потенциалом Леннарда-Джонса.

Приступая к реализации этой возможности, отметим, что в соответствии с методом условных распределений весь объем V разделен на M яче-

ек объемом ω так, чтобы число M ячеек было больше числа N частиц ($M > N$). Второе условие состоит в том, чтобы объем ω был достаточно малым, тогда можно будет пренебречь вкладом состояний, когда в ячейках находятся две и более молекулы. При вычислении потенциальной энергии системы N молекул, распределенных по M ячейкам, воспользуемся теоремой умножения вероятностей двух независимых событий, считая, что вероятность заполнения ячейки ω_j не зависит от вероятности заполнения другой ячейки ω_i , т.е. $p_{ij} \cong p_i p_j$ (p_i - числа (вероятности) заполнения ячеек объемом $\omega_i = \omega$; $i \neq j = 1, 2, \dots, M$). В качестве первого приближения при определении энергии U системы будем считать, что средняя энергия u_{ij} взаимодействия частиц в некоторой паре ячеек ω_i и ω_j пропорциональна потенциальной энергии Φ_{ij} этих частиц, расположенных в центрах своих ячеек (Φ_{ij} - значение потенциала Леннард-Джонса), т.е. $u_{ij} = K^* \Phi_{ij} n_i n_j$ (K^* — коэффициент пропорциональности).

Воспользуемся далее известными из термодинамики и статистической физики формулами для термодинамического потенциала $\Omega = -pV$, энтропии S фермисонного газа, энергии U и чисел заполнения n_i , которые одинаковы для однородной среды ($n_i = n$). В результате сформулируем математическую модель, которая определяет свойства описанной выше статистической модели конденсированной среды (обобщенная модель решеточной среды [9]):

$$\Omega = U - TS - \mu N \cong -pV; \quad (1)$$

$$U = \frac{K^*}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij} n_i n_j = -M \frac{An^2}{2}, \quad A = -K^* \sum_{j \neq i}^M \Phi_{ij} > 0; \quad (2)$$

$$S = -k \sum_{i=1}^M [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] = \\ = -kM(n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)); \quad (3)$$

$$n_i = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} + 1}, \quad \epsilon_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{n_i = n} = -An \quad (4)$$

Решение системы уравнений (1)-(4) относительно давления p приводит к достаточно простому по виду уравнению состояния ($v = V/N$):

$$p = -\frac{kT}{\omega} \ln \left(\frac{v - \omega}{v} \right) - \frac{A\omega}{2v^2} \quad (5)$$

Это уравнение, также как и уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (6)$$

содержит два параметра разрабатываемой модели (ω и A).

При сопоставлении (5) и (6) можно записать, что обе пары параметров учитывают одни и те же свойства реальных систем, однако параметрам ω и A описываемой здесь статистической модели может быть приписан определенный физический (статистический) смысл и поэтому можно ставить задачу об их определении статистическими методами.

3. Описание фазового перехода жидкость-газ. При использовании уравнения (5) для описания фазового перехода жидкость-газ [10] можно предположить, что параметры ω и A (также как и параметры a , b) слабо зависят от термодинамических параметров и их значение можно найти путем сопоставления рассчитанных критических параметров ($p_{кр}$, $v_{кр}$, $T_{кр}$) с их экспериментальными значениями. Оказывается, что уравнение (5), выигрывает по сравнению с (6) в том плане, что критические параметры $v_{кр}$ и $T_{кр}$ определяются непосредственно из решения системы двух уравнений, определяющих критическую точку, как точку фазовой диаграммы, в которой критическая изотерма имеет точку перегиба с горизонтальной касательной. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{v=v_{кр}, T=T_{кр}} = 0 \\ \left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{v=v_{кр}, T=T_{кр}} = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} v_{кр} = 2\omega \Rightarrow \omega = \frac{v_{кр}}{2} = B = const. \\ kT_{кр} = \frac{A}{2} \Rightarrow A = 2kT_{кр} = const. \end{cases} \quad (7)$$

На рис. 1 изображено семейство изотерм, рассчитанных по формуле (5) с учетом (7), и экспериментальных значений критических параметров для кислорода ($T_{кр} = 154,78$ К, $v_{кр} = 78$ см³/моль). Кривые сосуществования определяются изломами изотерм, которые построены по правилу Максвелла (равенство заштрихованных площадей для изотермы $T = 0,9 T_{кр}$).

Таким образом видно, что предположение о независимости параметров модели ω и A от термодинамических параметров T и v оказывается вполне оправданным в том смысле, что его использование позволяет описать наблюдаемый на опыте фазовый переход жидкость-газ. Вместе с тем видно также (см. рис. 1), что это предположение перестает работать в области малых объемов v , поскольку при объеме v , стремящемся к значению

$\nu = B$, давление стремится к бесконечности, а при $\nu < B$ под знаком логарифма оказывается отрицательная величина. Этот дефект теории жидкости естественно связать с существующей в реальной жидкости необходимостью перестройки ее структуры в другую фазу (кристаллическую).

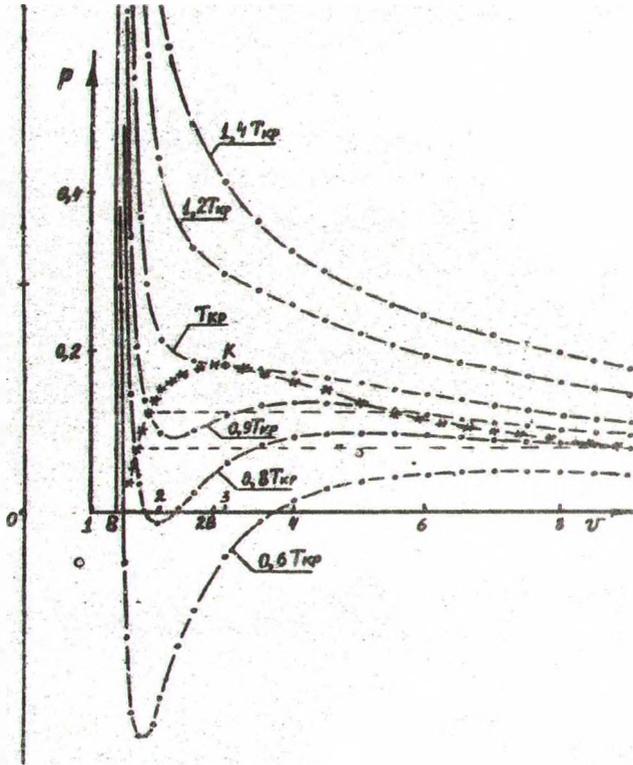


Рис. 1. Семейство изотерм и кривая сосуществования жидкость-пар в плоскости $p - \nu$ (давление p и объем ν рассчитаны в единицах ϵ/σ^3 и σ^3 соответственно, ϵ и σ — параметры потенциала Леннард-Джонса).

4. Описание фазовых переходов кристалл-жидкость и кристалл-газ.

Понятно, что при теоретическом рассмотрении фазового перехода с участием кристаллической фазы уже нельзя считать константами параметры модели ω и A (как это было в случае фазового перехода жидкость-газ). Косвенным указанием на это служит отмеченное выше нефизическое поведение давления, рассчитываемое по формуле (5) в области малых объемов ($\nu \leq B$).

В области, отвечающей фазовому переходу жидкость-газ, величина $n = \omega / \nu \cong B/\nu$, так что при $\nu \rightarrow \infty$ концентрация занятых ячеек стремится к нулю по гиперболическому закону.

В области кристаллического состояния вещества величина $c = 1 - n = 1 - \omega/\nu$, которая находится под знаком логарифма в уравнении состояния (см. формулу (5)), может интерпретироваться как концентрация вакантных узлов кристаллической решетки (дефекты Шотки). Имеются оценки [11], согласно которым концентрация вакансий при сжатии кристалла уменьшается по закону

$$c \cong e^{-p\nu/(kT)} \quad (8)$$

причем давление p при этом увеличивается по крайней мере как $1/\nu^2$ (или быстрее). Таким образом, для концентрации c имеются два предельных закона, которые определяют поведение параметра ω при больших и малых значениях объема ν .

$$\frac{\omega}{\nu} \cong \frac{B}{\nu} \text{ при } \nu \rightarrow \infty, \quad \frac{\omega}{\nu} \cong (1 - e^{-const/\nu}) \text{ при } \nu \rightarrow 0. \quad (9)$$

Учитывая (9), сейчас можно сконструировать аппроксимирующую функцию вида

$$\omega = \nu(1 - e^{-\gamma/\nu}). \quad (10)$$

Эта функция, как мы увидим ниже, содержит удобный вспомогательный параметр γ , для которого из (9) вытекают следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} \gamma &\rightarrow const = B \quad \text{при } \nu \rightarrow \infty, \\ \gamma &\rightarrow const = D \quad \text{при } \nu \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Принимая во внимание успех теории Ван-дер-Ваальса при описании фазового перехода жидкость-газ можно считать, что этот параметр остается практически постоянным и равным B вплоть до объемов $\nu \sim \nu_{кр}$ и даже несколько меньших, т.е. фактически правее линии плавления ($\nu > \nu_{пл} \cong 1$).

С другой стороны, предположим, что левее этой линии параметр γ также практически постоянный и равный D , причем $D \neq B$. В результате можно высказать гипотезу о том, что параметр γ существенно изменяется только в той области термодинамической диаграммы, которая непосредственно примыкает к линии фазового перехода кристалл-жидкость. Учтем также, что любой фазовый переход представляет собой своеобразную катастрофу для термодинамической системы. При этом происходит потеря устойчивости одной гомогенной фазы и ее разрушение, которое порождает

другую фазу. Поэтому для целей данной работы заманчивой является мысль о том, чтобы воспользоваться аналогией, возможно и достаточно формальной, между разрушением кристалла при плавлении и механическим разрушением металла в резонансном режиме. Тогда, принимая во внимание установленные выше граничные условия (9) и численные оценки величины D (выполненные с использованием литературных значений концентрации вакансий в кристаллах (вблизи линии плавления)), согласно которым величина D меньше B , можно для описания поведения параметра γ в области перехода воспользоваться выражением, определяющим вид резонансных кривых в случае вынужденных колебаний механической системы с одной степенью свободы. Таким образом, для вспомогательного параметра γ постулируем следующую зависимость от объема ω ячеек ($0 < \omega < \nu$):

$$\gamma = \frac{D\omega_0^2}{\sqrt{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + 4\beta^2\omega^2}} + \omega. \quad (12)$$

В последнее выражение входят три константы (D , ω_0 , β), которые в духе теории Ван-дер-Ваальса логично определить для каждого вещества, опираясь на экспериментальные данные, например по тройной точке.

Для учета зависимости параметра A от ω воспользуемся выражением (2), которое устанавливает связь A с потенциалом Леннарда-Джонса, и значением этого коэффициента в окрестности критической точки (формула (7)). В результате в приближении взаимодействия ближайших соседей получим:

$$A(\omega) = \frac{2kT_{кр}\Phi(\omega)}{\Phi(B)}, \quad \Phi(\omega) = \varepsilon \left(\frac{1}{\omega^4} - \frac{2}{\omega^2} \right), \quad (13)$$

где $\Phi(\omega)$ — значение потенциала Леннарда-Джонса для двух молекул, находящихся на расстоянии r_1 в центрах двух ближайших (первая координационная сфера) ячеек гранцентрированной кубической решетки ($r_1^3 = \sqrt{2}\omega$ — в единицах σ^3 , σ и ε — параметры потенциала Леннарда-Джонса).

Результаты расчетов по формулам (5), (12), (13), выполненные для одного набора параметров модели ($\beta = 0,1$, $\omega_0 = 1$, $D = 0,8$) при температуре $T < 1,26$ (в единицах ε/k), представлены на рис. 2. Видно, что на этой изотерме в окрестности точки $\nu = \omega_0$ имеется характерная ван-дер-ваальсовская петля, которая описывает уже фазовый переход кристалл-жидкость.

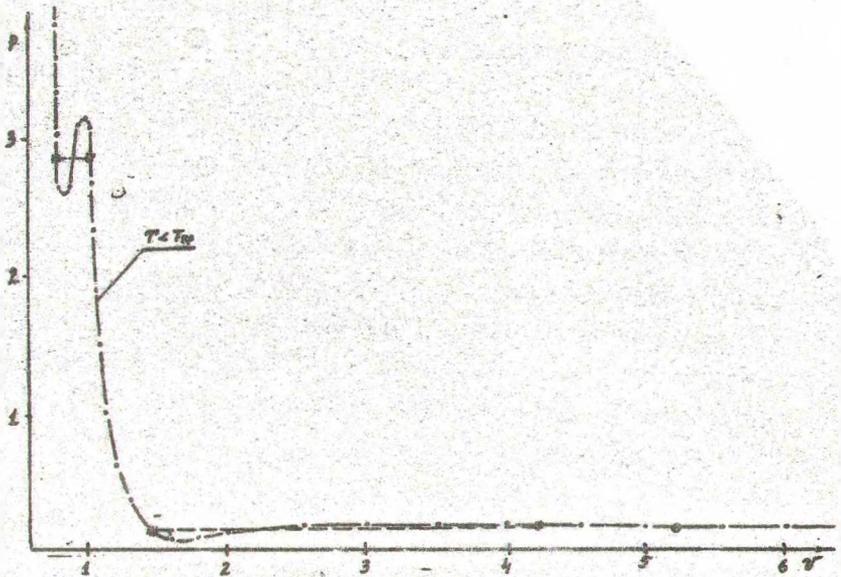


Рис. 2. Изотерма ($T = 0,9 T_{кр}$), описывающая два фазовых перехода.

Заключение. Предложена новая (обобщенная) решеточная модель конденсированной среды, для которой впервые получено аналитическое уравнение состояния, описывающее все типы фазовых переходов для простых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т. 5, часть 1. - М.: Наука, 1976.
2. Натаншинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1982.
3. Шалин Д.С. Плотные газы. - М.: Химия, 1977.
4. Фотт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений. - М.: Наука, 1979.
5. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред. Дисс. докт.... физ.-мат. наук. Санкт-Петербург: СПб У, 1993.
6. Наркевич И.И. К статистической теории неоднородных систем // Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. - 1978, № 6. - С. 76-81.
7. Наркевич И.И., Клинецевич С.И. Структура переходного слоя, тензор давления и поверхностное натяжение в системе со сферической поверхностью раздела фаз // Физика жидкого состояния. - Киев: КГУ, 1985. № 3. С. 22-28.

8. Narkevich I.I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory // Physica A. 1982. V. 112 A. P. 167-192.
9. Жаркевич А.В. Решеточный газ двухатомных молекул как многокомпонентная система квазичастиц. Дипломная работа Мн.: БГУ, 1995.
10. Хроль В.Н. Исследование уравнения состояния типа Ван-дер-Ваальса для кристаллической, жидкой и газообразной фаз. Сборник "Фізика кандэнсаваных асяроддзяў". Материалы IV Республиканской СНК. - Гродно: ГГУ, 1996. - С. 76.
11. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. - М.: Металлургия, 1994. - 280 с.

УДК 537.84

А.Н.Вислович, доцент

ТОЧЕЧНАЯ МОДЕЛЬ МАГНИТНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

The physical and mathematical model for calculating of the area dispersed ferromagnetic and magnetic fluid confinement in nonuniform external magnetic field is formulated.

Введение. К настоящему времени в технике и технологии получили распространение устройства, в которых с помощью магнитного поля формируется объем текучей среды требуемой конфигурации, обладающий значительной устойчивостью при воздействии дестабилизирующих факторов, таких, например, как сила тяжести, гидродинамические силы, силы давления окружающей среды и др. Они, к примеру, используются в уплотнительных и смазочных узлах, в технологиях сепарации, шлифовки, сбора загрязнений с поверхностей водоемов и т.д. В работе [1] такого рода устройства определены как магнитные резервуары.

Важным вопросом теории магнитных резервуаров является исследование условий, при которых магнитные силы могут уравновесить дестабилизирующие силы. Эти условия определяют границы резервуара - предельные пространственные конфигурации, в рамках которых топологические свойства сплошной массы жидкости остаются неизменными. Явление разрушения сплошной массы текучей магнитоактивной среды можно рассматривать как переполнение резервуара. Отметим, что переполнение может происходить не только за счет увеличения количества жидкости, но также за счет изменения факторов, формирующих резервуар, т.е. за счет изменения его границ. Развитие представлений о механизмах разрушения объемов магнитной жидкости идет путем исследования гидродинамической устойчивости свободной поверхности. Из-за математической сложно-