

СКАЧКИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ГРАНИЦЕ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

*В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов (ИПНГ РАН),
Б.А. Григорьев (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)*

Введение

Хорошо известно, что критическое поведение как простых флюидов, так и их растворов принадлежит к классу универсальности трехмерной модели Изинга [1]. В соответствии с концепцией универсальности критических явлений [2–5] сингулярная часть термодинамического потенциала жидкой системы в окрестности критической точки является функцией двух масштабных полей: упорядочивающего (h_1) и температуроподобного (h_2) полей, т.е. согласно принципу универсальности, сингулярная часть термодинамического потенциала в окрестности критической точки любого флюида может быть представлена в виде:

$$f_{\text{sing}} = |h_2|^{2-\alpha} \Psi(z), \quad (1)$$

где Ψ – известная универсальная функция масштабно инвариантного аргумента $z = |h_1|/|h_2|^{\beta+\gamma}$. В рамках одного и того же класса универсальности критические показатели α , β и γ являются константами. Для трехмерной модели Изинга критические показатели равны: $\alpha = 0,11$, $\beta = 0,325$ и $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta = 1,24$ [6, 7].

В частном случае, когда упорядочивающее поле $h_1 = 0$, асимптотическое поведение параметра порядка $\varphi_1 = (\partial f_{\text{sing}} / \partial h_1)_{h_2}$, масштабной плотности $\varphi_2 = (\partial f_{\text{sing}} / \partial h_2)_{h_1}$, восприимчивости $\chi_1^{(1,2)} = (\partial^2 f_{\text{sing}} / \partial h_1^2)_{h_2}$ и теплоемкости $C_{h_1=0}^{(1,2)} \propto \chi_2 = (\partial^2 f_{\text{sing}} / \partial h_2^2)_{h_1}$ в однофазной (1) и двухфазной (2) областях описываются хорошо известными степенными зависимостями:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \pm B_0 |h_2|^\beta, & \varphi_2 &= \frac{A^{(1,2)}}{1-\alpha} h_2 |h_2|^{-\alpha}, \\ \chi_1^{(1,2)} &= \Gamma^{(1,2)} |h_2|^{-\gamma}, & C_{h_1=0}^{(1,2)} &= A^{(1,2)} |h_2|^{-\alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

Амплитуды аномалий $A^{(1,2)}$, B_0 и $\Gamma^{(1,2)}$ оказываются разными в различных системах. Однако их отношения выше и ниже критических

точек $A^{(1)}/A^{(2)}$, $\Gamma^{(1)}/\Gamma^{(2)}$, а также комбинация $A^{(1,2)}/\Gamma^{(1,2)} / B_0^2$ являются универсальными величинами [8].

Для описания той или иной конкретной системы необходимо задать связь двух масштабных полей h_1 и h_2 с термодинамическими полями, характеризующими рассматриваемую систему. В соответствии с гипотезой перемешивания полей [2, 9] величины h_1 и h_2 являются линейными комбинациями безразмерных отклонений температуры и приведенных химических потенциалов компонент раствора от их критических значений:

$$h_1 = a_{1\tau} \tau + \sum_{i=1}^N a_{1i} \Delta \bar{\mu}_i, \quad h_2 = a_{2\tau} \tau + \sum_{i=1}^N a_{2i} \Delta \bar{\mu}_i. \quad (3)$$

Здесь $\tau = T/T_c - 1$, $\Delta \bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_{1c}$, $\Delta \bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i - \bar{\mu}_{ic} - \Delta \bar{\mu}_1$, где $\bar{\mu}_i = \mu_i/RT_c$ – безразмерные химические потенциалы, сопряженные молярной плотности смеси ($i = 1$) и молярной плотности соответствующего компонента ($i > 1$), а T_c и $\bar{\mu}_{ic}$ – критические значения температуры и химических потенциалов.

Плотностью термодинамического потенциала смеси в указанных переменных является давление P . Термодинамическое тождество для давления имеет вид:

$$d\bar{P} = \bar{s} d\tau + \bar{\rho}_1 d\Delta \bar{\mu}_1 + \bar{\rho}_2 d\Delta \bar{\mu}_2, \quad (4)$$

где $\bar{P} = P/\rho_c RT_c$, $\bar{s} = s/\rho_c R$ – безразмерная энтропия единицы объема, $\bar{\rho} = \rho/\rho_c$ – приведенная мольная плотность, ρ_c – критическая плотность, а x_i (при $i > 1$) – мольная концентрация компонента смеси.

Представим давление в виде суммы сингулярной и регулярной частей:

$$\bar{P}(\tau, \Delta \bar{\mu}_i) = P_s(h_1, h_2) + P_r(\tau, \Delta \bar{\mu}_i). \quad (5)$$

Регулярная часть давления является аналитической функцией τ и $\Delta \bar{\mu}_i$ и может быть разложена в ряд по этим величинам. Сингулярная часть давления совпадает с введенной ранее (1) функцией f_{sing} . Термодинамическое тождество для P_s имеет вид:

$$dP_s = \phi_1 dh_1 + \phi_2 dh_2. \quad (6)$$

Плотности $\varphi_1 = (\partial P_s / \partial h_1)_{h_2}$ и $\varphi_2 = (\partial P_s / \partial h_2)_{h_1}$ изоморфны параметру порядка и плотности энтропии в трехмерной модели Изинга, соответственно. То есть для параметра порядка φ_1 в жидкой и паровой фазах ($\varphi_1^{(L)}$ и $\varphi_1^{(G)}$) имеет место соотношение: $\varphi_1^{(G)} = -\varphi_1^{(L)}$.

Из соотношений (4), (7) непосредственно следуют выражения для полной (ρ_1) и парциальных ($\rho_2 = \rho_1 x_i$) плотностей смеси:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu_i} = \varphi_1 a_{11} + \varphi_2 a_{21} + \left(\frac{\partial P_r}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu_i} ; \\ \rho_i = \rho_1 x &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}} = \varphi_1 a_{1i} + \varphi_2 a_{2i} + \left(\frac{\partial P_r}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}} . \end{aligned} \quad (8)$$

Общие уравнения

В дальнейшем нас будет интересовать поведение бинарных смесей при пересечении по тому или иному термодинамическому пути, так называемой пограничной кривой, отделяющей область однофазных состояний от области сосуществования жидкой и паровой фаз. Выше отмечалось, что одним из уравнений, определяющих пограничную кривую и всю двухфазную область, является условие $h_1 = 0$. Другие уравнения могут быть получены непосредственно из определения используемых в конкретных измерениях термодинамических путей. В частности, в рассматриваемом ниже калориметрическом эксперименте непосредственно измеряемыми величинами были температурные зависимости давления и энтальпии смеси при фиксированных значениях полной (ρ_1) и парциальной ($\rho_2 = \rho_1 x_i$) плотностей системы. Соответствующие условия в однофазной и двухфазной областях, а также на пограничной кривой имеют следующий вид:

а) в однофазной области условия постоянства средней плотности смеси и концентраций компонентов дают:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu_2} \right)_{T, \mu_1}^{(1)} = \bar{\rho}_2 = const; \quad (9)$$

б) в двухфазной области, наряду с условием $h_1 = 0$, сохраняется среднее значение парциальной плотности второй компоненты $\bar{\rho}_2$:

$$\bar{\rho}_2 = \frac{\bar{\rho}_1 - \rho_G}{\rho_L - \rho_G} \rho_{2,L} - \frac{\rho_L - \bar{\rho}_1}{\rho_L - \rho_G} \rho_{2,G} = const, \quad (10a)$$

где $\bar{\rho}_1$ – среднее значение полной плотности смеси, ρ_L и ρ_G – полные плотности жидкой и паровой фаз; $\bar{\rho}_2$, $\rho_{2,L}$ и $\rho_{2,G}$ – то же самое для парциальной плотности. При стремлении системы к пограничной кривой со стороны двухфазной области в случае, когда пересекается газовая ветвь с этой кривой, соотношение (10a) переходит в условие:

$$\frac{\partial h_1}{\partial \mu_2} \frac{\partial \rho_{1,G}}{\partial T} = \frac{\partial h_1}{\partial \mu_1} \frac{\partial \rho_{2,G}}{\partial T}. \quad (10б)$$

На ее жидкостной ветви это соотношение записывается в виде

$$\frac{\partial h_1}{\partial \mu_2} \frac{\partial \rho_{1,L}}{\partial T} = \frac{\partial h_1}{\partial \mu_1} \frac{\partial \rho_{2,L}}{\partial T}, \quad (10в)$$

с) наконец, пограничная кривая соответствует фиксированным значениям концентраций x_i компонент смеси. Наряду с условием $h_1 = 0$ получаем:

$$x = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_2} \right)_{\bar{T}, \mu_1} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1} \right)_{\bar{T}, \mu_2}^{-1} = const. \quad (11)$$

Основной целью настоящей работы является получение выражений для скачков, производной $(\partial P / \partial T)_{\rho_1, x}$ и изохорной теплоемкости $C_{\rho_1, x}$ при переходе из однофазной в двухфазную область. При этом в отличие от стандартных соотношений Клайперона–Клаузиуса, связывающих значения скачков различных величин друг с другом, в данной работе речь идет о получении явных выражений для каждого из скачков. Ниже будет показано, что величины этих скачков обращаются в ноль в критической точке. Соответственно, измерение таких скачков может оказаться одним из наиболее точных методов определения пограничных кривых смесей и их критических точек.

Вычислим скачок производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, x}$, которая непосредственно измеряется в данных экспериментах. Общее выражение для указанной производной имеет вид:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho_1, x}^{(1,2)} = \left\{ \begin{aligned} &\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu_1, \mu_2}^{(1,2)} + \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1}\right)_{T, \mu_2}^{(1,2)} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{\rho_1, x}^{(1,2)} + \\ &+ \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_2}\right)_{T, \mu_1}^{(1,2)} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{\rho_1, x}^{(1,2)} \end{aligned} \right\}. \quad (12)$$

Индексы 1 и 2 означают, что соответствующие производные должны быть взяты в однофазной или двухфазной области. В двухфазной области производные $(\partial P/\partial T)_{\mu_1, \mu_2}^{(2)}$, $(\partial P/\partial \mu_i)_{T, \mu_{j \neq i}}^{(2)}$ соответствуют плотности энтропии s и плотностям сосуществующих фаз ρ_i . Поскольку количество одной из сосуществующих фаз на пограничной кривой стремится к нулю, эти величины в остающейся фазе совпадают со средними величинами:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu_1, \mu_2}^{(1)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu_1, \mu_2}^{(2)}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_i}\right)_{\mu_{j \neq i}}^{(1)} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_i}\right)_{\mu_{j \neq i}}^{(2)} = \bar{\rho}_i, \quad (13)$$

где $\bar{\rho}_i$ обозначает среднюю плотность i -го компонента смеси.

Скачок производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, \{x_i\}}$ на пограничной кривой равен

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho_1, \{x_k\}} &= \bar{\rho}_1 \left\{ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{\rho_1, x}^{(2)} - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{\rho_1, x}^{(1)} + \right. \\ &\left. + x \left[\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{\rho_1, x}^{(2)} - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{\rho_1, x}^{(1)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

Задача, таким образом, сводится к вычислению производных $(\partial \mu_i/\partial T)_{\rho_1, x}$ в однофазной и двухфазной областях. Соответствующие уравнения получаются дифференцированием условий (9) и (10а) в случае, когда изохора пересекает газовую ветвь пограничной кривой, или (10б) в случае, если пересекается жидкостная ветвь.

Для удобства записи последующих выражений введем обозначения:

$$P_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \right)_{T, \mu_{m \neq i, j}} ; P_{i,T} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu_i \partial T} \right)_{\mu_{j \neq i}} ; \quad (15)$$

$$h_{i\mu} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{m \neq i, j}} ; h_{iT} = \left(\frac{\partial h_i}{\partial T} \right)_{\mu_m} .$$

Дифференцирование условий (10а, б) (для конкретности рассматривается случай пересечения газовой ветви пограничной кривой) по температуре дает:

а) в однофазной области:

$$P_{11} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}}^{(1)} + P_{12} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}}^{(1)} = -P_{1T} ; \quad (16)$$

$$P_{21} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}}^{(1)} + P_{22} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}}^{(1)} = -P_{2T} ;$$

б) в двухфазной области получаем:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(h_{1,2} P_{1,1} - h_{1,1} P_{2,1} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}}^{(2)} + \\ + \left(h_{1,2} P_{1,2} - h_{1,1} P_{2,2} \right) \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x\{x_k\}}}^{(2)} = - \left(h_{1,2} P_{1,T} - h_{1,1} P_{2,T} \right) . \quad (17) \\ \left(h_{1,1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}}^{(2)} + h_{1,2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}}^{(2)} \right) = -h_{1T} \end{array} \right.$$

Решение систем уравнений (16) и (17) может быть выражено через соответствующие определители этих систем. Воспользовавшись записью определителей через якобианы, после довольно громоздких преобразований получим:

$$\Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho_{1,x}} = - \frac{\bar{\rho}_1}{D_{one} D_{two}} \left\{ \frac{\partial(\rho_2, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} - x \frac{\partial(\rho_1, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} \right\} \frac{\partial(\rho_1, \rho_2, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2, T)} . \quad (18)$$

Здесь D_{one} и D_{two} – определители системы уравнений (16) и (17), соответственно.

Для того чтобы понять физический смысл полученного выражения, вычислим производную от плотности смеси по температуре вдоль пограничной кривой $(\partial\rho_1/\partial T)_{DBC}$.

$$\left(\frac{\partial\rho_1}{\partial T}\right)_{DBC} = P_{11}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{(DBC)} + P_{12}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{(DBC)} + \left(\frac{\partial\rho_1}{\partial T}\right)_{\mu_1,\mu_2}. \quad (19)$$

В соответствии с определениями $\rho_1 = (\partial P/\partial\mu_1)_{T,\mu_2}$ и $\rho_2 = (\partial P/\partial\mu_2)_{T,\mu_1} = \rho_1 x$ имеем:

$$(\partial P/\partial\mu_2)_{T,\mu_1} = x(\partial P/\partial\mu_1)_{T,\mu_2}. \quad (20)$$

Дифференцируя это условие по температуре вдоль пограничной кривой, т.е. при условии $x = const$, $h_1 = 0$, получим:

$$\begin{aligned} & (P_{2,1} - xP_{1,1})\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{(DBC)} + \\ & + (P_{2,2} - xP_{1,2})\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{(DBC)} = xP_{1,T} - P_{2,T}; \quad (21) \\ & h_{1,1}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_{(DBC)} + h_{1,2}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{(DBC)} = -h_{1T}. \end{aligned}$$

Подстановка решений системы уравнений (21) в выражение (19) дает:

$$\left(\frac{d\rho_1}{dT}\right)_{DBC} = \frac{1}{D_{DBC}} \frac{\partial(\rho_1, \rho_2, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2, T)}, \quad (22)$$

где определитель системы (21) равен

$$D_{DBC} = \frac{\partial(P_2, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} - x \frac{\partial(P_1, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)}. \quad (23)$$

Из сравнения выражений (23) и (16) получаем:

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho_1, x} = -\frac{D_{DBC}^2}{D_1 D_2} \left(\frac{d\rho_1}{dT}\right)_{DBC}. \quad (24)$$

Аналогичные вычисления для скачка изохорной теплоемкости $C_{\rho_1,x}$ приводят к выражению:

$$\Delta C_{\rho_1,x} = \frac{D_{DBC}^2 \left(\frac{d\rho_1}{dT} \right)_{DBC}^2}{D_1 D_2} \quad (25)$$

Сравнивая выражения (24) и (25), получаем хорошо известную для фазовых переходов второго рода формулу, связывающую скачки изохорной теплоемкости $\Delta C_{\rho_1,x}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1,x}$:

$$\Delta C_{\rho_1,x} = -\frac{T}{\rho_1} \left(\frac{d\rho_1}{dT} \right)_{DBC} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho_1,x} \quad (26)$$

Фактически, условием справедливости соотношения (26) является не столько род перехода, сколько наличие линии фазовых переходов. При этом сами фазовые переходы могут быть как первого, так и второго рода.

Заметим, что поскольку вывод выражений для скачков $\Delta(\partial P/\partial T)_{\rho_1,\{x_k\}}$ и $\Delta C_{\rho_1,\{x_k\}}$, а также для производной $(d\rho_1/dT)_{DBC}$ носит общий термодинамический характер, эти выражения остаются справедливыми вне зависимости от близости к критической точке.

Подчеркнем, что во всех вышеприведенных соотношениях речь идет о теплоемкости единицы объема системы.

Особые точки фазовой диаграммы

Заметим, что из выражений (24), (25) может быть получено поведение скачков рассмотренных выше величин в двух особых точках фазовой диаграммы – крикондентерме и критической точке смеси.

Крикондентерма. В этой точке, соответствующей максимальной температуре, при которой еще возможно двухфазное равновесие, величина $(d\rho_1/dT)_{DBC}^{-1} = 0$. Из этого условия следует, что определитель D_{DBC} в этой точке равен нулю (см. (22)). Тогда из (16) очевидно, что скачок производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1,x}$ при этом также обращается в ноль:

$$\Delta(\partial P/\partial T)_{\rho_1,x} = 0. \quad (27)$$

Критическая точка смеси. Вторые производные от давления по химическим потенциалам компонент смеси или температуре, определяющие скачки теплоемкости $C_{\rho_1, x}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, \{x_k\}}$, включают, в частности, изоморфные восприимчивости, бесконечно растущие при приближении к критической точке (см. (5) и (6)). Это обстоятельство позволяет выделить в определителях D_{one} , D_{two} и D_{DBC} наиболее существенные сингулярные члены:

$$D_{one} \sim |h_2|^{-\gamma-\alpha}; D_{two} \sim |h_2|^{-\alpha}; D_{DBC} \sim |h_2|^{\beta-1}. \quad (28)$$

Подставляя эти оценки для определителей D_{one} , D_{two} и D_{DBC} в выражения для скачков, получаем, что при приближении к критической точке скачки производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, \{x_k\}}$ и теплоемкости $C_{\rho_1, x}$ обращаются в ноль:

$$\Delta(\partial P/\partial T)_{\rho_1, x} \sim \Delta C_{\rho_1, x} \sim |h_2|^\alpha \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow T_c. \quad (29)$$

Новый экспериментальный метод определения критических параметров смесей

Обращение рассмотренных выше скачков термодинамических величин в ноль в критической точке позволяет сформулировать достаточно простой алгоритм измерения критических параметров смесей.

Рассмотрим в качестве иллюстрации смесь метан-0.0345 м.д. пентана, подробно изученную авторами ранее [17] в связи с совсем другой задачей. Непосредственно измеряемыми величинами были температурные зависимости давления и энтальпии на различных изохорах. В точках перехода смеси из двухфазного в однофазное состояние обе эти величины имеют излом. На рис. 1 в качестве иллюстрации приведены некоторые из измеренных изохор. Производная $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, x}$ вычислялась численным дифференцированием экспериментальных данных.

На рис. 1б представлена производная $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, \{x_k\}}$ от одной из изохор (обозначенной на левом рисунке цифрой 1), а также показано экспериментальное определение скачка этой производной. Согласно рис. 1б, при приближении к критической точке производная $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, \{x_k\}}$ становится все более вертикальной. В связи с этим точность определения скачков довольно резко падает, что приводит к значительному разбросу экспериментальных точек (рис. 2а).

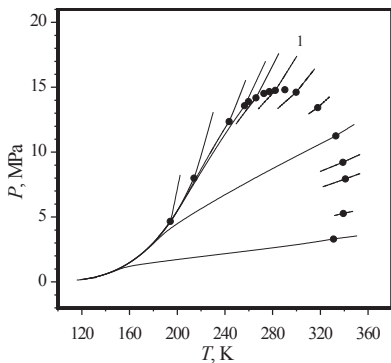


Рис. 1а. Фазовая диаграмма смеси метан-0,0345 м.д. пентана. Сплошные линии – различные изохоры. Точки соответствуют переходу системы из двухфазного в однофазное состояние

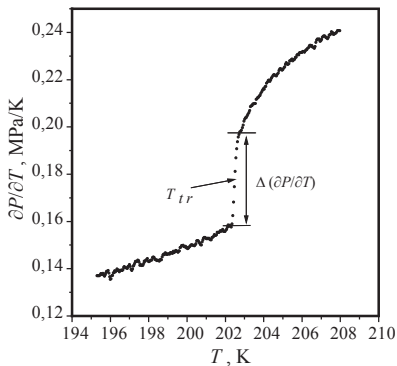


Рис. 1б. К определению скачка производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_{1,x}}$

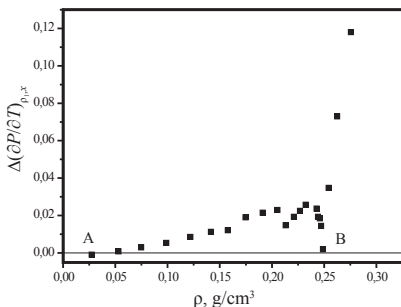


Рис. 2а. Зависимость скачков производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_{1,x}}$ от плотности смеси. Скачок этой производной обращается в ноль в крикндентерме (т. А) и в критической точке (т. В)

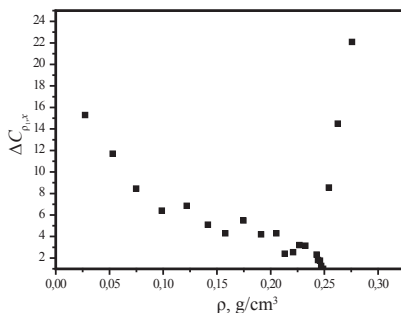


Рис. 2б. Зависимость скачков теплоемкости $C_{\rho_{1,x}}$ от плотности смеси. Скачок этой производной обращается в ноль только в критической точке

Аналогичные проблемы возникают при измерении скачка изохорной теплоемкости $C_{\rho_{1,x}}$ (см. рис. 2б). Тем не менее, факт обращения этих скачков в ноль в критической точке не вызывает сомнения. Соответствующая плотность смеси равна $\rho_1 = 0,254 \text{ г/см}^3$. При этом для производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_{1,x}}$ есть еще одна точка, в которой эта производная меняет знак. Очевидно, что эта точка соответствует крикндентерме.

Данные, приведенные на рис. 2, позволяют хотя бы в принципе поставить вопрос о проверке формулы (26), связывающей отношение этих скачков с производной $(\partial\rho/\partial T)_{DVC}$ вдоль пограничной кривой. Для проверки этого соотношения необходимы экспериментальные данные по пограничной кривой смеси. Зависимость температуры перехода от плотности смеси приведена на рис. 3.

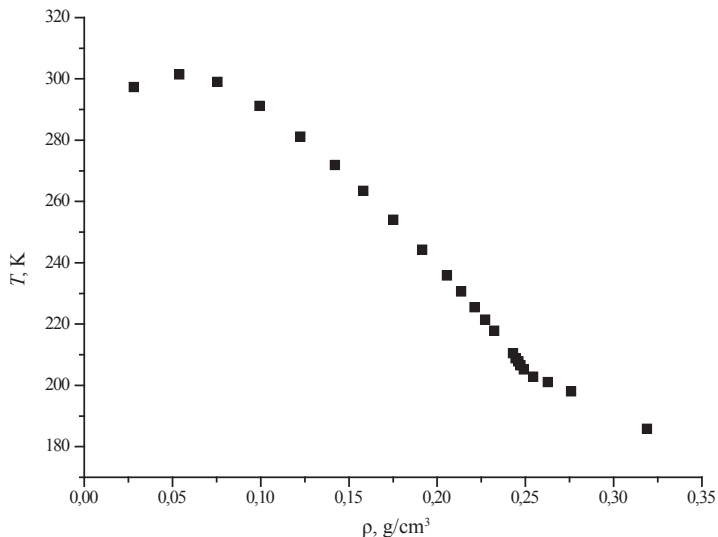


Рис. 3. Зависимость температуры на пограничной кривой от плотности смеси

Результат сравнения производной от точек, представленных на рис. 3, и отношения скачков производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, x}$ и изохорной теплоемкости, приведенных на рис. 2а, б, показан на рис. 4.

Расхождение двух приведенных кривых связано, по всей видимости, с низкой точностью определения отношения скачков производной $(\partial P/\partial T)_{\rho_1, x}$ и изохорной теплоемкости. Тем не менее, согласно рисунку, характер приведенных кривых совпадает.

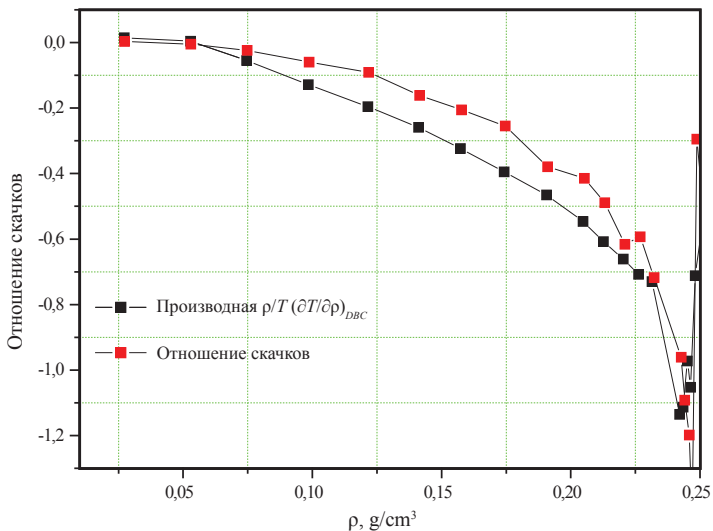


Рис. 4. К проверке соотношения (26)

Приложение

А. Определения якобианов $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$ и $\frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)}$ имеют вид:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix},$$

$$\frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z} & \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{x,z} & \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{x,y} \\ \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{y,z} & \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{x,z} & \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_{x,y} \\ \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} & \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{x,z} & \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{x,y} \end{vmatrix}.$$

Б. Явный вид определителей D_{one} , D_{two} и D_{DBC} :

$$D_{one} = \frac{\partial(P_1, P_2)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} = P_{11}P_{22} - P_{12}^2 = (h_{11}h_{22} - h_{12}^2)(\chi_1\chi_2 - \chi_{12}^2) + \\ + \chi_1 \left(h_{11}^2 P_{22}^{(r)} + h_{12}^2 P_{11}^{(r)} - 2h_{11}h_{12}P_{12}^{(r)} \right) + \\ + 2\chi_{12} \left(h_{11}h_{12}P_{22}^{(r)} + h_{22}h_{12}P_{11}^{(r)} - (h_{11}h_{22} + h_{12}^2)P_{12}^{(r)} \right) + \\ + \chi_2 \left(h_{21}^2 P_{22}^{(r)} + h_{22}^2 P_{11}^{(r)} - 2h_{21}h_{22}P_{12}^{(r)} \right) + P_{11}^{(r)}P_r^{(r)} - P_{12}^{(r)2};$$

$$D_{two} = \left\{ h_{12} \frac{\partial(P_1, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} - h_{11} \frac{\partial(P_2, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} \right\} = \\ = (h_{11}h_{22} - h_{12}^2)^2 \chi_2 + (h_{11}^2 P_{22}^{(r)} + h_{12}^2 P_{11}^{(r)} - 2h_{11}h_{12}P_{12}^{(r)});$$

$$D_{DBC} = \frac{\partial(P_2, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} - x \frac{\partial(P_1, h_1)}{\partial(\mu_1, \mu_2)} = \\ = (h_{11}h_{22} - h_{12}^2) \left[(h_{12} - xh_{11})\chi_{12} + (h_{22} - xh_{21})\chi_2 \right] + \\ + h_{12}P_{12}^{(r)} - h_{11}P_{22}^{(r)} - x(h_{12}P_{11}^{(r)} - h_{11}P_{12}^{(r)}).$$

Список литературы

1. Fisher M.E. Critical Phenomena // Lecture Notes in Physics, 186, 1, F.J.W. Nahne, ed. – Springer, Berlin, 1982.
2. Saam W.F. Phys. Rev. – 1970. – A 2. – P. 1461.
3. Анисимов М.А. // ЖЭТФ / М.А. Анисимов, А.В. Воронель, Е.Е. Городецкий. – 1971. – 60. – С. 1117.
4. Sengers J.V. Physics Today 30 / J.V. Sengers, J.M.H. Levelt, R.J. Hocken. – 1977. – 12. – P. 42.
5. Покровский В.Л. Письма в ЖЭТФ. – 1973. – 17. – С. 219.
6. Liu A.J., Fisher M.E. // Physica. – 1989. – A 156. – P. 35.
7. Guida R., Zinn-Justin J. // J. Phys. A 31, 8103 (1998).
8. Fisher M.E., Zinn S.-Y., Upton P.J. // Phys. Rev. B 59, 14533 (1999).

9. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Sengers J.V.// *Phys. Rev. E* 51, 1199 (1995).
10. Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Шмаков Н.Г.// *ЖЭТФ* 63, 2165 (1972).
11. Анисимов М.А., Берестов А.Т., Киселев С.Б.// *ЖЭТФ* 82, 1147 (1982).
12. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Povydyrev A.A., Sengers J.V.// *Physica A* 220, 227 (1995); 223, 272 (1996).
13. Belyakov M.Yu., Kiselev S.B., Rainwater J.C.// *J. Chem. Phys.* 107, 3085 (1997).
14. Schofield P., Litster J.D., Ho J.F.// *Phys. Rev. Lett.* 23, 1098 (1969).
15. Wegner F.J.// *Phys. Rev. B* 5 4529 (1972).
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.// *Статистическая физика*. – М.: Наука-Физматлит, 1993
17. Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R., Nagaev V.B.// *Transport in Porous Media*, 52, 123 (2003).