

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ МАСШТАБНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И АППРОКСИМАЦИЯ P – ρ – T -ДАННЫХ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен*

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 2003 г.

Предложено масштабное уравнение состояния, адекватно описывающее P – ρ – T -данные жидкостей вблизи критических точек парообразования. Проведено сравнение этого уравнения с параметрическим уравнением состояния Скофилда. Сравнение результатов аппроксимации данных по Ne^4 , C_2H_4 и H_2O в критической области показывает, что асимптотически близко к критической точке эти уравнения правильно описывают критическое поведение термодинамических функций.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Современная масштабная теория критических явлений в жидкостях или теория фазовых переходов второго рода создается с середины 60-х годов, когда на основании многочисленных точных экспериментов был выяснен сингулярный характер термодинамических функций в критических точках. Для объяснения поведения вещества вблизи этих точек была предложена гипотеза масштабной инвариантности (скейлинг) (Паташинский–Покровский [1], Каданов [2], Фишер [3] и др.), предполагающая, что термодинамические потенциалы являются обобщенными однородными функциями нецелочисленного порядка относительно своих полей. Впоследствии показатели этих функций (критические индексы) были вычислены при решении ренормгрупповых уравнений Вильсоном [4]. При аппроксимации экспериментальных данных определенными таким образом функциями оказалось, что в неасимптотической области для уменьшения погрешности необходимо ввести поправки. Наиболее удачными из них были признаны поправки Вегнера [5] и Берестова [6], описывающие неасимптотическое поведение, а также преобразование Покровского [7], учитывающее асимметрию реальных жидкостей относительно

критической изохоры. Для расширения области описания вне применимости скейлинга многие исследователи пыталисьшить масштабное уравнение с разложением Ландау [8]. Одними из последних исследований на эту тему являются работы [9, 10]. Предлагались и альтернативные способы описания поведения вещества вблизи критических точек, например, работа Мартынова [11], в которой сформулирован общий подход к построению теории критических явлений, основанный на систематическом исследовании уравнения Орнштейна–Цернике и основных соотношений локальной статистической механики. Однако выражение для давления, полученное в [11], неадекватно описывает экспериментальные P – ρ – T -данные для жидкостей вблизи критической точки парообразования.

До настоящего времени теорией, наиболее адекватно описывающей поведение вещества в критической точке, является скейлинг. В общем виде масштабное уравнение состояния для описания симметричных систем, таких, например, как модель Изинга, было предложено Гриффитсом [12] в виде

$$h_1 = \text{sign}(A_1)|A_1|^\delta f\left(\tau/|A_1|^{1/\beta}\right). \quad (1)$$

Здесь h_1 — упорядочивающее поле, A_1 — сопряженная с ним плотность, τ — приведенная температура, δ и β — критические индексы. Однако, как видно из уравнения (1), в него входит масштабная функ-

*E-mail: matizen@casper.che.nsk.su

ция f , для которой известны лишь асимптотики на выделенных линиях. Вид этой функции был рассчитан [13, 14] методом ε -разложения в теории ренорм-группы. Однако вид этот сложен и малоприменим для обработки экспериментальных данных. Поэтому было предложено достаточно большое количество интерполяций масштабной функции. Но эти попытки не привели к удобному уравнению для практического описания критических точек жидкостей [15].

Одной из наиболее удачных попыток интерполяции явилось параметрическое уравнение состояния, предложенное Скофилдом [16], позволившее описать асимптотическое поведение вещества во всей критической области, а не только на выделенных линиях. Модификации этого уравнения, учитывающие поправки на неасимптотическое поведение системы и асимметрию реальных жидкостей, значительно расширили область применения скейлинга [17]. Однако эти уравнения параметрические и сложны в применении при описании экспериментальных данных. Поэтому по-прежнему остается вопрос о выборе достаточно простого вида скейлинговой функции, который позволил бы использовать уравнение (1) для описания поведения жидкости в широкой окрестности критической точки.

Воспользовавшись видом функциональной зависимости, предложенной в [11] для давления, мы написали выражение для скейлингового поля h_1 в виде

$$h_1 = \text{sign}(A_1) |A_1|^\delta \left(m + k(h_2/|A_1|^{1/\beta})^\gamma \right). \quad (2)$$

Уравнение состояния в виде (2) имеет правильные асимптотики на выделенных линиях и позволяет описать всю асимптотическую область симметричной системы (модель Изинга) вблизи критической точки. Однако простая модель Изинга и изоморфная ей модель решеточного газа обладают специальной симметрией относительно знака упорядочивающего поля h_1 , в то время как реальные жидкости такой симметрией не обладают. Перейти к описанию критической точки жидкости можно с помощью преобразований Покровского [7].

Используя преобразование Покровского (алгебру флуктуирующих величин), давление и химический потенциал жидкости можно представить в виде линейной комбинации величин, соответствующих симметричной системе и имеющих определенные масштабные размерности. Такое представление приводит к так называемому «перемешиванию» термодинамических переменных: температура и химический потенциал реальной системы могут быть представлены в виде линейной комбинации температуры

и химического потенциала симметричной модельной системы, а плотность и энтропия — в виде линейной комбинации плотности и энтропии модельной системы.

Ограничиваясь двумя наиболее сильно флуктуирующими величинами можно записать

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\rho} &= A_1 + bA_2, & \sigma &= A_2 + aA_1, \\ h_1 &= \eta + a\tau, & h_2 &= \tau + b\eta, \end{aligned} \quad (3)$$

где h_1, h_2 — обобщенные поля, соответствующие симметричной модельной системе, A_1, A_2 — сопряженные им обобщенные плотности, $\Delta\tilde{\rho} = (\rho - \rho_k)/\rho_k$, $\eta = (\mu - \mu_k)(\rho_k/P_k)$, $\sigma = (s - s_k)(T_k/P_k)$, $\tau = (T - T_k)/T_k$, μ — химический потенциал, s — энтропия единицы объема, a и b — подгоночные константы, характеризующие величину «перемешивания», индекс k отмечает критическое значение величины. Очевидно, дифференциал давления равен [8]

$$dP = \rho d\mu + s dT, \quad (4)$$

$$d\pi = (1 + \Delta\tilde{\rho}) d\eta + \left(\sigma + \frac{s_k T_k}{P_k} \right) d\tau, \quad (5)$$

или в переменных симметричной модели

$$d\pi = \left(\frac{1 - bM}{1 - ab} + A_1 \right) dh_1 + \left(\frac{M - a}{1 - ab} + A_2 \right) dh_2. \quad (6)$$

Здесь $M \equiv s_k T_k / P_k$, $\pi = (P - P_k) / P_k$.

В первом приближении в уравнении (6) можно положить $b = 0$, поскольку член с b отвечает за сингулярность диаметра пограничной кривой [7] и дает несущественную для наших целей поправку к давлению. Тогда

$$d\pi = (1 + A_1) dh_1 + (M - a + A_2) dh_2. \quad (7)$$

Теперь воспользуемся полученными выражениями для преобразования скейлингового уравнения состояния (2). Для получения зависимости давления от плотности и температуры вблизи критической точки парообразования жидкости продифференцируем уравнение (2) по h_1 и по h_2 :

$$m\delta A_1^{\delta-1} \left(\frac{\partial A_1}{\partial h_1} \right)_{h_2} + kh_2^\gamma \left(\frac{\partial A_1}{\partial h_1} \right)_{h_2} = 1, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} m\delta A_1^{\delta-1} \left(\frac{\partial A_1}{\partial h_2} \right)_{h_1} + kA_1\gamma h_2^{\gamma-1} + \\ + kh_2^\gamma \left(\frac{\partial A_1}{\partial h_2} \right)_{h_1} = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Из формул (8) и (9) можно определить значения $(\partial A_1/\partial h_2)_{h_1}$, $(\partial A_1/\partial h_1)_{h_2}$.

По определению, дифференциал термодинамического потенциала симметричной системы является полным:

$$d\Phi = A_1 dh_1 + A_2 dh_2. \quad (10)$$

Воспользовавшись свойством полного дифференциала и уравнением (9), получаем

$$\left(\frac{\partial A_2}{\partial h_1}\right)_{h_2} = -k\gamma h_2^{\gamma-1} A_1 \left(\frac{\partial A_1}{\partial h_1}\right)_{h_2}. \quad (11)$$

Проинтегрировав выражение (11), находим

$$A_2 = -\frac{k\gamma h_2^{\gamma-1}}{2} A_1^2 + \varphi(h_2), \quad (12)$$

где $\varphi(h_2)$ — неизвестная функция поля h_2 . Окончательно, с учетом уравнений (3) и $b = 0$ получаем

$$A_2 = -\frac{k\gamma\tau^{\gamma-1}}{2} \Delta\tilde{\rho}^2 + \varphi(\tau). \quad (13)$$

Подставляя в (7) значения A_1 , A_2 , h_1 и h_2 с учетом условия $b = 0$, для полного дифференциала давления получаем выражение

$$d\pi = (1 + \Delta\tilde{\rho}) (m\delta\Delta\tilde{\rho}^{\delta-1} + k\tau^\gamma) d\Delta\tilde{\rho} + \left[(1 + \Delta\tilde{\rho}) k\gamma\Delta\tilde{\rho}\tau^{\gamma-1} + M - a - \frac{k\gamma\tau^{\gamma-1}\Delta\tilde{\rho}^2}{2} + \varphi(\tau) \right] d\tau. \quad (14)$$

Интегрируя первый член (14) по $\Delta\tilde{\rho}$ от 0 до $\Delta\tilde{\rho}$ при $\tau = \text{const}$, а второй член по τ от 0 до τ при $\Delta\tilde{\rho} = 0$, получаем следующее выражение для давления:

$$\pi = m\Delta\tilde{\rho}^\delta \left(1 + \frac{\delta}{1+\delta}\Delta\tilde{\rho}\right) + k\tau^\gamma \left(\Delta\tilde{\rho} + \frac{1}{2}\Delta\tilde{\rho}^2\right) + (M - a)\tau + \int \varphi(\tau) d\tau. \quad (15)$$

Принимая во внимание, что на критической изохоре при $\tau \rightarrow 0$ теплоемкость C_v ведет себя как $\tau^{-\alpha}$, заключаем, что интеграл в (15) должен иметь вид $C_0\tau^{2-\alpha}$. Таким образом, полученное масштабное уравнение состояния имеет вид

$$\pi = (M - a)\tau + m\Delta\tilde{\rho}|\Delta\tilde{\rho}|^{\delta-1} \left(1 + \frac{\delta}{1+\delta}\Delta\tilde{\rho}\right) + k\tau|\tau|^{\gamma-1} \left(\Delta\tilde{\rho} + \frac{1}{2}\Delta\tilde{\rho}^2\right) + C_0\tau|\tau|^{1-\alpha}. \quad (16)$$

Для энтропии и теплоемкости из уравнений (3), (13) получаем

$$\sigma = -\frac{k\gamma\tau^{\gamma-1}}{2}\Delta\tilde{\rho}^2 + s_0\tau^{1-\alpha} + a\Delta\tilde{\rho}, \quad (17)$$

$$C_v = \frac{TP_k}{T_k^2\rho} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_\rho = \frac{P_k T}{T_k^2 \rho} \times \left[-\frac{k\gamma(\gamma-1)}{2}\tau^{\gamma-2}\Delta\tilde{\rho}^2 + s_0(1-\alpha)\tau^{-\alpha}\right]. \quad (18)$$

Однако, как показывает эксперимент, давление на критической изохоре с точностью до экспериментальной погрешности прямо пропорционально τ . Поэтому при аппроксимации экспериментальных данных по давлению интегралом в уравнении (15), так же как и последним членом в (16), можно пренебречь, чего, конечно, не следует делать при нахождении производных от давления. Подчеркнем, что уравнения (16), (17), (18) описывают поведение реальной жидкости в асимптотической близости к критической точке парообразования без поправок на неасимптотическое поведение.

Изотермы полученного нами уравнения подобны изотермам Ван-дер-Ваальса — они непрерывны в области расслоения, что позволяет, используя условия для спинодали, определить кривую, ограничивающую область абсолютной неустойчивости жидкости:

$$\Delta\tilde{\rho} = \pm \left(\frac{k}{m\delta}\right)^{1/(\delta-1)} |\tau|^\beta. \quad (19)$$

Как уже отмечалось, члены в (3), пропорциональные b , отвечают за «сингулярность прямолинейного диаметра». Действительно, учитывая эти члены и полагая $h_1 = 0$ (условие пограничной кривой), используя (3) и (13), получаем на пограничной кривой

$$\rho_L - \rho_G = 2\rho_k \left(\frac{k}{m}\right)^{1/(\delta-1)} |\tau|^\beta, \quad (20)$$

$$\rho_L + \rho_G = b\rho_k \left[2(2-\alpha)C_0 + k\gamma \left(\frac{k}{m}\right)^{2/(\gamma-1)}\right] |\tau|^{1-\alpha}. \quad (21)$$

Выражения (20) и (21) показывают, что пограничная кривая ведет себя как $|\tau|^\beta$, а ее диаметр имеет особенность $|\tau|^{1-\alpha}$ в соответствии с теорией [7]. Этот результат также подтверждает правильность заложенных в наше уравнение состояния предположений.

Далее, мы сравнили полученное нами уравнение с уравнением современной масштабной теории критических явлений (скейлинг). Для сравнения мы

выбрали масштабное уравнение Скофилда [16], которое, как показал наш опыт, наиболее адекватно описывает термодинамические свойства жидкости. Для получения выражения для давления мы преобразовали это уравнение, опять воспользовавшись алгеброй флуктуирующих величин Покровского [7]. Выражения для давления, температуры и плотности в параметрическом виде, учитывающие сингулярность диаметра пограничной кривой, имеют вид [17, 18]

$$\begin{aligned}\pi &= (M - a)\tau + Ar^{\gamma+\beta}(\theta - \theta^3) + \\ &\quad + Agr^{2-\alpha}(z_0 + z_2\theta^2 + z_4\theta^4), \\ \tau &= (1-ab)^{-1} [r(1-B^2\theta^2) - bAr^{\gamma+\beta}(\theta - \theta^3)], \\ \Delta\rho &= gr^\beta\theta + bAr^{1-\alpha}(\theta - \theta^3),\end{aligned}\quad (22)$$

где A и g — феноменологические коэффициенты, B , z_0 , z_2 и z_4 — комбинации критических индексов:

$$\begin{aligned}B^2 &= (\gamma - 2\beta)/\gamma(1 - 2\beta), \\ z_0 &= \gamma(\gamma - 1)/2B^2\alpha(1 - \alpha)(2 - \alpha), \\ z_2 &= [B^2\alpha(2\gamma + 2\beta - 1) - \gamma + 2\beta]/2B^2\alpha(1 - \alpha), \\ z_4 &= (\gamma + \beta - 3/2)/\alpha.\end{aligned}$$

Пренебрегая, как и в (7), членами с b , отвечающими за сингулярность диаметра пограничной кривой и дающими несущественную для наших целей поправку к давлению, мы получили уравнение состояния Скофилда для описания реальной жидкости в виде

$$\begin{aligned}\pi &= (M - a)\tau + Ar^{\gamma+\beta}(\theta - \theta^3) + \\ &\quad + Agr^{2-\alpha}(z_0 + z_2\theta^2 + z_4\theta^4), \\ \tau &= r(1 - B^2\theta^2), \\ \Delta\rho &= gr^\beta\theta.\end{aligned}\quad (23)$$

Уравнение (23) мы использовали для сравнения полученного нами уравнения (16) с уравнениями масштабной теории. Сравнение проводилось для трех жидкостей: гелий-4 (He^4), вода (H_2O), этилен (C_2H_4).

Подчеркнем, что в данном сообщении мы не ввели поправки на неасимптотичность, но выяснили лишь принципиальную возможность описания жидкостей полученным масштабным уравнением состояния (16).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

При исследованиях свойств жидкости вблизи критической точки парообразования существуют

три основные причины, затрудняющие получение результатов, пригодных для суждения об адекватности теорий. Это, во-первых, примеси в исследуемых веществах, которые необычайно сильно влияют на критическое поведение, во-вторых, гравитационный эффект, состоящий в возникновении значительных градиентов плотности по высоте измерительной ячейки, и, наконец, медленность процессов достижения термодинамического равновесия. Поэтому для проверки уравнения (16) мы взяли наши данные [19], до настоящего времени являющиеся наиболее точными, при получении которых минимизировались указанные выше факторы, ограничивающие точность результатов.

При сравнении различных уравнений состояния существует проблема выбора критических параметров и индексов для конкретных жидкостей. Эти параметры, так или иначе, находятся как подгоночные параметры при аппроксимации экспериментальных данных той или иной функцией и значения их, естественно, зависят от вида этой функции. В литературе подробно обсуждается этот вопрос [20]. Критические параметры жидкостей у различных авторов определяются, кроме того, методикой эксперимента, поэтому они отличаются друг от друга и влияют на погрешность аппроксимации, но не настолько сильно, чтобы нельзя было сравнить новое уравнение состояния с существующими.

Разброс критических параметров в зависимости от вида аппроксимирующей функции и от выборки экспериментальных данных может значительно превышать погрешность измерений. Например, значения этих параметров для He^4 , определенные по трем уравнениям состояния (при подгонке параметров, в том числе и критических индексов, по всему массиву данных), имеют следующие значения:

для уравнения состояния (22): $T_k = 5.2028$ К, $P_k = 1711.8$ Торр (228221 Па), $\rho_k = 69.56$ кг/м³, $\Delta f = 0.869$ Торр (116 Па);

для уравнения состояния (23): $T_k = 5.2042$ К, $P_k = 1713.9$ Торр (228501 Па), $\rho_k = 69.75$ кг/м³, $\Delta f = 0.902$ Торр (120 Па);

для уравнения Сартакова–Мартынца [17, 18], учитывающего как асимметрию реальной жидкости, так и неасимптотическое поведение при удалении от критической точки [21]: $T_k = 5.1968 \pm 0.005$ К, $P_k = 1704.1 \pm 6$ Торр (227195 Па), $\rho_k = 69.56 \pm 0.14$ кг/м³, $\Delta f = 0.832$ Торр (111 Па).

Здесь и далее Δf — среднеквадратичная погрешность аппроксимации, доверительные интервалы значений критических параметров для уравнения Сартакова–Мартынца приведены для уров-

ня надежности 0.99. Мы видим, что погрешность аппроксимации уравнением Сартакова–Мартынца в полном интервале плотностей меньше, чем для двух других, что является естественным, поскольку в нем введены члены, отвечающие за асимметрию и неасимптотичность. Отметим, что среднеквадратичная погрешность аппроксимации в зависимости от вида этих уравнений изменяется сравнительно мало, в то время как критические параметры чувствительны к виду этих функций. В настоящей работе при всех аппроксимациях данных по He^4 значения критических параметров принимались равными значениям, соответствующим уравнению Сартакова–Мартынца. Для He^4 были получены P – ρ – T -данные по 23 изотермам (620 точек) при температурах выше и ниже критической точки [19]. Поскольку масштабное уравнение (16) и уравнение Скофилда проще сравнивать для области выше критической температуры, при аппроксимации использовались данные при $T > T_k$, которые представлены в [19] (340 экспериментальных точек).

Для H_2O использовались данные Ривкина и Ахундова [22–24]. Критические параметры принимались следующими: $T_k = 647.3$ К, $P_k = 22.856$ МПа, $\rho_k = 307$ кг/м³ [22–25].

Для C_2H_4 — данные Хастингса, Левелт Сенджерс и Балфура [26] с критическими параметрами $T_k = 282.3452$ К, $P_k = 5.0403$ МПа, $\rho_k = 213.752$ кг/м³ (7.634 моль/литр).

Среднеквадратичные погрешности параметров уравнений состояния (в том числе критических индексов) сильно коррелированы. Поэтому для адекватного сравнения разных уравнений состояния значения критических индексов для всех этих жидкостей были взяты равными значениям, полученным для трехмерной модели Изинга [10]: $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, $\delta = 4.80$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ АППРОКСИМАЦИИ

Процедура аппроксимации заключалась в нахождении минимума квадратичного функционала ошибок (суммы квадратов отклонений вычисленных значений давления от экспериментальных) в зависимости от подгоночных параметров. Для вычисления их значений применялись стандартный метод наименьших квадратов (для линейных систем нормальных уравнений) и метод конфигураций (для нелинейных уравнений). Результаты аппроксимации уравнением (16) и уравнением Скофилда (23) представлены в таблице и на рис. 1–3. В табли-

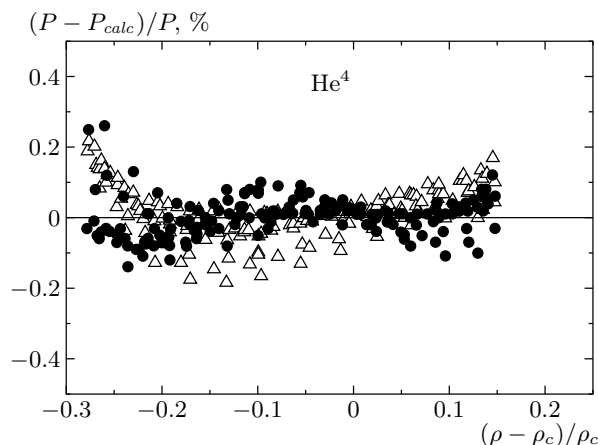


Рис. 1. He^4 , $T > T_k$. Отклонения экспериментальных значений давления от расчетных значений: ● — по уравнению (16), Δ — по уравнению Скофилда (23)

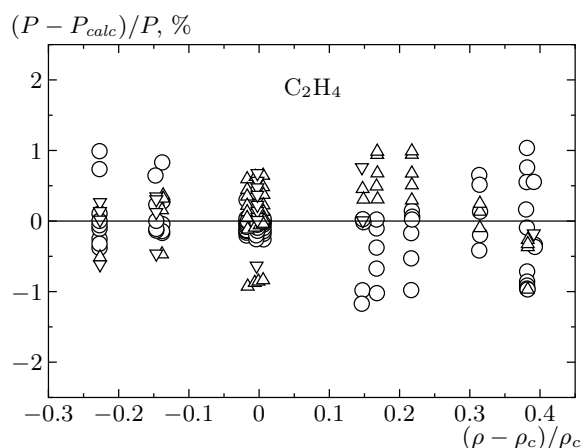


Рис. 2. C_2H_4 . Отклонения экспериментальных данных [26] от уравнений: \circ — (16), Δ , ∇ — Скофилда (23). Интервал аппроксимации включает все данные в однофазной области, в том числе вблизи пограничной кривой

це даны значения подгоночных параметров уравнений, среднеквадратичная погрешность и интервал аппроксимации по плотности. На рисунках приведены относительные отклонения значений давления от расчетных величин.

Гелий-4 (He^4)

Нами получены результаты аппроксимации данных уравнением (23) в максимальном интервале плотностей гелия (41.2 кг/м³ $\leq \rho \leq 96.9$ кг/м³), для

Уравнение (16)				Уравнение Скофилда (23)			
	⁴ He	C ₂ H ₄	H ₂ O		⁴ He	C ₂ H ₄	H ₂ O
<i>m</i>	8.243	2.753	2.967	<i>A</i>	5.836	13.638	13.041
<i>k</i>	9.080	18.915	14.952	<i>g</i>	0.827	1.079	1.057
<i>M - a</i>	3.922	6.529	7.489	<i>M - a</i>	3.880	5.794	7.085
<i>C</i> ₀	1.498	0.430	2.669	—	—	—	—
Δf	0.06 %	0.48 %	0.34 %	Δf	0.08 %	0.52 %	0.65 %
	$-0.28 \leq \Delta\tilde{\rho} \leq 0.15$	$-0.23 \leq \Delta\tilde{\rho} \leq 0.39$	$ \Delta\tilde{\rho} \leq 0.3$		$-0.28 \leq \Delta\tilde{\rho} \leq 0.15$	$-0.23 \leq \Delta\tilde{\rho} \leq 0.39$	$ \Delta\tilde{\rho} \leq 0.3$

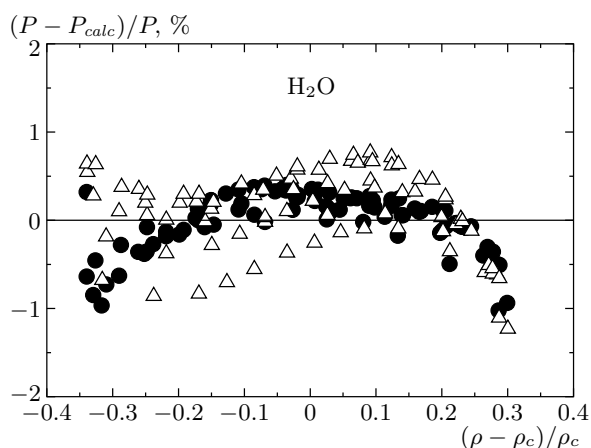


Рис. 3. Вода, $T > T_k$. Отклонения экспериментальных данных [22–24] от уравнений: • — (16), Δ — Скофилда (23)

которых имелись экспериментальные значения. При этом среднеквадратичная погрешность для уравнения (23) $\Delta f = 6.13$ Торр (817 Па) или 0.36 %. В этом же интервале плотностей уравнение (16) дает $\Delta f = 3.34$ Торр (445 Па) или 0.2 %, что в данном случае позволяет сделать выбор в пользу этого уравнения. В таблице и на рис. 1 приведены результаты аппроксимации для более узкого интервала плотностей. Как видно на рисунке, в уменьшенном интервале плотностей погрешность аппроксимации и разброс данных относительно уравнений (16) и (23) становятся сопоставимыми.

При всех аппроксимациях, как отмечалось выше, член $C_0\tau^{2-\alpha}$ в (16) оказался несущественным. Действительно, при аппроксимации экспериментальных данных уравнением, в котором этот член опущен, среднеквадратичная погрешность осталась такой же и значения подгоночных коэффициентов почти не

изменились. Однако мы все же приводим в таблице значение коэффициента при этом члене для полноты представления данных.

Этилен (C₂H₄)

На рис. 2 приведены относительные отклонения значений давления от расчетных величин для этилена [26]. Для этой системы среднеквадратичная погрешность аппроксимации данных уравнением (16) несколько ниже, чем уравнением Скофилда.

Вода (H₂O)

На рис. 3 представлены результаты аппроксимации уравнениями (16) и (23) данных [22–24] по воде ($T > T_k$). Здесь также наше уравнение оказывается несколько более предпочтительным, чем уравнение Скофилда.

Полученные в результате аппроксимации значения коэффициентов уравнений (16) и (23), среднеквадратичные ошибки аппроксимации и интервалы плотностей, в которых находятся экспериментальные точки, приведены в таблице.

Рассмотрение результатов аппроксимации показывает, что уравнение (16) в малом интервале плотностей ($0.8 < \rho/\rho_k < 1.2$) представляет эксперимент даже лучше, чем модифицированное масштабное уравнение Скофилда. Средний разброс данных в этом интервале относительно уравнений сравним с погрешностью эксперимента. На рисунках также видно, что этот разброс увеличивается с удалением от критической точки для всех уравнений. Это не удивительно, принимая во внимание, что масштабное уравнение, как и вся теория скейлинга, является асимптотическим. Для лучшего описания эксперимента требуются неасимптотические поправки, а также соединение («сшивка») масштабного уравне-

ния с уравнением, описывающим регулярную часть термодинамических функций, например, с вириальным уравнением состояния. В последние годы исследователи применяют уравнения, см. [9, 10], в которых соединяется масштабное уравнение с разложением Ландау для фазовых переходов второго рода [8]. Аппроксимация такими уравнениями дает меньшую погрешность, что естественно, поскольку при этом вводятся дополнительные подгоночные параметры. Например, для воды разброс данных получился равным до 0.08 %, а для этилена 0.03 % [9]. В данной статье мы не использовали разложение Ландау или другие поправки. Наша цель заключалась в выяснении принципиальной возможности применения нового вида уравнения для представления данных в асимптотической области критической точки.

4. ВЫВОДЫ

Предложено новое масштабное уравнение состояния, полученное с использованием функциональной зависимости скейлингового поля, форма которого ранее была предложена в [11] для давления. Показано, что это уравнение обладает правильными асимптотиками вблизи критической точки жидкости, и в асимптотической области критической точки описывает экспериментальные зависимости давления от температуры и плотности более точно, чем модифицированное параметрическое уравнение Скофилда. Однако оно проще, чем параметрическое уравнение (23), значительно удобнее при практическом применении и позволяет получить простые выражения для бинодали и спинодали.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, ЖЭТФ **50**, 439 (1966).
2. L. P. Kadanoff, Physics **2**, 263 (1966).
3. Ф. Дайсон, Э. Монролл, М. Кац, М. Фишер, *Устойчивость и фазовые переходы*, Мир, Москва (1973), с. 245.
4. К. Вильсон, Дж. Когут, *Ренормализационная группа и ϵ -разложение*, Мир, Москва (1975).
5. F. J. Wegner, Phys. Rev. B **5**, 983 (1972).
6. А. Т. Берестов, ЖЭТФ **72**, 348 (1977).
7. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, 3-е изд., перераб. и доп., Наука, Москва (1976).
9. Z. Y. Chen, P. C. Albright, and J. V. Sengers, Phys. Rev. A **41**, 3161 (1990).
10. V. A. Agayan, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers, Phys. Rev. E **64**, 026125-1 (2001).
11. Г. А. Мартынов, ДАН **378**, 173 (2001).
12. R. B. Griffiths, Phys. Rev. **158**, 176 (1967).
13. Г. М. Авдеева, А. А. Мигдал, Письма в ЖЭТФ **16**, 253 (1972).
14. E. Brezin, D. J. Wallace, and K. G. Wilson, Phys. Rev. B **7**, 232 (1973).
15. M. Vicentini-Missoni, J. M. H. Levelt-Sengers, and M. S. Green, Phys. Rev. Lett. **22**, 389 (1969); M. Barmatz, P. C. Hohenberg, and A. Kornblit, Phys. Rev. B **12**, 1947 (1975); O. B. Verbeke et al., J. Phys. Chem. **73**, 4076 (1969); R. D. Goodwin, J. Res. NBS A **79**, 84 (1974).
16. P. Schofield, Phys. Rev. Lett. **22**, 606 (1969); P. Schofield, G. D. Litster, and G. T. Ho, Phys. Rev. Lett. **23**, 1098 (1969).
17. А. Г. Сартаков, В. Г. Мартынец, Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук № 7, вып. 3, 14 (1982).
18. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, В. Ф. Кукарин, ТВТ **26**, 700 (1988).
19. В. Ф. Кукарин, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, А. Г. Сартаков, ФНТ **6**, 549 (1980).
20. В. А. Рабинович, Ю. Е. Шелудяк, ЖФХ **77**, 1708 (2003).
21. В. Ф. Кукарин, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен, А. Г. Сартаков, ФНТ **7**, 1501 (1981).
22. С. Л. Ривкин, Т. С. Ахундов, Теплоэнергетика, вып. 10, 66 (1963).
23. С. Л. Ривкин, Т. С. Ахундов, Е. А. Кременевская, Н. Н. Асадуллаева, Теплоэнергетика, вып. 4, 59 (1966).
24. С. Л. Ривкин, Т. С. Ахундов, Теплоэнергетика, вып. 1, 57 (1962).
25. N. S. Osborn, H. F. Stimson, and D. C. Ginnings, J. Res. NBS **18**, 389 (1937); **23**, 261 (1939).
26. J. R. Hastings, J. M. H. Levelt Sengers, and F. W. Balfour, J. Chem. Thermodynamics **12**, 1009 (1980).