УДК 519.85+539.424+538.9

Г. Ч. Тукембаева, аспирант, e-mail: tukembaeva.g@gmail.com
Б. К. Темиров, д.ф.-м.н., профессор
Кыргызский Национальный университет им. Ж. Баласагына

МОДЕЛИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ДИНАМИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ

В статье предложен переход от уравнений термодинамики к динамическим системам. Уравнение Ван-дер-Ваальса качественно передает термодинамические процессы на полуэмпирическом уровне. Переход к динамическим системам вызван пространственно-временным изучением термодинамических величин p, V, T в связи с уравнениями математической физики для изучения сложных уравнений термодинамики и практической реализацией в технических системах. Доказано, что известные в литературе отрицательное давление и отрицательный объем являются частными случаями ориентированного элемента объема, определяемого символом Леви-Чивиты.

Ключевые слова: конденсированные среды, отрицательный объем, отрицательное давление, растянутая жидкость

Введение

В области низких температур минимум изотермы Ван-дер-Ваальса оказывается в области отрицательных давлений [1]-[8], однако давление – скалярная величина, поэтому не может быть отрицательной по определению. Тем не менее уравнение Ван-дер-Ваальса качественно передает температурную зависимость второго вириального коэффициента B_2 уравнения Камерлинг-Оннеса, когда $B_2<0$ для растянутой жидкости, где $p<0$. С ростом T увеличивается B_2, проходит через нуль и становится положительным, как и давление. Для отрицательного давления a, b и $B_2=RT+pb$ меньше нуля. Считая B_2=const, получим положительные коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса. В таком случае уравнение может иметь отрицательные корни в некотором элементе объема, где $p<0$.

С учетом изложенного в качестве модели принято уравнение Ван-дер-Ваальса. Его моделирование определит суть причины, породившей устоявшийся в литературе термин – отрицательное давление, обусловившее некорректное определение. Пока ясно, что давление названо отрицательным в силу того, что в области низких температур находится ниже оси V, где $p<0$. В противовес отрицательному давлению используют понятие отрицательного объема (negative volume) [9]. Определение векторного элемента площади $d\mathbf{A}$ и элемента площади dA с произвольным знаком дано в [10]. Его обобщением является ориентированный элемент объема, ориентация которого определяется знаком смешанного произведения тройки векторов [11]. Поэтому необходимо выяснить суть отрицательности как давления [1]-[8], так и объема [9] во взаимосвязи с ориентированным элементом объема [11] при полном обосновании законами физики и математическим описанием объектов для построения математической модели. Актуальность исследования вызвана тем, что сверхсжатие порождает нейтроны (замечание В.Е. Фортова [5]) в пузырьковом термоядерном синтезе на частоте резонанса 20 кГц [12].

Целью данной работы является математическое моделирование процесса колебаний фазового перехода жидкость+пар, описываемого уравнением Ван-дер-Ваальса в метастабильном состоянии.

На рисунке 1 представлены изотермы Ван-дер-Ваальса.

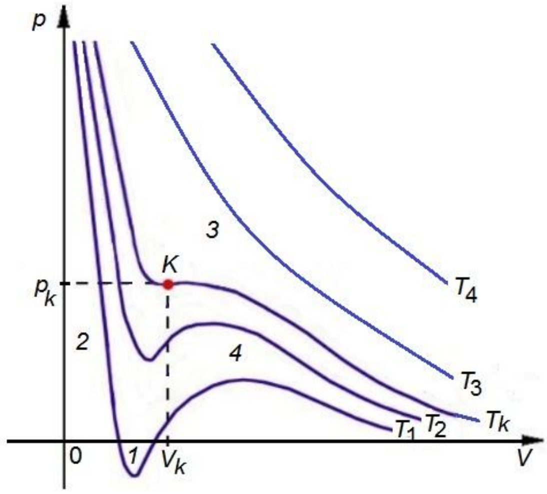

Рисунок 1– Изотермы Ван-дер-Ваальса.
Области: 1 – метастабильного состояния растянутой жидкости;
2 – жидкости; 3 – газа; 4 – пара; $T_1<T_2<T_k<T_3<T_4$

Главным аспектом работы является нахождение констант a и b в метастабильном состоянии растянутой жидкости, так как растяжение – наислабейшее звено молекул и материалов. С ним связано изучение времени распада метастабильного состояния на жидкость и пар. Растянутая жидкость или жидкость при отрицательных давлениях всегда находится в метастабильном состоянии по отношению к пару, поскольку паровая фаза может существовать только при положительных давлениях. На практике растянутое состояние жидкости реализуется чаще всего при быстрых гидродинамических процессах, когда в жидкости возникают локальные растяжения. Их действие при кавитации вызывает вскипание, резкое расширение объема – "паровой взрыв" и разрушение сосудов крови, стенок двигателей, подводных аппаратов и др. [8].

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$pV^3-(RT+pb)V^2+aV-ab=0, \qquad (1)$$

где p – давление, V – молярный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, a и b – положительные константы для различных газов находят опытным путем. Силы межмолекулярного притяжения характеризует константа a, силы их отталкивания – b, действующие на расстоянии $r\approx10^{-9}$ м между центрами масс молекул обратно пропорционально n степени r. Силу притяжения считают положительной; для нее n = 7, а силу отталкивания отрицательной; n = 9, …,15. На некотором расстоянии $r = r_0$ от центра масс сила притяжения равна силе отталкивания. Если $r>r_0$, то преобладают силы притяжения, когда $r < r_0$ – силы отталкивания. Согласно правилу Декарта: трем переменам знака в (1) отвечают три положительных корня.

Исследуем полином уравнения (1) в области растянутой жидкости на устойчивость по критерию Гурвица [13], считая коэффициенты полинома постоянными. Корни полинома отрицательные, если коэффициенты полинома положительные, что возможно, если $p<0$, тогда

$$-pV^3+pbV^2+RTV^2+aV-ab=0.$$

Однако теперь a и b обязаны быть отрицательными, а потому

$$-pV^3-pbV^2+RTV^2-aV-ab=0.$$

Наконец, для согласования с B_2 в области *1* растянутой жидкости (рис. 1) потребуем, чтобы $|pb|>RT$. Следовательно, с учетом перемены знаков имеем

$$pV^3+(pb-RT)V^2+aV+ab=0.$$

Полученный полином изучим на устойчивость. Согласно критерию Гурвица,

$$\begin{vmatrix} pb - RT & ab \\ p & a \end{vmatrix} > 0, \qquad ab > 0.$$

Раскрываем определитель 2-го порядка и получим следующие неравенства:

$$pb > RT, \qquad a(pb - Rt) - abp > 0, \qquad ab > 0;$$
$$b > RTp^{-1}, \qquad -aRT > 0, \qquad ab > 0.$$

Поскольку R и T строго положительные величины, то необходимо, чтобы $a<0$, $b<0$ и $p<0$. Условие $pb>RT$ тождественно тому, что второй вириальный коэффициент $B_2=RT+pb<0$, поэтому методы моделирования адекватны уравнениям термодинамики. Значит, критерий Гурвица подтверждает, что состояние растянутой жидкости расположено в области давлений $p<0$ и может быть устойчивым, как система управления. Такое возможно в малых объемах V при низких температурах T, меньших критической температуры, когда $T<pb/R$. Как долго можно удерживать метастабильное состояние, требует исследования, но поскольку система сложная, то автоматизации исследования и проектирования.

Геометрически смешанное произведение векторов – это ориентированный объем параллелепипеда. Его компоненты определяются символом Леви-Чивиты [11]

$$\varepsilon_{ijk} = \bar{e}_i \cdot (\bar{e}_j \times \bar{e}_k). \qquad (2)$$

Они образуют правую тройку векторов ***abc***, если знак смешанного произведения больше нуля, поэтому объем параллелепипеда положительный (рис. 2). Если знак смешанного произведения меньше нуля, то наблюдается левая тройка векторов (***-abc***), а потому объем отрицательный (рис. 3). Определитель элемента объема $V>0$, $V=0$ (векторы компланарные) и $V<0$. Такой элемент объема имеет практическое приложение в методе конечных объемов (метод Годунова расчета разрывов газодинамических течений) с интегральной формулировкой законов сохранения массы, импульса, энергии и др.

Положительный элемент объема – прямоугольный параллелепипед отвечает правой тройке векторов ***abc***, построенной на положительных осях (x, y, z). Оси расположены так, чтобы они графически соответствовали изотермам Ван-дер-Ваальса $T_k<T_3<T_4$ (рис. 1). Для правой тройки векторов $V>0$: x, y, $z > 0$ и ***a***, ***b***, ***c*** > 0, а вектор ***F*** совпадает с вектором ***c*** и параллелен оси z, на которой отложены значения давления p. При падении p высота параллелепипеда уменьшается и равна нулю, когда $p=0$.

Отрицательный элемент объема определяется левой тройкой векторов (***-abc***), когда вектор ***c*** меняет знак с плюса на минус. Это происходит при переходе в метастабильное состояние растянутой жидкости (рис. 3). Прямоугольный параллелепипед обозначен цифрой *1*. Для левой тройки векторов в прежней системе координат (x, y, z) объем $V<0$, так как ***a***>0, ***b***>0, но ***c***<0. Поэтому отрицательный прямоугольный параллелепипед расположен под плоскостью xy в области отрицательных значений координаты z.

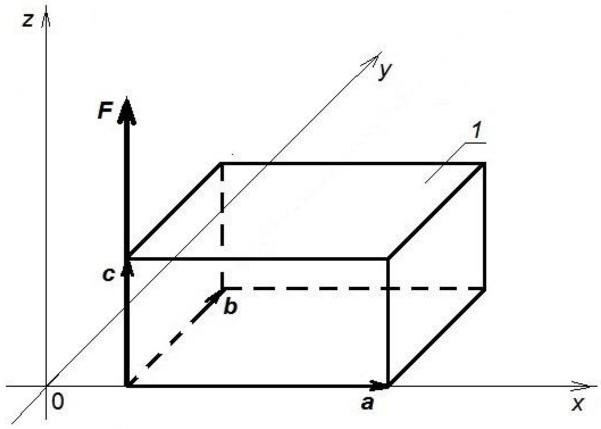

Рисунок 2 – Положительный элемент объема.

1 – прямоугольный параллелепипед

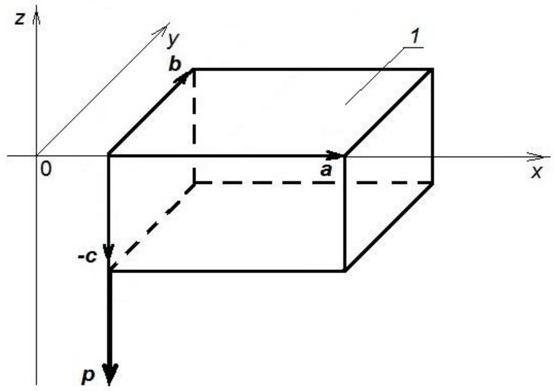

Рисунок 3 – Отрицательный элемент объема.

1 – прямоугольный параллелепипед

Временные характеристики находят опытным путем, поэтому, задавая значения a и b в уравнениях Ван-дер-Ваальса, можно оценить временные характеристики колебаний. Поскольку a и b получены в опытах для каждого конкретного вещества, то они отвечают термодинамическим параметрам этого вещества. В таком случае термодинамические параметры содержат пространственно-временные координаты (x, y, z, t) вещества в скрытой (неявной) форме, которые предстоит определить по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Приведем уравнение (1) к виду

$$p = \frac{RTV^2 - aV + ab}{V^2(V-b)}. \qquad (3)$$

Чтобы перейти к пространственно-временным координатам (x, y, z, t), выразим давление через силу $\boldsymbol{F}$ и площадь S в прямоугольной системе координат (x, y, z), см. рисунки 1 и 2. Давление численно равно силе, действующей на площадь поверхности, перпендикулярно этой поверхности, поэтому в данной точке $p=dF/dS$, где F – нормальная составляющая силы. С учетом знака силы формулу (3) представим следующим образом

$$\frac{\partial F}{\partial S} = -\frac{RTV^2 - aV + ab}{V^2(V-b)}$$

и проинтегрируем

$$F = -\int \frac{RTV^2 - aV + ab}{V^2(V-b)} dS. \qquad (4)$$

Сила $F=m(du/dt)$, где m – масса, $u(x, y, z, t)$ – скорость. Значит, давление p содержит в неявной форме пространственно-временные координаты (x, y, z, t). Масса m – заданная константа или, по крайней мере, определяется законом сохранения массы, поэтому перепишем интеграл (4) в интегро-дифференциальной форме:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{m}\int \frac{RTV^2 - aV + ab}{V^2(V-b)} dS + C_1 = 0. \qquad (5)$$

Действие силы F по оси z выражается смещением точки относительно z, поэтому выражение (5) описывает в том числе колебания:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right) + \frac{1}{m}\int \frac{RTV^2 - aV + ab}{V^2(V-b)} dS + C_1 = 0. \qquad (6)$$

Подынтегральная функция с учетом силы F по оси z, действующей на объем $V=zS$, а потому (6) описывается интегро-дифференциальным уравнением (ИДУ) с частными производными

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}+\int\frac{RTz^2S^2-azS+ab}{z^2S^2(zS-b)}dS+C_2=0. \quad (7)$$

Проинтегрировав дробь в (7) по dS, получим нелинейное ИДУ 2-го порядка, описывающее сложные, ветвящиеся процессы. Они раскачивают объем V по оси z так, что z принимает положительные (рис. 2) и отрицательные значения (рис. 3), разрывая $V(x, y, z)$. Поскольку в одномерных системах фазовый переход I рода невозможен [1], то выходом из создавшейся ситуации будет образование двумерного тела $V(x, y)$, так как переменные x и y неизменны. Интеграл в (7) можно рассмотреть в цилиндрических координатах, где основание будет окружностью радиуса r. Тогда интегрируем в пределах от 0 до πr^2, поэтому можно исключить константу интегрирования. Здесь не исключено выдавливание центра круга в тор при вытягивании жидкости из центра в области *1* метастабильного состояния растянутой жидкости. Большие градиенты на углах прямоугольника вызовут разрывы, поэтому актуально время жизни тора в метастабильном состоянии, для чего выведено уравнение (7). Для $a<0$ и $b<0$ получим в область *1* метастабильного состояния растянутой жидкости (рис. 1), поэтому уравнение (7) примет вид

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}+\int\frac{RTz^2+azS+ab}{z^2S^2(zS+b)}dS+C_3=0. \quad (8)$$

Чтобы взять интеграл в уравнении (7), разложим подынтегральную функцию на простые дроби:

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}+\int\frac{RT}{(zS-b)}dS-\int\frac{a}{zS(zS-b)}dS+\int\frac{ab}{z^2S^2(zS-b)}dS+C_2=0,$$

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}+\frac{RT}{z}\int\frac{1}{(S-b_1)}dS-\frac{a}{z^2}\int\frac{1}{S(S-b_1)}dS+\frac{ab}{z^3}\int\frac{1}{S^2(S-b_1)}dS+C_2=0,$$

где $a_1=a/z$, $b_1=b/z$, тогда

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}+\frac{RT}{z}\ln|S-b_1|-\frac{a}{z^2}\int\frac{1}{S(S-b_1)}dS+\frac{ab}{z^3}\int\frac{1}{S^2(S-b_1)}dS+C_2=0. \quad (9)$$

Значит, приведение к ОДУ дает сложные, нелинейные уравнения с членами в виде рядов. Например, ограничиваясь двумя членами в (9), имеем нелинейное уравнение

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}+\frac{RT}{z}\ln\left|S-\frac{b}{z}\right|+C_4=0.$$

Уравнение (8) преобразуется в не менее сложное ИДУ

$$m\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}+\frac{RT}{z}\ln|S+b_1|+\frac{a}{z^2}\int\frac{1}{S(S+b_1)}dS+\frac{ab}{z^3}\int\frac{1}{S^2(S+b_1)}dS+C_3=0.$$

Итак, полученное ИДУ (7) представляет отдельную проблему, поэтому найдем критические точки уравнения (4). Для этого преобразуем уравнение (3) к виду

$$\frac{\partial F}{\partial S}=-\frac{RTz^2S^2-azS+ab}{z^2S^2(zS-b)}$$

и найдем вторую производную, приравняв ее нулю:

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)=\left(-\frac{RTz^2S^2-azS+ab}{z^2S^2(zS-b)}\right)'_z=0,$$

$$\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right) = \frac{M}{[z^2S^2(zS-b)]^2} = 0,$$

$$M = -RTS^5z\{z^3 - 2[RTbSz + (RTb-a)]S^3z^2 + 4abS^2z - 2b(abS+1)\}.$$

Тем самым найдем критические точки z, в том числе такие, которые отвечают минимуму области 1 растянутой жидкости, где начинается ее распад на жидкость+пар. Однако в этом случае константы a<0 и b<0 в M соответственно уравнению (8).

Изотермы Ван-дер-Ваальса содержат точки экстремума, перегиба, возврата, узловые и т.д., поэтому необходимо исследовать вторую производную

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right) = \left(-\frac{RTz^2S^2 - azS + ab}{z^2S^2(zS-b)}\right)''_{zz}$$

в тех значениях z, где она равна нулю, бесконечна или не существует. Например, точке возврата отвечают кратные корни характеристического уравнения, так как z и p равны нулю; узловой точке – петля в области метастабильного состояния, где z и p меньше нуля. Это означает, что узловая точка представляет отрицательный элемент объема в области растянутой жидкости, где динамика описывается уравнением (8), т.е. тогда, когда константы a<0, b<0 и давление p<0, что требует отдельного исследования.

Практическое значение отрицательного элемента объема заключается в его наблюдении над поверхностью раздела двух сред в виде зеркального отображения неоднородностей. Положительные оси (x, y, z) являются границей раздела двух фаз на поверхности океана, границе тропосферы, стратосферы, ионосферы и т.д. Например, отрицательный элемент объема на глубине h=–z океана имеет собственные коэффициенты преломления и отражения, отвечающие метастабильному состоянию. На высоте h=+z данный отрицательный элемент объема наблюдается в виде зеркального отображения, как объект, подлежащий идентификации.

Таким образом, уравнения термодинамики, в частности Ван-дер-Ваальса, представимы динамическими системами. Значит, могут изучаться как в рамках систем с сосредоточенными параметрами относительно физических переменных (V, p), так и систем с распределенными параметрами с независимыми переменными (t, x, y, z). В метастабильном состоянии сосредоточенность параметров выражается полиномом с положительными коэффициентами и устойчивостью по Гурвицу. Случай системы с распределенными параметрами требует отдельного исследования, так как положительность коэффициентов полинома определяется фазовым переходом 1-го рода в метастабильное состояние, где, согласно Р.И. Нигматулину, Р.Т. Лэхи и др., возникает источник нейтронов в пузырьковом термоядерном синтезе.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – Ч. 1. – М.: Наука, 1976. – 584 с.
2. Белонучкин В.Е. Краткий курс термодинамики.– 2-е изд.– М.: МФТИ, 2010.– 164 с.
3. Маслов В.П. Устранение устоявшихся математических ошибок в термодинамике и квантовой статистике. Новая термодинамика // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2014. – Т. 11, № 2. – С. 30– 62.
4. Маслов В.П. Об учете парастатических поправок к распределению Бозе-Эйнштейна в квантовом и классическом случаях // Теоретическая и математическая физика. – 2012. Т. 172, № 3. – С. 468 – 478.
5. Руденко О.В. Нелинейные волны: некоторые биомедицинские приложения // Вестник РАН. – 2008. – Т. 78, № 1. – С.3– 19.
6. Сапожников О.А., Анненкова Е.А. Нелинейные сферические стоячие волны в акустически возбужденной жидкой капле // Акустический журнал. – 2019. – Т. 64, № 3. – С. 308– 317.

7. Юлдашев П.В., Карзова М.М., Хохлова В.А., Блан-Бенон Ф. Численное моделирование нелинейного параболического уравнения для анализа статистики воспринимаемого уровня шума волны звукового удара после прохождения турбулентного слоя атмосферы // Акустический журнал. – 2021. – Т. 67, № 1. – С. 31– 44.
8. Виноградов В.Е. Исследование вскипания перегретых и растянутых жидкостей: спец. 01.04.14 "Теплофизика и теоретическая теплотехника": автореф. дис. … докт. физ.-мат. наук. – Екатеринбург, 2006. – 43 с.
9. Caupin1 F. and Anisimov M.A. Thermodynamics of supercooled and stretched water: Unifying two-structure description and liquid-vapor spinodal // J. Chem. Phys. 151, 034503 (2019); https://doi.org/10.1063/1.5100228
10. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров.– М.: Наука, 1984. – 832 с.
11. Димитриенко Ю.И. Тензорное исчисление / Ю.И. Димитриенко. – М.: Высш. шк., 2001. – 575 с.
12. О термоядерных процессах в кавитирующих пузырьках / Нигматулин Р. И., Лэхи Р. Т. (мл.), Талейархан Р. П., Вест К. Д., Блок Р. С. // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184, № 9. – С. 947–960.
13. Бесекерский В.А., Попов Е.П. Теория систем автоматического управления. – М.: Наука, 1972. – 768 с.