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
КНУ им. Ж. Баласагына

ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА В ПРЕДЕЛАХ КУБИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ

Разработана модель, обобщающая уравнение Ван-дер-Ваальса на пересечении линии конденсации с субкритической изотермой. Ее параметры отвечают периодическому решению на дискриминантной кривой, где ограничено кривой, определяемой нулевым дискриминантом и парой кратных действительных корней. Модель воспроизводит пузырьковый термоядерный синтез Нигматулина–Талейархана до коллапса сферических пузырьков в двухфазной среде, в которых конденсируются ядра D-ацетона на частоте резонанса 20 кГц. В двухфазной среде окаймляющая кривая, по сути, поверхность пузырька, внутри которого сосредоточены ядра D-ацетона на дискриминантной кривой. Параметры модели определены по поправкам Ван-дер-Ваальса. В результате обобщения получено новое решение – солитон виде функции arctg, на которую нанизан шар, поэтому может найти применение для объяснения шаровой молнии и огней Святого Эльма.

Ключевые слова: конденсация, термоядерный синтез, солитон, шаровая молния, огни Святого Эльма

Введение

Уравнение Ван-дер-Ваальса [1]–[6] нашло применение в системах управления с непрерывными и дискретными измерениями, в динамических системах, пузырьковом термоядерном синтезе [7]–[8], т.е. пузырьковом термояде [9]. Оно качественно отражает метастабильные и неустойчивые состояния лишь на графиках, например, на изотермах Эндрюса с XIX века [1]. С тех пор, в рамках уравнения Ван-дер-Ваальса аналитического решения таковых состояний нет, хотя в XXI веке скоростная фотосъемка [10] наглядно демонстрирует рождение, присутствие и коллапс пузырька. На линии конденсации, столь быстротекущие процессы, описываются сложными моделями двухфазного состояния [11]. Их считают нереализуемыми из-за неустойчивости положительного наклона изотермы в точке перегиба, чему препятствует непонимание сути объема и давления в уравнении состояния газа. Состояние, согласно символу Леви Чивиты [12], определяется элементом объема $v \in \mathbf{C}$ внутри однородного объема. Поэтому лишь элемент объема, но не объем, как принято в [5], может быть не только отрицательным. Давление – следствие роста столкновений молекул внутри элемента объема. Абсолютная температура по Кельвину лежит в поле положительных действительных чисел $\mathbf{R}_+$.

Цель статьи – на базе уравнения Ван-дер-Ваальса определить параметры обобщенной модели на линии конденсации двухфазных сред и найти решение.

Поставленная цель достигается дополнением уравнения Ван-дер-Ваальса полным квадратным трехчленом до формулы

$$\pm p = \frac{RT}{v-b} - \frac{Av+a}{v^2+2\mu v+\theta}, \tag{1}$$

где v – молярный объем [м^3/моль], a [Па·м^6/моль^2] и b [м^3/моль] – поправки Ван-дер-Ваальса; T – температура по Кельвину [К], p – давление [Па], R=8,314 Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная;$a, b, R, T, \theta \in \mathbf{R}+, A, \mu \in \mathbf{R}$.

Первая составляющая в (1) – уравнение идеального газа остается неизменной. Вторая составляющая отличается коэффициентами μ, θ, A – const по сравнению с формулой Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

где a/v^2 дана Ван-дер-Ваальсом неправильной дробью. В правильной дроби степень многочлена числителя на единицу меньше степени многочлена знаменателя, что стало причиной коррекции формулы Ван-дер-Ваальса и исследования устойчивости.

Характеристический полином уравнения (1)

$$p(v-b)(v^2+2\mu v+\theta) = p[v^3+(2\mu-b)v^2+(\theta-2\mu b)v-\theta b],$$

где p – давление со знаком "+". Поэтому, уравнение состояния газа имеет вид

$$p[v^3+(2\mu-b)v^2+(\theta-2\mu b)v-\theta b] = RT(v^2+2\mu v+\theta)-(v-b)(Av+a),$$
$$pv^3+p(2\mu-b)v^2+p(\theta-2\mu b)v-p\theta b = RTv^2+2RT\mu v+RT\theta-Av^2-(a-Ab)v+ab,$$
$$a_0v^3+a_1v^2+a_2v-a_3=0;$$
$$a_0=p,\quad a_1=A+p(2\mu-b)-RT,\quad a_2=p(\theta-2\mu b)-2\mu RT+(a-Ab),\quad a_3=-ab-pb\theta-RT\theta.$$

Оно соответствует по знаку замкнутой системе с положительной обратной связью. Для отрицательной обратной связи

$$-p[v^3+(2\mu-b)v^2+(\theta-2\mu b)v-\theta b] = RT(v^2+2\mu v+\theta)-(v-b)(Av+a),$$

а потому однозначно отрицательному давлению p. Тогда уравнение состояния

$$p[v^3+(2\mu-b)v^2+(\theta-2\mu b)v-\theta b] = -RT(v^2+2\mu v+\theta)+(v-b)(Av+a),$$
$$pv^3+p(2\mu-b)v^2+p(\theta-2\mu b)v-p\theta b+RT(v^2+2\mu v+\theta)-Av^2-(a-Ab)v+ab=0,$$
$$pv^3+[p(2\mu-b)+RT-A]v^2+[p(\theta-2\mu b)+2RT\mu-(a-Ab)]v+ab-p\theta b+RT\theta=0,$$
$$a_0v^3+a_1v^2+a_2v+a_3=0;$$
$$a_0=p,\quad a_1=p(2\mu-b)+RT-A,\quad a_2=p(\theta-2\mu b)+2\mu RT-(a-Ab),\quad a_3=ab+RT\theta-pb\theta.$$

Обратная связь имеет смысл, когда $v\epsilon\,\mathbf{C}$, т.е. для комплексных корней характеристического уравнения, а это возможно, если дискриминант квадратного уравнения

$$v^2+2\mu v+\theta=0$$

отрицательный: $\Delta=\mu^2-\theta<0$.

Итак, уравнение Ван-дер-Ваальса адекватно замкнутой системе с положительной обратной связью, поэтому неустойчивое, так как характеристическому уравнению

$$(v-b)(v^2+0\cdot\mu v+0\cdot\theta)=0$$

отвечают три действительных корня: $v_1=b$, $v_2=v_3=0$. Именно поэтому, имеет неявный вид

$$pv^2(v-b)=RTv^2-a(v-b),$$
$$pv^3-pv^2b-RTv^2+av-ab=0,$$
$$pv^3-(pb+RT)v^2+av-ab=0.$$

Следовательно, не удовлетворяет необходимому условию критерия Гурвица. Замыкание отрицательной обратной связью, т.е. принудительное внедрение отрицательного давления:

$$-pv^2(v-b)=RTv^2-a(v-b),$$
$$pv^3+(RT-pb)v^2-av+ab=0,$$

не дает эффекта из-за отрицательности коэффициентов получаемого полинома. К тому же, коррекция устойчивости по фазе нецелесообразна, раз характеристическое уравнение не содержит комплексных корней. В целом, анализ показывает: в случае $v\epsilon\mathbf{C}$ коэффициент $\theta\epsilon\mathbf{R}+$, так как $\Delta=\mu^2-\theta<0$, т.е. $\theta>\mu^2$. Если $\Delta=0$, то кратным корням отвечает кривая, которая окаймляет решение на линии конденсации. Тем самым, утверждение о не реализуемости состояния из-за неустойчивости некорректно, так как адекватность уравнений реальным процессам определена существованием решения. Для большого класса уравнений решение существует, но имеет столь малую длительность, что интерпретируется косвенно, например, по трекам в камере Вильсона.

Уравнение дискриминантной кривой $F(p, p')$ выведем на линии конденсации. Для этого, согласно формуле (1), найдем первую производную и приравняем ее нулю

$$\frac{dp}{dv}=\left[\frac{RT}{v-b}-\frac{Av}{v^2+2\mu v+\theta}-\frac{a}{v^2+2\mu v+\theta}\right]'_v$$
$$=-\frac{RTv}{(v-b)^2}-\frac{A(v^2+2\mu v+\theta)-Av(2v+2\mu)}{(v^2+2\mu v+\theta)^2}+\frac{a(2v+2\mu)}{(v^2+2\mu v+\theta)^2}$$
$$=-\frac{RTv}{(v-b)^2}-\frac{A}{v^2+2\mu v+\theta}+\frac{2Av(v+\mu)}{(v^2+2\mu v+\theta)^2}+\frac{2a(v+\mu)}{(v^2+2\mu v+\theta)^2}=0.$$

Значит,

$$F\left(p,\frac{dp}{dv}\right)\equiv\frac{RTv}{(v-b)^2}-\frac{2Av(v+\mu)}{(v^2+2\mu v+\theta)^2}-\frac{2a(v+\mu)}{(v^2+2\mu v+\theta)^2}+\frac{A}{v^2+2\mu v+\theta}=0,$$
$$F(p,p')\equiv RTv(v^2+2\mu v+\theta)^2-2Av(v+\mu)(v-b)^2+A(v^2+2\mu v+\theta)(v-b)^2-2a(v+\mu)(v-b)^2=0.$$

Раскроим скобки и получим уравнение 5-й степени

$$F(p,p')\equiv a_0v^5+a_1v^4+a_2v^3+a_3v^2+a_4v+a_5=0;$$
$$a_0=RT,\qquad a_1=4RT\mu-A,\ \ a_2=2[RT(\theta+2\mu^2)+Ab-a],\ \ a_3=4RT\mu\theta+A\theta-Ab^2-2a\mu+4ab,$$
$$a_4=RT\theta^2-2A\theta b+4\mu ab-2ab^2,\ \ a_5=A\theta b^2-2\mu ab^2.$$

Нули $F(p, p')$ дают корни, поэтому методом неопределенных коэффициентов выпишем систему из 6-ти уравнений:

$$\begin{aligned}
&RT=0,\\
&4RT\mu-A=0,\\
&2[RT(\theta+2\mu^2)+Ab-a]=p,\\
&4RT\mu\theta+A\theta-Ab^2-2a\mu+4ab=A+p(2\mu-b)-RT,\\
&RT\theta^2-2A\theta b+4\mu ab-2ab^2=p(\theta-2\mu b)-2\mu RT+(a-Ab),\\
&A\theta b^2-2\mu ab^2=-ab-pb\theta-RT\theta.
\end{aligned}$$

В силу того, что RT=0 имеется в правой части 4-го уравнения, то

$$\begin{aligned}
&4RT\mu-A=0,\\
&2[RT(\theta+2\mu^2)+Ab-a]=p,\\
&4RT\mu\theta+A\theta-Ab^2-2a\mu+4ab=A+p(2\mu-b),\\
&RT\theta^2-2A\theta b+4\mu ab-2ab^2=p(\theta-2\mu b)-2\mu RT+(a-Ab),\\
&A\theta b^2-2\mu ab^2=-ab-pb\theta-RT\theta.
\end{aligned}$$

Разрешив первое уравнение, относительно μ, имеем

$$\mu=\frac{A}{4RT},\ \mu^2=\frac{A^2}{16(RT)^2}, \tag{2}$$

поэтому

$$\begin{aligned}
&2\left[RT\left(\theta+2\frac{A^2}{16(RT)^2}\right)+Ab-a\right]=p,\\
&\frac{A}{4RT}=\frac{A-A\theta+Ab^2-pb-4ab}{2(2RT\theta-a-p)},\\
&\frac{A}{4RT}=\frac{p\theta+2A\theta b-RT\theta^2-Ab+2ab^2+a}{2(2ab+pb+RT)},\\
&\frac{A}{4RT}=\frac{Ab^2\theta+pb\theta+RT\theta+ab}{2ab^2}.
\end{aligned}$$

Тем самым, получена система 4-х уравнений

$$\begin{aligned}
&A^2+8RTAb+8(RT)^2\theta-8RTa-4RTp=0,\\
&(2RTb^2+2RT+a+p-4RT\theta)A-2RTpb-8RTab=0,\\
&2(RT)^2\theta^2-2RTp\theta+(2ab+pb-4RT\theta b+RT+2RTb)A-4RTab^2-2RTa=0,\\
&2RTpb\theta+2(RT)^2\theta+2RTab=Aab^2-2RTAb^2\theta.
\end{aligned}$$

Из последнего уравнения выразим

$$A=\frac{2RT(pb\theta+RT\theta+ab)}{b^2(a-2RT\theta)},\ \ A^2=\frac{4(RT)^2(pb\theta+RT\theta+ab)^2}{b^4(a-2RT\theta)^2}. \tag{3}$$

В результате имеем систему из 3-х уравнений:

$$(RT\theta+pb\theta+ab)(2RTb^2+2RT+a+p-4RT\theta)-pb^3(a-2RT\theta)-4ab^3(a-2RT\theta)=0,$$

$$2\theta^2b^2(a-2RT\theta)(RT)^2-2p\theta b^2(a-2RT\theta)RT-4ab^2b^2(a-2RT\theta)RT-2ab^2(a-2RT\theta)RT$$
$$+2(RT\theta+pb\theta+ab)(2ab+pb-4RT\theta b+RT+2RTb)RT=0,$$

$$8b(RT\theta+pb\theta+ab)^2(RT)^3+2b^4\theta(a-2RT\theta)^2(RT)^2+(RT\theta+pb\theta+ab)^2(RT)^2-2ab^4(a-2RT\theta)^2RT$$
$$-pb^4(a-2RT\theta)^2RT=0.$$

Первое уравнение, относительно θ, является квадратным уравнением

$$4RT(pb+RT)\theta^2-[2(RT)^2b^2+2(RT)^2+aRT+pRT+2RTpb-8RTab^3-4RTab+pab+p^2b]\theta$$
$$-pab+pab^3-2RTab-2RTab^3-a^2b+4a^2b^3=0.$$

Его дискриминант в зависимости от искомых RT и p

$$\Delta=[2(1+b^2)(RT)^2+(p+2pb+a-8ab^3-4ab)RT+p^2b+pab]^2$$
$$-16RT(pb+RT)(-pab+pab^3-2RTab-2RTab^3-a^2b+4a^2b^3).$$

Далее ищем решение, раскрывая последовательность вложенных функций. Поскольку T не может быть комплексной величиной, но Δ=0, то имеем уравнение

$$[2(1+b^2)(RT)^2+(p+2pb+a-8ab^3-4ab)RT+p^2b+pab]^2$$
$$-16RT(pb+RT)(-pab+pab^3-2RTab-2RTab^3-a^2b+4a^2b^3)=0,$$

где θ определяется по формуле

$$\theta_{1,2}=\frac{2(RT)^2b^2+2(RT)^2+pRT+2RTpb+aRT-8RTab^3-4RTab+pab+p^2b}{4RT(pb+RT)}. \quad (4)$$

Найдем T, для которой θ=0, т.е. теряет смысл периодическое решение, а, значит, и колебания. Для этого, приравняем числитель нулю и получим квадратное уравнение

$$2(b^2+1)(RT)^2+(a-4ab-8ab^3+p+2pb)RT+p^2b+pab=0.$$

Его решение в зависимости от p

$$(RT)_{1,2}=-\frac{a-4ab-8ab^3+p+2pb}{4(b^2+1)}\pm\frac{\sqrt{(a-4ab-8ab^3+p+2pb)^2-8(b^2+1)(p^2b+pab)}}{4(b^2+1)}, \quad (5)$$

но дискриминант равен нулю, так как на окаймляющей кривой RT_1=RT_2=RT. Значит, на окаймляющей кривой давление выражается решением квадратного уравнения

$$(a-4ab-8ab^3+p+2pb)^2-8(b^2+1)(p^2b+pab)=0,$$

$$(1-4b+4b^2-8b^3)p^2+(2a-12ab-16ab^2-24ab^3-32ab^4)p+64a^2b^6+64a^2b^4-16a^2b^3+16a^2b^2$$
$$-8a^2b+a^2=0.$$

Дискриминант этого уравнения

$$\Delta=(2a-12ab-16ab^2-24ab^3-32ab^4)^2-4a^2(1-4b+4b^2-8b^3)(1-8b+16b^2-16b^3+64b^4)$$
$$=4a^2(1-12b+20b^2+72b^3+176b^4+384b^5+400b^6+384b^7+256b^8)$$
$$-4a^2(1-4b+4b^2-8b^3)(1-8b+16b^2-16b^3+64b^4)$$
$$=4a^2(-32b^2-80b^4+16b^6+256b^8+192b^3+832b^5+896b^7).$$

Решая квадратное уравнение, находим давление по заданным a и b:

$$p_{1,2}=-\frac{a-6ab-8ab^2-12ab^3-16ab^4}{1-4b+4b^2-8b^3}\pm\frac{ab\sqrt{-2-5b^2+b^4+16b^6+12b+52b^3+56b^5}}{1-4b+4b^2-8b^3}.$$

Исходя из размерности p, наибольший четный член в знаменателе $4b^2$, поэтому

$$p_{1,2}=-\frac{a-6ab-8ab^2-12ab^3-16ab^4}{4b^2}\pm\frac{2ab\sqrt{b(3+13b^2+14b^4)}}{-8b^3}.$$

В числителе по размерности подходит поправка a. Отбрасываем отрицательные слагаемые и четные b в подкоренном выражении, поскольку оно выражается среднеквадратическим отклонением – положительной величиной, поэтому

$$p_1=-\frac{a}{4b^2}-\frac{a}{4b^2}\sqrt{b(3+13b^2+14b^4)}<0, \qquad p_2=-\frac{a}{4b^2}+\frac{a}{4b^2}\sqrt{b(3+13b^2+14b^4)}>0.$$

Значит, отрицательное давление – это, по сути, внутреннее давление p_{int}, равное p_1<0, действующее по нормали к поверхности окаймляющей кривой. Положительное давление p_{ext}=p_2>0 приложено к поверхности окаймляющей кривой с внешней стороны против силы отрицательного давления по радиусу r шара. На сфере сила отрицательного давления p_{int} уравновешивается силой положительного давления p_{ext}, т.е.

$$\int p_1 dS = \int p_2 dS.$$

Для скалярного произведения p_1 и p_2, так как cos π=−1, выполняется равенство

$$\frac{a^2b(3+13b^2+14b^4)}{16b^4}+\frac{a^2\sqrt{b(3+13b^2+14b^4)}}{4b^2}+\frac{a^2}{16b^4}$$
$$=\frac{a^2b(3+13b^2+14b^4)}{16b^4}-\frac{a^2\sqrt{b(3+13b^2+14b^4)}}{4b^2}+\frac{a^2}{16b^4},$$

если их удвоенные произведения – сопряженные числа. Поэтому внутри элемента объема

$$\frac{a^2\sqrt{b(3+13b^2+14b^4)}}{4b^2}=0,$$
$$a^4b(14b^4+13b^2+3)=0,$$
$$14b^4+13b^2+3=0,$$
$$b_{1,2}^2=\frac{-13\pm\sqrt{169-168}}{28}=\frac{-13\pm 1}{28},$$
$$b_1^2=-\frac{3}{7},\ \ b_2^2=-\frac{1}{2},$$
$$b_1=i\sqrt{3/7},\ \ b_2=i\sqrt{1/2},\qquad i=\sqrt{-1}.$$

Отсюда, баланс сил во всех направлениях сводится к длине дуги кривой l, в данном случае, окружности $v^2=r^2-p^2$, согласно $\int pdl$. Поэтому, условие существование шара, как решения в точке перегиба, зависит от области определения arcsin, поскольку

$$l=\int\sqrt{1+\frac{p^2}{r^2-p^2}}dp=\int\frac{r}{r^2-p^2}dp=r\arcsin\frac{p}{r}+C;\quad -1\le\frac{p}{r}\le 1,$$

что позволяет найти поверхностное натяжение. В силу того, что p определено и применен метод Остроградского, по выведенным формулам (2)-(5) в обратном порядке вычисляем RT, θ, A и μ. Что касается v, то интегрируем давление по формуле (1) и находим

$$\int p\,dv=\int\frac{RT}{v-b}dv-\int\frac{Av+a}{v^2+2\mu v+\theta}dv=$$
$$=RT\ln|v-b|-\frac{A}{2}\ln(v^2+2\mu v+\theta)+\frac{2(A\mu-a)}{\sqrt{\theta-\mu^2}}\mathrm{arctg}\frac{2(v+\mu)}{\sqrt{\theta-\mu^2}}+C;\quad \theta>\mu^2.$$

Вывод. Обобщение уравнения Ван-дер-Ваальса дает солитон в виде функции arctg, на которую нанизан шар. Решение существует, так как определяется окаймляющей кривой, как граница между **C** в **R**, где окаймляющей кривой отвечают действительные кратные корни, когда $\Delta=\mu^2-\theta=0$. Окаймляющей 3D-поверхностью постоянной средней кривизны является сфера, расположенная в точках перегиба arcsin и arctg, поэтому чувствительна к малым возмущениям, отклонениям от нормальных, в том числе, атмосферных условий, приводящих к растяжениям. Найденное решение не исчерпывается пузырьковым термоядерным синтезом; обобщается уравнениями магнитогидродинамики в рамках проекта ITER и позволит объяснить такие редкие явления, как шаровая молния [13], и огни Святого Эльма [14].

Литература

1. Савельев И.В. Курс общей физики. Т. 1. – М.: Наука, 1970. – 511 с.
2. Белонучкин В.Е. Краткий курс термодинамики.– 2-е изд.– М.: МФТИ, 2010. – 164 с.

3. J. Kestin. A course in Thermodynamics. Vol. 1. New York: McGraw-Kill, 1979.
4. Колгатин С.Н. Критическая точка, бинодаль, спинодаль и отрицательные давления на примере уравнения Ван-дер-Ваальса // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер.: Наука и образование. – 2012. № 3 (154), ч. 2. – С. 199–205.
5. 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
6. 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.
7. Тукембаева Г.Ч., Темиров Б.К. Моделирование уравнений термодинамики динамическими системами // Проблемы автоматики и управления. – 2023, № 2(47). – С. 109–115.
8. Тукембаева Г.Ч., Темиров Б.К. Моделирование пузырькового термоядерного синтеза // Проблемы автоматики и управления. - 2023, №3(48).- С. 26-34.
9. О термоядерных процессах в кавитирующих пузырьках / Нигматулин Р. И., Лэхи Р. Т. (мл.), Талейархан Р. П., Вест К. Д., Блок Р. С. // Успехи физич. наук. 2014. Т. 184, № 9. С. 947–960.
10. https://en.wikipedia.org/wiki/High-speed_photography (Дата обращения 27 сентября 2023 г.)
11. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. – М.: Наука. 1987. – 464 с.
12. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров.– М.: Наука, 1984. – 832 с.
13. Чистолинов А.В. К теории треков странного излучения // Проблемы холодной трансмутации ядер химических элементов и шаровой молнии: Материалы 27 Российской конференции по холодной трансмутации ядер химических элементов и физике шаровой молнии. Москва, 3-7 октября 2022 г. – М., 2023. – С. 229-238.
14. Что можно увидеть на небе: Справочник / И.Г. Колчинский, М.Я. Орлов, Л.З. Прох, А.Ф. Пугач; [Отв. ред. И.В. Гаврилов]. – Киев: Наук. думка, 1982. – 190 с.