

УДК 51-72 : 530.1 : 536-33

Г. Ч. Тукембаева, tukembaeva.g@gmail.comБ. К. Темиров, bekjant@mail.ru

КНУ им. Ж. Баласагына

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ФОГЕЛЬСОНА-ЛИХАЧЕВА

Модель Фогельсона-Лихачева (ФЛ) зарекомендовала себя в практике добычи нефти. Она обобщает уравнения Исикавы-Чанга-Лу, Пэнга-Робинсона, Редлиха-Квонга и Соаве-Редлиха-Квонга, однако является иррациональной, так как имеет дробные значения k и m в $(V+c)^k T^m$. Коэффициенты c , k , m зависят от расчетных значений P_c , T_c , V_c в критической точке K . Для исследования фазовых переходов 1-го рода определены P_c , T_c , V_c , c , k , m ФЛ-модели. Поскольку для гелия, водорода, неона, ацетилена и бензола $k=2$ на линейном участке $P(V)$ ФЛ-модель приведена к дробно-рациональному виду и представлена кубическим полиномом. В таком виде модель удобна для исследования устойчивости по критерию Гурвица и нахождения корней уравнения 3-го порядка по формуле Кардано. Анализ уравнения состояния методом А. Андропова выделяет область допустимых значений (ОДЗ) собственных чисел λ_n многочлена n -степени и область устойчивости. Интегрированием уравнения состояния вычисляется внутренняя энергия, которую несут молекулы в замкнутом объеме среды, где замкнутый объем – это элемент объема ΔV с определенной массой и плотностью вещества, по которой определяют вириальное разложение Каммерлинг-Оннеса. Тем самым рассматриваемый замкнутый объем V – это элемент объема Леви-Чивиты ΔV , к которому применима операция дифференцирования.

Для изучения фазовых переходов 1-го рода определены параметры P_c , T_c , V_c и коэффициенты c , k , m модели Фогельсона-Лихачева в случае, когда $k=2$, что отвечает гелию, водороду, неону, ацетилену и бензолу.

Ключевые слова: кубическая функция, фазовый переход 1-го рода, колебательная устойчивость, критерий Гурвица.

Введение

В работах [1]-[2] показано, что уравнения реального газа: Ван-дер-Ваальса, Бертло, Клаузиуса, второе уравнение Дитеричи, Редлиха-Квонга, Соаве-Редлиха-Квонга, Пэнга-Робинсона, Исикавы-Чанга-Лу – частные случаи модели Фогельсона-Лихачева [3], далее ФЛ-модель. Новизна ФЛ-модели заключена в произведении $(V+c)^k T^m$, где уравнению Ван-дер-Ваальса отвечают коэффициенты: $c=0$, $k=2$, $m=0$; уравнению Бертло – $c=0$, $k=2$, $m=1$; Клаузиуса – $k=2$, $m=1$. В рамках коэффициентов c , k , m ФЛ-модель обобщает уравнения Исикавы-Чанга-Лу, Пэнга-Робинсона, Редлиха-Квонга и Соаве-Редлиха-Квонга. ФЛ-модель является иррациональной, так как дробные значения k и m содержатся в $(V+c)^k T^m$. Коэффициенты c , k , m зависят от расчетных значений P_c , T_c , V_c в критической точке K . Критическая сжимаемость $Z_c=(k^2-1)/4k(1+c/V_c)$ подчинена c и k [2], где среди P_c , T_c , V_c , c , k , m найдены такие их сочетания, которые согласуются со справочными данными [4].

Наибольшее среднее относительное отклонение δ от расчетного P_c проявляется на окиси углерода, для которой $\delta=0.63\%$. Параметр k гелия, водорода, неона, ацетилена и бензола равен 2. Для других газов k меняется в пределах $k=2.00\pm 0.09$ с соответствующим каждому веществу m . Рост объема и расстояния между частицами при увеличении температуры аргументируют ангармоничностью и электронными дырками твердого тела [3]. Главное достоинство ФЛ-модели в применении многочленов степени k для описания уравнения состояния $(V+c)^k$, где коэффициент c учитывает сжимаемость реального газа. ФЛ-модель зарекомендовала себя в практике добычи нефти [5] при нагнетании пара в скважину, где модель уточнена квадратичной зависимостью и экспоненциальным членом [6], [7]. Однако фазовый переход 1-го рода авторы мотивируют ангармоничностью и электронными дырками. Для исследования таких уравнений состояния А. Андронов разработал метод с применением критерия Гурвица для определения области допустимых значений (ОДЗ) собственных чисел λ_n многочлена n -степени. Критерий устанавливает такую ОДЗ, в которой коэффициенты уравнения состояния обретают устойчивость [8]. К этому случаю относят плотность $\rho=m_0/V$ (m_0 – масса) как знакоположительную функцию вириального разложения

Камерлинг-Оннеса. Поэтому при расчете параметров ФЛ-модели требуется найти алгебраическое уравнение состояния реального газа, описываемого многочленом n -степени, в частности $n = 3$. Для этого ФЛ-модель надо привести к дробно-рациональному виду, а затем определить значения коэффициентов многочлена, в том числе физическую суть коэффициента c . Исследование таких многочленов основано на теории разностных уравнений, разработанной для нечетного порядка в [9].

Цель работы

Корректное определение параметров P_c , T_c , V_c , c , k , m в ФЛ-модели для исследования фазовых переходов 1-го рода.

Поставленная цель достигается следующим образом. Для газов коэффициент при квадратичном члене равен нулю, но больше нуля для воды и металлов. Это указывает на линейную зависимость объема от температуры в газах. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными начинается, когда объем жидкости достигает половины V_c . Значит, исследованию подлежит фазовый переход 1-го рода под спинодалью, так как он предшествует переходу пересыщенного пара в газ в критической точке. О повышении энтропии в замкнутом объеме судят по росту температуры и внутренней энергии, обуславливающей перенос замкнутого объема из точки перегиба на возрастающем участке изотермы (из метастабильного состояния) в критическую точку на критической изотерме. Если температуру можно измерить, то внутреннюю энергию можно только вычислить. Тем самым требуется определить фактор, который в замкнутом объеме отвечает за перенос вещества из метастабильного состояния под спинодалью в критическую точку сквозь неустойчивый фазовый переход 1-го рода.

Мнимые корни характеристического уравнения дают синусоиду, действительные – спад или рост по экспоненте. Интегрирование уравнения состояния необходимо для вычисления внутренней энергии, которую несут молекулы в замкнутом объеме среды, где замкнутый объем – это элемент объема ΔV с определенной массой и плотностью вещества, по которой вычисляют вириальное разложение Камерлинг-Оннеса. Однако ΔV определяется тензорной алгеброй (символом Леви-Чивиты) [10] в дискретизации дифференциальных уравнений с частными производными конечными разностями или элементами, где направление вектора скорости разделяет элементы объема на положительные и отрицательные – $\pm \Delta V$, но в зависимости от формы объекта – на прямоугольные и криволинейные элементы объема. Знак элемента объема обнаруживается по скорости смещения dV/dt или взятии $\sqrt{}$ из ΔV . Тем самым далее рассматриваемый объем V – это элемент объема Леви-Чивиты ΔV , к которому применима операция дифференцирования.

Приведение ФЛ-модели к алгебраическому виду

Модель Фогельсона-Лихачева описывается иррациональным уравнением [3]

$$\left[P + \frac{a}{(V-c)^{k_T m}} \right] (V - b) = RT. \quad (1)$$

Универсальная газовая постоянная $R = 8.3145 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. ФЛ-модель принимает дробно-рациональный вид, если $k=2$, которое отвечает гелию – He, водороду – H_2 , неону – Ne, ацетилену – C_2H_2 и бензолу – C_6H_6 . Остальные параметры ФЛ-модели выписаны из [3] в таблице 1. Критические параметры по справочнику [4] даны в круглых скобках для сравнения с расчетными значениями P_c , T_c , V_c , полученными в ФЛ-модели, где среднее относительное отклонение δ % вычислено по давлению P . Поэтому расчетные значения T_c , V_c разнятся со справочными так, что вычисления для бензола требуют значительной коррекции, поскольку в нормальных условиях бензол является жидкостью, а в жидкости скорость звука много больше, чем в газе.

Таблица 1

Газ	P_c , Bar	T_c , K	V_c , $10^{-3} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$	k	m	σ	δ , %
Гелий-4	2.3	5.36	15.35	2	0.2	0.175	0.35
Водород	13 (13)	33 (33)	35	2	0.3	0.118	0.57

Неон	26 (26)	45 (45)	2.51 (2.07)	2	0.42	0.065	0.37
Ацетилен	62	309	4.39	2	1.03	0.36	0.07
Бензол	50 (49)	566 (563)	4.22 (3.3)	2	0.46	0.071	0.05

Подстановкой параметра $\sigma=c/V_c$, которая взята из ФЛ-модели, в статье [2] выведена формула коэффициента сжимаемости

$$Z_c = \frac{k^2 - 1}{4k(1 - \sigma)}. \quad (2)$$

Поскольку для He, H₂, Ne, C₂H₂ и C₆H₆ параметр $k=2$, то

$$Z_c = \frac{3}{8(1 - \sigma)}. \quad (3)$$

Для газа Ван-дер-Ваальса $Z_c^*=3/8=0.375$, для реальных газов $Z_c < 0.375$. Рассчитанные по этой формуле значения Z_c оказались больше, чем 0.375 для всех веществ, см. таблицу 2. Там же приведены константы Ван-дер-Ваальса a и b для гелия, водорода, неона, ацетилена и бензола, почерпнутые из справочника. Разница по сравнению с газом Ван-дер-Ваальса в сторону жидкости указывает на некорректный вывод параметров k , m , σ в ФЛ-модели.

Таблица 2

Вещество	Гелий	Водород H ₂	Неон	Ацетилен	Бензол
$a, \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	0.00346	0.02452	0.0208	0.4516	1.824
$b, 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	23.8	26.5	16.7	52.2	119.3
Z_c	$0.4545 > Z_c^*$	$0.4252 > Z_c^*$	$0.4011 > Z_c^*$	$0.5862 > Z_c^*$	$0.4044 > Z_c^*$

По Камерлинг-Оннесу вириальное разложение коэффициента сжимаемости

$$z = 1 + \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j}. \quad (4)$$

Здесь b_{ij} – набор коэффициентов, ω и τ – приведенные плотность и температура в формуле Камерлинг-Оннеса, которая сходится к стандартной формуле фактора сжимаемости

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c}. \quad (5)$$

Она определяется степенью многочлена, в данном случае 3-й степени. Приведенная плотность ω заставляет считаться с элементом объема согласно молекулам того вещества, которые сосредоточены в изучаемом элементе объема, переносимого средой. Значит, помимо сказанного, ФЛ-модель требует коррекции на соответствие характеристикам реального газа. Особенно критического объема V_c , так как объем в уравнении состояния газа зависит от температуры T . Причем таким решением уравнения состояния газа, которое скорректирует параметр σ . Итак, основываясь на ангармоничности и электронных дырках, авторы ФЛ-модели упустили физическую суть коэффициента c , поскольку от него зависят σ и коэффициент сжимаемости Z_c .

В случае $k=2$ характеристики критического состояния (см. (3.2) в [2])

$$p_c = \frac{RT_c}{8(b-c)}, \quad T_c T_c^m = \frac{8a}{27R(b-c)} [K], \quad (6)$$

где критическая температура T_c связана с T_c^m произведением. Поскольку константы Ван-дер-Ваальса a и b – заданные величины, но критический объем V_c – это суть уравнения, которое предстоит решить, то произведение $T_c^m T_c$ распадается на отдельные формулы

$$T_c = \frac{p_c R}{8(b-c)}, \quad T_c^m = \frac{a}{\gamma p_c R^2}, \quad \gamma = \frac{27}{64} \left[\frac{p_a^2}{K^2} \right]. \quad (7)$$

В квадратных скобках указана размерность γ , поскольку T_c^m – безразмерная величина. Тем самым дробный показатель степени m вместе с T_c^m исключены из уравнений ФЛ-модели. Теперь фиктивный параметр T_c^m ФЛ-модели выражен формулой

$$T_c^m = \frac{a}{\gamma p_c R^2}. \quad (8)$$

Тогда ФЛ-модель с целым параметром $k=2$ обретает дробно-рациональный вид:

$$p + \frac{a}{(v-c)^k T_c^m} = \frac{RT}{v-b} \xrightarrow{T_c^m = \frac{a}{\gamma p_c R^2}, k=2} p = \frac{RT(v-c)^2}{(v-b)[v^2 - 2cv - (c^2 - \gamma R^2)]}, \quad (9)$$

пригодный для математического анализа с учетом рекомендаций § 2 главы X [8]. А именно, несмотря на кажущуюся неустойчивость полинома, только критерий Гурвица устанавливает: а) действительно ли он неустойчивый; б) условно-устойчивый или в) абсолютно устойчивый. Заметим, что знаменатель содержит произведение неустойчивого полинома 1-го порядка на устойчивый полином 2-го порядка, поэтому не удовлетворяет произведению Адамара [11].

Итак, для гелия, водорода, неона, ацетилен и бензола ФЛ-модель преобразована в дробно-рациональное уравнение состояния реального газа так, что исключены m и T^m , как фиктивные параметры ФЛ-модели. Теперь решение уравнения состояния даст формулу V_c в зависимости от коэффициента c и заданных величин. Затем Z_c находим подстановкой V_c в стандартную формулу критической сжимаемости. Поскольку исследуем изотермический процесс, то сначала скорректируем T_c так, чтобы она удовлетворяла P_c , по крайней мере, с той же погрешностью δ , что и P_c . Иначе говоря, установим такую связь P_c и T_c , которая прямо зависит от V_c и c , но, с другой стороны, удовлетворяет T^m и $k=2$. Предварительно установим, как меняются знаки в дробно-рациональном уравнении состояния газа при переходе из одного квадранта в другой квадрант.

Уравнение состояния дробно-рационального вида

$$P = \frac{RT(V-c)^2}{(V-b)[V-2cV-(c^2-\gamma R^2)]} \quad (10)$$

интегрируется как простейшая рациональная дробь [12]. Тем самым удовлетворяет методу Остроградского в отличие от иррациональной ФЛ-модели. Важное достоинство нового уравнения состояния в том, что его знаменатель содержит квадратный трехчлен, не разлагающийся на действительные множители 1-й степени, т.е. является простейшей дробью второго типа (см. с. 423 [там же]). Это достигнуто приведением ФЛ-модели к дробно-рациональному виду, а именно разрывом произведения $T_c^m T_c$ на две дроби

$$T_c = \frac{P_c R}{8(b-c)}, \quad T_c^m = \frac{64a}{27 P_c R^2} \quad (11)$$

с целым параметром $k=2$. Причем каждая из дробей определяется погрешностью δ % измерений P_c в ФЛ-модели. В результате интегрирования методом Остроградского получим дифференциал внутренней энергии dU , при адиабатическом сжатии равный дифференциалу работы dA , а по найденному U вычисляется температура.

Рассмотрим дробно-рациональное уравнение относительно точки перегиба такой изотермы, для которой T меньше T_c . Тогда получим алгебраическое уравнение

$$P(V-b)[V^2 + 2cV + (c^2 + \gamma R^2)] = RT(V^2 + 2cV + c^2), \quad (12)$$

определяющее состояние изотермического процесса в I квадранте, где $V>0$, $P>0$. Во II квадранте $V<0$, $P>0$, поэтому алгебраическое уравнение сначала примет вид

$$P(-V-b)[V^2 - 2cV + (c^2 + \gamma R^2)] = RT(V^2 - 2cV + c^2), \quad (13)$$

затем с учетом знаков –

$$P(V+b)[V^2 - 2cV + (c^2 + \gamma R^2)] = -RT(V^2 - 2cV + c^2) \quad (14)$$

и имеет неустойчивые квадратные трехчлены в обеих частях равенства. Однако это кажущаяся неустойчивость, так как произведение Адамара из двух полиномов меньшего порядка требует, чтобы результирующий кубический полином был устойчивым [11]. В III квадранте $V<0$, $P<0$, поэтому в уравнении меняются знаки:

$$-P(V+b)[V^2 - 2cV + (c^2 + \gamma R^2)] = -RT(V^2 - 2cV + c^2), \quad (15)$$

$$P(V+b)[V^2 - 2cV + (c^2 + \gamma R^2)] = RT(V^2 - 2cV + c^2). \quad (16)$$

Значит, III квадрант наделяет устойчивым полиномом 1-й степени $V+b$ с неустойчивыми квадратными трехчленами в обеих частях равенства. Это получилось, потому что кубическая функция симметричная относительно начала координат, как полином нечетной степени. В IV квадранте $V>0$, $P<0$, следовательно,

$$-P(V-b)[V^2 + 2cV + (c^2 + \gamma R^2)] = RT(V^2 + 2cV + c^2), \quad (17)$$

$$P(V-b)[V^2 + 2cV + (c^2 + \gamma R^2)] = -RT(V^2 + 2cV + c^2). \quad (18)$$

Поэтому, в обеих частях равенства квадратные трехчлены устойчивые с неустойчивым полиномом 1-й степени $(V-b)$, который отвечает растянутой жидкости. Таким образом, в

новой системе координат, которая определяется точкой перегиба изотермы, лежащей под критической изотермой, кубический полином не удовлетворяет произведению Адамара.

Устойчивость

В III квадранте новой системы координат имеем кубическое уравнение
 $PV^3 + [P(b - 2c) - RT]V^2 + [P(c^2 + \gamma R^2 - 2bc) + 2cRT]V + Pb(c^2 + \gamma R^2) - c^2RT = 0,$

Кубический полином в уравнении устойчивый, если коэффициенты положительные и главный диагональный минор матрицы Гурвица $\Delta_2 > 0$, т.е. выполнены неравенства:

$$P(b - 2c) - RT > 0, \quad P(c^2 + \gamma R^2 - 2bc) + 2cRT > 0, \quad Pb(c^2 + \gamma R^2) - c^2RT > 0,$$

$$\Delta_2 = \begin{bmatrix} P(b - 2c) - RT & Pb(c^2 + \gamma R^2) - c^2RT \\ P & P(c^2 + \gamma R^2 - 2bc) + 2cRT \end{bmatrix} > 0.$$

Неравенства накладывают ограничения на положительность значений

$$P > \frac{c^2RT}{b(c^2 + \gamma R^2)}, \quad b > \frac{RT}{P} + 2c, \quad 2bc > \frac{2cRT}{P} + (c^2 + \gamma R^2),$$

$$\Delta_2 = [(b - 2c)P - RT]\{[(c^2 + \gamma R^2) - 2bc]P + 2cRT\} - b(c^2 + \gamma R^2)P^2 + c^2RTP > 0.$$

Первое неравенство выражает аperiodическую устойчивость. На ее границе определитель матрицы Гурвица равен нулю [13]

$$\Delta_3 = \begin{bmatrix} P(b - 2c) - RT & Pb(c^2 + \gamma R^2) - c^2RT & 0 \\ P & P(c^2 + \gamma R^2 - 2bc) + 2cRT & 0 \\ 0 & P(b - 2c) - RT & Pb(c^2 + \gamma R^2) - c^2RT \end{bmatrix} = 0,$$

поэтому свободный член кубического уравнения равен нулю, из чего следует, что

$$P = \frac{c^2RT}{b(c^2 + \gamma R^2)}.$$

Следовательно, имеем следующее уравнение

$$V \left\{ V^2 + \left[b - 2c - \frac{c^2(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} \right] V + \left[(c^2 + \gamma R^2) - 2bc + \frac{2c^3(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} \right] \right\} = 0.$$

Приравняем множители нулю и получим систему двух уравнений (совокупность обозначена квадратной скобкой)

$$\begin{cases} V = 0, \\ \left[V^2 + \left[b - 2c - \frac{c^2(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} \right] V + \left[(c^2 + \gamma R^2) - 2bc + \frac{2c^3(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} \right] \right] = 0. \end{cases}$$

Первое уравнение дает тривиальное решение $V_1=0$. В квадратном уравнении полагаем температуру постоянной согласно изотермическому процессу и вычислим корни

$$V_{2,3} = \frac{- \left[b - 2c - \frac{c^2(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} \right]}{2} \pm \frac{\sqrt{\left[b - 2c - \frac{c^2(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} \right]^2 - 4(c^2 + \gamma R^2) + 8bc - \frac{8c^3(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)}}}{2}.$$

Для того, чтобы найти одну из точек огибающей, т.е. дискриминантной кривой [10], рассмотрим дискриминант алгебраического уравнения

$$D_V = \left[b - 2c - \frac{c^2(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} \right]^2 - \frac{8c^3(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)} - 4(c^2 + \gamma R^2) + 8bc.$$

Дискриминант является биквадратным уравнением, когда $D_V=0$. Если $D_V < 0$, то корни $V_{2,3}$ – комплексные величины; если $D_V > 0$, то имеем два действительных корня $V_{2,3}$, разного знака; если же $D_V=0$, то получим 1 действительный корень, но это кратный корень $V_2=V_3$. Поскольку температура T дана по Кельвину, то может равняться нулю. В случае $D_V=0$, кратный корень является точкой возврата и описывается биквадратным уравнением

$$c^4(RT)^4 - 2c^2[b(b - 2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c](RT)^2 + b^2(c^2 + \gamma R^2)^2[(b - 2c)^2 - 4(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)] = 0.$$

Решение биквадратного уравнения дает одну точку огибающей. Тем самым огибающая отделяет комплексные значения V от действительных значений V , как линия, насквозь

пронизывающая область спинодали с выходом в область идеального газа, выше критической изотермы. Иначе говоря, в I квадранте огибающая служит туннелем внутри области фазового перехода 1-го рода – аналогом туннельного эффекта.

Решением биквадратного уравнения являются корни

$$RT_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{\frac{b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c \pm \sqrt{D_z}}{c^2}},$$

где дискриминант, т.е. значение на одной из точек огибающей

$$D_z = [b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c]^2 + b^2(c^2 + \gamma R^2)^2[4(c^2 + \gamma R^2 + 2bc) - (b-2c)^2].$$

Для реальных газов T по Кельвину является абсолютной температурой, которая не может принимать отрицательные значения для реальных веществ. Значит, среди корней есть 1 действительный корень, причем это кратный корень, если $D_z=0$. Комплексные корни отсутствуют, так как $D_z=0$, поэтому

$$RT_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c}{c^2}}.$$

Из-за отсутствия в реальных газах отрицательных температур берем правую часть с положительным знаком

$$RT = \sqrt{\frac{b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c}{c^2}}.$$

Третий закон термодинамики гласит, что абсолютная температура идеального кристалла $T=0$, поэтому числитель под корнем равен нулю, т.е.

$$b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c = 0.$$

Отсюда требуется решить кубическое уравнение

$$2bc^3 - b^2c^2 + 2(b\gamma R^2 + 2)c - b^2\gamma R^2 = 0,$$

$$c^3 - \frac{b}{2}c^2 + \frac{b\gamma R^2 + 2}{b}c - \frac{b\gamma R^2}{2} = 0.$$

Рассматриваемая система является динамической моделью с полутора степенями свободы (сноска на с. 266 в [8]). Согласно правилу Декарта, три переменны знака указывают на три положительных корня. Значит, дискриминант кубического уравнения $Q < 0$, поэтому используем тригонометрическое решение [10, с. 44], [14, с. 139].

Подстановкой

$$c = y + \frac{b}{6}$$

получим приведенное уравнение

$$y^3 + py + q = 0;$$

$$p = -\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{12b}, \quad q = -\frac{b^3 + 36b\gamma R^2 - 36}{36}.$$

Тригонометрическое решение даст следующие корни

$$y_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \cos(\varphi/3);$$

$$y_{2,3} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \cos\left(\frac{\varphi \pm 2\pi}{3}\right),$$

$$\cos \varphi = \frac{3b(b^3 + 36b\gamma R^2 - 36)}{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24} \sqrt{\frac{b}{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}}; \quad 0 \leq \varphi \leq \pi.$$

Тем самым три действительных корня в виде значений параметра c выражаются формулами

$$c_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \cos(\varphi/3) + \frac{b}{6};$$

$$c_{2,3} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \cos\left(\frac{\varphi \pm 2\pi}{3}\right) + \frac{b}{6}.$$

Физическую суть параметра c дает параметрическое задание функции. Найдем производные c_1 и $c_{2,3}$ в зависимости от тригонометрической функции, так как остальные члены в правой части постоянные величины:

$$\frac{dc_1}{dt} = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \sin\left(\frac{\varphi}{3}\right),$$

$$\frac{dc_{2,3}}{dt} = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \sin\left(\frac{\varphi \pm 2\pi}{3}\right).$$

Получили скорость и смещения параметра c , так как $dc/dt=u$, где t – время. Поэтому гармонические смещения параметра c – это осцилляции объема, точнее, элемента объема ΔV , например, ячейки разностной схемы Согласно Андронову (см. формулу (1.23) в [8]), найденная скорость переноса элемента объема

$$u_1 = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \sin\left(\frac{\varphi}{3}\right), \quad \frac{dc_1}{dt} = u_1;$$

$$u_{2,3} = -\frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \sin\left(\frac{\varphi \pm 2\pi}{3}\right), \quad \frac{dc_{2,3}}{dt} = u_{2,3}.$$

Физический смысл одной скоростей u_1, u_2, u_3 в том, что это скорость звука в газе. Она зависит от константы Ван-дер-Ваальса b , имеющей различные значения для гелия, водорода, неона, ацетилена и бензола (табл. 2). Скоростью звука является скорость u_1 с круговой частотой ω , относительно которой u_2, u_3 дают пределы изменения фазы. Ее направление положительное, поэтому в выведенных формулах знак "–" меняем на "+"

$$u_1 = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \sin\left(\frac{\varphi}{3}\right);$$

$$u_{2,3} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{b^3 - 12b\gamma R^2 - 24}{b}} \sin\left(\frac{\varphi \pm 2\pi}{3}\right).$$

Размерность такой скорости – $m^3 \cdot mol^{-1} \cdot c^{-1}$, так как зависит от t неявным образом. Внутри среды скорость звука определяется собственными колебаниями исследуемого газа, где изучаемый процесс должен обладать колебательной устойчивостью.

Найдем, каковой должна быть разность $(b-2c)$ из условия $D_z=0$

$$b^2(c^2 + \gamma R^2)^2(b-2c)^2 - b^2(c^2 + \gamma R^2)^2(b-2c)^2 - 8bc(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) + 4b^2(c^2 + \gamma R^2)^2(c^2 + \gamma R^2 + 2bc) + 16c^2 = 0.$$

$$b^2(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)(c^2 + \gamma R^2)^2 - 2bc(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) + 4c^2 = 0.$$

Корни

$$(c^2 + \gamma R^2)_{1,2} = \frac{c(b-2c)}{b(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)} \pm \frac{c\sqrt{(b-2c)^2 - 4(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)}}{b(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)}.$$

Если подкоренное выражение равно нулю, то получим кратный корень:

$$(b-2c)^2 = 4(c^2 + \gamma R^2 + 2bc); \quad b^2 - 4bc + 4c^2 = 4c^2 + 4\gamma R^2 + 8bc;$$

$$b^2 - 12bc - 4\gamma R^2 = 0,$$

где b – значение константы Ван-дер-Ваальса для конкретного газа, $\gamma=27/64$, R – универсальная газовая постоянная. Поскольку точка возврата динамической системы определяется кратным корнем, то значение параметра c в точке возврата

$$c = \frac{b^2 - 4\gamma R^2}{12b}.$$

Из решения биквадратного уравнения, которому отвечают кратные корни, было получено

$$RT = \sqrt{\frac{b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c}{c^2}}.$$

Возводим обе части в квадрат и получим

$$c^2(RT)^2 = b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c.$$

Поскольку правая часть

$$b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c = b^2c^2 + b^2\gamma R^2 - 2bc^3 - 2bc\gamma R^2 - 4c,$$

то требуется решить кубическое уравнение

$$2bc^3 + [(RT)^2 - b^2]c^2 + 2(b\gamma R^2 + 2)c - b^2\gamma R^2 = 0,$$

$$c^3 + \frac{(RT)^2 - b^2}{2b}c^2 + \frac{b\gamma R^2 + 2}{b}c - \frac{b\gamma R^2}{2} = 0.$$

Согласно правилу Декарта, один из корней является положительным корнем c_1 . Другие два корня c_2 и c_3 могут быть действительными или комплексными. Сделаем замену

$$c = y - \frac{(RT)^2 - b^2}{6b}$$

и получим приведенное уравнение

$$y^3 + py + q = 0,$$

$$p = \frac{-[(RT)^2 - b^2]^2 + 12b(b\gamma R^2 + 2)}{12b^2},$$

$$q = \frac{[(RT)^2 - b^2]^3 - 3b[(RT)^2 - b^2](b\gamma R^2 + 2) - 54b^4\gamma R^2}{108b^3},$$

$$p = \frac{12b^2\gamma R^2 + 24b + 2b^2(RT)^2 - (RT)^4 - b^4}{12b^2},$$

$$q = \frac{[(RT)^2 - b^2]^3 - 3b[(RT)^2 - b^2](b\gamma R^2 + 2) - 54b^4\gamma R^2}{108b^3}.$$

По формуле Кардано [10, с. 44], [14, с. 138-139]

$$y_1 = A + B, \quad A = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{Q}}, \quad B = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{Q}}.$$

$$Q = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2, \quad AB = -p/3$$

Дискриминант $D_z < 0$ тогда, когда

$$[b(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) - 4c]^2 + b^2(c^2 + \gamma R^2)^2[4(c^2 + \gamma R^2 + 2bc) - (b-2c)^2] < 0,$$

т.е. должно выполняться неравенство

$$2bc(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) > b^2(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)(c^2 + \gamma R^2)^2 + 4c^2.$$

Следовательно, требуется исследовать случай $D_z=0$, а потому решить уравнение

$$b^2(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)(c^2 + \gamma R^2)^2 - 2bc(b-2c)(c^2 + \gamma R^2) + 4c^2 = 0.$$

Корни этого уравнения

$$(c^2 + \gamma R^2)_{1,2} = \frac{c(b-2c)}{b(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)} \pm \frac{c\sqrt{(b-2c)^2 - 4(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)}}{b(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)}$$

определяют замкнутую кривую: $c^2 + \gamma R^2$, представляющую собой шар в $\mathbf{R}$. Поэтому

$$\forall 4(c^2 + \gamma R^2 + 2bc) > (b-2c)^2$$

корни будут комплексными. Однако на дискриминантной кривой подкоренное выражение равно нулю в точке возврата

$$(b - 2c)^2 - 4c^2 - 4\gamma R^2 - 8bc = 0.$$

Итак, соотношение между b и c определяется равенством

$$\begin{aligned} b^2 - 12cb &= 4\gamma R^2, \\ -b + 12c &= -\frac{4\gamma R^2}{b}, \\ c &= \frac{b^2 - 4\gamma R^2}{12b}, \end{aligned}$$

т.е. значением параметра c в точке возврата. Подставляя $\gamma=27/64$, находим

$$c = \frac{16b^2 - 27R^2}{192b} = \frac{(4b + 3R\sqrt{3})(4b - 3R\sqrt{3})}{192b}.$$

Разность в скобках должна быть положительной, поэтому

$$b > \frac{3R\sqrt{3}}{4}.$$

Поскольку $b>0$ и $R>0$ являются заданными величинами, то $D_z=0$. Поэтому имеем 1 кратный корень

$$c^2 + \gamma R^2 = \frac{c(b - 2c)}{b(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)},$$

которому отвечает уравнение 4-й степени

$$\begin{aligned} b(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)(c^2 + \gamma R^2) &= c(b - 2c), \\ bc^4 + 2b^2c^3 + 2(b\gamma R^2 + 1)c^2 + b(2b\gamma R^2 - 1)c + b(\gamma R^2)^2 &= 0, \\ c^4 + 2bc^3 + \frac{2}{b}(b\gamma R^2 + 1)c^2 + (2b\gamma R^2 - 1)c + (\gamma R^2)^2 &= 0. \end{aligned}$$

Значит, $\forall c \in \mathbb{R}$

$$c \geq \frac{b^2 - 4\gamma R^2}{12b}.$$

Итак, получена одна точка огибающей и/или дискриминантной кривой, в которой

$$V = V_{2,3} = \frac{-\left[b - 2c - \frac{c^2(RT)^2}{b(c^2 + \gamma R^2)}\right]}{2},$$

так как дискриминант $D_V=0$ тогда, когда

$$(c^2 + \gamma R^2) = \frac{c(b - 2c)}{b(c^2 + \gamma R^2 + 2bc)}, \quad c = \frac{b^2 - 4\gamma R^2}{12b}.$$

Их подстановкой в выражение для $V=V_{1,2}$ находим объем

$$V = \frac{c(RT)^2(c^2 + \gamma R^2 + 2bc) - (b - 2c)^2}{2(b - 2c)},$$

Поскольку в ФЛ-модели параметр $\sigma=c/V_c$, то $\sigma>0$ определяется формулой

$$\sigma = \frac{(b - 2c)(b^2 - 4\gamma R^2)}{6b[c(RT)^2(c^2 + \gamma R^2 + 2bc) - (b - 2c)^2]}, \quad b > 2c, \quad b > \frac{3R\sqrt{3}}{4}.$$

Колебательная устойчивость

Условием существования осцилляций является неравенство $\Delta_2>0$. На границе колебательной устойчивости $\Delta_2=0$ [13], т.е.

$$\Delta_2 \equiv [(b - 2c)P - RT]\{[(c^2 + \gamma R^2) - 2bc]P + 2cRT\} - b(c^2 + \gamma R^2)P^2 + c^2RTP = 0.$$

Для изотермического процесса минору Δ_2 определителя матрицы Гурвица соответствует квадратное уравнение

$$\begin{aligned} 2c(RT)^2 - P[c^2 + 2c(b - 2c) - (c^2 + \gamma R^2) + 2bc]RT \\ - [(c^2 + \gamma R^2)(b - 2c) - 2bc(b - 2c) - b(c^2 + \gamma R^2)]P^2 = 0. \end{aligned}$$

Его корни

$$RT_{1,2} = \frac{P[c^2 + 2c(b - 2c) - (c^2 + \gamma R^2) + 2bc] \pm P\sqrt{D_{RT}}}{4c},$$

$$D_{RT} = [c^2 + 2c(b - 2c) + 2bc - (c^2 + \gamma R^2)]^2 + 8c[(c^2 + \gamma R^2)(b - 2c) - 2bc(b - 2c) - b(c^2 + \gamma R^2)].$$

Поскольку

$$P_c = \frac{RT_c}{8(b + c)},$$

то

$$32c(b + c)RT_{1,2} = RT_c[c^2 + 2c(b - 2c) - (c^2 + \gamma R^2) + 2bc] \pm RT_c\sqrt{D_{RT}}.$$

Сокращая RT , получим

$$32c(b + c) = c^2 + 2c(b - 2c) + 2bc - (c^2 + \gamma R^2) \pm \sqrt{D_{RT}},$$

Упростим выражение

$$32c(b + c) - c^2 - 2c(b - 2c) - 2bc + (c^2 + \gamma R^2) = \pm\sqrt{D_{RT}},$$

$$32bc + 32c^2 - 2c(b - 2c) - 2bc + \gamma R^2 = \pm\sqrt{D_{RT}},$$

$$32bc + 32c^2 + 4c^2 - 2bc - 2bc + \gamma R^2 = \pm\sqrt{D_{RT}},$$

$$36c^2 + 28bc + \gamma R^2 = \pm\sqrt{D_{RT}}.$$

Возведем обе части в квадрат

$$(36c^2 + 28bc + \gamma R^2)^2 = D_{RT}.$$

Выражение, полученное ранее для D_{RT} , подставим в правую часть

$$(36c^2 + 28bc + \gamma R^2)^2 = [c^2 + 2c(b - 2c) + 2bc - (c^2 + \gamma R^2)]^2 + 8c[(c^2 + \gamma R^2)(b - 2c) - 2bc(b - 2c) - b(c^2 + \gamma R^2)].$$

Опуская преобразования, имеем

$$(36c^2 + 28bc + \gamma R^2)^2 = [c^2 + 4bc - 4c^2]^2 - 10c^4 - 8bc\gamma R^2 + (c^2 + \gamma R^2)^2 - 10c^2\gamma R^2 - 16b^2c^2 + 24bc^3.$$

Из этого равенства следует уравнение

$$16c(81c^3 + 126bc^2 + (49b^2 + 5\gamma R^2)c + 4\gamma bR^2) = 0.$$

Приравнявая полином 3-го порядка нулю, получим кубическое уравнение

$$81c^3 + 126bc^2 + (49b^2 + 5\gamma R^2)c + 4\gamma bR^2 = 0.$$

Решение кубического уравнения найдем согласно [15]. Сделаем замену $c = \mu - 14/9b$.

Тогда уравнение примет вид

$$81\mu^3 + \frac{(126b)^2}{3 \cdot 81}\mu + \frac{2 \cdot (126b)^3}{27 \cdot (81)^2} - \frac{126b(49b^2 + \gamma R^2)}{3 \cdot 81} + 4\gamma bR^2 = 0.$$

Разделим уравнение на свободный член и обозначим

$$z = \mu \left\{ \frac{81}{b \left[\frac{2 \cdot 126^3 b^2}{27 \cdot (81)^2} - \frac{126(49b^2 + \gamma R^2)}{3 \cdot 81} + 4\gamma R^2 \right]} \right\}^{1/3},$$

где берется вещественное значение кубического корня. Тогда уравнение примет вид

$$z^3 - pz + 1 = 0,$$

$$p = -\frac{196b^2}{3\{b[2538\gamma R^2 - 2058b^2]\}}.$$

Поскольку $\gamma = 27/64$, то

$$p = -\frac{196b^2}{3\left(\sqrt[3]{6b^2(66339R^2 - 32928b^2)^2}\right)},$$

где $p < 0$, если $66339R^2 - 32928b^2 > 0$, поэтому уравнение: $z^3 + pz + 1 = 0$ дает один действительный корень и два комплексно-сопряженных корня. Действительный корень

отвечает полиному 1-го порядка ($V \pm b$). Он указывает на затухание в случае знака "+" или нарастание процесса в случае знака "-".

Наличие колебаний удостоверяют комплексные корни полинома 2-го порядка. Однако $p > 0$ может быть тогда, когда $66339R^2 - 32928b^2 < 0$. Поэтому уравнение: $z^3 - pz + 1 = 0$ даст три действительных корня; один из них соответствует полиному 1-го порядка, но два других – определяются квадратным трехчленом. Решение будет выражаться гиперболическими функциями sh и ch . Случай $p > 0$ подпадает под плохо обусловленные системы, когда разность $66339R^2 - 32928b^2$ близка нулю, так как от разности зависит вычисление собственных чисел λ_n матрицы Гурвица, а потому поведение и динамический портрет системы. Именно в этой связи критерий Гурвица скоординирован с собственными числами.

Заключение

Таким образом, определены параметры P_c , T_c , V_c , c , k , m в ФЛ-модели для исследования фазовых переходов 1-го рода. Иррациональная ФЛ-модель приведена к дробно-рациональному виду, что упрощает анализ известными методами исследования и применение полученных алгебраических уравнений на практике.

Литература

1. Дей Е.А., Тюменков Г.Ю. О приведенной форме термодинамических коэффициентов реальных газов // Проблемы физики, математики и техники. 2022. – № 4(53). – С. 25–29.
2. Дей Е.А., Тюменков Г.Ю. Приведенные термодинамические коэффициенты в теории реальных газов // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. № 4(57). – С. 20–24.
3. Фогельсон, Р.Л., Лихачев Е.Р. Уравнение состояния реального газа // ЖТФ. 2004. – Т. 74. – Вып. 7. – С. 129–130.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей – М.: Наука, 1972. – 720 с.
5. Шевелёв А.П. Комплексная методология моделирования процессов тепломассопереноса в приложении к задачам подземной: дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.03.14 / А.П. Шевелёв. – Тюмень, 2023. – 277 с.
6. Фогельсон, Р.Л., Лихачев Е.Р. Температурная зависимость объема жидкости // ЖТФ. 2009. – Т. 79. – Вып. 7. – С. 156–158.
7. Лихачев Е. Р. Уравнение состояния жидкости // Вестник ВГУ. Серия: Физика, математика. – 2014. – № 3. – С. 41–48.
8. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. – 2-е изд. – М.: Госфизматлит., 1959. – 916 с.
9. Темиров Б.К. Осцилляция решений операторно-разностных уравнений с конечными разностями произвольных нечетных порядков. – Бишкек: Maxprint, 2014. – 178 с.
10. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников. – М.: Наука, 1984. – 832 с.
11. Garloff J., Wagner D.G. Hadamard Products of Stable Polynomials Are Stable // Journal of Mathematical Analysis and Applications. 1996. V. 202, Issue 3. P. 797–809. doi:10.1006/jmaa.1996.0348
12. Выгодский М.Я. Справочник по высшей математике. – М.: Наука, 1976. – 872 с.
13. Мокрова Н.В., Дорошенко А.В. Математические основы управления. – М.: Изд-во МИСИ-МГСУ, 2020. – 54 с.
14. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. – СПб.: Изд-во «Лань», 2010. – 608 с.
15. Кобаев А.В., Соболев С.К. Графическое и аналитическое исследование комплексных корней кубического уравнения с одним параметром // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Вып. 5. URL: <http://engjournal.ru/catalog/pedagogika/hidden/741.html>