

# Vliv kritických koeficientů kapalin na lineární škálovací stavovou rovnici

Radim Mareš, Jana Kalová

Západočeská univerzita v Plzni

## Abstrakt

Chování látek v okolí kritického bodu je stále předmětem velkého vědeckého zájmu. V předkládaném článku zmiňovaný fázový přechod kapalina – kapalina v oblasti podchlazené vody může mít vliv na biochemické procesy nebo na proces tvorby srážek. Není bez zajímavosti, že většina vody se ve vesmíru vyskytuje ve formě podchlazené vody nebo amorfního ledu, přičemž obě tyto formy mají podobné vlastnosti. Některé vlastnosti podchlazené vody lze vysvětlit užitím teorie druhého kritického bodu.

Upřesnění hodnot kritických exponentů, počítaných na základě Isingova modelu nebo určených experimentálně, ovlivní hodnoty konstant parametrické lineární stavové škálovací rovnice, která se používá k popisu termofyzikálních vlastností látek v okolí kritického bodu. V článku je analyzován vliv těchto kritických exponentů na linearitu stavové rovnice. Byly analyzovány nové sady kritických exponentů získaných buď teoretickými výpočty z Isingova modelu nebo experimentálně. V článku je zdůrazněna nutnost pečlivé volby kritických exponentů nebo nutnost přepočtu koeficientů parametrického modelu.

**Klíčová slova:** kritický bod, stavová rovnice, kritické exponenty, lineární škálovací rovnice

## Úvod

Voda má velmi jednoduchý chemický vzorec a její výzkum probíhá po staletí. Současná věda přesto neumí vysvětlit řadu abnormalit v jejím chování, například pokles hustoty vody při teplotě klesající ke 4 °C. Další nevyřešenou zvláštností je, že u vody v podchlazeném stavu s klesající teplotou prudce

roste tepelná kapacita nebo stlačitelnost a prudce klesá (do záporných hodnot) tepelná roztažnost [1].

Výzkum podchlazené vody je velmi důležitý např. z klimatologického hlediska (proces tvorby srážek nebo pohlcování slunečního záření v atmosféře jsou jevy zvláště důležité v období globálního oteplování), nové myšlenky může přinést i při popisu biochemických procesů [2].

Existuje několik teorií, které v rámci omezeného počtu experimentálních dat mohou vysvětlit anomálie podchlazené vody [3]. Jednou z nich je teorie existence druhého kritického bodu fázového přechodu kapalina – kapalina, která předpokládá existenci vody s nízkou hustotou a vody s vysokou hustotou, přičemž mezi těmito kapalinami dochází k fázovému přechodu. Pro výpočet kritické části termodynamického potenciálu kapalin v asymptotické blízkosti kritického bodu lze stanovit implicitní funkci [4], vycházející z teorie renormalizační grupy a Isingova modelu. Tato implicitní funkce ale není příliš vhodná pro praktické výpočty. Proto se často pro výpočty vlastností tekutin v okolí kritického bodu používá parametrická škálovací rovnice, která zavádí parametrické proměnné  $r$  a  $\theta$ , kde  $r$  určuje vzdálenost od kritického bodu a  $\theta$  určuje polohu na termodynamické ploše na křivce s konstantním  $r$ . Přehled a stručný popis teorie lze najít například v [5, 6]. Teorie je univerzální, nemusí se týkat jen fázového přechodu kapalina – kapalina, další příklady kromě výše zmíněného fázového přechodu v podchlazené vodě lze najít např. v [7]. Fundamentální práci popisující univerzální chování tekutin v blízkosti kritického bodu je práce [8].

Parametrický model obsahuje velký počet konstant, k jejichž výpočtu se používají tzv. kritické exponenty. Ty ale v poslední době prošly revizí. Teoretické hodnoty pro kritické koeficienty počítané z 3D Isingova modelu metodami vysokoteplotního rozvoje, simulacemi Monte Carlo nebo metodami poruchové teorie byly revidovány v článku [9]. Nové experimentální hodnoty některých kritických exponentů byly publikovány v [10]. Nové hodnoty kritických exponentů ovlivňují však koeficienty škálovací rovnice. Tento vliv je analyzován v předkládané práci.

## Škálovací rovnice

Prvním krokem pro stanovení stavové rovnice je přiřazení teoretických škálovacích polí k fyzikálním proměnným  $P$ ,  $T$  a  $\mu$  – tlaku, teplotě a chemickému potenciálu. Pro výpočty je výhodnější používat místo  $P$ ,  $T$  a  $\mu$  bezrozměrové proměnné:

$$\Delta\hat{T} = \frac{T}{T_c} - 1, \quad \Delta\hat{P} = \frac{P}{\rho_c k_B T_c} - 1, \quad \Delta\hat{\mu} = \frac{\mu}{k_B T_c} - 1,$$

kde  $T_c$  je teplota v kritickém bodě,  $\rho_c$  je hustota částic v kritickém bodě,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. Teoretická škálovací pole pak lze definovat jako lineární kombinaci fyzikálních polí (viz např. [5]):

$$\begin{aligned} h_1 &= a_1 \Delta\hat{\mu} + a_2 \Delta\hat{T} + a_3 \Delta\hat{P}, \\ h_2 &= b_1 \Delta\hat{T} + b_2 \Delta\hat{\mu} + b_3 \Delta\hat{P}, \\ h_3 &= c_1 \Delta\hat{P} + c_2 \Delta\hat{\mu} + c_3 \Delta\hat{T}, \end{aligned} \quad (1)$$

kde  $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3$  jsou konstanty. Volbou koeficientů v této lineární transformaci lze dosáhnout různých popisů stavového chování v okolí kritického bodu. Škálovací pole  $h_1$  se nazývá pole „uspořádání“,  $h_2$  je pole „tepelné“. Singulární část odpovídajícího termodynamického potenciálu lze pak v okolí kritického bodu asymptoticky popsat škálovacím vztahem:

$$h_3 \approx |h_2|^{2-\alpha} f^\pm \left( \frac{h_1}{|h_2|^{2-\alpha-\beta}} \right), \quad (2)$$

kde  $\alpha, \beta$  jsou univerzální kritické exponenty. První derivace termodynamického potenciálu podle škálovacích polí definují dvě škálovací hustoty, „parametr uspořádání“  $\phi_1 = -\left(\frac{\partial h_3}{\partial h_1}\right)_{h_2}$  a „tepelnou hustotu“  $\phi_2 = -\left(\frac{\partial h_3}{\partial h_2}\right)_{h_1}$ . Druhé derivace definují tři susceptibilitu, „silnou“ susceptibilitu  $\chi_1 = \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial h_1}\right)_{h_2}$ , „slabou“  $\chi_2 = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial h_2}\right)_{h_1}$  a „křížovou“  $\chi_{12} = \left(\frac{\partial \phi_1}{\partial h_2}\right)_{h_1} = \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial h_1}\right)_{h_2}$ . Univerzální škálovací funkce  $f$  obsahuje dvě na systému závislé amplitudy,  $\hat{A}_0$  a  $\hat{B}_0$ , které mají původ v počátečním hamiltoniánu a jsou určeny asymptotickým rozvojem škálovacích hustot při nulovém poli uspořádání ( $h_1 = 0$ ),

$$\begin{aligned} \phi_1 &= -\left(\frac{\partial h_3}{\partial h_1}\right)_{h_2} \approx \pm \hat{B}_0 |h_2|^\beta, \\ \phi_2 &= -\left(\frac{\partial h_3}{\partial h_2}\right)_{h_1} \approx \frac{\hat{A}_0^\pm}{1-\alpha} h_2 |h_2|^{-\alpha}. \end{aligned} \quad (3)$$

## Lineární model

Pro praktické výpočty je vhodnější parametrická reprezentace škálovací stavové rovnice s použitím proměnných  $r$  a  $\theta$ . Proveďte se transformace souřadnic [6]:

$$\begin{aligned} h_1 &= ar^{\beta+\gamma}\theta(1-\theta^2), \\ h_2 &= r(1-b^2\theta^2), \end{aligned} \quad (4)$$

kde koeficient  $b^2 = \frac{\gamma-2\beta}{\gamma(1-2\beta)}$  je univerzální konstanta, koeficient  $a$  je na systému závislá konstanta. Proměnná  $r$  určuje singulární chování termodynamických funkcí, termodynamické vlastnosti jsou analytickými funkcemi vzhledem k proměnné  $\theta$ .

Singulární část termodynamického potenciálu je dána vztahem odpovídajícím teorii renormalizační grupy [6]:

$$h_3(r, \theta) = akr^{2-\alpha}[f(\theta) - \theta^2(1-\theta^2)] + \frac{ak}{6}r^2(1-b^2\theta^2)^2. \quad (5)$$

Ve vztahu (5) je  $k$  na systému závislá konstanta a funkce  $f(\theta)$  je definována rovnicí:

$$f(\theta) = f_0 + f_2\theta^2 + f_4\theta^4. \quad (6)$$

Podle definice (3) lze nyní spočítat stavovou rovnici pro výpočet  $\phi_1 = -\left(\frac{\partial h_3}{\partial h_1}\right)_{h_2}$ :

$$\phi_1 = kr^\beta m(\theta), \quad (7)$$

kde

$$m(\theta) = -\frac{2b^2(2-\alpha)\theta[f(\theta) - \theta^2 + \theta^4] + (1-b^2\theta^2)[f'(\theta) - 2\theta + 4\theta^3]}{2b^2(\beta+\gamma)\theta^2(1-\theta^2) + (1-3\theta^2)(1-b^2\theta^2)}. \quad (8)$$

Z různých experimentálních hodnot vyplývá, že funkce  $m(\theta)$  je blízká lineární funkci  $\theta$  [11]. Protože i konstanty  $f_0$ ,  $f_2$ ,  $f_4$  jsou univerzální, byly pomocí kritických koeficientů určeny následovně:

$$f_0 = -\frac{\beta(\delta-3) - b^2\alpha\gamma}{2b^4(2-\alpha)(1-\alpha)\alpha}, \quad (9)$$

$$f_2 = \frac{\beta(\delta-3) - b^2\alpha(1-2\beta)}{2b^2(1-\alpha)\alpha}, \quad (10)$$

$$f_4 = -\frac{1-2\beta}{2\alpha}. \quad (11)$$

## Kritické koeficienty

Kritické koeficienty byly v nedávné době znovu přepočteny [9] a proběhla i nová experimentální měření [2]. Aproximace (9–11), která linearizovala funkci (8) pomocí univerzálních koeficientů, nemusí být tudíž přesná. Nyní bude vyčíslen vliv změny kritických koeficientů na parametry škálovací rovnice. Jednotlivé sady kritických koeficientů lze najít v tabulce 1:

Tabulka 1: Kritické exponenty

	Zdroj [6] Anisimov, Agayan, Collings	Zdroj [9] Pelissetto, Vicari	Zdroj [10] Sengers, Shanks
$\alpha$	0,110	$0,110 \pm 0,003$	$0,113 \pm 0,009$
$\beta$	0,325	$0,326 \pm 0,002$	$0,3245 \pm 0,0105$
$\gamma$	1,24	$1,239 \pm 0,002$	$1,238 \pm 0,012$
$\delta$	4,815	$4,801 \pm 0,017$	$4,815 \pm 0,089$
$\nu$	0,63	$0,630 \pm 0,002$	$0,629 \pm 0,003$
$\eta$	0,0318	$0,033 \pm 0,004$	$0,032 \pm 0,013$

Zdroj: v tabulce

Exponenty jsou spolu svázány vztahy:

$$\gamma = 2 - \alpha - 2\beta, \quad 3\nu = 2 - \alpha, \quad \gamma = (2 - \eta)\nu. \quad (12)$$

Užitím těchto vztahů byly dopočítány chybějící hodnoty kritických koeficientů v konkrétních zdrojích a doplněny do Tab. 1. Například v [10] jsou uvedeny pouze experimentální hodnoty kritických koeficientů  $\gamma$ ,  $\nu$  a  $\eta$ .

## Výsledky

Použitím kritických koeficientů z tabulky 1 včetně jejich mezních hodnot byly přepočítány koeficienty parametrické rovnice  $b^2$ ,  $f_0$ ,  $f_2$ ,  $f_4$ . Výsledky jsou znamenány v tabulce 2:

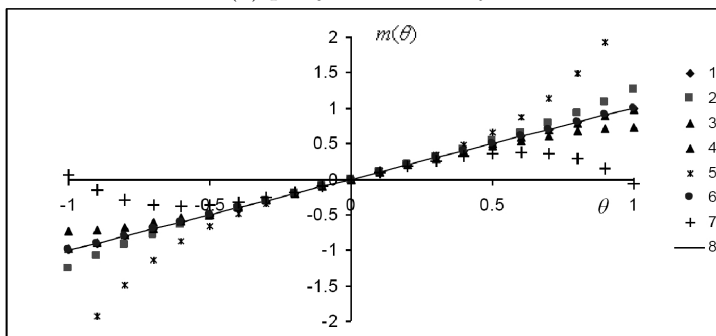
Tabulka 2: Koeficienty parametrické rovnice

Řada v grafu 1	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$b^2$	$f_0$	$f_2$	$f_4$
1 (zdroj [6])	0,11	0,325	1,24	4,815	1,359447	-0,59137	2,019449	-1,59091
2 (zdroj [9])	0,107	0,324	1,237	4,784	1,352704	-0,60273	2,038911	-1,64486
3 (zdroj [9])	0,11	0,326	1,239	4,801	1,361406	-0,58549	2,007071	-1,58182
4 (zdroj [9])	0,113	0,328	1,241	4,818	1,370332	-0,56895	1,976839	-1,52212
5 (zdroj [10])	0,104	0,314	1,226	4,731	1,311196	-0,61951	2,016681	-1,78846
6 (zdroj [10])	0,113	0,3245	1,238	4,815	1,355463	-0,57461	1,969705	-1,5531
7 (zdroj [10])	0,122	0,335	1,25	4,904	1,406061	-0,53233	1,929573	-1,35246

Zdroj: vlastní

Pro koeficienty z tabulky 2 je možné spočítat funkci  $m(\theta)$  v (7), která se podle lineárního modelu má přibližovat lineární funkci  $\theta$ . Výsledky pro jednotlivé sady koeficientů z tabulky 2 jsou zobrazeny v grafu 1. Řada 8 zobrazuje lineární průběh  $m(\theta)$ :

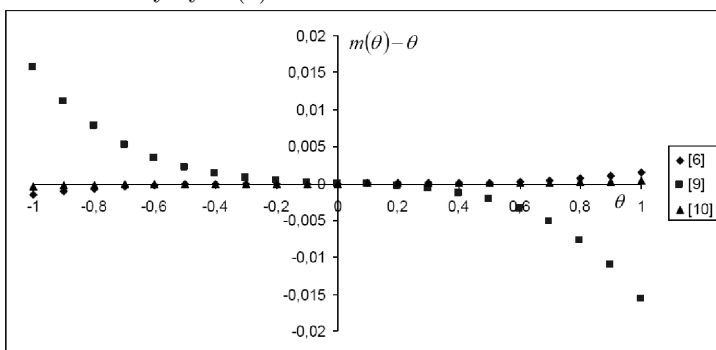
Graf 1: Závislost  $m(\theta)$  pro jednotlivé sady koeficientů



Zdroj: vlastní

Z grafu jasně vyplývá, že funkce  $m(\theta)$ , a tedy i parametrická lineární rovnice, která se používá pro reálné kapaliny, je silně závislá na hodnotách kritických exponentů a i při volbě kritických koeficientů odpovídajících přesnosti výpočtu nebo přesnosti experimentálního měření lze pozorovat značné odchylky od linearity. Nyní budou porovnány a graficky znázorněny odchylky funkce  $m(\theta)$  od lineární funkce  $\theta$  pro sadu koeficientů 1 (používané v [6]), sadu 3 (střední hodnoty koeficientů podle teoretických výpočtů v [9]) a sadu 6 (experimentálně určené koeficienty v [10]) z tabulky 2:

Graf 2: Odchylky  $m(\theta)$  od lineární funkce  $\theta$



Zdroj: vlastní

Je zřejmé, že nejvíce se lineárnímu průběhu blíží funkce získané z naměřených kritických koeficientů, zatímco teoreticky spočtené kritické koeficienty vedou k horším výsledkům.

## Závěr

Autory článku provedená a popsaná analýza ukazuje, že při tvorbě stavové rovnice v okolí kritického bodu je třeba věnovat pozornost volbě kritických exponentů a testovat linearitu funkce  $m(\theta)$ . V opačném případě by současné použití termodynamického potenciálu (5) a lineární stavové rovnice, jak se v praxi často děje (viz např. [6]), mohlo vést k nekonzistentnímu popisu termofyzikálních vlastností látek v okolí kritického bodu. Pokud se aplikuje definice koeficientů parametrické rovnice  $f_0, f_2, f_4$  (9–11), jeví se z uvažovaných sad kritických exponentů jako nejvhodnější sada získaná z experimentálních dat (viz [10]), pro kterou má funkce  $m(\theta)$  nejmenší odchylku od lineárního průběhu. Tato sada však zároveň vykazuje největší rozptyl hodnot kritických exponentů (viz tabulka 1).

V nedávné době upřesněné hodnoty kritických koeficientů, převážně hodnoty získané novými výpočty v [9], vedou k potřebě nové aproximace koeficientů (9–11). Při použití lineární škálovací rovnice je třeba obezřetně volit kritické koeficienty a případně otestovat linearitu funkce  $m(\theta)$ .

## Poděkování

Autoři děkují GA AV ČR za poskytnutí grantu IAA200760905 „Termofyzikální vlastnosti vody v neprobádaných technicky významných oblastech“ a MŠMT ČR za poskytnutí grantu LA09011 „Mezinárodní spolupráce ve výzkumu vlastností vody a vodných směsí v rámci IAPWS“.

## Reference

- [1] ANGELL, A. Highs and lows in the density of water. *Nature*. July 2007, vol. 2, p. 396–398. ISSN 0028-0836.
- [2] WIGGINS, P. Life Depends upon Two Kinds of Water [online]. *PLoS ONE*. January 2008, issue 1, e1406. Dostupné z WWW: <<http://www.plosone.org>>.
- [3] DEBENEDETTI, P. G. *Metastable Liquids : Concepts and Principles*. Princeton : Princeton University Press, 1996. 400 pp. ISBN 978-0-691-08595-1.

- [4] FISHER, M. E. Renormalisation Group Theory: Its basis and formulation in statistical physics. *Reviews of Modern Physics*. 1998, vol. 70, issue 2, p. 653–681.
- [5] FUENTEVILLA, D. A.; ANISIMOV, M. A. Scaled Equation of State for Supercooled Water Near the Liquid – Liquid Critical Point. *Physical Review Letters*. 2006, vol. 97, issue 19, 195702. ISSN 0031-9007.
- [6] ANISIMOV, M. A.; AGAYAN, V. A.; COLLINGS, P. J. Nature of the Blue-Phase-III-isotropic critical point: An analogy with the liquid-gas transition. *Physical Review E*. 1998, vol. 57, n. 1, p. 582–595. ISSN 1539-3755.
- [7] PATAŠINSKIJ, A. Z.; POKROVSKIJ, V. L. *Fluktuacionnaja teorija fazovyh perechodov*. Moskva : Nauka, 1982.
- [8] SENGERS, J. V.; LEVELT SENGERS, J. M. H. Thermodynamic behavior of fluids near the critical point. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1986, vol. 37, p. 189–222.
- [9] PELISSETTO, A.; VICARI, E. Critical phenomena and renormalization-group theory. *Physics Report*. October 2002, vol. 368, issue 6, p. 549–727. ISSN 0370-1573.
- [10] SENGERS, J. V.; SHANKS, J. G. Experimental Critical-Exponent Values for Fluids. *Journal of Statistical Physics*. December 2009, vol. 137, numbers 5–6, p. 857–877. ISSN 0022-4715.
- [11] SCHOFIELD, P. Parametric representation of the equation of state near a critical point. *Physical Review Letters*. 1969, vol. 22, number 12. ISSN 0031-9007.

## Critical exponents values for fluids and linear scaled equation of state

The behavior of substance in the vicinity of a critical point is the focus of great scientific interest. A liquid-liquid phase transition in the supercooled region could influence biochemical or precipitation processes. It is interesting that water in a space is mostly in a supercooled or amorphous ice form. These two forms have similar properties.

A parametric linear scaled equation of state is used to describe thermophysical properties in the critical point vicinity. A values correction of critical exponents that were calculated from Ising model or were experimentally found, influences values of the scaled equation constants. Paper deals with a dependence of these scaled equation linearity on critical exponents. Several critical exponents sets gained either using theoretical calculations from Ising model or experimentally, were analyzed. A requirement on an accurate choice of critical



exponents or a need to recalculate the parametric model coefficients is emphasized in the paper.

**Keywords:** critical point, equation of state, critical exponents, scaled equation

**Kontaktní adresa:**

prof. Ing. Radim Mareš, CSc., Katedra energetických strojů a zařízení, Fakulta strojní, ZČU v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, e-mail: [maresr@kke.zcu.cz](mailto:maresr@kke.zcu.cz)

---

MAREŠ, R., KALOVÁ, J. Vliv kritických koeficientů kapalin na lineární škálovací stavovou rovnici. *Littera Scripta*, 2011, roč. 4, č. 1, s. 181–189. ISSN 1802-503X.

---