ФИЗИКА

УДК 536.712; 536.752

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-6-11

Р.А. Магомедов¹, Р.Р. Мейланов¹, Э.Н. Ахмедов¹, В.Д. Бейбалаев^{1,2}, А.А. Аливердиев^{1,2}

Фрактальное уравнение состояния и расчет теплофизических характеристик аргона

¹ *Институт проблем геотермии ДНЦ РАН; Россия, Республика Дагестан, 367030, г. Махачкала, пр. имама Шамиля, 39а;*

² *Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; aliverdi@mail.ru*

В работе приводится обобщение термодинамики в формализме производных дробного порядка, позволяющее учесть нелокальные эффекты в термодинамических процессах. Результаты традиционной термодинамики Карно, Клаузиуса и Гельмгольца получаются в частном случае, когда показатель производной дробного порядка равен единице. Учет нелокальных эффектов в рамках традиционных подходов зачастую приводит к необходимости представления интегральных операторов получающихся уравнений в виде рядов дифференциальных операторов с возрастающими показателем порядка дифференцирования. В отсутствии малого параметра, позволяющего ограничиться несколькими членами такого ряда, данный подход часто оказывается непродуктивным. С другой стороны, переход от обычных производных к производным дробного порядка представляет собой один из естественных способов учета принципа локального неравновесия. Реализуя его на основе экспериментально измеренных значений P , V , T и полученного однопараметрического «фрактального» уравнения состояния, можно определить значение показателя производной дробного порядка α по термодинамическим параметрам и далее рассчитать термодинамические характеристики, пользуясь полученными аналитическими выражениями.

В работе нами получено однопараметрическое «фрактальное» уравнение состояния с учетом второго вириального коэффициента, на основе которого проведен расчет теплофизических параметров: энтропии S и изохорной теплоемкости C_V для аргона при температуре $T = 300\text{ K}$ в интервале давлений от 0,1 до 50 МПа. Результаты достаточно хорошо согласуются с табличными данными, что позволяет надеяться на перспективность предлагаемого метода для расчета термодинамических характеристик с использованием единственного параметра – показателя дробного порядка α по термодинамическому параметру, вычисленному из фрактального уравнения состояния.

Ключевые слова: *производная дробного порядка, фрактальное уравнение состояния, энтропия, изохорная теплоемкость.*

Введение

Одним из краеугольных камней традиционной статистической физики и термодинамики является гипотеза молекулярного хаоса, основывающаяся на постулировании близкодействия молекул и отсутствия «памяти» в актах столкновений частиц [1]. Тем не менее, существует достаточно большой круг физических систем, для которых данные условия не выполняются. К таким системам, в частности, относятся фрактальные и самоорганизующиеся структуры. Поэтому возникает необходимость обобщения традиционной термодинамики Карно, Клаузиуса и Гельмгольца для равновесной термодинамики. Можно выделить два основных направления такого обобщения. В основе первого лежит использование принципа максимума энтропии, впервые предложенного Джейнсом [2]. Принцип максимума энтропии, исходя из выражения энтропии Больцмана–Гиббса–Шеннона, приводит к каноническому экспоненциальному распределению. Для

получения класса неканонических степенных распределений обычно исходят из обобщенных выражений для энтропии.

Второе направление обобщения неравновесной термодинамики основано на концепции фрактала [3, 4]. Характерная черта веществ с фрактальной структурой состоит в невыполнении принципа локального равновесия [5]. Фундаментальной физической причиной необходимости учета нелокальных эффектов в сложных системах является особенность природы спектра характерных времен релаксаций неравновесного состояния к равновесному состоянию, приводящая к медленной релаксации корреляционных связей, когда многочастичные функции распределения не распадаются на произведения одночастичных функций распределения. В результате нарушаются условия выполнения принципа локального равновесия, традиционные методы «сокращенного» описания в статистической физике становятся непригодными, и поэтому необходимо исходить из принципа локального неравновесия.

Учет нелокальных эффектов в рамках традиционных подходов приводит к появлению в дифференциальных уравнениях интегрального оператора, ядро которого несет информацию о природе нелокальности. Для решения таких уравнений интегральные операторы представляются в виде ряда дифференциальных операторов с возрастающими показателями порядка дифференцирования, которые при наличии малого параметра ограничиваются несколькими членами ряда. В отсутствие малого параметра такой подход оказывается непродуктивным, кроме того, полученные уравнения также не всегда удаётся решить.

Посредством производных дробного порядка [7–13] реализуется новый подход в теории нелокальных дифференциальных уравнений. В частности, численным методам решения краевых задач для дифференциальных уравнений дробного порядка посвящены работы [14, 15].

В наших недавних работах [16–19] продемонстрировано, что, исходя из выражения для статистической суммы, можно вывести однопараметрическое уравнение состояния и получить аналитические выражения для термодинамических характеристик вещества. В настоящей работе предлагаемый подход применен к расчетам термодинамических характеристик аргона.

1. Равновесная термодинамика в дробном исчислении

Преобразование Лежандра для пары термодинамических переменных, например, для T, S , имеет вид:

$$d(TS) = TdS + SdT \quad (1)$$

Для обобщения выражения (1) на случай производных дробного порядка исходим из выражения для полного дифференциала дробного порядка от функции двух переменных $L(x, y)$: $d^\alpha L(x, y) = \frac{\partial^\alpha L(x, y)}{\partial x^\alpha} dx^\alpha + \frac{\partial^\alpha L(x, y)}{\partial y^\alpha} dy^\alpha$, где производные дробного порядка

определены следующим образом [16]: $\frac{\partial^\alpha L(x, y)}{\partial x^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^x \frac{L(\xi, y)}{(x-\xi)^\alpha} d\xi$, $0 < \alpha \leq 1$,

$\Gamma(z)$ – гамма-функция Эйлера, под $dx^\alpha = \frac{(dx)^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)}$ подразумевается «обобщенное» бесконечно малое приращение независимой переменной (подробный вывод в приложении статьи [16]). Для $L(x, y) = xy$ при $x = T$, $y = S$, а также принимая во внимание результат

$\frac{\partial^\alpha (TS)}{\partial T^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^T \frac{t \cdot S}{(T-t)^\alpha} dt = \frac{T^{1-\alpha} \cdot S}{\Gamma(2-\alpha)}$, получим следующее обобщение преобразования Лежандра в производных дробного порядка:

$$d^\alpha (TS) = \frac{T^{1-\alpha} \cdot S}{\tilde{A}(2-\alpha)} dT^\alpha + \frac{T \cdot S^{1-\alpha}}{\tilde{A}(2-\alpha)} dS^\alpha.$$

Аналогично основное термодинамическое соотношение – второе начало термодинамики: $dE = -PdV + TdS$ может быть приведено к виду:

$$d^\alpha E = -\frac{P \cdot V^{1-\alpha}}{\tilde{A}(2-\alpha)} dV^\alpha + \frac{T \cdot S^{1-\alpha}}{\tilde{A}(2-\alpha)} dS^\alpha. \quad (2)$$

Для полного дробного дифференциала потенциала Гельмгольца $dF = -PdV - TdS$ имеем:

$$d^\alpha F = -\frac{P \cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} dV^\alpha + \frac{T \cdot S^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} dS^\alpha \quad (3)$$

Соотношения (4)–(7) при $\alpha=1$ переходят в известные соотношения Максвелла для традиционной равновесной термодинамики. В дальнейшем для удобства будем использовать следующее обозначение для производных по термодинамическим параметрам:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \equiv \frac{\partial F}{\partial T}_V.$$

Для вывода фрактального уравнения состояния исходим из (3), откуда

$$P = -\frac{\Gamma(2-\alpha)}{V^{1-\alpha}} \frac{\partial^\alpha F}{\partial V^\alpha}_T \quad (4)$$

Здесь $F = -kT \ln Z$ – потенциал Гельмгольца, $Z = \sum_i \exp(\varepsilon_i / kT)$ – статистическая сумма.

Подставляя в (4) выражение для потенциала Гельмгольца со статистической суммой $Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \int \dots \int \exp(-H / kT) dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N$ [20], где N – число частиц в системе, p – импульс частицы, r – координата частицы, в приближении второго вириального коэффициента B можно показать [14] уравнение

$$P = \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \frac{NB}{V} + (1-\alpha) \times \left(\ln \left(\frac{eV}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) + \psi(1) + \psi(2-\alpha) - \frac{NB}{V} \right) \right\}, \quad (5)$$

которое также при $\alpha=1$ очевидно совпадает с обычным вириальным уравнением состояния и представляет собой «фрактальное» уравнение состояния с учетом второго вириального коэффициента. Здесь $\psi(x)$ – пси-функция Эйлера: $\psi(x) = \frac{d}{dx} \ln \Gamma(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}$.

Для энтропии исходим из (3), где, подставляя выражение для потенциала Гельмгольца и рассчитывая его частную производную по температуре как:

$$\frac{\partial^\alpha F(T)}{\partial T^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial T} \int_0^T \frac{F(t)}{(T-t)} dt,$$

проведя расчеты, аналогичные сделанным при выводе уравнения состояния, имеем:

$$S = \frac{3}{2} Nk \left\{ \frac{1}{(2-\alpha)} + \ln \left(\left(\frac{eV}{N} \right)^{2/3} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) + \psi(2) + \psi(3-\alpha) \right\} - Nk \left\{ \frac{Nb}{V} - (1-\alpha) \frac{5-2\alpha}{(2-\alpha)(3-\alpha)} \frac{Na}{VkT} \right\}. \quad (6)$$

2. Расчет теплофизических характеристик

Наличие нового параметра α в уравнении состояния, смысл которого заключается в возможности учета сложной природы потенциала взаимодействия между частицами, позволяет расширить область применимости фрактального уравнения состояния. Для удобства сравнения переписем полученные уравнения (5)–(6) в соответствии с единицами измерения справочных данных:

$$P = \rho R_A T \left\{ 1 + \rho B + (1-\alpha) \times \left[\ln \left(\frac{eM}{\rho N_A} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) + \psi(1) + \psi(2-\alpha) - \rho B \right] \right\}, \quad (7)$$

$$S = \frac{3}{2} R_A \ln \left(\left(\frac{eM}{\rho N_A} \right)^{2/3} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{3}{2} R_A \left(\frac{1}{2-\alpha} + \psi(2) + \psi(3-\alpha) \right) - R_A \frac{\rho}{M} \left(b - (1-\alpha) \frac{5-2\alpha}{(2-\alpha)(3-\alpha)} \frac{a}{N_A kT} \right). \quad (8)$$

Для изохорной теплоемкости, исходя из обобщенного соотношения $C_V = T^\alpha \frac{\partial S}{\partial T^\alpha V}$ (которое при $\alpha=1$ переходит в известное соотношение $C_V = T \frac{\partial S}{\partial T V}$) и выражения для энтропии, имеем:

$$\tilde{N}_V = \frac{3}{2} \frac{R_A}{\tilde{A}(2-\alpha)} \left\{ 1 - \frac{18 P_c b^2}{N_A kT} + (1-\alpha) \times \left[\ln \left(\left(\frac{eM}{\rho N_A} \right)^{2/3} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right) - 1 - \rho b \left(\frac{2}{3} - \frac{18 P_c b^2}{N_A kT} \right) \right] \right\}. \quad (9)$$

В выражениях (7)–(9) P – давление, Па; ρ – плотность, кг/м³; $R_A = 208,131$ Дж/(кг·К) – удельная газовая постоянная; $M = 39,948 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса неона; T – температура, К; $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – постоянная Авогадро; $m = 6,633521 \cdot 10^{-26}$ кг – масса атома аргона; $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж·с – постоянная Больцмана; $\hbar = 1,05457 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка; $B(T) = b - \frac{a}{kT}$ – второй вириальный коэффициент (для $T = 1000$ К $B = 5,507 \cdot 10^{-4}$ м³/кг), a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, $P_c = \frac{a}{27b^2} = 4,86 \cdot 10^6$ Па – критическое давление, $e = 2,71828 \dots$ – экспонента.

Таблица. Расчетные и табличные [20] значения энтропии и изохорной теплоемкости C_V для Ar, $T = 300$ К

P, МПа	ρ [20], кг/м ³	α	S [20], кДж/(кг·К)	S, кДж/(кг·К)	C_V [20], кДж/(кг·К)	C_V , кДж/(кг·К)
10	46,88	0,9999	3,545	3,54460	0,314	0,312207
20	91,48	0,9999	3,398	3,39758	0,316	0,312254
30	133,89	0,9998	3,311	3,31059	0,317	0,312777
40	174,23	0,9995	3,249	3,24879	0,319	0,313365
50	212,61	0,9990	3,201	3,20055	0,320	0,314977

Сравнение рассчитанных по формулам (7)–(9) и табличных значений этих величин для давлений от 1 до 50 МПа для аргона вместе с соответствующей плотностью газа при температуре 300 К приведено в таблице 1.

Работа частично поддержана грантом РФФИ, проект № 16-08-00067.

Заключение

Таким образом установлено, что из обобщения равновесной термодинамики на случай производных дробного порядка можно вывести однопараметрическое уравнение состояния и на его основании получить аналитические выражения для термодинамических характеристик вещества. Как показывают проведенные нами расчеты для аргона при комнатной температуре, результаты удовлетворительно соответствуют экспериментально измеренным данным.

Литература

1. Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 344 с.
2. *Jeynes E.T.* Information Theory and Statistical Mechanics // *Phys. Rev.* – 1957. – V. 106. – P. 620–630.
3. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: Институт компьютерных исследований, 2010. – 676 с.
4. Потапов АА. Фрактальный метод и фрактальная парадигма в современном естествознании. – Воронеж: ИПЦ “Научная книга”. 2012. – 109 с.
5. Соболев С.Л. Локально-неравновесные процессы переноса // УФН. – 1997. – Т. 167, № 10. – С. 1095–1106.
6. *Herrmann Richard.* Fractional Calculus: an Introduction for Physicists (2nd Edition). World Scientific. – New Jersey–London–Singapore: Beijing Shanghai Hong Kong Taipei Chenna, 2014. – 500 p.
7. Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. – Минск: Наука и техника, 1987. – 688 с.
8. Нахушев А.М. Дробное исчисление и его применение. – М.: Физматлит, 2003. – 272 с.
9. *Uchaikin V.V.* Fractional Derivatives for Physicists and Engineers // Higher Education Press. – Springer Berlin Heidelberg, 2013. – 385 p.
10. *Caputo M., Fabrizio M.* Applications of new time and spatial fractional derivatives with exponential kernels // *Progress in Fractional Differentiation and Applications.* – 2016. – V. 2, № 1. – P. 1–11.
11. *Bhalekar S.* Synchronization of fractional chaotic and hyperchaotic systems using an extended active control // *Studies in Fuzziness and Soft Computing.* – 2016. – V. 337. – P. 53–73.
12. Бабенко Ю.И. Метод дробного дифференцирования в прикладных задачах теории тепломассообмена. – СПб.: НПО «Профессионал», 2009. – 584 с.
13. *Hristov J.* An approximate analytical (integral-balance) solution to a nonlinear heat diffusion equation // *Thermal Science.* – 2015. – V. 9. – P. 723–733.
14. Абдурагимов Э.И., Омарова Р.А. Численный метод построения положительно-го решения двухточечной краевой задачи для одного дифференциального уравнения второго порядка с дробной производной // Вестник ДГУ. – Сер. 1. Ест. науки. – 2014. – Вып. 6. – С. 40–46.
15. Бейбалаев В.Д., Давудова Ф.Ф., Ламетов А.Г. Численный метод решения краевой задачи для нелинейного уравнения теплопроводности с производными дробного порядка // Вестник ДГУ. – Сер. 1. Ест. науки. – 2013. – Вып. 6. – С. 86–92.
16. Мейланов Р.П., Магомедов Р.А. Термодинамика в дробном исчислении // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87, № 6. – С. 1455–1465.
17. *Magomedov R.A., Meilanov R.P., Akhmedov E.N., and Aliverdiev A.A.* Calculation of multicomponent compound properties using generalization of thermodynamics in derivatives of fractional order // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2016. – V. 774. – 012025.

18. Аливердиев А.А., Ахмедов Э.Н., Бейбалаев В.Д., Магомедов Р.А., Мейланов Р.Р. К анализу термодинамических характеристик на основе фрактального уравнения состояния // Тезисы докладов XIII Межд. научной конференции «Теория операторов, комплексный анализ и математическое моделирование» (пос. Дивноморское, 7–14 сентября 2016 г.). – Владикавказ, 2016. – С. 47–48.

19. Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical Physics. – 3rd Edition. – Butterworth-Heinemann. – Oxford, 2013. – 544 p.

20. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: справочник / Зубарев В.Н., Козлов А.Д., Кузнецов В.М. и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 232 с.

Поступила в редакцию 22 января 2017 г.

UDC 536.712; 536.752

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-1-6-11

Fractal equation of state and calculation of Argon thermal characteristics

***R.A. Magomedov¹, R.R. Meilanov¹, E.N. Akhmedov¹, V.D. Beybalayev^{1, 2},
A.A. Aliverdiyev^{1, 2}***

¹ *Institute of Geothermal Problems, DSC of RAS; Russia, 367030, Makhachkala, Shamil prospect, 39a;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; aliverdi@mail.ru*

The paper provides a generalization of thermodynamics in formalism of fractional order derivatives, allowing to take into consideration non-local effects in thermodynamic processes. The results of traditional thermodynamics Carnot, Clausius and Helmholtz can be considered as a particular case, when the rate of fractional order derivative is equal to one. Taking into account non-local effects within the traditional approach often leads to the need for representation of integral operators of the resulting equations in the form of a series of differential operators with increasing index of the differentiation order. With the absence of a small parameter, allowing to limit a number of terms of such series, the given approach is often counterproductive. On the other hand, the transition from conventional derivatives to fractional order derivatives is one of the natural ways to account the principle of local imbalances. By implementing it on the basis of experimentally measured values of P , V , T , and the resulting one-parameter "fractal" equation of state, it is possible to determine the value of the property of fractional derivative on the thermodynamic parameters(α) and then to calculate the thermodynamic characteristics using analytical expressions.

Here we've received a one-parameter "fractal" equation of state based on the second virial coefficient, from which we've calculated entropy S and isochoric heat capacity C_V for argon at $T=300$ K in the pressure ranging from 0,1 to 50 MPa. The results conform with the tabular data, giving hope for the prospects of calculating the thermodynamic characteristics method using a single parameter: the indicator of fractional order α on the thermodynamic parameters calculated from the fractal equation of state.

Keywords: *fractional derivative, fractal equation of state, entropy, isochoric heat capacity.*

Received 22 January, 2017