

01

Прогнозирование равновесных термодинамических свойств простых жидкостей в модели с четырехпараметрическим осциллирующим потенциалом взаимодействия

© И.К. Локтионов

Донецкий национальный технический университет,
83000 Донецк, Украина
e-mail: likk@telenet.dn.ua

(Поступило в Редакцию 22 января 2014 г.)

Количественное описание равновесных термодинамических свойств простых жидкостей выполнено в рамках статистического подхода на основе модели с четырехпараметрическим осциллирующим потенциалом взаимодействия. Задача подбора постоянных исходного потенциала для адекватного воспроизведения экспериментальной картины сведена к нахождению одного варьируемого параметра. Получены асимптотически точные представления для межчастичного потенциала и термодинамических функций, зависящие от этого параметра, оптимальное значение которого используется для расчетов свойств модели на линии равновесия фаз и в надкритической области. Проведено сравнение результатов расчетов с данными экспериментов и результатами моделей с двухконстантными уравнениями состояния кубического типа.

Введение

Исследование термодинамических свойств вещества может быть выполнено с помощью уравнений состояния (УС), получаемых в рамках термодинамического или статистического подходов. Необходимой основой для построения УС методами статистической механики с последующим применением его в конкретных расчетах является конфигурационный интеграл (КИ), оценка или вычисление которого могут быть выполнены при задании межчастичного потенциала, учитывающего особенности рассматриваемой модельной системы.

В работе [1] „из первых принципов“ получено выражение для КИ непрерывной однокомпонентной системы классических частиц с потенциалом взаимодействия, допускающим разложение Фурье. Для подобных систем в [2] с использованием теоремы Вейля найдено новое представление для КИ, которое в термодинамическом пределе совпадает с результатом [1].

КИ системы N классических частиц массы m_0 , размещенных в объеме V и взаимодействующих посредством парного центрального потенциала $v(|\mathbf{r}|)$ с фурье-образом $\tilde{v}(k)$, в работе [3] приводится к интегралу типа Лапласа и вычисляется в квадратичном приближении метода перевала. Частный случай при $\tilde{v}(k) > 0$ рассмотрен в работе [4], где получено выражение для свободной энергии системы

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} - \frac{N}{2}(v_0 - n\tilde{v}_0) + \frac{V}{2\beta} I(n, \beta), \quad (1)$$

где $\beta = 1/k_B T$ — обратная температура, k_B — постоянная Больцмана, $n = N/V$ — плотность числа частиц, $v_0 = v(0)$ — значение потенциала при $r = 0$, $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$ — значение фурье-образа при $k = 0$, $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$, $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$ — тепловая длина волны де Бройля, h — постоянная Планка, $I(n, \beta) =$

$= \int_{\Omega} \ln(1 + n\beta\tilde{v}(k)) d^3k / (2\pi)^3$ — интеграл зависит от параметров потенциала $v(|\mathbf{r}|)$, Ω — область определения $\tilde{v}(k)$.

Дальнейшее развитие идеи работы [3] получили в ряде современных публикаций, посвященных, в том числе, единому подходу к микроканоническому и каноническому ансамблям классической статистической механики [5–7]. Подчеркнем, что впервые выражение (1) в несколько ином виде было получено в работе [1] методом коллективных переменных.

Потенциал взаимодействия

Для проведения расчетов и анализа термодинамических свойств на основе свободной энергии (1) необходимо задать вид потенциальной функции, найти ее фурье-образ $\tilde{v}(k)$ и вычислить интеграл $I(n, \beta)$. Точный вид потенциала взаимодействия неизвестен, поэтому необходимо использовать модельные потенциалы, удовлетворяющие некоторым естественным требованиям.

Первое из них связано с приближением (1), применение которого возможно лишь для потенциальных функций, допускающих разложение в ряд Фурье.

Второе требование состоит в выполнении неравенства $\tilde{v}(k) > 0$, обеспечивающего термодинамическую устойчивость системы и существование термодинамического предела [8,9].

Третье условие заключается в том, что потенциал $v(\mathbf{r})$ должен обладать основными чертами „реальных“ взаимодействий — отталкивание на малых и притяжение на больших расстояниях. Для непрерывных функций это означает наличие минимума на промежуточных расстояниях.

В ряде случаев „простейшие“ осциллирующие потенциалы (ОСЦ-потенциалы) взаимодействия [10] в прибли-

жении (1) позволяют получить удовлетворительные количественные результаты и аналитические зависимости некоторых термодинамических свойств от температуры и плотности. Однако остаются вопросы, неразрешимые в рамках двухпараметрических моделей, и которые не были отражены в [10]. Например, отклонение теоретической оценки критической сжимаемости от данных эксперимента составляет 6.2%, а значение температуры Бойля T_B отличается от экспериментального более чем на 70%.

Поэтому с целью улучшения согласия между теоретическими расчетами и данными измерений ниже предпринимается попытка описания свойств простых жидкостей с использованием четырехпараметрического ОСЦ-потенциала взаимодействия

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r} \left(\frac{A}{a^2} \exp\left(-\frac{ar}{\sqrt{2}}\right) \sin\left(\frac{ar}{\sqrt{2}}\right) + \frac{B}{b^2} \exp\left(-\frac{br}{\sqrt{2}}\right) \sin\left(\frac{br}{\sqrt{2}}\right) \right), \quad (2)$$

с фурье-образом

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^4 + a^4} + \frac{B}{k^4 + b^4}, \quad (3)$$

параметры которого a, A, b, B положительны. Заметим, что потенциалы, описываемые одночленными выражениями $A/(k^{2m} + a^{2m})$, исследованы ранее в работе [10]. Потенциал (2) должен с приемлемой точностью описывать экспериментальные данные. Поэтому возникает задача нахождения таких значений его параметров, при которых отклонения расчетов от эксперимента будут минимальными.

В случае двухпараметрических ОСЦ-потенциалов [10] при поиске их параметров эффективным оказался подход, основанный на определении критического состояния:

$$\begin{cases} (\partial P/\partial n)_c = 0, \\ (\partial^2 P/\partial n^2)_c = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь и в дальнейшем индексом „с“ обозначены величины, относящиеся к критической точке (КТ). Для решения подобной задачи в случае потенциала (2) помимо уравнений (4) необходимо привлечение некоторых дополнительных условий, связывающих a, A, b, B с измеряемыми величинами. Такими условиями могут быть, к примеру, зависящие от искомым величин значения для скорости звука, коэффициента Джоуля–Гомпсона, отношение T_B/T_c или какие-либо другие P - V - T -данные, т.е. задача сводится к решению системы нелинейных уравнений (заметим, что таких систем может быть несколько) относительно неизвестных a, A, b, B . Однако при попытке реализации одного из численных методов решения системы появляются два принципиальных вопроса. Первый — о совместности системы. Даже при учете возможных корректировок экспериментальных значений

каких-либо свойств, входящих в нелинейную систему, этот вопрос остается открытым. И второй вопрос — о начальном приближении искомым параметров a, A, b, B , интервалы локализации которых неизвестны.

Значения a, A, b, B можно определить методом наименьших квадратов, сформулированным для нескольких свойств и для ряда экспериментальных точек, что представляется чрезвычайно громоздкой процедурой [11]. Применение же этого метода для подгонки параметров по одному из свойств может привести к ситуации, когда другие свойства по найденному набору параметров будут описываться неудовлетворительно [12]. В связи с перечисленными обстоятельствами возникает необходимость поиска альтернативных путей определения оптимальных значений параметров потенциала взаимодействия, при которых данные измерений удается воспроизвести наилучшим образом.

Асимптотическое решение задачи

Отправным пунктом для демонстрации предсказательных возможностей потенциала (2) в рамках приближения (1) является вычисление интеграла $I(n, \beta)$ с фурье-образом (3). Переход в $I(n, \beta)$ к сферическим координатам и интегрирование по угловым переменным приводят к одномерным интегралам по k от правильных рациональных дробей. После применения теории вычетов к получившимся интегралам и необходимых преобразований получаем

$$I(n, \beta) = \frac{a^3}{3\pi\sqrt{2}} [p^3(x) + g^3(x) - (1 + \delta^3)], \quad (5)$$

где

$$p(x) = ((K_1(x) + Q(x))/2)^{1/4},$$

$$g(x) = ((K_1(x) - Q(x))/2)^{1/4},$$

$$Q(x) = \sqrt{K_1^2(x) - 4K_2(x)},$$

$$K_1(x) = 1 + \delta^4 + xd, \quad K_2(x) = \delta^4(1 + xD),$$

$$x = n\beta w, \quad w = A/a^4, \quad D = 1 + \varepsilon/\delta^4,$$

$$d = 1 + \varepsilon, \quad \varepsilon = B/A, \quad \delta = b/a.$$

Потенциал (2) при $r = 0$ и его фурье-образ (3) при $k = 0$ принимают конечные значения, равные $v(0) = (A/a + B/b)/4\pi\sqrt{2}$, $\tilde{v}(0) = wD$. Подставляя (5) в (1), имеем

$$F = F_{id} - \frac{N}{2} (v(0) - n\tilde{v}(0)) + \frac{Va^3}{6\pi\sqrt{2}\beta} [-1 - \delta^3 + p^3(x) + g^3(x)]. \quad (6)$$

Пользуясь стандартной техникой, из свободной энергии Гельмгольца (6) нетрудно найти все интересующие термодинамические функции. Так, из соотношения

$P = -(\partial F/\partial V)_T$ получим УС модельной системы

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 \tilde{v}(0)}{2} - \frac{a^3}{6\pi\sqrt{2}\beta} J(x), \quad (7)$$

где обозначено

$$J(x) = -(1 + \delta^3) + p^3(x) + g^3(x) - 3x(p^2(x)p_1(x) + g^2(x)g_1(x)),$$

$$p_1(x) = (d + Q_1(x))/8p^3(x),$$

$$g_1(x) = (d - Q_1(x))/8g^3(x),$$

$$Q_1(x) = (K_1(x)d - 2\delta^4 D)/Q(x).$$

Система (4) с учетом УС (7) принимает вид

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_c = \frac{1}{\beta_c} \left(1 + x_c D + \frac{a^3 x_c^2}{6\sqrt{2}\pi n_c} J_1(x_c)\right) = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2}\right)_c = w \left(D + \frac{a^3 x_c}{6\sqrt{2}\pi n_c} (J_1(x_c) + x_c J_2(x_c))\right) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь функции

$$J_1(x) = 3[2(p(x)p_1^2(x) + g(x)g_1^2(x) + p^2(x)p_2(x) + g^2(x)g_2(x))].$$

$$J_2(x) = 3[2(p_1^3(x) + g_1^3(x) + 6(p(x)p_1(x)p_2(x) + g(x)g_1(x)g_2(x) + p^2(x)p_3(x) + g^2(x)g_3(x))],$$

$$p_2(x) = \frac{Q_2(x) - 24p^2(x)p_1^2(x)}{8p^3(x)},$$

$$g_2(x) = \frac{-Q_2(x) - 24g^2(x)g_1^2(x)}{8g^3(x)}, \quad Q_2(x) = \frac{d^2 - Q_1^2(x)}{Q(x)},$$

$$p_3(x) = \frac{-56p^3(x)p_1(x)p_2(x) - 2p_1(x)Q_2(x) - p(x)Q_3(x)}{8p^4(x)},$$

$$Q_3(x) = -\frac{3Q_1(x)Q_2(x)}{Q(x)},$$

$$g_3(x) = \frac{-56g^3(x)g_1(x)g_2(x) - 2g_1(x)Q_2(x) + g(x)Q_3(x)}{8g^4(x)},$$

возникают после дифференцирования $J(x)$ по n и вычисляются в КТ. Все приведенные выше чрезвычайно громоздкие соотношения при некоторых условиях преобразуются к обозримому и удобному для анализа и приложений виду.

Система (8) является основным элементом предлагаемой вычислительной схемы и легко приводится к нелинейному уравнению относительно неизвестной

$x_c = n_c \beta_c w$. Для этого из первого уравнения (8), обозначив через $q_c^2 = 1 + x_c D$, выразим

$$\frac{a^3}{6\pi\sqrt{2}n_c} = -\frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)}, \quad (9)$$

и подставим во второе уравнение системы (8). После несложных преобразований получаем

$$J_1(x_c) + x_c q_c^2 J_2(x_c) = 0. \quad (10)$$

Для семейства простейших потенциалов [10], один из которых представлен в приложении, уравнение (10) имеет точное аналитическое решение. В случае потенциала (2) уравнение (10) решено численно. Его корни $x_c = x_c(\delta, \varepsilon)$ и соответствующие им значения ε и δ использованы для построения поверхности с аппликатами, равными значениям критической сжимаемости Z_c , которые определяются из уравнения

$$Z_c = \frac{P_c \beta_c}{n_c} = 1 + \frac{x_c D}{2} + \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} J(x_c). \quad (11)$$

Уравнение (11) получено из УС (7) с учетом соотношения (9) и не содержит индивидуальных характеристик вещества. Поэтому форма поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ не зависит от конкретного вещества, а решения уравнения (10) могут быть использованы для расчетов свойств любой простой жидкости. Фрагмент этой поверхности представлен на рис. 1.

Линии уровня части поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$, расположенной выше плоскости $Z_c = 0.2739$, имеют петлеобразный вид и приведены на рис. 2. Анализ результатов численных расчетов показывает, что поведение правых ветвей линий уровня при $\delta \rightarrow 0$ описывается соотношением $\varepsilon = (D - 1)\delta^4$. Из этого факта вытекают полезные термодинамические следствия, позволяющие существенно упростить решение задачи описания свойств модельной системы.

При исследовании решений уравнения (10) формы потенциальной кривой $v(r)$ вдоль правых ветвей линий уровня была установлена их асимптотическая устойчивость при согласованном стремлении ε и δ к нулю, если параметр D сохраняется постоянным ($\varepsilon, \delta \rightarrow 0$

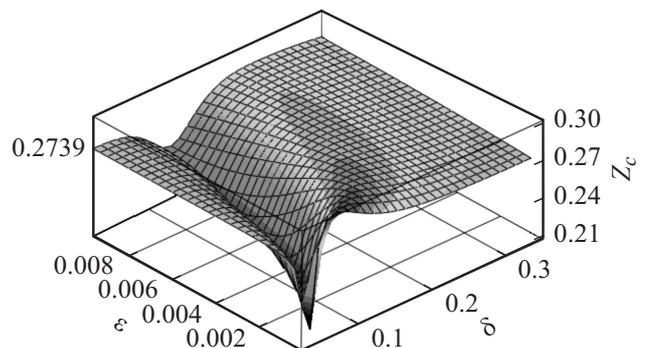


Рис. 1. Фрагмент поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$.

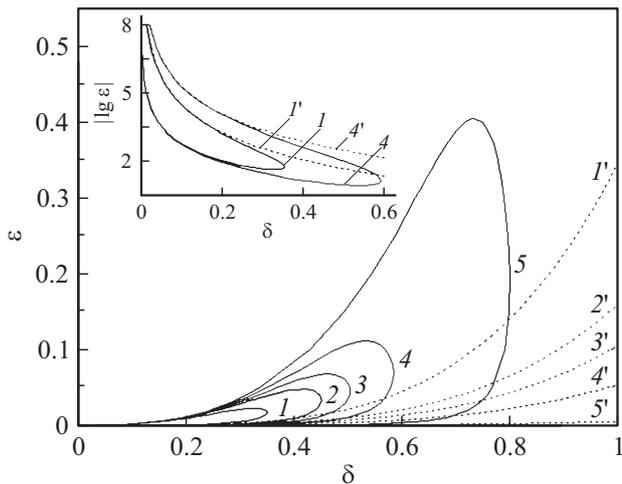


Рис. 2. Линии уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ и асимптотики правых ветвей линий уровня, Z_c : 1 — 0.280, 2 — 0.277, 3 — 0.276, 4 — 0.275, 5 — 0.274, 1'–5' — асимптотики линий 1–5 соответственно.

и $D = \text{const}$). Более того, оказалось, что в указанном пределе термодинамические свойства утрачивают зависимость от ε и от δ , но влияние взаимодействия сохраняется в виде зависимости свойств только от одного параметра D . Поэтому задача нахождения оптимальных значений a, A, b, B сводится к поиску даже не двух параметров ε и δ , а одного D . Существование асимптотической зависимости термодинамических свойств от параметра D позволяет получить компактные и удобные для практического применения соотношения. В самом деле, сохраняя во всех вспомогательных функциях $J(x_c), J_1(x_c), J_2(x_c)$ и др., определяемых после формул (7) и (8), лидирующие при $\varepsilon, \delta \rightarrow 0$ и $D = \text{const}$ слагаемые, получаем

$$J(x_c) = \frac{4 + x_c}{4(1 + x_c)^{1/4}} - 1, \quad J_1(x_c) = -\frac{3}{16(1 + x_c)^{5/4}},$$

$$J_2(x_c) = \frac{15}{64(1 + x_c)^{9/4}}, \quad (12)$$

$$a(D) = -\left(\frac{6\pi\sqrt{2}q_c^2 n_c}{x_c^2 J_1(x_c)}\right)^{1/3}. \quad (13)$$

Тогда УС (7) с учетом асимптотических формул (12) и (13) принимает компактный вид

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w D}{2} - \frac{16}{3\beta} \frac{n_c q_c^2}{x_c^2} (1 + x_c)^{5/4} \left[\frac{4 + x}{4(1 + x)^{1/4}} - 1 \right]. \quad (14)$$

Входящая в УС (14) величина

$$x_c = x_c(D) = \frac{1}{10D} \left[\sqrt{1 + 80D} - 1 \right] \quad (15)$$

является единственным положительным корнем квадратного уравнения $15D^2 x_c^2 + 3x_c - 12 = 0$, к которому в пределе $\varepsilon, \delta \rightarrow 0, D = \text{const}$ сводится (10).

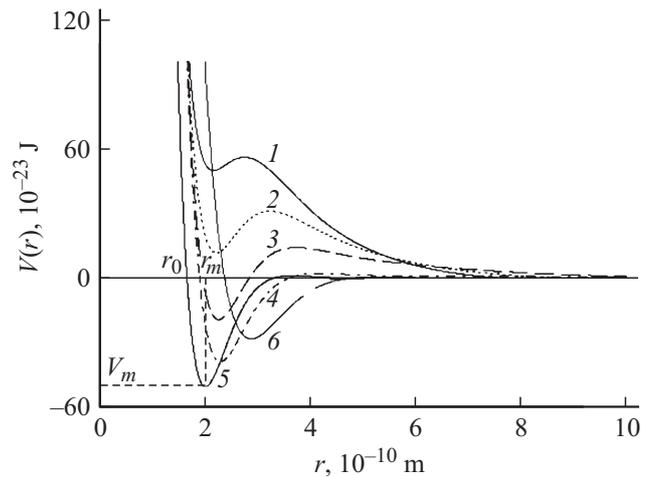


Рис. 3. Эволюция формы потенциала (2) на линии уровня $Z_c = 0.288$ в зависимости от ε : потенциальные кривые 1–5 при $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}, 5 \cdot 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-8}$ соответственно, кривая 6 — простейший потенциал (PII).

Последующие приближения для $J(x_c), J_1(x_c), J_2(x_c)$ содержат пропорциональные возрастающим положительным степеням δ -аддитивные поправки. Они могут играть роль при увеличении δ , при этом потенциальная кривая принимает специфическую форму, далекую от соответствующей „реальным“ потенциалам. На рис. 3. представлены потенциальные кривые, построенные по формуле (2) для различных значений $\varepsilon(\delta)$ вдоль линии уровня $Z_c = 0.288$. Для рассматриваемой задачи область промежуточных значений ε и δ не является актуальной. Если уменьшать ε и δ , сохраняя при этом D постоянным, то можно заметить, что потенциальная кривая постепенно переходит к форме, при которой воспроизводятся основные черты реальных потенциалов взаимодействия (кривая 5, на рис. 3).

Левые ветви линий уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ перечисленными выше свойствами не обладают. Поэтому асимптотические соотношения типа (12)–(15) здесь невозможны. Для полноты картины следует отметить, что в области, где $\varepsilon \approx 1, \delta \approx 1$, расчет термодинамических свойств следует выполнять с использованием исходных соотношений для $J(x_c), J_1(x_c), J_2(x_c)$, определяемых после системы (8).

Покажем, что в пределе при $\delta, \varepsilon \rightarrow 0$ ($D = \text{const}$) в потенциале (2) доминирующим оказывается только первое слагаемое, а второе стремится к нулю. Заметим сначала, что параметры a, A не зависят ни от δ , ни от ε , поскольку, как видно из формулы (13), параметр $a(D)$ не содержит величин δ и ε , а связь между a и A устанавливается равенством $A = x_c a^4 / n_c \beta \varepsilon$. Тогда из соотношений $b = \delta a, B = \varepsilon A$, введенных после формулы (5), следует, что $b \rightarrow 0$ и $B \rightarrow 0$. Это означает, что множитель $B/b^2 = A\varepsilon/(a\delta)^2$, определяющий вклад второго слагаемого, стремится к нулю (при выполнении предельного перехода следует учесть, что

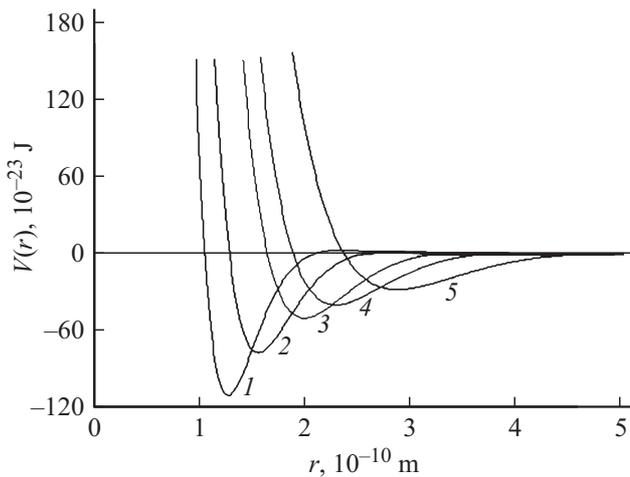


Рис. 4. Эволюция формы потенциала (16) в зависимости от D : потенциальные кривые 1–4 при $D = 10, 6, 3.070, 2.064$ соответственно, кривая 5 — простейший потенциал (PII).

$\varepsilon = (D - 1)\delta^4$, и предельный потенциал приобретает вид простейшего ОСЦ-потенциала (PII)

$$v_A(r) = \frac{1}{4\pi r} \frac{A(D)}{a^2(D)} \exp\left(-\frac{a(D)r}{\sqrt{2}}\right) \sin\left(\frac{a(D)r}{\sqrt{2}}\right), \quad (16)$$

где $A(D) = x_c(D)a^4(D)/n_c\beta_c$. Тогда потенциальная кривая (16) принимает асимптотическую форму, близкую при $D = 0.288$ к кривой 5 на рис. 3. Заметим, что зависимость параметров потенциала (16) от варьируемого параметра D (в случае потенциала (PII) такой зависимости нет!) открывает некоторые дополнительные возможности для получения адекватного описания свойств модельной системы. На рис. 4 показан характер поведения потенциала (16) в зависимости от D .

Заметим, что в пределе $D = 1$ параметры $a(D), A(D)$ предельного потенциала (16) совпадают с параметрами простейшего потенциала (PII), а все термодинамические функции переходят, как и следует ожидать, в соответствующие функции модели простейшего потенциала. При $D \rightarrow \infty$ наблюдается рост осцилляций, значение $v(0)$, минимум v_m потенциала (16), как и величина следующего за ним второго максимума, неограниченно возрастают, а точка минимума $r_m \rightarrow 0$.

Расчет теплофизических свойств и выбор оптимального значения управляющего параметра

Задача нахождения теплофизических свойств модельной системы в конечном итоге сводится к определению ее плотности $\omega = n/n_c$ при температуре $\tau = T/T_c$ и давлении $\Pi = P/P_c$ из уравнения состояния

$$\Pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left(\tau\omega + \frac{x_c D \omega^2}{2} + \frac{q_c^2 \tau}{x_c^2 J_1(x_c)} J(\omega, \tau) \right), \quad (17)$$

получаемого из (14) с учетом соотношений (12) и (13), $J(\omega, \tau)$ представляет собой функцию $J(x)$ в приведенных переменных (замена $x = x_c \omega / \tau$).

Действуя в рамках стандартной термодинамической процедуры, из свободной энергии (1) можно получить интересные теплофизические свойства и выполнить их сравнение с экспериментом.

Ниже представлены выражения, по которым производится расчет свойств.

— Молярная энтропия

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{id} + R \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} \frac{J(\omega, \tau)}{\omega}, \quad (18)$$

где $S_{id} = R[5/2 - \ln(\omega n_c \lambda_c / \tau^{3/2})]$, $\lambda_c = h / \sqrt{2\pi m_0 k_B T_c}$, $R = k_B N_A$ — универсальная газовая постоянная.

— Молярная изобарная теплоемкость

$$C_P(T) = C_V(T) - T \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}, \quad (19)$$

где

$$C_V(T) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = R \left[\frac{3}{2} + \frac{q_c^2 \omega}{J_1(x_c) \tau^2} J_1(\omega, \tau) \right],$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= -\tau \omega^2 \frac{n_c^2}{\beta_c N_A} \\ &\times \left(1 + \frac{x_c \omega}{\tau} D + \frac{q_c^2 \omega}{J_1(x_c) \tau^2} J_1(\omega, \tau) \right), \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V &= n_c k_B \omega \left(1 + \frac{q_c^2}{\omega x_c^2 J_1(x_c)} \right. \\ &\times \left. \left[J(\omega, \tau) + \left(\frac{x_c \omega}{\tau} \right)^2 J_1(\omega, \tau) \right] \right). \end{aligned}$$

— Скорость звука

$$u(T) = \frac{N_A}{M n_c \omega} \left(\frac{T M}{C_V(T)} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 - M \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right)^{1/2}, \quad (20)$$

где M — молярная масса.

— Коэффициент Джоуля–Томсона

$$\alpha(T) = \frac{-1}{C_P(T)} \left[T \frac{(\partial P / \partial T)_T}{(\partial P / \partial V)_T} + \frac{N_A}{n_c \omega} \right]. \quad (21)$$

При выводе выражений (18)–(21) и везде далее учтено равенство (9).

Для оценки качества УС в модели с потенциалом (16) найдем второй вириальный коэффициент (ВВК), который может служить одним из условий для выбора оптимального значения параметра D . Ограничиваясь в разложении УС (14) по малым плотностям n числа частиц членами, пропорциональными n^2 , получим

$$B(T) = \frac{N_A \omega D}{2 k_B T} \left(1 - \frac{T_B}{T} \right), \quad (22)$$

где температура Бойля T_B определяется равенством

$$T_B = T_c \frac{q_c^2(1+x_c)^{5/4}}{x_c D}. \quad (23)$$

Видно, что в пределе $\varepsilon, \delta \rightarrow 0$ при $D = \text{const}$ отношение T_B/T_c зависит только от D .

В расчетах используются асимптотические при $\varepsilon, \delta \rightarrow 0, D = \text{const}$ соотношения для J и J_1 , поэтому влияние межчастичного взаимодействия на теплофизические свойства сохраняется в виде зависимости от одного параметра $D = 1 + \varepsilon/\delta^4$. Следовательно, для количественного описания свойств модельной системы задача определения наилучших значений параметров a, A, b, B потенциала (2) сводится к нахождению одного оптимального значения D_0 , при котором отклонения расчетных свойств от экспериментальных будут минимальными. Заметим, что среди всех асимптотик $\varepsilon = (D-1)\delta^4$ правых ветвей линий уровня $Z_c = \text{const}$ при желании можно выделить одну с конкретным значением „управляющего“ параметра D , соответствующим экспериментальному значению какого-либо свойства, при этом другие свойства могут оказаться весьма далеки от экспериментальных значений. Однако если поставленная задача заключается в описании совокупности свойств, то для установления значения D_0 желательно построить некоторую интегральную характеристику, содержащую несколько термодинамических свойств, например,

$$\Phi(D) = \sum_i \left(\frac{1}{X_i^{\text{exp}}} (X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{theor}}(D)) \right)^2. \quad (24)$$

Здесь X_i — величина i -го экспериментального или расчетного свойства системы. Конкурирующие между собой слагаемые в (24), отвечающие различным свойствам, могут приводить к существованию минимума $\Phi(D)$. Поэтому критерием выбора оптимального значения D_0 является условие минимума функции $\Phi(D)$.

Сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными далее выполняется для аргона как наиболее изученного из простых веществ. Обширная экспериментальная информация по теплофизическим свойствам аргона в надкритической области имеется для давления $P = 10$ МПа. Поэтому все расчеты производились при $P = 10$ МПа с учетом температурных интервалов, указанных в таблицах справочников [13,14]. Если выбор значения D_0 ограничить требованием удовлетворительного воспроизведения свойств в окрестности КТ, то в качестве свойств, входящих в (24), можно использовать Z_c , скорость звука u_c , отношение T_B/T_c и производную $(\partial\Pi/\partial\tau)_c$. Для расчета D_0 были взяты следующие значения: $Z_c = 0.292$, $u_c = 168.0$ м/с, $T_B/T_c = 2.740$ [14], $(\partial\Pi/\partial\tau)_c = 6.0$ [15]. В этом случае $D_0 = 3.070$. Привлечение дополнительных условий, связанных, например, с надкритической областью, может привести к изменению значения D_0 . Так, учет в (24) экстремальных значений теплоемкости C_P , скорости

звука u [14] и коэффициента Джоуля–Томсона α [13] для аргона при $P = 10$ МПа приводит к тому, что минимум $\Phi(D)$ достигается при $D_0 = 2.064$. Заметим, что потенциалы (16) с $D_0 = 3.070$ и 2.064 для аргона на рис. 4 представлены кривыми 3 и 4 соответственно.

Сравнение с экспериментом

Для оценки предсказательных возможностей предельного потенциала (16) в рамках приближения (1) ниже сопоставляются результаты расчетов $C_P(T)$, $\alpha(T)$, $u(T)$ и ВВК при $D_0 = 2.064$ (при $D_0 = 3.070$ результаты не приводятся, так как имеют малую точность) с соответствующими экспериментальными величинами. Эти данные дополнены аналогичными данными, полученными по двухконстантным УС кубического типа (уравнения Ван-дер-Ваальса, Бертло, Редлиха–Квонга [16]) и по УС (П2) в модели с простейшим потенциалом (П1).

Результаты вычислений $C_P(T)$, представленные на рис. 5, показывают, что наилучшая аппроксимация экспериментальной кривой 6 в указанном температурном интервале достигается кривой 2, полученной в модели с простейшим потенциалом (П1). Следующим по точности оказывается уравнение Редлиха–Квонга, которому уступает уравнение (14) с предельным потенциалом (16).

Можно заметить, что точка максимума кривой 5 на рис. 5 лежит несколько правее экспериментального значения $T_{\text{max}} = 172$ К. Погрешности $C_P(T)$ для всех теоретических кривых уменьшаются с ростом температуры.

На рис. 6 изображены результаты расчетов и данные измерений [14] скорости звука в аргоне при постоянном давлении. Видно, что кривая 5, построенная по уравнению Редлиха–Квонга, хорошо, а в окрестности минимума u_{min} превосходно описывает реальную ситуацию. Кри-

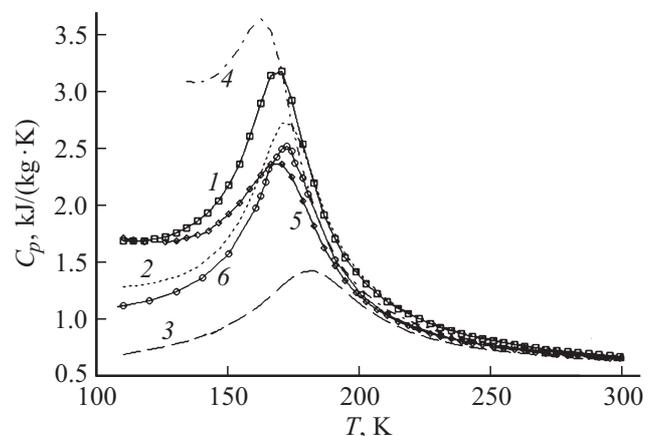


Рис. 5. Температурная зависимость C_P при $P = 10$ МПа для аргона. Расчет: 1 — уравнение (14) при $D_0 = 2.064$, 2 — уравнение (П2), 3 — уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 — Бертло, 5 — Редлиха–Квонга, 6 — эксперимент [14].

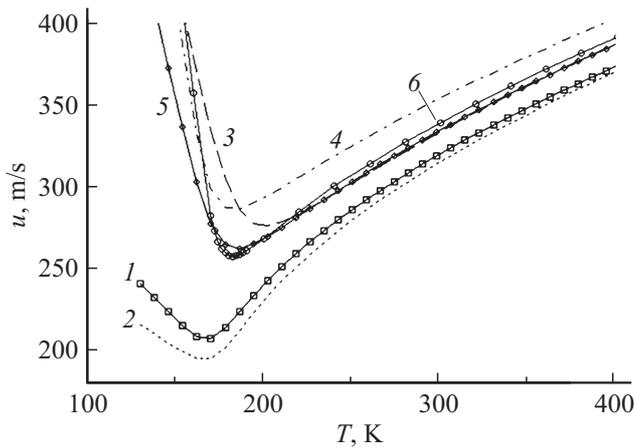


Рис. 6. Температурная зависимость скорости звука u при $P = 10$ МПа для аргона. Расчет: 1 — уравнение (14) при $D_0 = 2.064$, 2 — уравнение (П2), 3 — уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 — Бертло, 5 — Редлиха–Квонга, 6 — эксперимент [14].

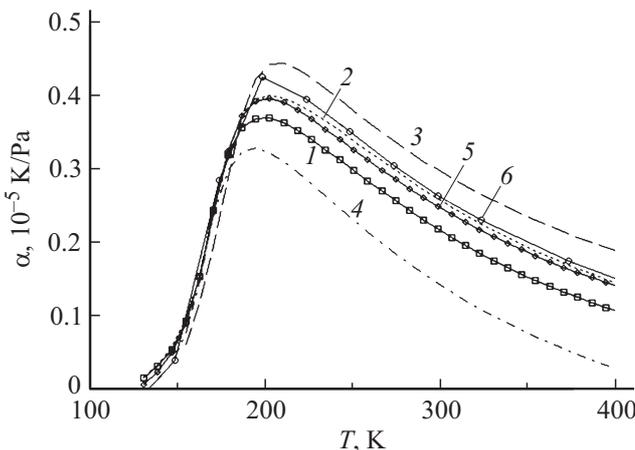


Рис. 7. Зависимость коэффициента Джоуля–Томсона от температуры при $P = 10$ МПа для аргона. Расчет: 1 — уравнение (14) при $D_0 = 2.064$, 2 — уравнение (П2), 3 — уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 — Бертло, 5 — Редлиха–Квонга, 6 — эксперимент [13].

вые 1 и 2, получаемые в моделях с потенциалами (16) и (П1), дают качественное согласие с экспериментом.

На рис. 7 показаны результаты расчетов и данные измерений зависимости коэффициента Джоуля–Томсона для аргона при постоянном давлении [13]. Можно заметить, что последовательность используемых для расчетов уравнений $C_p(T)$ по точности описания сохраняется и в данном случае.

Из рис. 5 и 7 видно, что погрешности $C_p(T)$, $\alpha(T)$, рассчитанные по УС (14), несколько выше, чем соответствующие погрешности в модели с простейшим ОСЦ-потенциалом (П1). Однако эти достоинства потенциала (П1) нивелируются результатами расчета температуры Бойля T_B и описания с его помощью экспери-

ментальных зависимостей $B(T)$ и $u(T)$ в надкритической области (см. рис. 6) и на линии насыщения (рис. 8).

На рис. 9 показано поведение ВВК для аргона в зависимости от температуры. Для построения кривых 1, 2 на рис. 9, отвечающих моделям с предельным (16) и простейшим (П1) потенциалами, использовались соотношения (22) и (П4). Выражение (22) превосходит по точности (П4), а в области низких температур $T < 400$ К демонстрирует хорошее количественное согласие с данными измерений. Однако при качественно верном поведении кривых 1 и 2 в области высоких

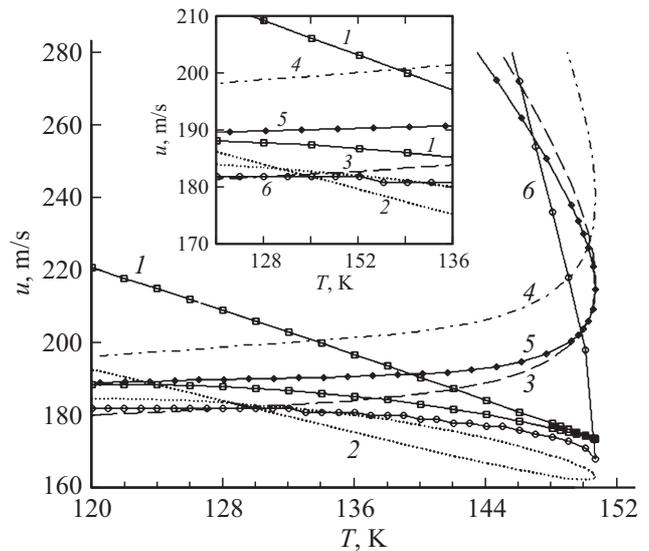


Рис. 8. Зависимость скорости звука аргона от температуры на линии сосуществующих фаз. Расчет: 1 — уравнение (14) при $D_0 = 2.064$, 2 — уравнение (П2), 3 — уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 — Бертло, 5 — Редлиха–Квонга, 6 — эксперимент [14].

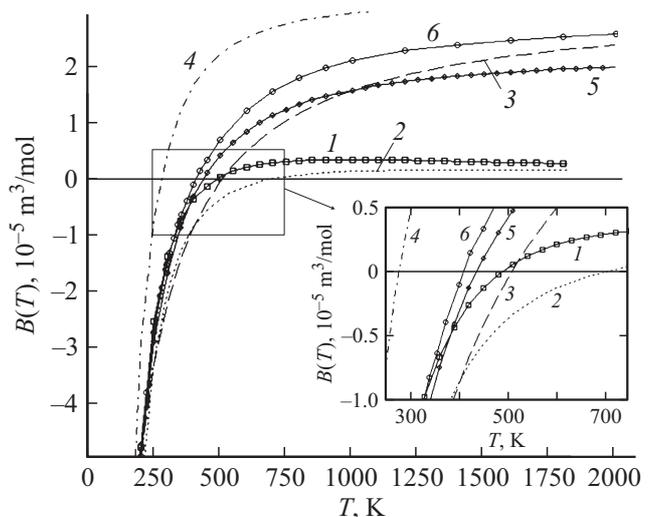


Рис. 9. Зависимость $B(T)$ для аргона. Расчет: 1 — (22) при $D_0 = 2.064$, 2 — уравнение (П4), 3 — уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 — Бертло, 5 — Редлиха–Квонга, 6 — эксперимент [14].

Таблица относительных погрешностей (%)

Уравнения	δZ_c	δu_c	$\delta(\partial\Pi/\partial\tau)_c$	δT_B	δC_P^{\max}	δu_P^{\min}	$\delta \alpha_P^{\max}$
(14) $D_0 = 3.070$	0.93	7.4	14.8	0.01	46.55	17.39	14.7
(14) $D_0 = 2.064$	1.3	3.3	8.9	18.7	29.96	20.2	11.4
(П1)	6.2	2.9	1.9	71.2	9.0	24.7	6.0
Ван-дер-Ваальса	28.5	29.2	33.3	23.2	43.3	7.2	4.7
Бертло	28.5	43	16.7	32.9	44.8	11.2	22.9
Редлиха–Квонга	14.1	27.9	18.4	5.8	5.4	1.8	6.8

температур количественные результаты, предсказываемые в моделях с ОСЦ-потенциалами, нельзя признать удовлетворительными. Этот общий недостаток вытекает, по-видимому, из приближенного характера модельных потенциалов (16), (П1) и выражения для свободной энергии (1). Заметим, что точность вычисления T_B по формуле (23) при $D_0 = 2.064$ значительно выше, чем по формуле (П5). Значение T_B , определяемое по формуле (23), можно еще более приблизить к экспериментальному (таблица), если в расчете использовать $D_0 = 3.070$. Но такой шаг неизбежно приводит к ощутимой потере точности для других величин. Кривые 3–5 на рис. 9 построены по выражениям для ВВК, получаемым из соответствующих эмпирических УС [16].

Заметим, что зависимости $B(T)$, найденные по эмпирическим УС являются монотонными функциями температуры.

В таблице приведены относительные погрешности некоторых величин в КТ и надкритической области. В последних трех столбцах — погрешности экстремальных значений C_P , u и α при $P = 10$ МПа.

По мнению автора [17] значение $(\partial\Pi/\partial\tau)_c$ „в действительности составляет около семи“, в расчетах использовалось $(\partial\Pi/\partial\tau)_c = 6.0$, поэтому не исключена корректировка значений D_0 с последующим изменением всех погрешностей, представленных в таблице.

Для выполнения расчетов свойств модельной системы на линии насыщения необходимо найти плотности ω_1, ω_2 сосуществующих фаз, которые являются решениями системы нелинейных уравнений, отвечающих условиям равновесия фаз:

$$\begin{cases} \Pi(\omega_1, \tau) = \Pi(\omega_2, \tau), \\ \mu(\omega_1, \tau) = \mu(\omega_2, \tau), \end{cases} \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} \mu(\omega, \tau) = & \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = T_c \tau \left[\ln \left(\frac{\omega}{\tau^{3/2}} n_c \lambda_c^3 \right) \right. \\ & \left. + \frac{x_c \omega}{\tau} D - \frac{v(0)}{2T_c \tau} - \frac{q_c^2}{x_c J_1(x_c)} \frac{J_3(\omega, \tau)}{\tau} \right] \end{aligned}$$

— химический потенциал,

$$J_3(\omega, \tau) = 3(p^2(x)p_1(x) + g^2(x)g_1(x)) = \frac{3}{4(1+x)^{1/4}},$$

$$x = \frac{x_c \omega}{\tau}.$$

Данные измерений скорости звука в аргоне вдоль линии насыщения указывают на существование минимума на кривой $u(T)$ в КТ (кривая 6, рис. 8). Среди теоретических кривых, показанных на рис. 9, такой минимум обнаруживает только кривая 1, построенная по уравнению (14) для „предельного“ потенциала (16) и качественно верно передающая зависимость $u(T)$. Кроме того, нижняя часть, соответствующая газовой ветви бинодали, с точностью около 5% описывает экспериментальный участок кривой $u(T)$ в газовой фазе. Однако верхняя ветвь кривой 1 неудовлетворительна в количественном отношении. Это связано с возрастающими при понижении температуры погрешностями плотности жидкости на линии насыщения.

На кривой 2 рис. 8 обращает на себя внимание точка самопересечения. Этот факт можно было бы интерпретировать как эффект Шнейдера, который заключается в том, что при $T < T_c$ скорость звука в жидкой фазе меньше скорости звука в насыщенном паре и наблюдается на эксперименте для некоторых веществ [18]. Однако по данным измерений $u(T)$ на линии насыщения, как видно из рис. 8, этот эффект в аргоне отсутствует [14]. Поэтому УС (П2) следует признать не состоятельным при описании скорости звука на линии равновесия фаз.

Эмпирические уравнения воспроизводят только верхний участок (скорость в жидкой фазе) экспериментальной зависимости $u(T)$. „Газовые“ ветви $u(T)$ линий 3–5 монотонно возрастают с увеличением температуры, что не согласуется с соответствующим участком экспериментальной кривой 6.

Заключение

При описании некоторых свойств простых жидкостей в [10] с использованием модельных двухпараметрических ОСЦ-потенциалов получены удовлетворительные результаты. Однако здесь показано, что в этих моделях погрешность определения T_B чрезвычайно высока, а поведение скорости звука на линии насыщения не соответствует реальной картине, наблюдаемой на эксперименте. Поэтому с целью более адекватного воспроизведения данных измерений расчеты термодинамических свойств простых жидкостей выполняются с привлечением четырехпараметрического ОСЦ-потенциала взаимодействия. Решение задачи определения четырех параметров для описания свойств модельной системы выполняется в рамках подхода, основанного на специфическом свойстве линий уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$. Из асимптотического характера поведения правой ветви линии уровня при $\delta, \varepsilon \rightarrow 0$ ($D = \text{const}$), отвечающего закону $\varepsilon(D-1)\delta^4$, вытекают важные для последующих расчетов следствия:

— исходный четырехпараметрический ОСЦ-потенциал преобразуется к потенциалу с двумя постоянными, зависящими от одного варьируемого параметра D ;

— термодинамические функции сохраняют влияние взаимодействия в виде зависимости только от D и являются асимптотически точными.

Таким образом, описание термодинамики системы с четырехпараметрическим потенциалом удалось свести к анализу простых уравнений, связанных с „предельным“ потенциалом посредством одного параметра D . Сравнение теоретических расчетов и данных измерений осуществляется с учетом выбора оптимального значения D_0 . Значение D_0 находится из условия минимума суммы квадратов относительных отклонений теоретических значений некоторых свойств от экспериментальных в КТ и надкритической области.

Сравнивая модели с предельным (16) и простейшим (П1) потенциалами взаимодействия, нетрудно заметить, что первая из них является более успешной при описании скорости звука в надкритической области, ВВК и расчете T_B , что достигнуто ценой потери точности в расчетах $C_P(T)$, $\alpha(T)$. Кроме того, только первая модель дает качественно верную картину поведения $u(T)$ на линии насыщения, а „газовая“ ветвь зависимости $u(T)$ описывает соответствующий участок экспериментальной кривой с хорошей точностью $\propto 5\%$. Вторая из этих моделей с УС (П2) при расчете $C_P(T)$, $\alpha(T)$ может конкурировать по точности даже с УС Редлиха—Квонга — наиболее удачным из эмпирических двухконстантных УС кубического типа. Однако обе модели существенно уступают всем эмпирическим УС при воспроизведении зависимости $B(T)$ в области $T > T_B$. Анализ предсказательных возможностей моделей с ОСЦ-потенциалами на основе совокупности полученных количественных результатов с привлечением необходимого экспериментального материала приводит к заключению о том, что модель с предельным потенциалом является более пригодной.

Причины отклонений результатов этих моделей от эксперимента связаны с приближенным характером выражения для свободной энергии и используемого в расчетах потенциала взаимодействия. Отклонения будут более значительными при выходе за пределы применимости моделей. Эти пределы определяются, во-первых, областью высоких давлений, где следует ожидать проявления эффектов многочастичных сил в реальных системах и, во-вторых, областью низких температур, где увеличение отклонений связано со значительными погрешностями плотности жидкой фазы на линии насыщения.

В заключение отметим, что рассмотренная выше задача может быть решена и в обратном пределе, т.е. когда $\varepsilon, \delta \rightarrow \infty$ и $D = \text{const}$. В этом случае доминирующую роль в исходном потенциале будет играть второе слагаемое, что не удивительно, поскольку оба слагаемых, образующих четырехпараметрический потенциал, эквивалентны с точки зрения физики задачи.

Автор выражает искреннюю благодарность А.Ю. Захарову за внимание к работе и обсуждение результатов.

Приложение

Семейство простейших двухпараметрических ОСЦ-потенциалов, рассмотренных в [10], содержит потенциал

$$v(r) = \frac{A}{4\pi a^2} \frac{\exp(-ar/\sqrt{2})}{r} \sin\left(\frac{ar}{\sqrt{2}}\right), \quad (\text{П1})$$

с положительными параметрами и фурье-образом $\tilde{v}(k) = A/(k^4 + a^4)$. УС для потенциала (П1) в приближении (1) имеет вид

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{6\pi\sqrt{2}\beta} \left[\frac{3 + q^2(x)}{4\sqrt{q(x)}} - 1 \right]. \quad (\text{П2})$$

Здесь $w = A/a^4$, $x = n\beta w$, $q(x) = \sqrt{1+x}$.

Система (4) с УС (П2) сводится к линейному уравнению с решением $x_c = n_c\beta_c w = 4/5$. Связь параметров A и a с координатами КТ устанавливается равенствами

$$a = (50\pi\sqrt{2}n_c(9/5)^{9/4})^{1/3}, \quad A = a^4 x_c / n_c \beta_c. \quad (\text{П3})$$

Потенциальная функция (П1) с параметрами, вычисленными по n_c и $\beta_c = 1/k_B T_c$ для аргона, представлена кривой 6 на рис. 3. Из УС (П2) с учетом соотношений (П3) легко найти значение изотермической сжимаемости $Z_c = P_c \beta_c / n_c = 0.2739$. Разложение УС (П2) по степеням плотности приводит к следующему выражению для ВВК:

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left(1 - \frac{a^3 w}{32\sqrt{2}\pi k_B T} \right). \quad (\text{П4})$$

Функция $B(T)$ на рис. 9 представлена кривой 2 и обращается в нуль при температуре

$$T_B = \frac{a^3 w}{32\sqrt{2}\pi k_B} = \frac{5}{4} \left(\frac{9}{5} \right)^{9/4} T_c \approx 4.69 T_c. \quad (\text{П5})$$

В модели с предельным потенциалом (16) отношение T_B/T_c , составляющее для инертных газов $T_B/T_c \approx 2.65-2.75$, зависит от управляющего параметра D .

Список литературы

- [1] Зубарев Д.Н. // ДАН СССР. 1954. Т. 35. № 4. С. 757.
- [2] Zakharov A.Yu. // Phys. Lett. A. 1990. Vol. 147. N 7, 8. P. 442-444.
- [3] Захаров А.Ю., Локтионов И.К. // ТМФ. 1999. Т. 119. № 1. С. 167.
- [4] Локтионов И.К. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 529-536.
- [5] Захаров А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 13. С. 70-75.
- [6] Захаров А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 19. С. 1-4.
- [7] Захаров А.Ю. // Известия РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 7. С. 938-944.
- [8] Vaus M., Tejero C.F. Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions. Brussels and Madrid: Springer, 2008. 374 p.

- [9] *Рюэль Д.* Статистическая механика. Строгие результаты / Под ред. Р.А. Минлоса. Пер. с англ. И.Д. Новикова, В.М. Герщика. М.: Мир, 1971. С. 367.
- [10] *Локтионов И.К.* // ТВТ. 2012. Т. 50. № 6. С. 760–768.
- [11] *Алтунин В.В., Гадецкий О.Г.* // ТВТ. 1971. Т. 9. № 3. С. 527–534.
- [12] *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- [13] Таблицы физических величин. Спр. / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- [14] *Jacobsen R.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18. N 2. P. 639.
- [15] *Каганер М.Г.* // ЖФХ. 1958. Т. XXXI1. № 2. С. 332–340.
- [16] *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: „Энергия“, 1977. 248 с.
- [17] *Новиков И.И.* Теория Ван-дер-Ваальса и критические явления. В кн.: Уравнения состояния газов и жидкостей. К столетию уравнения Ван-дер-Ваальса / М.: Наука, 1975. С. 264.
- [18] *Ноздрев В.Ф., Федорищенко Н.В.* Молекулярная акустика. М.: Высшая школа, 1974. 288 с.