

PACS: 05.20.-y, 05.20.Jj, 05.70.-a, 05.70.Ce, 05.70.Fh, 64.10.+h, 65.20.-w

И.К. Локтионов¹, С.В. Терехов², О.А. Рубцова¹

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЦИЛЛИРУЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

¹Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 17 октября 2013 года

В рамках метода Гиббса выполнено исследование равновесных термодинамических свойств простой жидкости с четырехпараметрическим осциллирующим потенциалом взаимодействия частиц. Вычисление параметров исходного потенциала сведено к однопараметрической задаче. Потенциал взаимодействия частиц и характеристики вещества представлены в виде асимптотически точных функций от одного варьируемого параметра. Оптимальное значение этого параметра найдено с учетом согласования результатов теоретических расчетов с отдельными экспериментальными данными и использовано для демонстрации прогностических возможностей модели на линии насыщения и в надкритической области.

Ключевые слова: тепловое равновесие, метод Гиббса, взаимодействие, осциллирующий потенциал, линия насыщения, простая жидкость

В рамках методу Гіббса виконано дослідження рівноважних термодинамічних властивостей простої рідини з чотирьохпараметричним осцилюючим потенціалом взаємодії часток. Обчислення параметрів вихідного потенціалу зведене до однопараметричного завдання. Потенціал взаємодії часток і характеристики речовини представлено у вигляді асимптотично точних функцій від одного варійованого параметра. Оптимальне значення цього параметра знайдено з урахуванням узгодження результатів теоретичних розрахунків з окремими експериментальними даними і використано для демонстрації прогностичних можливостей моделі на лінії насичення та в надкритичній області.

Ключові слова: тепла рівновага, метод Гіббса, взаємодія, осцилюючий потенціал, лінія насичення, проста рідина

1. Введение

Актуальность теоретического вычисления термодинамических характеристик чистого вещества определяется их использованием при решении раз-

личных научно-технических проблем. Одним из методов, применяемых для определения тепловых свойств вещества, является статистический подход Гиббса. Его применение сводится к решению ряда задач, таких как:

- 1) выбор термодинамически устойчивого потенциала взаимодействия частиц;
- 2) вычисление (оценка) конфигурационного интеграла (КИ) системы;
- 3) нахождение аналитического выражения для термодинамического потенциала с выбранными аргументами;
- 4) получение уравнения состояния (УС) и его применение для расчета теплофизических свойств модельной системы.

В силу отсутствия надежных экспериментальных данных по потенциалам межчастичных взаимодействий решение первой задачи сводится к выбору модельного потенциала, который аппроксимирует основные свойства так называемых «реальных» потенциалов. При решении второй из указанных задач исследователи сталкиваются со значительными математическими трудностями, которые были преодолены в случае, рассмотренном в [1]. Если взаимодействие между частицами осуществляется посредством парноаддитивного потенциала, допускающего разложение в ряд Фурье, то можно получить явное выражение для КИ системы. Новое представление для КИ, которое в термодинамическом пределе совпадает с результатом [1], было получено в работе [2] с использованием теоремы Вейля.

В работе [3] исследована система с объемом V , состоящая из N частиц с массой m_0 , попарное взаимодействие между которыми определяется потенциалом $v(|\mathbf{r}|)$ с фурье-образом $\tilde{v}(k)$. КИ такой классической системы приводится к интегралу типа Лапласа и вычисляется в квадратичном приближении методом перевала. Частный случай ($\tilde{v}(k) > 0$) кратко изложен 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); $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$ ($\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$ – тепловая длина волны де Бройля, h – постоянная Планка); $n = N/V$ – плотность числа частиц; $v_0 = v(0)$ – значение потенциала при $r = 0$; $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$ – значение фурье-образа потенциала взаимодействия при $k = 0$; $I(n, \beta) = \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k))$ – интеграл, зависящий от

параметров потенциала взаимодействия и определяющий термодинамические величины (Ω – область определения функции $\tilde{v}(k)$).

Идеи, сформулированные в работах [2,3], получили дальнейшее развитие в ряде современных публикаций [5–8], в которых был предложен единый подход к описанию микроканонического и канонического ансамблей классической статистической механики. Подчеркнем, что впервые выражение (1) в несколько ином виде было получено в [1] методом коллективных переменных.

2. Потенциал взаимодействия частиц

Для вычисления КИ и анализа термодинамических свойств на основе свободной энергии (1) необходимо задать вид потенциальной функции $v(|\mathbf{r}|)$, найти ее фурье-образ $\tilde{v}(k)$ и вычислить интеграл $I(n, \beta)$. Точный вид потенциала взаимодействия частиц неизвестен, поэтому для решения первой задачи привлекают модельные потенциалы. Они подчиняются естественным физическим условиям.

Первое условие вытекает из приближения (1) и связано с разложимостью потенциальных функций в ряд Фурье. Заметим, что потенциалы с интенсивным отталкиванием, в том числе потенциал Леннарда–Джонса, не могут быть подвергнуты исследованию в рамках приближения (1). *Второе условие* состоит в выполнении строгого неравенства $\tilde{v}(k) > 0$, которое обеспечивает термодинамическую устойчивость системы и существование термодинамического предела [9]. *Третье условие* заключается в том, что функция $v(|\mathbf{r}|)$ должна обладать, по крайней мере, качественными свойствами «реальных» взаимодействий – отталкиванием на малых и притяжением на больших расстояниях. *Четвертое условие* состоит в требовании относительной простоты фурье-образа $\tilde{v}(k)$, для которого интеграл $I(n, \beta)$ вычисляется точно. Заметим, что не все потенциалы взаимодействия, удовлетворяющие перечисленным требованиям (например, линейная комбинация гауссовых потенциалов), приводят к аналитическому решению задачи.

В работах [10,11] показано, что «простейшие» потенциалы в приближении (1) позволяют путем несложных вычислений получить некоторые удовлетворительные количественные результаты и аналитические выражения для термодинамических функций простых жидкостей. Однако ряд вопросов, неразрешимых в рамках двухпараметрических моделей, не были исследованы в работах [10,11]. К примеру, теоретическая оценка температуры Бойля отличается от экспериментального значения более чем на 90%, а расчет скорости звука на линии насыщения даже качественно не соответствует наблюдаемой в эксперименте картине.

Улучшения количественного согласия теории с экспериментальными данными можно добиться путем использования модельных потенциалов с большим числом параметров. Поэтому ниже предпринята попытка описания свойств простых жидкостей с использованием четырехпараметрического осциллирующего (ОСЦ) потенциала взаимодействия. Представим его в виде линейной комбинации однотипных двухпараметрических ОСЦ-потенциалов из [10]:

$$v(r) = v_A(r) + v_B(r), \quad (2)$$

где $v_{A(B)}(r) = \frac{A}{12\pi a^4 r} \exp\left(-\frac{ar}{2}\right) \left[\exp\left(-\frac{ar}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}ar}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right]$ (для индекса

B параметры A и a заменяют на параметры B и b соответственно). Фурье-образ потенциала (2)

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^6 + a^6} + \frac{B}{k^6 + b^6} \quad (3)$$

удовлетворяет неравенству $\tilde{v}(k) > 0$, если его параметры $a, A, b, B > 0$. Дальнейшее решение задачи сводится к отысканию таких значений a, A, b, B , при которых отклонения теоретических кривых от экспериментальных линий будут минимальными.

При поиске теоретических параметров в случае двухпараметрических моделей [10] успешно используется 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 индексом «с» обозначены величины, относящиеся к критической точке (КТ). Для решения аналогичной задачи в случае потенциала (2) системы уравнений (4) недостаточно, несмотря на то, что она является составным элементом предлагаемой вычислительной схемы.

Для нахождения параметров a, A, b, B потенциала (2) помимо системы (4) необходимо привлечение дополнительных условий, связывающих параметры a, A, b, B с измеряемыми величинами. Такими условиями могут быть, например, термодинамические соотношения, зависящие от скорости звука, коэффициента Джоуля–Томсона и производной давления по температуре в КТ, отношение T_B/T_c или какие-либо другие P – V – T -данные. Другими словами, поставленная задача сводится к решению численными методами определенной системы нелинейных уравнений относительно неизвестных параметров a, A, b, B .

Следует отметить, что определение значений параметров a, A, b, B с помощью метода наименьших квадратов представляет собой чрезвычайно громоздкую процедуру [12]. Кроме того, его применение для подгонки параметров по одной из термодинамических характеристик может привести к неудовлетворительному описанию других тепловых свойств вещества [13].

Неклассический подход к определению оптимальных значений параметров потенциала межчастичного взаимодействия позволит не только найти их числовые значения, но и наилучшим образом воспроизвести массив экспериментальных данных по различным тепловым свойствам вещества.

3. Идея решения задачи

Отправным пунктом для построения термодинамики системы с модельным потенциалом (2) является приближение (1) для свободной энергии F . Вычисление $I(n, \beta)$, определяющего F , не вызывает принципиальных трудностей и сводится после интегрирования по угловым переменным в сферических координатах к одномерному интегралу по k от логарифма дробно-рациональной функции k . Применение теории вычетов к получившимся интегралам приводит к следующему результату

$$I(n, \beta) = \frac{a^3}{6\pi} \left[Q(x) - (1 + \delta^3) \right], \quad (5)$$

где $Q(x) = \sqrt{1 + \delta^6 + xd + 2q(x)\delta^3}$, $x = n\beta w$ ($w = A/a^6$), $d = 1 + \varepsilon$ ($\varepsilon = B/A$), $q(x) = \sqrt{1 + xD}$, $D = 1 + \varepsilon/\delta^6$, $\delta = b/a$. Заметим, что потенциал (2) при $r = 0$ и его фурье-образ (3) при $k = 0$ принимают конечные значения, равные $v(0) = (A/a^3 + B/b^3)/12\pi$, $\tilde{v}(0) = wD$. Подставляя (5) в (1), имеем

$$F = F_{\text{id}} - \frac{N}{2} (v(0) - n\tilde{v}(0)) + \frac{Va^3}{12\pi\beta} \left[Q(x) - (1 + \delta^3) \right]. \quad (6)$$

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

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w D}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} J(x), \quad (7)$$

где обозначено $J(x) = Q(x) - (1 + \delta^3) - xQ_1(x)$, $Q_1(x) = (d + 2\delta^3 q_1(x))/2Q(x)$, $q_1(x) = D/2q(x)$.

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

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_c = \frac{1}{\beta_c} \left(1 + x_c D + \frac{a^3 x_c^2}{12\pi n_c} J_1(x_c) \right) = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_c = w \left(D + \frac{a^3 x_c}{12\pi n_c} J_1(x_c) + \frac{a^3 x_c^2}{12\pi n_c} J_2(x_c) \right) = 0, \end{cases} \quad (8)$$

где величины

$$\begin{aligned} J_1(x_c) &= -Q_1^2(x_c)/Q(x_c) - \delta^3 q_1^2(x_c)/q(x_c)Q(x_c), \\ J_2(x_c) &= 3 \left[\frac{Q_1^3(x_c)}{Q^2(x_c)} + \delta^3 \frac{q_1^2(x_c)Q_1(x_c)}{q(x_c)Q^2(x_c)} + \delta^3 \frac{q_1^3(x_c)}{q^2(x_c)Q(x_c)} \right], \end{aligned}$$

возникающие при дифференцировании $J(x)$ по n , вычисляются в КТ.

Система (8) сводится к одному нелинейному уравнению относительно неизвестной $x_c = n_c \beta_c w$, зависящей от двух положительных безразмерных параметров δ и ε . Введя обозначение $q_c^2 = 1 + x_c D$, из первого уравнения системы (8) выразим

$$\frac{a^3}{12\pi n_c} = - \frac{q_c^2}{x_c^2 J_1(x_c)} \quad (9)$$

и подставим его во второе уравнение (8). После несложных преобразований получим

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

Для семейства потенциалов, рассмотренных в [14], уравнение (10) имеет точное аналитическое решение. В частности, если $\varepsilon = 0$ ($B = 0$), то в потенциале (2) исчезает второе слагаемое, и для «простейшего» ОСЦ-потенциала (П.1) уравнение (10) переходит в линейное с решением $x_c = 2/3$. Корни уравнения (10) $x_c = x_c(\varepsilon, \delta)$, найденные численно, и соответствующие им значения ε и δ могут быть 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), полученное из УС (7) с учетом соотношения (9), имеет универсальный вид, т.е. не содержит индивидуальных характеристик вещества. Поэтому форма поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ сохраняет свой вид независимо от конкретного вещества, а решения уравнения (10) могут быть использованы для расчетов свойств любой простой жидкости. Фрагмент этой поверхности представлен на рис. 1.

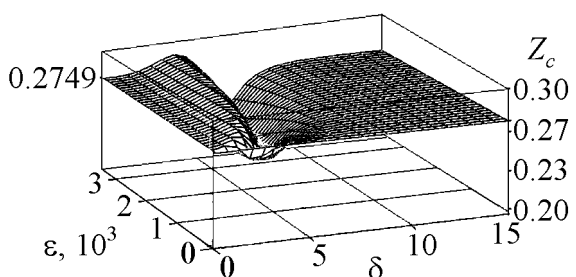


Рис. 1. Фрагмент поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$

Детальный анализ результатов численных расчетов линий уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ позволяет установить, что линии уровня, соответствующие левому склону поверхности, при $Z_c > 0.2749$ имеют степенные асимптоты, задаваемые уравнениями $\varepsilon = (D - 1)\delta^6$. На рис. 2 представлены линии уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ и асимптоты к левым ветвям этих линий.

Из этого геометрического факта, который не нашел пока теоретического объяснения, но подтверждается численными расчетами, вытекают полезные термодинамические следствия, позволяющие существенно упростить решение задачи описания свойств модельной системы.

При исследовании решений уравнения (10) и формы потенциальной кривой $v(r)$ вдоль левых ветвей линий уровня (рис. 2) была установлена их асимптотическая устойчивость при согласованном стремлении параметров ε и δ к бесконечности, если параметр D сохраняется постоянным ($\varepsilon, \delta \rightarrow \infty$ и $D = \text{const}$,

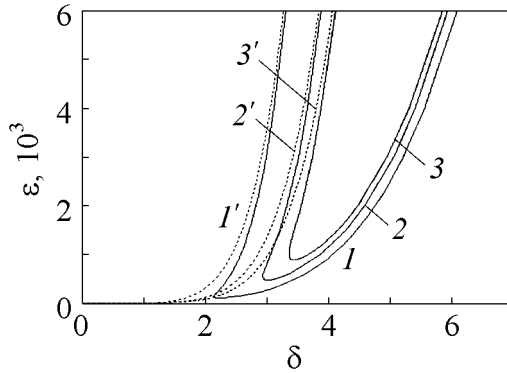


Рис. 2. Линии уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ и асимптоты левых ветвей линий уровня для Z_c : 1 – 0.278; 2 – 0.282; 3 – 0.284; 1', 2', 3' – асимптоты линий 1, 2, 3 соответственно

далее по тексту D -предел). Кроме того, в D -пределе термодинамические свойства утрачивают зависимость от параметров ε и 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 . С одной стороны, это существенно упрощает задачу и делает теорию более привлекательной [17], но с другой – ограничивает возможности адекватного описания термодинамики модельной системы. Существование асимптотической зависимости термодинамических свойств от параметра D позволяет получить компактные и удобные для практического применения соотношения. Действительно, 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 $\varepsilon \gg 1$ ($\delta \gg 1$) и $D = \text{const}$ слагаемые, получаем

$$J(x_c) = \left[\frac{2 + x_c(D-1)}{2(q_c^2 - x_c)^{1/2}} - 1 \right] \delta^3, \quad J_1(x_c) = -\frac{(D-1)^2}{4(q_c^2 - x_c)^{3/2}} \delta^3, \quad (12)$$

$$J_2(x_c) = \frac{3}{8} \frac{(D-1)}{(q_c^2 - x_c)^{5/2}} \delta^3,$$

$$a = \frac{4}{\delta} \left(\frac{3\pi q_c^2 n_c}{4x_c^2 (D-1)^2} (q_c^2 - x_c)^{3/2} \right)^{1/3}. \quad (13)$$

В D -пределе интегралы (12), (13) расходятся, но так как все термодинамические функции определяются отношением какой-либо пары этих интегралов, то расходимости исчезают вследствие сокращения сингулярных множителей δ^3 .

Например, УС (7) с учетом асимптотических формул (12) и (13) принимает вид

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

Входящая в УС (14) величина

$$x_c = x_c(D) = \frac{1}{6D} \left[\sqrt{1 + \frac{24D}{D-1}} - 1 \right] \quad (15)$$

является корнем квадратного уравнения $3D(D-1)x_c^2 + (D-1)x_c - 2 = 0$, к которому в D -пределе сводится уравнение (10). Отрицательный корень не имеет физического смысла и поэтому не рассматривается. Заметим, что главные члены $J(x)$, $J_1(x)$, $J_2(x)$ вне области КТ имеют вид, аналогичный (12), (13), с той лишь разницей, что величины $x = n\beta w$, $q = \sqrt{1+xD}$ вычисляются в состояниях, отличных от критического. Последующие приближения для $J(x_c)$, $J_1(x_c)$, $J_2(x_c)$ содержат как не зависящие от δ , так и пропорциональные возрастающим отрицательным степеням δ аддитивные поправки. Они могут играть роль в области малых значений параметров ε и δ , где осцилляции потенциала $v(r)$ весьма значительны и потенциальная кривая имеет специфическую форму, которая далека от соответствующей «реальным» потенциалам.

На рис. 3 представлены потенциальные кривые, построенные по формуле (2) для различных значений $\varepsilon(\delta)$ вдоль линии уровня $Z_c = 0.282$. Из рисунка видно, что потенциальная функция $v(r)$ при относительно небольших ε и δ испытывает сильные осцилляции на малых расстояниях. Но для рассматриваемой задачи область малых ε и δ не является актуальной. Если увеличивать ε и δ , сохраняя при этом D постоянным, то первый минимум и первый максимум начинают уменьшаться, приближаясь постепенно к своим предельным значениям, а потенциальная кривая переходит к форме, при которой воспроизводятся основные черты «реальных» потенциалов взаимодействия (рис. 3, кривая 5).

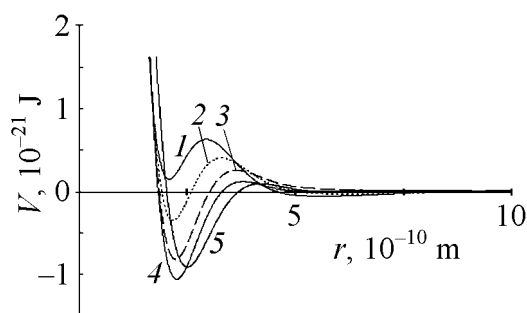


Рис. 3. Эволюция формы потенциала (2) на линии уровня $Z_c = 0.282$ в зависимости от ε : 1 – 500, 2 – 1000, 3 – 10^4 , 4 – 10^7 , 5 – «простейший» потенциал (П.1)

Правые ветви линий уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ и линия максимумов перечисленными выше свойствами не обладают. Поэтому асимптотические соотношения типа (12), (13) здесь отсутствуют. Заметим, что часть поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$, расположенная правее «оврага» – впадины, лежит ниже асимптотической плоскости $Z_c = 0.2749$, что соответствует критической сжимаемости в модели с «простейшим» потенциалом (П.1) и меньше экспериментального значения для аргона. Для полноты картины следует отметить, что в области, где $\varepsilon \approx 1$, $\delta \approx 1$, форма потенциала (2) близка к кривой б,

рис. 3, а расчет термодинамических свойств необходимо выполнять с использованием исходных соотношений для $J(x_c)$, $J_1(x_c)$, $J_2(x_c)$, определяемых после формулы (7) и системы (8).

При реализации условий D -предела в потенциале (2) оказывается доминирующим только второе слагаемое, а первое стремится к нулю. Из формулы (13) следует, что при $\delta \rightarrow \infty$ параметр $a \rightarrow 0$, но тогда из отношения $\delta = b/a$ находим, что $b = \delta a \rightarrow \text{const}$. Поскольку $x_c = n_c \beta_c w$ – решение уравнения, определяемое по формуле (15), то $w = \text{const} = A/a^6 = x_c/n_c \beta_c$. Следовательно, $A = w a^6 \propto (\text{Const}/\delta^6)w \rightarrow 0$. Подстановка A в $\varepsilon = B/A$ позволяет установить, что $B = \varepsilon A \propto \varepsilon(\text{Const}/\delta^6)w = w \text{Const}(D-1) = \text{const}$. Отсюда следует, что в D -пределе потенциальная кривая (2) принимает асимптотическую форму (близкую к кривой 5, рис. 3), определяемую вторым слагаемым в выражении (2) с постоянными, зависящими от «управляющего» параметра D . Таким образом, «предельный» потенциал идентичен «простейшему» ОСЦ-потенциалу (П.1) и имеет вид

$$v_B(r) = \frac{B(D)}{12\pi b(D)^4 r} \exp\left(-\frac{b(D)r}{2}\right) \left[\exp\left(-\frac{b(D)r}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}b(D)r}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right], \quad (16)$$

где $b(D) = 4 \left(\frac{3\pi n_c q_c^2}{4x_c^2 (D-1)^2} (q_c^2 - x_c) \right)^{1/3}$, $B(D) = \frac{x_c (D-1)}{n_c \beta_c} b^6(D)$.

Преимущество потенциала (16) и его отличие от «простейшего» потенциала состоит в том, что параметры $b(D)$, $B(D)$ не являются жестко определенными константами. На рис. 4 показан характер поведения потенциала (16) в зависимости от D . Заметим, что в пределе $D \rightarrow \infty$ (в этом случае асимптоты $\varepsilon = (D-1)\delta^6$ приближаются к прямой $\delta = 1$ и выходят на асимптотическую плоскость $Z_c = 0.2749$) параметры $b(D)$, $B(D)$ «предельного» потенциала (16) совпадают с параметрами «простейшего» потенциала. Кроме того, в этом случае все термодинамические функции совпадают, как и следует ожидать, с соответствующими функциями модели «простейшего» потенциала.

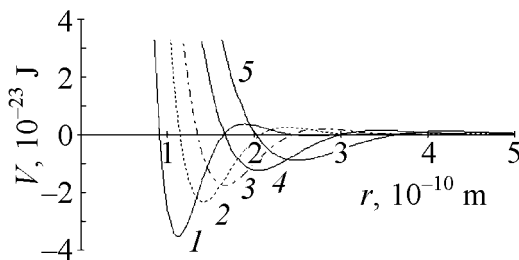


Рис. 4. Эволюция формы потенциала (16) в зависимости от параметра D : 1 – 1.1, 2 – 1.2, 3 – 1.356, 4 – 1.637, 5 – «простейший» потенциал (П.1)

4. Теплофизические свойства. Оптимальный управляющий параметр

Задача нахождения теплофизических свойств модельной системы сводится к определению в приведенных координатах зависимости плотности $\omega = n/n_c$ от температуры $\tau = T/T_c$ при 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), $J(\omega, \tau)$ представляет собой функцию $J(x)$ в приведенных переменных. Уравнение (17) может быть решено численно, однако в окрестности КТ возможно и аналитическое рассмотрение. Если решения этого уравнения найдены, то из свободной энергии (1) можно получить любые интересующие теплофизические свойства и провести их сравнение с экспериментом.

Все вычисления удобно проводить в приведенных координатах с помощью УС (17). Ниже представлены выражения, по которым производился расчет свойств:

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

2. Молярная изобарная теплоемкость

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

где

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\tau \omega^2 \frac{n_c^2}{\beta_c N_A} \left(1 + \frac{x_c \omega}{\tau} D - \frac{q_c^2 \omega}{J_1(x_c) \tau^2} J_1(\omega, \tau) \right),$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = n_c k_B \omega \left[1 + \frac{q_c^2}{\omega x_c^2 J_1(x_c)} \left(J(\omega, \tau) + \left(\frac{x_c \omega}{\tau} \right)^2 J_1(\omega, \tau) \right) \right].$$

3. Скорость звука

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

где M – молярная масса.

4. Коэффициент Джоуля–Томсона

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

При выводе выражений (18)–(21) использовано соотношение (9).

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

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_b T} \left[D - \frac{a^3 w}{48\pi k_b T} \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{\delta^9} + \frac{4\varepsilon}{\delta^3(1+\delta^3)} \right) \right].$$

В D -пределе это соотношение принимает более компактный вид

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

где температура Бойля T_B определяется равенством

$$T_B = T_c \frac{q_c^2 (q_c^2 - x_c)^{3/2}}{x_c D}. \quad (23)$$

Заметим, что в D -пределе используются асимптотические выражения для интегралов J и J_1 . Это означает, что влияние межчастичного взаимодействия на теплофизические свойства сохраняется в виде зависимости от одного параметра $D = 1 + \varepsilon/\delta^6$. Поэтому 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 асимптот $\varepsilon = (D - 1)\delta^6$ левых ветвей линий уровня $Z_c = \text{const}$ можно выделить одну с конкретным значением «управляющего» параметра D_0 , 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 нахождения значения параметра D_0 нужно использовать 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 будет служить условие минимума функции $\Phi(D)$.

Сопоставление полученных теоретических результатов с экспериментальными данными далее выполняется для аргона как наиболее изученного из простых веществ. Отметим, что 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 [14,15]. Если выбор значения параметра 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 использовали $Z_c = 0.292$, $u_c = 168.0$ m/s, $T_B/T_c = 2.740$ [15], $(\partial\Pi/\partial\tau)_c = 6.0$ [16]. В этом случае значение $D_0 = 1.356$. Привлечение дополнительных условий, связанных, например, с надкритической областью, может привести к изменению величины D_0 . Так, учет в (24) экстремальных значений теплоемкости C_p , скорости звука u [15] и коэффициента Джоуля–Томсона α [14] для аргона при постоянном давлении приводит к тому, что минимум $\Phi(D)$ достигается при $D_0 = 1.637$. Заметим, что потенциал (16) с $D_0 = 1.356$ и $D_0 = 1.637$ для аргона на рис. 4 представлен кривыми 3 и 4 соответственно.

5. Сравнение с экспериментом

В этом разделе сопоставляются результаты расчетов удельной изобарной теплоемкости C_p , коэффициента Джоуля–Томсона α и скорости звука u в надкритической области и на линии насыщения, выполненных по формулам (18)–(21), а также зависимость $B(T)$ для потенциала (16) и «простейшего» потенциала (П.1) с соответствующими величинами, полученными на основании двухконстантных УС кубического типа (уравнений Ван-дер-Ваальса, Бергло, Редлиха–Квонга [17]), и результатами экспериментов. Заметим, что все термодинамические данные представлены в виде функций абсолютной температуры. Зависимости $C_p(T)$, $u(T)$, $\alpha(T)$ при $P = 10$ МПа, а также $B(T)$, следующие из формул (18)–(22), представлены на рис. 5, 6. Расчеты по УС (17) при $D_0 = 1.356$ на рисунках не приводятся, поскольку в целом уступают по точности тому же уравнению при $D_0 = 1.637$. Для расчетов $C_p(T)$, $u(T)$, $\alpha(T)$ в надкритической области используются решения уравнения (17) – плотности $\omega(\tau)$ модельной системы, получаемые при различных температурах и давлении $\Pi = P/P_c$ ($P = 10$ МПа).

По результатам расчетов $C_p(T)$, представленных на рис. 5,а, можно заключить, что кривая 2, полученная в модели с «простейшим» потенциалом (П.1) в указанном температурном интервале наиболее точно аппроксимирует экспериментальные данные [15]. Следующим по точности оказывается уравнение Редлиха–Квонга, которому уступает уравнение (17) с «предельным» потенциалом (16). Можно заметить, что точка максимума кривой 5

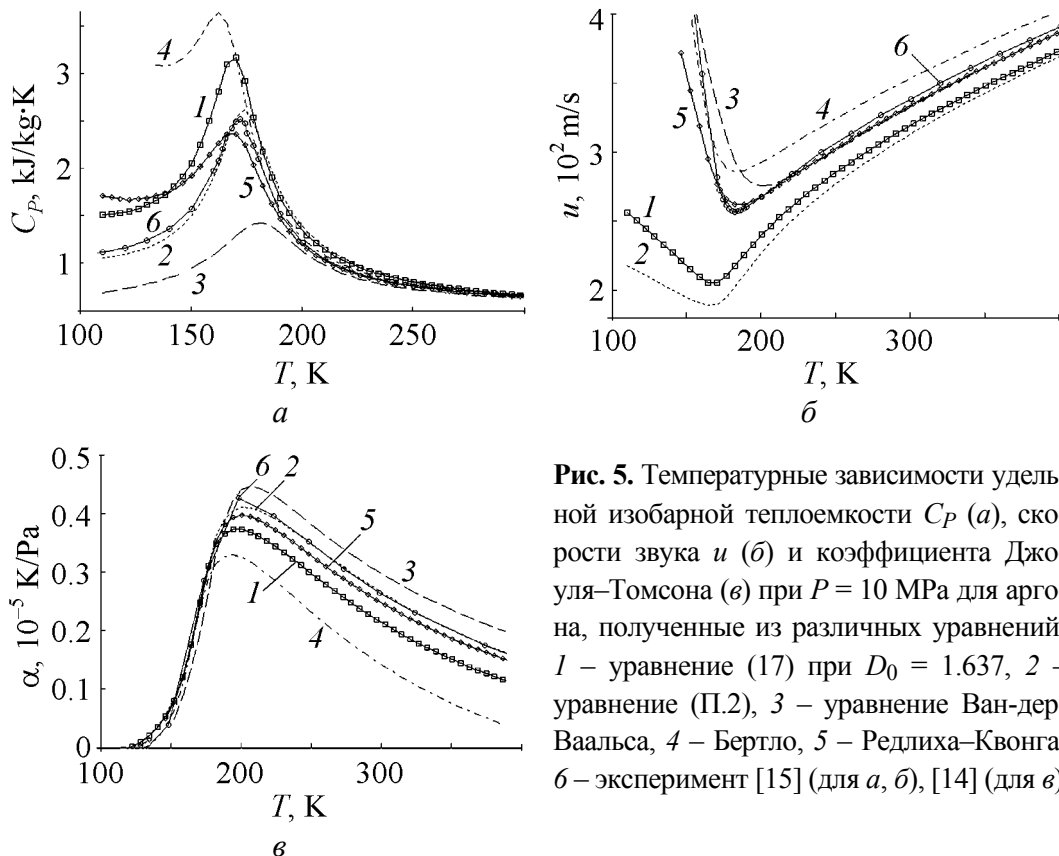


Рис. 5. Температурные зависимости удельной изобарной теплоемкости C_p (а), скорости звука u (б) и коэффициента Джоуля–Томсона (в) при $P = 10$ МПа для аргона, полученные из различных уравнений: 1 – уравнение (17) при $D_0 = 1.637$, 2 – уравнение (П.2), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Бергло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [15] (для а, б), [14] (для в)

лежит несколько правее экспериментального значения $T_{\max} = 172$ К. Погрешности $C_p(T)$ для всех теоретических кривых уменьшаются с ростом температуры.

На рис. 5,б изображены результаты теоретических расчетов и данные измерений [15] 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. Кривые 1 и 2, полученные в моделях с потенциалами (16) и (П.1), дают качественное согласие с экспериментом.

Результаты расчетов и данные измерений зависимости коэффициента Джоуля–Томсона для аргона при постоянном давлении показаны на рис. 5,в. В качестве комментария можно заметить, что последовательность используемых для расчетов $C_p(T)$ уравнений по точности описания сохраняется и в данном случае.

Как видно из рис. 5,а и в, погрешности $C_p(T)$, $\alpha(T)$, рассчитанные по УС (17), несколько выше, чем соответствующие погрешности в модели с «простейшим» ОСЦ-потенциалом (П.1). Однако эти преимущества модели с потенциалом (П.1) нивелируются при попытке расчета температуры Бойля T_B и описания с его помощью экспериментальных зависимостей $V(T)$ и $u(T)$ в надкритической области и на линии насыщения.

На рис. 6 показано поведение ВВК для аргона в зависимости от температуры. Для построения кривых 1 и 2, отвечающих моделям с «предельным» (16) и «простейшим» (П.1) потенциалами, использовали соотношения (22) и (П.4). Кривые 3–5 построены по выражениям для ВВК, получаемым из эмпирических УС [17]. Нетрудно заметить, что выражение (22) превосходит по точности (П.4), а в области низких температур $T < 400$ К демонстрирует хорошее количественное согласие с данными измерений.

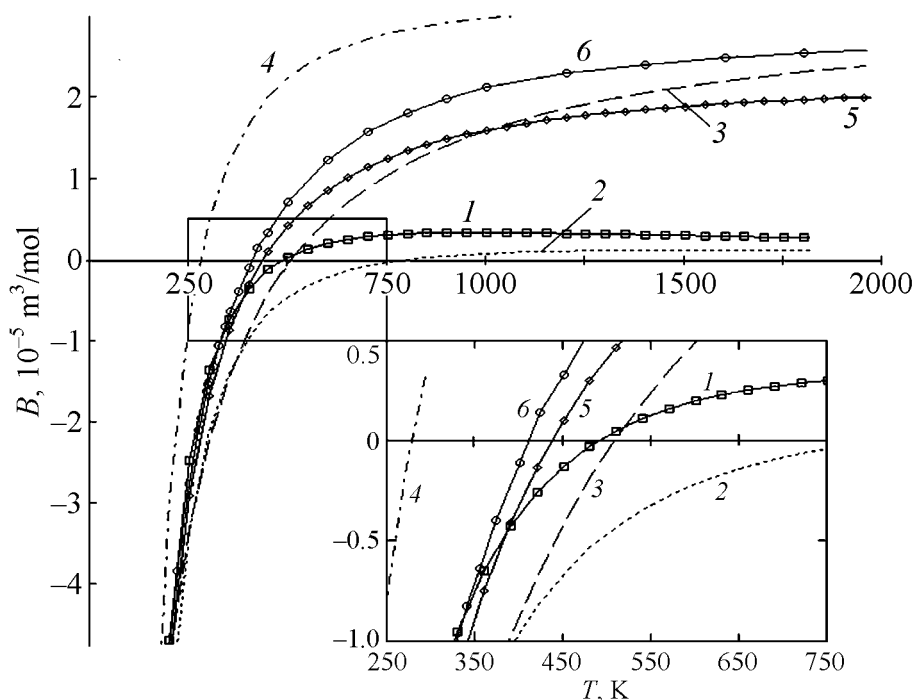


Рис. 6. Зависимость второго вириального коэффициента $B(T)$ от температуры для аргона: 1 – уравнение (22) при $D_0 = 1.637$, 2 – уравнение (П.4), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Бергло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [15]

Однако при качественно верном поведении кривых 1 и 2 в области высоких температур количественные результаты, предсказываемые в моделях с ОСЦ-потенциалами, нельзя признать удовлетворительными. Этот общий недостаток вытекает, по-видимому, из приближенного характера модельных потенциалов (16), (П.1) и выражения для свободной энергии (1). Кроме того, точность вычисления T_B по формуле (28) при $D_0 = 1.637$ значительно выше, чем по формуле (П.5). Значение T_B , определяемое по формуле (23), можно еще более приблизить к экспериментальному (см. таблицу ниже), если в расчете использовать $D_0 = 1.356$. Но такой шаг неизбежно приводит к заметной потере точности для других величин. Отметим, что функции $B(T)$, найденные по эмпирическим УС, монотонно зависят от температуры.

В таблице приведены относительные погрешности некоторых величин в КТ и надкритической области.

Таблица

Значения относительных погрешностей (%) для различных УС

Уравнение состояния	δZ_c	δu_c	$\delta(\partial\Pi/\partial\tau)_c$	δT_B	δC_P^{\max}	δu_P^{\min}	$\delta\alpha_P^{\max}$
(17) при $D_0 = 1.356$	2.1	7.1	12.8	0.05	42.1	17.4	15.8
$D_0 = 1.637$	0.003	3.0	6.7	18.8	26.4	20.3	12.4
(П.1)	5.8	4.8	2.5	96.3	4.2	26.6	3.7
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

Примечание. В последних трех столбцах указаны погрешности экстремальных значений C_P^{\max} , u_P^{\min} и коэффициента α_P^{\max} при $P = 10$ МПа.

Согласно [18] значение $(\partial\Pi/\partial\tau)_c$ «в действительности составляет около семи», а в приведенных 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 решения 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 $\mu(\omega, \tau) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{\tau}{\beta_c} \left[\ln\left(\frac{\omega}{\tau^{3/2}} n_c \lambda_c^3\right) + \frac{x_c \omega}{\tau} D - \frac{\beta_c v(0)}{2\tau} - \frac{q_c^2}{x_c J_1(x_c)} \frac{Q_1(\omega, \tau)}{\tau} \right] -$

химический потенциал; $Q_1(\omega, \tau) = \frac{\left(d + \frac{d^3 D}{q(x)}\right)}{2Q(x)} = \frac{(D-1)}{2(q^2 - x)^{1/2}} \delta^3$, $x = \frac{x_c \omega}{\tau}$, $q^2 = 1$

+ xD . На рис. 7 представлены результаты численного решения системы (25) совместно с бинадалями, рассчитанными по другим УС. Из рисунка видно, что кривые 1 и 2, рассчитанные по уравнениям соответственно (17) и (П.2), почти совпадают между собой, а их газовые ветви описывают

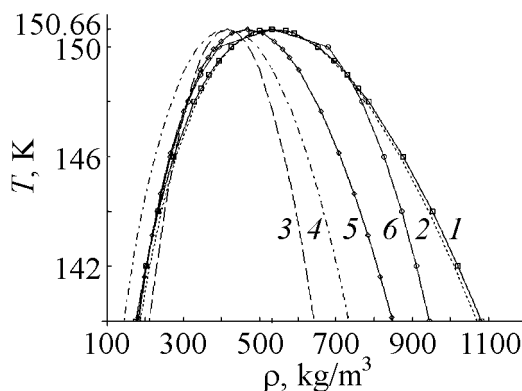


Рис. 7. Линии сосуществующих фаз: 1 – уравнение (17) при $D_0 = 1.637$, 2 – уравнение (П.2), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Бертло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [15]

эксперимент лучше, чем линии, полученные по эмпирическим уравнениям. Однако погрешности плотностей жидкой фазы при температурах $\tau < 0.98$ весьма значительны и вызваны, по-видимому, недостаточно интенсивным отталкиванием модельных потенциалов (16) и (П.1) на малых расстояниях.

Данные измерений скорости звука в аргоне вдоль линии насыщения указывают на существование минимума на кривой $u(T)$ в КТ (рис. 8, кривая б). Среди теоретических кривых, представленных на рис. 8, такой минимум обнаруживает только кривая 1, построенная по уравнению (17) для «предельного» потенциала (16) и качественно верно передающая зависимость $u(T)$. Кроме того, нижняя часть, соответствующая газовой ветви бинодали, описывает экспериментальный участок кривой $u(T)$ в газовой фазе с точностью около 5%. На кривой 2 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 (наблюдается на эксперименте для некоторых веществ [19]). Однако по данным измерений $u(T)$ на линии насыщения, как видно из рис. 8, этот эффект в аргоне отсутствует [15]. Поэтому УС (П.2) следует признать несостоятельным при описании скорости звука на линии равновесия фаз.

Эмпирические уравнения воспроизводят адекватную картину только для верхнего участка (скорость в жидкой фазе) экспериментальной зависимости $u(T)$, а уравнения Ван-дер-Ваальса и Редлиха–Квонга в довольно узком температурном интервале вблизи КТ показывают удовлетворительную точность.

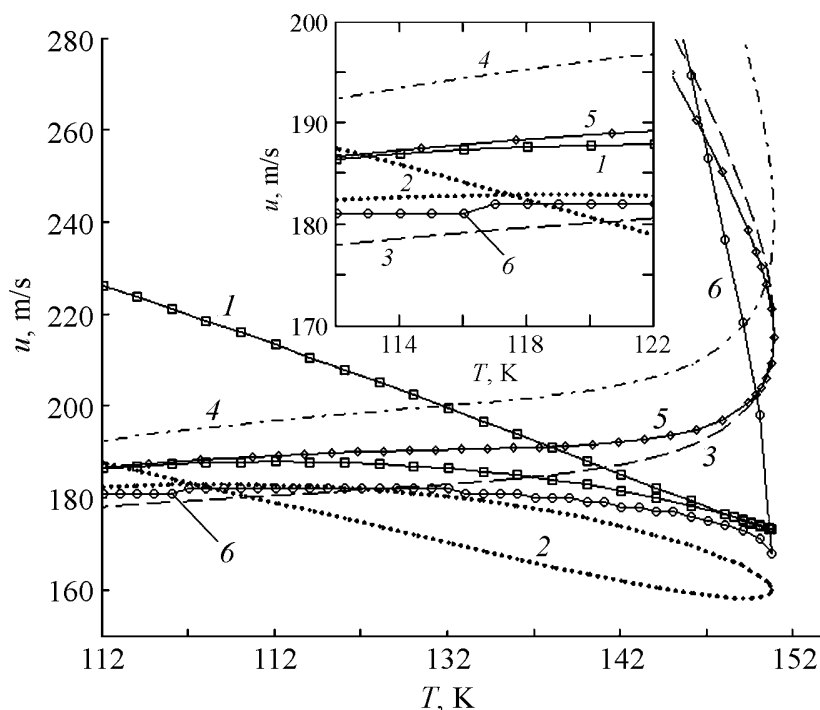


Рис. 8. Зависимость скорости звука аргона от температуры на линии сосуществующих фаз: 1 – уравнение (17) при $D_0 = 1.637$, 2 – уравнение (П.2), 3 – уравнение Ван-дер-Ваальса, 4 – Берггло, 5 – Редлиха–Квонга; 6 – эксперимент [24]

Однако «газовые» ветви $u(T)$ кривых 3–5 монотонно возрастают с увеличением температуры, что не согласуется с соответствующим участком экспериментальной кривой 6.

6. Заключение

В настоящей работе развиты предложенные в [10,11] идеи о возможности применения двухпараметрических ОСЦ-потенциалов для описания свойств простых жидкостей, в которых получены в целом удовлетворительные количественные результаты. Однако не все детали теоретического описания соответствуют экспериментальной картине. Температурные зависимости ВВК в количественном, а скорости звука на линии насыщения даже в качественном отношении нельзя признать удовлетворительными. Поэтому с учетом того, что возможности двухпараметрических моделей для исправления подобных несоответствий исчерпаны, в данной работе предпринята попытка использования четырехпараметрических ОСЦ-потенциалов. Эта модель позволяет более адекватно воспроизводить результаты экспериментов.

На наш взгляд, представляет интерес качественная сторона подхода к решению задачи, основанная на специфическом свойстве периферийной части поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$. В этой части удачно сочетаются основные черты «реальных» потенциальных кривых и простота расчетных формул с удовлетворительными результатами расчетов теплофизических свойств. Результаты расчетов показывают, что левые ветви линий уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ при $Z_c > 0.2749$ имеют степенные асимптоты $\varepsilon = (D - 1)\delta^6$. Из этого геометрического факта в D -пределе вытекает весьма важное для последующих расчетов следствие: асимптотически точные термодинамические функции сохраняют влияние межчастичного взаимодействия в виде зависимости только от одного варьируемого параметра D .

Таким образом, задачу определения оптимальных значений четырех параметров потенциала (2) удастся свести к нахождению одного значения D_0 путем минимизации суммы квадратов относительных отклонений теоретических значений некоторых свойств от экспериментальных. Расчеты, выполненные на линии насыщения и в надкритической области по УС (17) с учетом найденного значения D_0 , демонстрируют качественно верное, в отличие от УС (П.2), описание всех рассмотренных в работе свойств.

Модель с «предельным» потенциалом (16) оказалась более успешной при воспроизведении зависимости $B(T)$, которая в области $T < T_B$ может конкурировать даже с соответствующей зависимостью, полученной из УС Редлиха–Квонга – наиболее удачного из эмпирических двухконстантных УС кубического типа.

Анализ предсказательных возможностей моделей с «предельным» и «простейшим» ОСЦ-потенциалами указывает на то, что модель с «предельным» потенциалом является более адекватной с точки зрения воспроизведения совокупности экспериментальных данных. Это означает, что математические упрощения, связанные с D -пределом, не приводят к потере существенных физических свойств модели.

Приближенный характер выражений для свободной энергии и потенциала взаимодействия, используемых для расчетов свойств простых жидкостей типа аргона, представляет причину отклонений теоретических результатов от эксперимента. Следует ожидать, что эти отклонения, прогнозируемые в моделях с ОСЦ-потенциалами, будут более значительными и могут оказаться неприемлемыми при выходе за пределы области применимости, которая ограничивается высокими давлениями и низкими температурами. Учет многочастичных сил, влияющих на свойства вещества при высоких давлениях, в приближении (1) для свободной энергии не предусмотрен, а несостоятельность моделей в низкотемпературной области вполне иллюстрируется расхождением теоретической и экспериментальной линий насыщения для жидкой фазы. Для уточнения границ применимости теории необходимы расчеты свойств в более широком диапазоне изменения параметров состояния и их сравнение с результатами экспериментов.

Приложение

Одним из представителей семейства ОСЦ-потенциалов, рассмотренных в [14], является «простейший» ОСЦ-потенциал $v(r)$ с фурье-образом $\tilde{v}(k)$:

$$v(r) = \frac{A}{12\pi a^4 r} \exp\left(-\frac{ar}{2}\right) \left[\exp\left(-\frac{ar}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}ar}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right], \quad \tilde{v}(k) = A / (k^6 + a^6). \quad (\text{П.1})$$

УС для потенциала (П.1) в приближении (1) имеет вид

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[\frac{1 + q^2(x)}{2\sqrt{q(x)}} - 1 \right], \quad (\text{П.2})$$

здесь $w = A/a^6$, $q(x) = \sqrt{1+x}$, $x = n\beta w$. Система (4) с УС (П.2) сводится к линейному уравнению с решением $x_c = n_c \beta_c w = 2/3$. Связь параметров A и a с координатами КТ устанавливается равенствами

$$a = \left[108\pi n_c (5/3)^{5/2} \right]^{1/3}, \quad A = a^6 x_c / n_c \beta_c. \quad (\text{П.3})$$

Потенциальная функция $v(r)$ (П.1) с параметрами, вычисленными по n_c и $\beta_c = 1/k_b T_c$ для аргона, представлена на рис. 3 (кривая б). Из УС (П.2) с учетом соотношений (П.3) легко найти значение изотермической сжимаемости $Z_c = P_c \beta_c / n_c = 0.27486$, соответствующее асимптотической плоскости поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$, показанной на рис. 1.

Для отыскания ВВК подвергнем УС (П.2) разложению по степеням плотности числа частиц n . Сохранив в этом разложении квадратичные по n члены, найдем

$$B(T) = \frac{N_A w}{2 k_b T} \left(1 - \frac{a^3 w}{48\pi k_b T} \right). \quad (\text{П.4})$$

Функция $V(T)$ на рис. 6 представлена кривой 2 и обращается в нуль при температуре

$$T_B = \frac{a^3 w}{48\pi k_B} = \frac{3}{2} \left(\frac{5}{3} \right)^{5/2} T_c \approx 5.379 T_c. \quad (\text{П.5})$$

В модели с «предельным» потенциалом (16) отношение температур T_B/T_c , составляющее для инертных газов ~ 2.65 – 2.75 , зависит от «управляющего» параметра D .

1. Д.Н. Зубарев, ДАН СССР **35**, 757 (1954).
2. А.Ю. Zakharov, Phys. Lett. **A147**, 442 (1990).
3. А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов, ТМФ **119**, № 1, 167 (1999).
4. И.К. Локтионов, ТВТ **49**, 529 (2011).
5. А.Ю. Захаров, ЖФХ **74**, № 1, 48 (2000).
6. А.Ю. Захаров, Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 938 (2004).
7. А.Ю. Zakharov, International Journal of Quantum Chemistry **96**, 234 (2004).
8. А.Ю. Zakharov, International Journal of Quantum Chemistry **100**, 442 (2004).
9. М. Vaus, С.Ф. Tejero, Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions, Springer, Brussels and Madrid (2008).
10. И.К. Локтионов, ТВТ **50**, 760 (2012).
11. С.В. Терехов, И.К. Локтионов, ФТВД **21**, № 1, 14 (2011).
12. В.В. Алтунин, О.Г. Гадецкий, ТВТ **9**, 527 (1971).
13. И.Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, Наука, Москва (1982).
14. Таблицы физических величин. Справочник, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976).
15. R.B. Stewart, R.T. Jacobsen, J. Phys. Chem. Ref. Data **18**, 639 (1989).
16. М.Г. Каганер, ЖФХ **32**, 332 (1958).
17. Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман, Основы теории теплофизических свойств веществ, Энергия, Москва (1977).
18. И.И. Новиков, в кн.: Уравнения состояния газов и жидкостей. К столетию уравнения Ван-дер-Ваальса, Наука, Москва (1975), с. 264.
19. В.Ф. Ноздрев, Н.В. Федорищенко, Молекулярная акустика, Высшая школа, Москва (1974).

I.K. Loktionov, S.V. Terekhov, O.A. Rubtsova

APPLICATION OF OSCILLATING POTENTIALS OF INTERACTION TO MODELING OF EQUILIBRIUM PROPERTIES OF SIMPLE LIQUIDS

The study of equilibrium thermodynamic properties of a system with four-parametrical oscillating potentials of interaction is executed within the frameworks of statistical approach. Emergence of the first-order phase transition is established in the system. Calculation of the parameters of the initial potential is reduced to an one-parametrical task. For the purpose of coordination of the results of calculations with the experimental

data, thermodynamic variables are presented in the form of functions from one varied parameter. The initial potential is reduced to the oscillating potential depending on this parameter with the optimum value defined by coordination of the results of theoretical calculations with the separate experimental data. Temperature dependences of some thermophysical properties are found at the line of balance of phases and in the above-critical area. The received results are compared with the data of measurements.

Keywords: thermal balance, Gibbs's method, interaction, oscillating potential, saturation line, simple liquid

Fig. 1. Surface fragment $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$

Fig. 2. Lines of the level of $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ surface and asymptotes of the left branches of lines of the level for Z_c : 1 – 0.278; 2 – 0.282; 3 – 0.284; 1', 2', 3' – asymptotes of lines 1, 2, 3 respectively

Fig. 3. Evolution of the form of potential (2) on the level line $Z_c = 0.282$ depending on ε : 1 – 500, 2 – 1000, 3 – 10^4 , 4 – 10^7 , 5 – the «elementary» potential (II.1)

Fig. 4. Evolution of the form of potential (16) depending on parameter D : 1 – 1.1, 2 – 1.2, 3 – 1.356, 4 – 1.637, 5 – the «elementary» potential (II.1)

Fig. 5. Temperature dependences of the specific isobaric heat C_p (a), sound speed u (б), Joule–Thomson coefficient (ϑ) at $P = 10$ MPa for argon calculated by: 1 – equation (17) at $D_0 = 1.637$, 2 – equation (II.2), 3 – the equation of van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; б – experiment [15] (for a, б), [14] (for ϑ)

Fig. 6. Temperature dependence of the second virial coefficient $B(T)$ for argon: 1 – equation (22) at $D_0 = 1.637$, 2 – equation (II.4), 3 – the equation of van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; б – experiment [15]

Fig. 7. Lines of coexisting phases: 1 – equation (17) at $D_0 = 1.637$, 2 – equation (II.2), 3 – equation of Van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; б – experiment [15]

Fig. 8. Temperature dependence of sound speed of argon at the line of coexisting phases: 1 – equation (17) at $D_0 = 1.637$, 2 – the equation (II.2), 3 – the equation of van der Waals, 4 – Berthelot, 5 – Redlich–Kwong; б – experiment [24]