

Г. С. Дьяконов, Р. А. Динмухаметова, А. В. Клинов,
С. Г. Дьяконов

ПРИНЦИПЫ ЗАМЫКАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ ФЛЮИДОВ

Ключевые слова: замыкание термодинамики, принципы замыкания термодинамики, самоподобие при приближении к хаотическому поведению.

Исследован третий принцип, который вместе с первым законом и принципом обратимости достаточен для аналитического замыкания Леннард-Джонсовских флюидов. Исследование построено на методах нелинейной динамики, где на простых математических моделях выявлено самоподобие при приближении к хаотическому поведению, в том числе достаточно далеких от критической точки.

Keywords: closure of thermodynamics, the principles of thermodynamics closure, self-similarity at the approach to the chaotic behavior.

We consider the third law, together with the first law and the principle of reversibility to define the analytical closure of Lennard-Jones fluids. The research is based on the methods of nonlinear dynamics with a simple mathematical model for self-similarity found under approaching the chaotic behavior, including the condition quite far from the critical point.

Ранее [1] было показано, что используя понятие функционала сил отталкивания и сил притяжения и применяя модель, квадратично связывающую их между собой, можно замкнуть аналитическую термодинамику. Факт замыкания проверялся и показал удовлетворительное согласование с экспериментом, однако выявилось, что существуют области, где решение регулярным образом расходится с экспериментом. Это, прежде всего, область близкая к критической точке и линии насыщения со стороны жидкости. Этот результат не удивителен, поскольку предположение о том, что квадрат величины можно записать через квадрат среднего значения, пренебрегая флуктуациями, является довольно грубым приближением. Более того, можно проанализировать связь между функционалом отталкивания и притяжения с иной точки зрения. Из статистической теории твердых сфер известно, что при использовании в качестве пространственной переменной X^3 , производная от потенциала твердых сфер, умноженная на координату X , т.е. вириал сил, обладает свойствами δ - функции. То есть для модели твердых сфер квадратичная зависимость между функционалом отталкивания и притяжения является абсолютно верной. Последнее обстоятельство [2] говорит о том, что модель квадратичного замыкания адекватна в области больших давлений, больших плотностей и в области температур, где сжатие сфер отталкивания несущественно. Таким образом, решение, на которое мы ссылаемся – хорошая асимптотика и может в дальнейшем применяться в этом качестве. Кроме того, вычисление энергии на основе предложенного термического уравнения состояния показало, что качество результата несколько хуже. Это приводит к выводу о необходимости общего анализа принципов замыкания термодинамики Леннард-Джонсовских флюидов.

Обратим внимание на то, что теплота, входящая в первый закон термодинамики, имеет иную природу по сравнению с параметрами состояния P , n , T , поскольку это вектор потока, определяемый градиентом T . Таким образом, необходимо рассмотреть процесс перехода к равновесию, то есть ввести

время. Это сделано в термодинамике необратимых процессов [3] в виде флуктационно-диссипационной теоремы (ФДТ) [4], устанавливающей связь между временным поведением термодинамических флуктуаций и кинетическими характеристиками. Однако впервые связь кинетики и физико-химических превращений с отклонением химического потенциала системы от равновесного значения была установлена в виде соотношения приближенного подобия в работе [5] путем обобщения опытных данных по химическому превращению. В последующем численное моделирование процесса установления равновесия на целой группе математических моделей реализованное в нелинейной динамике также убедительно продемонстрировало принцип самоподобия, поэтому нам представляется конструктивным рассмотреть его возможности как третьего принципа замыкания аналитической термодинамики.

Механизм установления равновесия в сценарии удвоения периода впервые был предложен Л.Ландау в теории турбулентности в гидродинамических задачах о ячейках Бинара [2] и кавитации [2], но подробно исследован в рамках математической модели логистической параболы (ЛП) [2]. Удобство этой модели в ее одномерности, а также применимости по теореме [6] к задачам большей размерности при приближении к хаотическому поведению. Поэтому продемонстрируем применимость принципа подобия с помощью математической модели ЛП, прежде всего на трех задачах термодинамики: линия Zeno, критическая точка и линия фазового равновесия.

Для этого сначала определим плотность Бойля (n_b). Линия Zeno определяется условием

$$Z = 1 \text{ или } P^* = n^*T^*, \quad (1)$$

где $Z = \frac{P^*}{n^*T^*}$ – фактор сжимаемости. Здесь и далее используются следующие безразмерные величины:

$$P^* = \frac{P\varepsilon}{\sigma^3} \text{ – давление, } T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad n^* = \rho\sigma^3, \text{ где}$$

$\rho = \frac{N}{V}$ – числовая плотность, N – число частиц; k_B – константа Больцмана, σ – эффективный диаметр молекулы, ε – глубина потенциальной ямы.

Это условие делит фазовую диаграмму на две области $Z < 1$ и $Z > 1$, то есть является границей двух режимов молекулярного движения в термодинамической системе. В терминах нелинейной динамики на границе перехода в рамках уравнения [1] наблюдается режим перемежаемости с $R_\infty = 3,83$ [6], где R_∞ – стационарное значение параметра ЛП, и по уравнению состояния при наличии (1) давление является функцией плотности ($P^* = f(n^*)$), функция f должна иметь вид

$$f = R_\infty \bar{n} (1 - \bar{n}), \quad (2)$$

чтобы явление перемежаемости имело место. Из (1) и (2) следует

$$\bar{T} + \bar{n} = 1, \quad (3)$$

где $\bar{n} = \frac{n^*}{n_b^*}$, $\bar{T} = \frac{T^*}{T_b^*}$, T_b^* – температура Бойля.

Это и есть линия Zeno, но из (1), (2), (3) и значения $R_\infty = 3,83$, следует $n_b^* = 1,12$.

В критической точке аттрактором хаотической динамики является область дальнедействующих корреляций и, поскольку хаос изотропен, три участника явления равны друг другу и в относительном виде в сумме равны единице $Z_{kr} = \frac{1}{3}$, где Z_{kr} – значение сжимаемости в критической точке.

Критическая точка обладает, как это видно из уравнения Ван-дер-Ваальса, кубической точкой перегиба. Подобие хаотической динамики в этом случае выражается уравнением Штрубе [2] и уравнение пишется в виде:

$$\bar{T}_{kr}^d + \bar{n}_{kr}^d = 1, \quad (4)$$

где $d=0,6326$ [6].

Но если понизить размерность до 2 введением переменной $\frac{\bar{n}_{kr}}{\bar{T}_{kr}}$, то мы получим квадратичную нелинейность. Хаотическая динамика с квадратичной нелинейностью, как известно, моделируется ЛП, откуда

$$\frac{\bar{n}_{kr}}{\bar{T}_{kr}} = x^* = 1 - \frac{1}{R_\infty}, \quad (5)$$

где x^* – значение стационарной точки, $R_\infty = 3,57$.

Решая совместно (4) и (5) имеем $T_{kr}^* = 1,3361$, $n_{kr}^* = 0,3148$.

Соотношение $Z = \frac{1}{3}$ позволяет вычислить давление P^* по n_{kr}^* и T_{kr}^* .

Условие подобия выполняется не только в критической точке, но и на линии фазового равновесия, так как вероятности пребывания молекулы по обе стороны границы фаз одинаковы, поэтому урав-

нения (4), (5) можно использовать вместе с выражением для вириала межмолекулярных сил

$$\langle \phi'x \rangle = e^{\Delta S} \quad (6)$$

и явным видом уравнения состояния полученного в [1]

$$Z = 1 + n^* B_2 + \alpha n^* \left(e^{\frac{-\Delta S}{\alpha}} - 1 \right) \quad (7)$$

где $\Delta S(n, T) = \frac{S(n, T) - S_0(n, T)}{Nk_B}$ – разница между

энтропией ЛД флюида и идеальной энтропией, B_2 – второй вириальный коэффициент; для Леннард-Джонсовых (ЛД) систем параметр $\alpha=2,5$ [1].

Для вычисления сжимаемости на линии фазового равновесия нужно решить систему из трех уравнений

$$\begin{cases} Z = 1 + n^* B_2(T^*) + 2,5 n^* (e^{-0,4\Delta S} - 1) \\ y = \frac{1,386}{\text{Log}\left(\frac{1}{Z}\right) + \text{Log}(e^{-\Delta S})} \\ (Z)^y + (e^{\Delta S})^y = 1 + \varepsilon \end{cases} \quad (8)$$

где неизвестные Z , ΔS , y – параметр уравнения Штрубе [2], ε – положительное малое число, необходимое для регуляризации численного решения $\varepsilon = 0,006$. Данная система решается относительно Z и ΔS . Система уравнений (8) имеет более одного решения, из которых выбирается физически оправданное (табл. 1).

Таблица 1– Сравнение экспериментальных данных [7] на линии насыщения с решением, полученным из системы (8)

T	Z (8)	ΔS (8)	ZvMD [7]	ΔS [7]
0,7	0,005911	-3,74587	0,002221	-3,61275
0,75	0,008558	-3,47571	0,004284	-3,41631
0,8	0,012051	-3,22583	0,00735	-3,18836
0,9	0,022392	-2,7735	0,017253	-2,76079
1	0,039077	-2,36699	0,035744	-2,38559
1,1	0,065754	-1,98709	0,064067	-2,02658
1,2	0,109309	-1,61603	0,113614	-1,67033
1,25	0,144405	-1,41275	0,151883	-1,45876
1,3	0,20633	-1,15223	0,216391	-1,18271
1,33	0,320251	-0,83127	0,33797	-0,86276

Существование подобия частей уравнения состояния в отдельных точках фазовой диаграммы позволяет предполагать наличие этого факта и в других точках. Действительно, если результаты вычислительного эксперимента методами молекулярной динамики и Монте-Карло, аппроксимированные последней версией Бенедикта-Вебба-Рубина (БВР) представить в координатах Φ_1 и Φ_2 , где Φ_1 – функционал сил отталкивания, а Φ_2 – притяжения

[1], то мы увидим три области диаграммы. Первая локализована около критической точки и две области, где с точностью 2% наблюдается подобие (Рис.1) в виде линейной связи

$$\Phi_2 - B = A\Phi_1, \quad (9)$$

где A , B – постоянные значения параметров внутри каждой зоны.

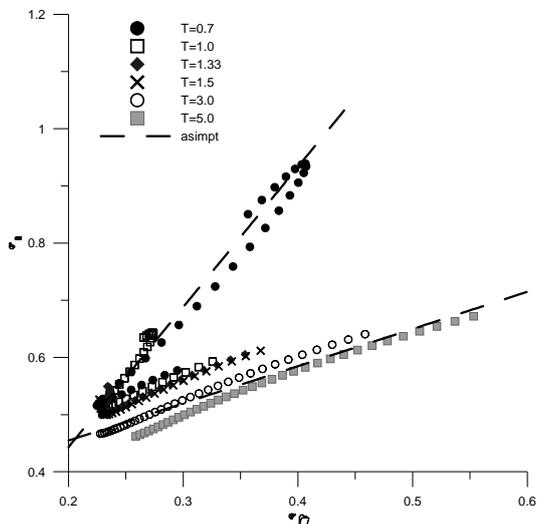


Рис. 1 – Связь функционалов Φ_1 и Φ_2 на различных изотермах. Штриховые линии – линейная аппроксимация связи функционалов в соответствующих областях

Очевидно, что (9) вместе с двумя принципами термодинамики замыкают систему уравнений для P , Φ_1 , Φ_2 в виде формулировки краевой задачи для уравнений в частных производных первого порядка. Однако подстановка (10) в уравнение вириала и Максвелла позволяет свести эту задачу к уравнению, в которое не входят независимые переменные вида $\ln(T^*)$, $\ln(n^*)$, и получить введением новой переменной

$$\theta = \ln(T^*) + q \ln(n^*) \quad (10)$$

одно обыкновенное дифференциальное уравнение, где q – дополнительный параметр преобразования.

Действительно, запишем выражения для Z и E [1]

$$Z = 1 + 16\pi \frac{n^*}{T^*} (2\Phi_1 - \Phi_2), \quad (11)$$

$$E = \frac{3}{2} T^* + 8\pi n^* (\Phi_1 - \Phi_2), \quad (12)$$

$$T^{*2} \left. \frac{\partial Z}{\partial T^*} \right|_{n^*} = -n^* \left. \frac{\partial E}{\partial n^*} \right|_{T^*}. \quad (13)$$

Если учесть линейную связь функционалов (9), входящих в уравнения термодинамики, то подставляя его в уравнение состояния (11) и в выражение для определения энергии (12), получим следующие соотношения

$$Z = 1 + 16\pi \frac{n^*}{T^*} ((2A-1)\Phi_2 + B), \quad (14)$$

$$E = \frac{3}{2} T^* + 8\pi n^* ((A-1)\Phi_2 + B).$$

Затем используя уравнение Максвелла (13), получим уравнение в частных производных первого порядка относительно неизвестного функционала Φ_2

$$2T^*(2A-1) \frac{\partial \Phi_2}{\partial T^*} + n^*(A-1) \frac{\partial \Phi_2}{\partial n^*} = (3A-1)\Phi_2 + B \quad (15)$$

Для решения необходимо сделать замену переменной вида (10), тогда (15) приводится к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка:

$$\left[A(4+q) - (2+q) \right] \frac{d\Phi_2}{d\theta} = (3A-1)\Phi_2 + B, \quad (16)$$

которое легко разрешимо

$$\Phi_2 = \frac{\text{const}}{3A-1} e^{\theta \frac{3A-1}{A(4+q)-(2+q)}} - \frac{B}{3A-1}.$$

Осуществим переход к старым переменным

$$\Phi_2 = \frac{\text{const}}{3A-1} (T^* n^{*q})^{\frac{3A-1}{A(4+q)-(2+q)}} - \frac{B}{3A-1}.$$

Для определения константы интегрирования const , нужно использовать значение функционала на линии Zeno $\Phi_2|_{T^*_{hol}(n^*)} = 0,25$, где

$$T^*_{hol}(n) = T^*_b \left(1 - \frac{n^*}{n^*_b} \right).$$

Таким образом, окончательное выражение для определения функционала Φ_2 будет иметь вид

$$\Phi_2 = \frac{3A+B-1}{4} \left(\frac{T^*}{T^*_{hol}(n^*)} \right)^{\frac{3A-1}{A(4+q)-(2+q)}} - \frac{B}{3A-1} \quad (17)$$

Подставляя (17) в (14) получим уравнение для вычисления P^* , n^* , T^* данных.

Теперь задача замыкания – это задача определения численных значений параметров A , k , m , q из краевых условий, линии Zeno и возможных асимптотик, явный вид которых может быть получен на основе математической модели областей и линии фазовой диаграммы с предсказуемым поведением. Например, используя решение из работы [1].

Природа подобия состояния в областях фазовой диаграммы может быть легко продемонстрирована на наглядных качественно полноценных моделях динамики межмолекулярного движения типа модели Ланжевена [4]:

$$m \ddot{x} = -\gamma \dot{x} + f(t),$$

где m – масса молекулы, γ – постоянная трения, $f(t)$ – случайная короткодействующая сила парного столкновения.

Известно соотношение Эйнштейна, связывающее подвижность и коэффициент диффузии в виде $D\gamma = k_b T$, поэтому ясно, что первый член уравнения Ланжевена является признаком диффузионной кинетики. Но и второй член также, так как он определяет рассеивание после длины пробега. Но у этих двух диффузионных механизмов разные масштабы, первый связан с частыми флуктуациями за счет дальнего действия на поле притяжения, а второй

редкими парными взаимодействиями силами отгаливания. Очевидно подобие их диффузионных механизмов и поэтому этот принцип может являться искомым третьим принципом замыкания.

В качестве примера рассмотрим использование принципа подобия исходя из того, что подобные процессы и явления, при описании которых используются степенные функции, имеют подобные степени (фиксированные числа). Поэтому можно предположить, что термодинамические функции, в том числе энтропия, могут быть выражены степенными функциями вида

$$\Delta S = \frac{An^{*k}}{T^{*m}}$$

где степени предполагаются инвариантами; A, k и m параметры.

Подставляя это выражение в соотношение (7) получим еще один вариант уравнения состояния с четырьмя параметрами.

$$Z = 1 + n^*B_2 + \alpha n^* \left(e^{\frac{An^{*k}}{\alpha T^{*m}}} - 1 \right) \quad (18)$$

Идентификация параметров по опытным данным [7] при условии, что значение α , так же как и раньше равно 2,5, дает следующие значения остальных параметров: A=-4,2, k=1,6, m=0,25. Результаты расчетов давления в однофазной области, а также линии насыщения и давления на линии насыщения представлены на рис. 2 – 4. Для области ниже критической температуры ошибка расчета давления не превышает 10%, для сверхкритической области 5%, исключая малую область вблизи критической точки. Как видно из рис.2 уравнение состояния (18) дает завышение критической температуры на 5% и занижение критической плотности на 10%. Таким образом, в большей части фазового пространства, включая линии насыщения, уравнение состояния (18) позволяет получать результаты с приемлемой для практического использования точностью.

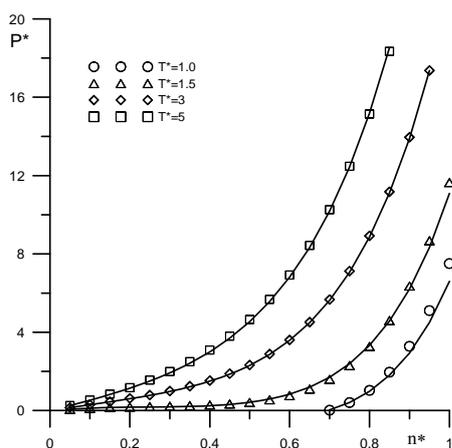


Рис. 2 – Давление для ЛД флюидов. Линии – расчет по (20), геометрические фигуры – данные численного эксперимента [7]

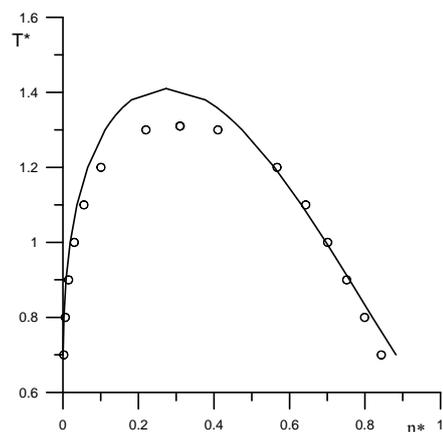


Рис. 3 – Линия насыщения для ЛД флюидов. Линии – расчет по (20), кружки – данные численного эксперимента [7]

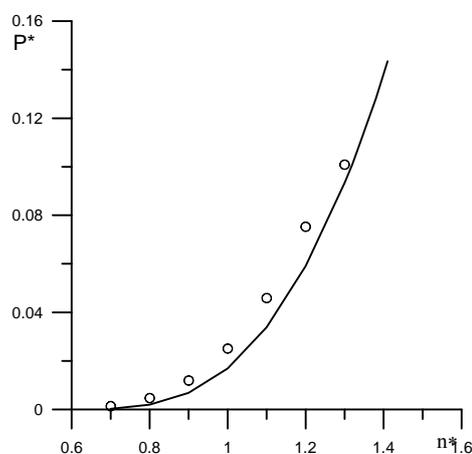


Рис. 4 – Давление на линии насыщения для ЛД флюидов. Линии – расчет по (20), кружки – данные численного эксперимента [7]

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант №12-08-00465-а.

Литература

1. А.В. Клинов, С.А. Казанцев, Г.С. Дьяконов, С.Г. Дьяконов, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, **13**, 1, 10-17 (2010);
2. М. Шредер, *Фракталы, хаос, степенные законы*. РХД, Ижевск, 2001. 528 с.;
3. С. де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная динамика*. Мир, Москва, 1964. 456 с.;
4. Р. Кубо, *Статистическая механика*. Мир, Москва, 1967. 452 с.;
5. Г.К. Дьяконов, *Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов*. Академия наук, Москва, 1956. 206 с.;
6. С.П. Кузнецов, *Динамический хаос*. Физмалит, Москва, 2001. 296 с.;
7. J. Johnson, J. Zollweg, K. Gubbins, *Mol. Phys.*, **78**, 3, 591-618 (1993).

