

Г. С. Дьяконов, С. А. Казанцев, С. Г. Дьяконов

УТОЧНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ЛЕННАРД-ДЖОНСА

Ключевые слова: уравнение состояния, линия Zeno, потенциал Леннарда-Джонса.

Дается способ уточнения решений для уравнения состояния, получаемого согласно методике статьи [1]. Приведены расчеты и сравнения с результатами численных экспериментов.

Keywords: equation of state, the line Zeno, the potential of Lennard-Jones.

Refinement of the solutions for the equation of state is obtained by technique [1]. It is shown the comparison of the calculations with the numerical experiments.

В данной работе предлагается способ уточнения уравнения состояния вещества для сферических молекул с потенциалом межмолекулярного взаимодействия Φ типа Леннарда-Джонса

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

здесь: σ – эффективный диаметр молекулы, ε – глубина потенциальной ямы.

Согласно законам статистической механики с помощью радиальной функции распределения молекул g , которая зависит от температуры T и числовой плотности вещества ρ , можно выразить давление и энергию одной частицы с помощью выражений

$$P = \rho \cdot k_B T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^\infty \frac{d\varphi(r)}{dr} g(r) r^3 dr, \quad (2)$$

$$E = \frac{3}{2} k_B T + 2\pi \rho \int_0^\infty \varphi(r) g(r) r^2 dr,$$

(k_B – константа Больцмана).

Если перейти для давления, температуры, плотности и энергии к приведенным переменным согласно соотношениям

$$P^* = P\sigma^3 / \varepsilon, \quad T^* = k_B T / \varepsilon, \quad (3)$$

$$\rho^* = \rho\sigma^3, \quad E^* = E / \varepsilon$$

и использовать безразмерные функционалы сил отталкивания и сил притяжения

$$\Phi_1 = \int_0^\infty \left(\frac{1}{x} \right)^{12} g(x) x^2 dx \quad (4)$$

$$\Phi_2 = \int_0^\infty \left(\frac{1}{x} \right)^6 g(x) x^2 dx$$

то выражения (2) примут вид [1]

$$E^* = \frac{3}{2} T^* + 8\pi \rho^* (\Phi_1 - \Phi_2), \quad (5)$$

$$Z = 1 + 16\pi \frac{\rho^*}{T^*} (2\Phi_1 - \Phi_2).$$

Из законов термодинамики (уравнения Максвелла) известно соотношение, которое для принятых величин можно представить следующим образом

$$T^{*2} \left(\frac{\partial Z}{\partial T^*} \right)_{\rho^*} = -\rho^* \left(\frac{\partial E^*}{\partial \rho^*} \right)_{T^*}, \quad (6)$$

$$Z = 1 + 16\pi \frac{\rho^*}{T^*} (2\Phi_1 - \Phi_2).$$

После подстановки (5) в (6) получим дифференциальное уравнение в частных производных для используемых функционалов Φ_1 , Φ_2

$$4 \cdot T^* \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial T^*} \right)_{\rho^*} + \rho^* \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial \rho^*} \right)_{T^*} - 3\Phi_1 = \quad (7)$$

$$= 2 \cdot T^* \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial T^*} \right)_{\rho^*} + \rho^* \left(\frac{\partial \Phi_2}{\partial \rho^*} \right)_{T^*} - \Phi_2.$$

Для нахождения Φ_1 , Φ_2 одного уравнения (7) недостаточно, необходимы добавочные предположения относительно наличия связи между Φ_1 , Φ_2 .

В ранее выполненной работе (Моделирование замыкания аналитической термодинамики) рассмотрены различные предположения и предложено пять методик учета таких возможных связей. Так как используемые предположения не являются абсолютно строгими, то результаты расчетов несколько отличаются от экспериментальных, полученных методом компьютерного моделирования для частиц с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса [2]. Поэтому эти результаты нужно рассматривать как результаты в начальном нулевом приближении.

Для получения конкретного решения данного дифференциального уравнения требуется знание искомым функций Φ_1 , Φ_2 на какой-либо линии [3]. Согласно работе [4] для простого вещества имеется линия, называемая линией Zeno, для точек которой $Z(T^*, \rho^*)=1$ и согласно (5) имеется связь вдоль этой линии

$$\Phi_1 = \frac{\Phi_2}{2}. \quad (8)$$

В нулевом приближении можно приближенно считать [1], что на этой линии

$$\Phi_1 = \Phi_2^2, \quad \Phi_1=0,25, \quad \Phi_2=0,5 \quad (9)$$

и используя любую методику, можно рассчитать уравнение состояния в нулевом приближении (Моделирование замыкания аналитической термодинамики).

Для получения следующих приближений используем термодинамическое уравнение для

флуктуаций среднего числа частиц $\langle N \rangle$ в фиксированном объеме [5]

$$\begin{aligned} \langle (\Delta N)^2 \rangle &\equiv \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \\ &= -\frac{k_B T \rho^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{1}{\frac{\partial(Z\rho^*)}{\partial\rho^*}} \end{aligned} \quad (10)$$

Если рассматривать определение используемых функционалов Φ_1 , Φ_2 как некоторые усредненные значения энергий сил отталкивания и сил

притяжения двух частиц - $\Phi_1 = \langle \varphi_1 \rangle \equiv \left\langle \left(\frac{1}{x} \right)^{12} \right\rangle$,

$\Phi_2 = \langle \varphi_2 \rangle \equiv \left\langle \left(\frac{1}{x} \right)^6 \right\rangle$, то можно использовать

понятие флуктуаций этих энергий внутри фиксированного объема - $\langle (\Delta \varphi_1)^2 \rangle = \langle (\varphi_1 - \langle \varphi_1 \rangle)^2 \rangle$,

$\langle (\Delta \varphi_2)^2 \rangle = \langle (\varphi_2 - \langle \varphi_2 \rangle)^2 \rangle$. Распишем более

подробно выражение для $\langle (\Delta \varphi_2)^2 \rangle$

$$\begin{aligned} \langle (\Delta \varphi_2)^2 \rangle &= \langle (\varphi_2 - \langle \varphi_2 \rangle)^2 \rangle = \\ &= \langle (\varphi_2^2 - 2\varphi_2 \langle \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 \rangle^2) \rangle = \\ &= \langle (\varphi_2^2) \rangle - \langle \varphi_2 \rangle^2 = \langle \varphi_1 \rangle - \langle \varphi_1 \rangle^2 = \Phi_1 - \Phi_2^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Так как флуктуация энергии внутри фиксированного объема вызвана флуктуацией среднего числа частиц и, очевидно, они пропорциональны, то можно предположить наличие простой функциональной связи между ними

$$\langle (\Delta \varphi_2)^2 \rangle = \langle \varphi_2 \rangle^2 \langle (\Delta N)^2 \rangle M \quad (12)$$

учитывая (10) и (11) получим более точное выражение, связывающее функционалы Φ_1 , Φ_2 ,

$$\Phi_1 - \Phi_2^2 = \frac{\Phi_2^2}{\frac{d(Z\rho^*)}{d\rho^*}} M, \quad (13)$$

где M – коэффициент пропорциональности.

Так как в описанных методиках (в ранее выполненной работе «Моделирование замыкания аналитической термодинамики») большую роль играют значения Φ_1 , Φ_2 на линии Zeno, то более точные приближения для уравнения состояния можно получить путем уточнения значений Φ_1 , Φ_2 вдоль этой линии. Поэтому приближения более высокого порядка можно, очевидно, получить с помощью выражения (13), если использовать его для построения итерационной процедуры, где ход счета идентичен конкретным методикам (Моделирование замыкания аналитической термодинамики), но вместо соотношения (9) на линии Zeno используется соотношение (13) в следующем виде

$$\Phi_1^{(k)} - (\Phi_2^{(k)})^2 = \frac{(\Phi_2^{(k)})^2}{\frac{d(Z\rho^*)}{d\rho^*}^{(k-1)}} M, \quad (14)$$

при этом индексы в скобках соответствует номеру итерации, а на первой итерации используется условие (9). В соответствии с этим уточнением, функционалы Φ_1 и Φ_2 на линии Zeno не равны 0,25 и 0,5, как в нулевом приближении, а считаются по формулам, получаемым из (14) и (8)

$$\Phi_2^{(k)}(2) = 0,5 \cdot \left[1 + \frac{M}{\frac{d(Z\rho^*)_{(2)}^{(k-1)}}{d\rho^*}} \right]^{-1}, \quad (15)$$

$$\Phi_1^{(k)}(1) = 0,5 \cdot \Phi_2^{(k)}(1) = 0,25 \cdot \left[1 + \frac{M}{\frac{d(Z\rho^*)_{(1)}^{(k-1)}}{d\rho^*}} \right]^{-1}.$$

Согласно представленному способу уточнение уравнения состояния можно проводить для любой методики (Моделирование замыкания аналитической термодинамики).

В таблице представлены результаты использования данного метода уточнения для второй методики (Моделирование замыкания аналитической термодинамики), расчеты проводились в широкой области фазовой диаграммы вне двухфазной области для четырех итераций. В таблице N -номер расчета, Z_{MD} – коэффициент сжимаемости Z согласно работе [2], δZ_{MD} – относительная погрешность экспериментальных данных в процентах; δZ_0 , δZ_1 , δZ_2 , δZ_4 – относительные погрешности расчетов в процентах для нулевой, первой, второй и четвертой итерации. Выбор коэффициента пропорциональности M существенно влияет на точность расчетов, наилучшее совпадение с экспериментальными данными по Z [2] было получено при $M=0,037$. Анализ результатов показывает, что предлагаемая методика позволяет проводить улучшение результатов. В то же время, эта методика имеет определенный предел улучшения, что можно объяснить неточностью используемой связи между Φ_1 , Φ_2 .

Таблица 1 — Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными ($M=0,037$)

ρ^*	T^*	Z_{MD}	δZ_{MD} , %	δZ_0 , %	δZ_1 , %	δZ_2 , %	δZ_4 , %
1	2	3	4	5	6	7	8
0,8	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
0,9	1,0	3,65	-1,95	10,15	-3,49	-3,37	-3,44
0,1	1,5	0,78	0,07	0,99	2,43	4,38	4,38
0,2	1,5	0,61	-1,35	0,45	0,49	5,2	5,2
0,3	1,5	0,51	-3,65	-1,8	-5,83	1,76	1,76
0,4	1,5	0,48	-7,41	-1,17	-8,55	0,07	0,07
0,5	1,5	0,56	-11,72	4,59	-0,9	4,96	4,96
0,6	1,5	0,85	-8,38	6,93	6,33	7,13	7,13
0,7	1,5	1,52	-3,43	4,83	5,44	2,51	2,51
0,8	1,5	2,73	-1,31	5,14	1,64	-3,17	-3,17
0,9	1,5	4,71	-0,33	9,74	-2,31	-7,97	-7,97
0,1	2,0	0,89	-0,36	-0,44	-0,16	0,75	0,75
0,2	2,0	0,83	-1,19	-0,85	-1,26	0,37	0,37
0,3	2,0	0,82	-2,05	-0,38	-1,52	0,24	0,24
0,4	2,0	0,89	-3,26	1,38	0,6	1,51	1,51
0,5	2,0	1,08	-4,79	3,38	4,11	3,27	3,27
0,6	2,0	1,47	-4,62	3,94	5,83	3,03	3,03

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
0,7	2,0	2,18	-3,0	3,81	4,63	0,29	0,29
0,8	2,0	3,32	-1,37	5,31	2,02	-3,3	-3,3
0,9	2,0	5,06	-0,18	9,45	-1,05	-6,91	-6,91
1,0	2,0	7,61	0,2	16,1	-4,28	11,85	12,14
0,1	2,5	0,96	-0,43	-0,51	-0,5	-0,12	-0,12
0,2	2,5	0,95	-1,08	-0,5	-0,69	-0,26	-0,26
0,3	2,5	1,0	-1,68	0,55	0,58	0,54	0,54
0,4	2,5	1,12	-2,46	2,25	3,21	2,15	2,15
0,5	2,5	1,37	-3,39	3,61	5,75	3,32	3,32
0,6	2,5	1,81	-3,51	4,02	6,53	2,74	2,74
0,7	2,5	2,51	-2,65	4,25	5,29	0,44	0,44
0,8	2,5	3,59	-1,44	5,78	2,94	-2,62	-2,62
0,9	2,5	5,16	-0,35	9,35	0,12	-5,86	-5,86
1,0	2,5	7,4	0,17	15,01	-2,88	-9,07	-9,07
0,1	3,0	1,0	-0,42	-0,3	-0,31	-0,25	-0,25
0,2	3,0	1,03	-1,0	0,04	0,17	-0,06	-0,06
0,3	3,0	1,11	-1,5	1,31	2,08	1,16	1,16
0,4	3,0	1,28	-2,06	2,95	4,81	2,86	2,86
0,5	3,0	1,55	-2,69	4,15	7,0	3,85	3,85
0,6	3,0	2,0	-2,84	4,61	7,51	3,25	3,25
0,7	3,0	2,7	-2,3	5,0	6,28	1,15	1,15
0,8	3,0	3,72	-1,4	6,41	4,04	-1,67	-1,67
0,9	3,0	5,17	-0,49	9,49	1,31	-4,75	-4,75
1,0	3,0	7,18	0,03	14,37	-1,63	-7,87	-7,87
1,1	3,0	9,88	0,35	21,37	-4,17	6,35	6,61
0,1	3,5	1,02	-0,41	-0,04	0,03	-0,14	-0,14
0,2	3,5	1,08	-0,95	0,55	1,03	0,38	0,38
0,3	3,5	1,19	-1,38	1,93	3,28	1,83	1,83
0,4	3,5	1,38	-1,81	3,55	6,02	3,54	3,54
0,5	3,5	1,67	-2,25	4,73	8,06	4,48	4,48
0,6	3,5	2,13	-2,36	5,27	8,49	3,93	3,93
0,7	3,5	2,81	-1,98	5,75	7,32	2,01	2,01
0,8	3,5	3,78	-1,29	7,05	5,16	-0,67	-0,67
0,9	3,5	5,13	-0,55	9,75	2,46	-3,68	-3,68
1,0	3,5	6,97	-0,09	14,02	-0,46	-6,76	-6,76
1,1	3,5	9,43	0,13	20,07	-3,17	-9,55	-9,55
0,1	4,0	1,04	-0,42	0,22	0,42	0,09	0,09
0,2	4,0	1,12	-0,93	1,0	1,81	0,87	0,87
0,3	4,0	1,25	-1,31	2,46	4,27	2,47	2,47
0,4	4,0	1,45	-1,64	4,06	7,02	4,2	4,2
0,5	4,0	1,76	-1,94	5,25	8,97	5,12	5,12
0,6	4,0	2,21	-2,0	5,89	9,4	4,65	4,65
0,7	4,0	2,87	-1,7	6,45	8,3	2,86	2,86
0,8	4,0	3,8	-1,15	7,66	6,22	0,31	0,31
0,9	4,0	5,07	-0,55	10,06	3,57	-2,63	-2,63
1,0	4,0	6,78	-0,17	13,85	0,65	-5,71	-5,71
1,1	4,0	9,04	-0,04	19,18	-2,19	-8,61	-8,61
1,2	4,0	11,93	0,54	26,48	-4,34	3,69	3,69

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

Литература

1. А.В. Клинов, С.А.Казанцев, Г.С. Дьяконов С.Г. Дьяконов, *Вест. Казан. технол. ун-та*, **13**, 1, 10-16 (2010);
2. J. Johnson, J. Zollweg, K. Gubbins, *Mol. Phys.*, **7**, 3, 591 (1993);
3. Э. Камке. *Справочник по дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка*. Наука, Москва, 1966. 200 с.;
4. Е.М. Holleran, *J. Chem. Phys.* **47**, 12, 5318 (1967);
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика*. Наука, Москва, 1976, 584 с.

© Г. С. Дьяконов – д-р хим. наук, проф., член-корреспондент АН РТ, вице-президент АН РТ, ректор КНИТУ, office@kstu.ru;
С. А. Казанцев – к-т техн. наук, доцент, науч. сотрудник каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, sakazancev18@yandex.ru; С. Г. Дьяконов – д-р техн. наук, проф., акад. АН РТ, советник ректората КНИТУ.