

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 ϕ -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 флуктуационно-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 (ρ). Линия Zeno определяется условием или $\rho = \rho_c$, (1) где ρ_c – фактор сжимаемости. Здесь и далее используются следующие безразмерные величины: p – давление, ρ , ρ_c , где ρ_c – числовая плотность, N – число частиц; k_B – константа Больцмана, s – эффективный диаметр молекулы, e – глубина потенциальной ямы. Это условие делит фазовую диаграмму на две области $\rho < \rho_c$ и $\rho > \rho_c$, 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 [6], где ρ_c – стационарное значение параметра ЛП, и по уравнению состояния при наличии (1) давление является функцией плотности, функция f должна иметь вид $f(\rho) = \rho_c \rho^2$, (2) чтобы явление перемежаемости имело место. Из (1) и (2) следует $\rho_c = \rho_c$, (3) где T , ρ_c – температура Бойля. Это и есть линия Zeno, но из (1), (2), (3) и значения ρ_c , следует $\rho_c = \rho_c$. 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 $\rho_c = \rho_c$, где ρ_c – 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: $\rho_c = \rho_c$, (4) где $d=0,6326$ [6]. Но если понизить размерность до 2 введением переменной ρ , то мы получим квадратичную нелинейность. Хаотическая динамика с квадратичной нелинейностью, как известно, моделируется ЛП, откуда $\rho_c = \rho_c$, (5) где ρ_c – значение стационарной точки, ρ_c . Решая совместно (4) и (5) имеем $\rho_c = \rho_c$. Соотношение позволяет вычислить давление по ρ_c и ρ_c . 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 уравнения (4), (5) можно использовать вместе с выражением для вириала межмолекулярных сил (6) и явным видом уравнения состояния полученного в [1] (7) где ρ_c – разница между энтропией ЛД флюида и идеальной энтропией, ρ_c – второй вириальный коэффициент; для Леннард-Джонсовых (ЛД) систем параметр $a=2,5$ [1]. Для вычисления сжимаемости на линии фазового равновесия нужно решить систему из трех уравнений (8) где неизвестные Z , ρ_c , ρ_c – параметр уравнения Штрубе [2], ρ_c – положительное малое число, необходимое для регуляризации численного решения. Данная система решается относительно Z и ρ_c . 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
	0,151883	-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 и , где ϕ – функционал сил отталкивания, а ψ – 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 ϕ и ψ (9) где ϕ – постоянные значения параметров внутри каждой зоны. Рис. 1 – Связь функционалов и на различных изотермах. Штриховые линии – линейная аппроксимация связи функционалов в соответствующих областях. Очевидно, что (9) вместе с двумя принципами термодинамики замыкают систему уравнений для ϕ 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 ϕ и ψ , и получить введением новой переменной (10) одно обыкновенное дифференциальное уравнение, где q – дополнительный параметр преобразования. Действительно, запишем выражения для Z и E [1] (11) (12) (13) Если учесть линейную связь функционалов (9), входящих в уравнения термодинамики, то подставляя его в уравнение состояние (11) и в выражение для определения энергии (12), получим следующие соотношения (14) . Затем используя уравнение Максвелла (13), получим уравнение в частных производных первого порядка относительно неизвестного функционала (15) Для решения необходимо сделать замену переменной вида (10), тогда (15) приводится к обыкновенному дифференциальному уравнению первого порядка: (16) которое легко разрешимо . Осуществим переход к старым переменным ϕ и ψ . Для определения константы интегрирования const, нужно использовать значение функционала на линии Zeno ϕ_{zeno} , где ϕ_{zeno} . Таким образом, окончательное выражение для определения функционала будет иметь вид (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]: , где m – масса молекулы, γ – постоянная трения, $f(t)$ – случайная короткодействующая сила парного столкновения. Известно соотношение Эйнштейна, связывающее подвижность и коэффициент диффузии в виде , 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 отталкивания. 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 где степени предполагаются инвариантами; A , k и m параметры. Подставляя это выражение в соотношение (7) получим еще один вариант уравнения состояния с четырьмя параметрами. (18) Идентификация параметров по опытным данным [7] при условии, что значение , 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]