

В данной работе предлагается способ уточнения уравнения состояния вещества для сферических молекул с потенциалом межмолекулярного взаимодействия  $\phi$  типа Леннарда-Джонса, (1) здесь:  $s$  – эффективный диаметр молекулы,  $e$  – глубина потенциальной ямы. Согласно законам статистической механики с помощью радиальной функции распределения молекул  $g$ , которая зависит от температуры  $T$  и числовой плотности вещества  $\rho$ , можно выразить давление и энергию одной частицы с помощью выражений (2) ( $k_B$  – константа Больцмана). Если перейти для давления, температуры, плотности и энергии к приведенным переменным согласно соотношениям (3) и использовать безразмерные функционалы сил отталкивания и сил притяжения (4) то выражения (2) примут вид [1] (5) Из законов термодинамики (уравнения Максвелла) известно соотношение, которое для принятых величин можно представить следующим образом (6) После подстановки (5) в (6) получим дифференциальное уравнение в частных производных для используемых функционалов  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  (7) Для нахождения  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  одного уравнения (7) недостаточно, необходимы добавочные предположения относительно наличия связи между  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ . 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  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  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 (8) В нулевом приближении можно приближенно считать [1], что на этой линии  $\Phi_1 = \Phi_2$ ,  $\Phi_1=0,25$ ,  $\Phi_2=0,5$  (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 в фиксированном объеме [5]. (10) Если рассматривать определение используемых функционалов  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  как некоторые усредненные значения энергий сил отталкивания и сил притяжения двух частиц  $\phi_{11}$ ,  $\phi_{22}$ , то можно использовать понятие флуктуаций этих энергий внутри фиксированного объема  $\Omega$ . Распишем более подробно выражение для (11) Так как флуктуация энергии внутри фиксированного объема вызвана флуктуацией среднего числа частиц  $N$  и, очевидно, они пропорциональны, то можно предположить наличие простой функциональной связи между ними (12) учитывая (10) и (11) получим более точное выражение, связывающее

функционалы  $\Phi_1, \Phi_2, \dots$  (13) где  $M$  – коэффициент пропорциональности. Так как в описанных методиках (в ранее выполненной работе «Моделирование замыкания аналитической термодинамики») большую роль играют значения  $\Phi_1, \Phi_2$  на линии Zeno, то более точные приближения для уравнения состояния можно получить путем уточнения значений  $\Phi_1, \Phi_2$  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, (14) при этом индексы в скобках соответствует номеру итерации, а на первой итерации используется условие (9). В соответствии с этим уточнением, функционалы  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  на линии Zeno не равны 0,25 и 0,5, как в нулевом приближении, а считаются по формулам, получаемым из (14) и (8) (15) 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, ZMD – коэффициент сжимаемости Z согласно работе [2],  $\delta ZMD$  – относительная погрешность экспериментальных данных в процентах;  $\delta Z_0, \delta Z_1, \delta Z_2, \delta Z_4$  – 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  $\Phi_1, \Phi_2$ .

Таблица 1 — Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными ( $M=0,037$ )  $\rho^* T^* ZMD \delta ZMD, \% \delta Z_0, \% \delta Z_1, \% \delta Z_2, \% \delta Z_4, \%$

N	ZMD	$\delta ZMD, \%$	$\delta Z_0, \%$	$\delta Z_1, \%$	$\delta Z_2, \%$	$\delta Z_4, \%$
1	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
2	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
3	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
4	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
5	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
6	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
7	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
8	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
9	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
10	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
11	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
12	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
13	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
14	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
15	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
16	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
17	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
18	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
19	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
20	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
21	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
22	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
23	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
24	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
25	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
26	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
27	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
28	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
29	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
30	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
31	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
32	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
33	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
34	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
35	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
36	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
37	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
38	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
39	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
40	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
41	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
42	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
43	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
44	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
45	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
46	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
47	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
48	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
49	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
50	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
51	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
52	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
53	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
54	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
55	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
56	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
57	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
58	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
59	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
60	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
61	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
62	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
63	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
64	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
65	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
66	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
67	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
68	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
69	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
70	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
71	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
72	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
73	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
74	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
75	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
76	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
77	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
78	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
79	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
80	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
81	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
82	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
83	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
84	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
85	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
86	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
87	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
88	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
89	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
90	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
91	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
92	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
93	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
94	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
95	1,0	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
96	1,29	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
97	0,8	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
98	1,0	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98
99	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98	1,98
100	0,8	1,29	-2,88	5,56	3,93	1,98

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