

Параметризованное уравнение состояния для области между критической и сверхкритической изотермами и потенциал взаимодействия

П. Н. Николаев

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru*

Статья поступила 21.11.2013, подписана в печать 13.12.2013.

Предложено параметризованное уравнение состояния, описывающее участок фазовой диаграммы в области между критической и сверхкритической изотермами вплоть до плотностей, равных критической плотности, в пределах точности эксперимента. Показано, что для этого необходима информация о положении критической точки и о втором вириальном коэффициенте. Проанализирован вопрос о возможности использования двухпараметрических потенциалов для описания данной области.

Ключевые слова: термодинамические функции, уравнения состояния, критическая точка, межмолекулярные потенциалы.

УДК: 536. PACS: 05.70.Ce, 05.70.Jk, 34.20.Gj, 64.10.+h.

Введение

В интенсивно исследуемой для различных веществ сверхкритической области фазовых диаграмм [1–3] наибольший интерес представляет интервал температур между критической температурой T_c и сверхкритической T_{sc} , т. е. интервал $T_c \leq T \leq T_{sc}$ [4]. При данных температурах сказывается влияние самых различных факторов. Это и особенности двухчастичного потенциала взаимодействия [5–8], и необходимость учета в ряде случаев квантовых эффектов [9–11], и необходимость учета многочастичных взаимодействий [12], и учет особенностей поведения уравнения состояния в окрестности критической точки [13–16].

Попытки одновременного учета всех этих факторов исходя из первых принципов приводят к достаточно громоздкой теории, перспективы эффективного использования которой неочевидны. Так, если мы будем использовать реалистические двухчастичные потенциалы взаимодействия, то уже при не очень высоких плотностях возникает вопрос о необходимости учета трехчастичных взаимодействий [12]. При этом в окрестности критической точки возникают проблемы при количественном описании уравнений состояния практически у любой теории возмущений [17, 18].

Хотя количественное описание всей фазовой диаграммы реальных веществ в настоящее время невозможно, для конкретных областей это можно осуществить. Обращает на себя внимание тот факт, что в рассматриваемой в настоящей работе области изменение температуры несущественно. Поэтому в качестве основного приближения может использоваться уравнение состояния, параметры которого не зависят от температуры. Кроме того, плотности, которые представляют интерес, лишь ненамного превышают плотность критической точки. В этом случае мы сможем рассматривать всю область сверхкритического треугольника, вершинами которого являются критическая точка, сверхкритическая точка и точка максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме. Эта область представляет наибольший практический интерес [4]. При этом плот-

ности не превышают средних значений для однородной фазы вещества.

Исходя из вышеизложенного, мы можем утверждать, что необходимыми свойствами может обладать параметризованное уравнение состояния, полученное на основе обобщенного приближения Ван Лаара для свободной энергии [16]. При этом в качестве дополнительного требования можно использовать лишь точное воспроизведение известных вириальных коэффициентов [19]. При этом вириальные коэффициенты должны быть согласованы с экспериментальными данными, так как эксперимент в конце концов определяет правомерность теории [20]. По способу своего построения это уравнение должно точно воспроизводить положение критической точки, а корректное поведение этого уравнения при малых плотностях позволяет описывать рассматриваемую область фазовой диаграммы в пределах точности эксперимента.

В качестве парного потенциала взаимодействия выбираем широко известное выражение для потенциала Леннарда-Джонса [21]

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

где параметры ε и σ определяются из условия точного воспроизведения второго вириального коэффициента в рассматриваемой области. Точное воспроизведение второго вириального коэффициента для произвольных температур с помощью данного потенциала невозможно даже при квантово-механическом рассмотрении для аргона, не говоря о более сложных молекулах [22].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы получить уравнение состояния, которое описывает часть фазовой диаграммы между критической и сверхкритической изотермами в пределах точности эксперимента. Это позволит получить параметры сверхкритической точки и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме [4] с высокой степенью точности. Поскольку в этих точках, в отличие от критической, нет особенностей, а все они жестко взаимосвязаны, то данные расчеты позволяют оценить корректность

нахождения самой критической точки, определение положения которой связано со значительными экспериментальными сложностями [21, 22].

1. Обобщенное уравнение Ван Лаара

Рассмотрим систему N одинаковых частиц, которые находятся в объеме V при температуре T . Для данной системы запишем выражение для свободной энергии в виде [16]

$$F = F_0 - Nm\varepsilon \ln[1 + \phi_1/v + \phi_2/v^2 + \dots]. \quad (2)$$

Что касается выражения F_0 , то его выбираем в вандерваальсовском приближении для системы твердых сфер, т.е. оно имеет тот же вид, что и в выражении для свободной энергии, полученном из уравнения Ван Лаара [4]

$$F_0 = \tilde{F}_0 - N\theta \ln(1 - b/v), \quad (3)$$

где \tilde{F}_0 — свободная энергия идеального газа; $\theta = kT$, k — постоянная Больцмана; $v = V/N$ — объем в расчете на одну молекулу; b — параметр, характеризующий исключенный объем молекулы. Такой выбор F_0 обусловлен тем, что мы рассматриваем плотности, которые лишь ненамного превышают критическую плотность. Для больших плотностей следует использовать более точные, но и более сложные выражения для F_0 , например уравнения типа Карнахана–Старлинга [23] либо его обобщения, полученные в результате прогресса в вычислении вириальных коэффициентов для системы твердых сфер [24, 25]. В этом случае уравнение состояния будет описывать все три фазы вещества. Для количественного описания следует использовать более реалистические потенциалы для базовой системы [26–29]. Как правило, это один из вариантов положительно определенного потенциала взаимодействия.

Переходим к стандартным обозначениям уравнения Ван Лаара [16] и полагаем $\phi_i = d_i c$ ($i \geq 2$) и $m\varepsilon = a/c$, $\phi_1 = c$. В этом случае выражение (2) с учетом (3) принимает вид

$$F = \tilde{F}_0 - N\theta \ln(1 - b/v) - \frac{a}{c} \ln[1 + c/v + d_2 c/v^2 + \dots]. \quad (4)$$

Из соотношения (4) находим выражение для давления

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (5)$$

Согласно (4) и (5), получаем давление p , которое представим в виде

$$p = p_0(v, \theta) - p_1(v, \theta), \quad (6)$$

где

$$p_0(v, \theta) = \frac{\theta}{(v - b)}, \quad (7)$$

$$p_1(v, \theta) = - \frac{a + 2d_2/v + \dots}{v(v + c + d_2 c/v + \dots)}. \quad (8)$$

Функция $p_0(v, \theta)$ характеризует в основном отталкивание в системе и определяется базовой системой, а $p_1(v, \theta)$ характеризует в основном притяжение.

Соотношения (6)–(8) не налагают ограничений на класс рассматриваемых функций. Они удобны для физического анализа экспериментальных данных, а также

для получения той информации, которая не может быть непосредственно получена из эксперимента. Обычно это связано с вычислением производных высших порядков, возможности расчета которых на основе экспериментальных данных сильно ограничены. Само уравнение Ван Лаара было получено на основе обобщения описания экспериментальных данных для различных веществ [4]. Обобщение этого уравнения явилось следствием использования методов ускорения сходимости рядов теории возмущений [16]. Они основываются на использовании свойств гамильтониана системы и следующих из этого свойствах статистической суммы.

Величины a , b , c , d_2 , d_3 , ... находятся из условия точного воспроизведения положения критической точки согласно условиям

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0, \quad (9)$$

которые позволяют найти критический объем v_c и критическую температуру T_c , а также из условий воспроизведения известных вириальных коэффициентов [5, 19, 30]. Последнее требование, согласно (7), (8), приводит к соотношениям

$$\begin{aligned} \theta b - a &= \theta B_2(\theta), \\ b^2 \theta - 2d_2 + ac &= \theta B_3, \\ b^3 \theta - 3d_3 + acd_2 + 2cd_2 - ac^2 &= \theta B_4, \\ &\dots \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь B_i — i -й вириальный коэффициент. Число используемых в системе (10) уравнений должно равняться числу точно воспроизводимых вириальных коэффициентов. При этом общее число используемых параметров должно позволять уравнению состояния точно воспроизводить положение критической точки, т.е. должны выполняться соотношения (9).

Системы уравнений (9) и (10) отличаются тем, что (9) выполняется в критической точке, а (10) должна иметь место при произвольной температуре. Поэтому температурное поведение двух параметров мы должны постулировать. Отметим, что в подходах Ван-дер-Ваальса и Ван Лаара все параметры являются постоянными, найденными в критической точке. В данном же случае для выполнения условий системы (10) ряд параметров должен зависеть от температуры. Наиболее естественным является предположение, что параметр b и последний из используемых параметров d_i являются постоянными. Обобщение на более сложный вариант интерполяции очевидно, но для этого следует использовать дополнительную информацию либо о фазовой диаграмме в целом, либо об используемом для описания системы гамильтониане [16].

На рис. 1 и 2 приведены результаты проведенных расчетов для уравнения состояния аргона $p_r = p/p_c$ (p_c — давление в критической точке) как функция $v_r = v/v_c$ (v_c — объем в критической точке в расчете на одну частицу) при температуре $T = 155$ и 160 К соответственно. Точками обозначены экспериментальные данные [22], пунктирная линия — результаты расчетов по уравнению Ван Лаара, сплошная линия — расчеты по обобщенному уравнению Ван Лаара с учетом второго вириального коэффициента согласно (6).

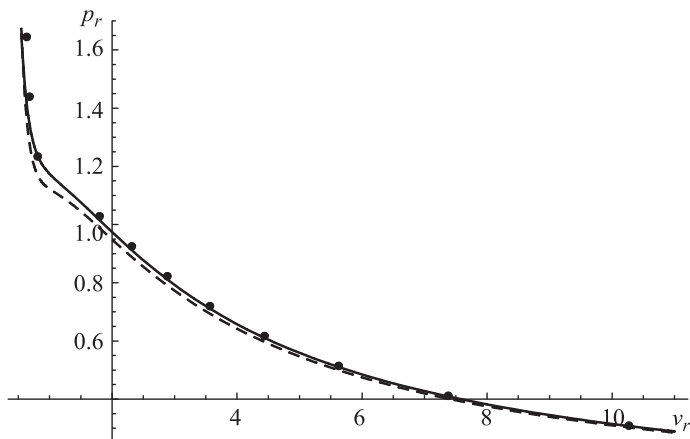


Рис. 1. Изотерма для аргона $T = 155$ К. Точками обозначены экспериментальные данные, пунктирная кривая получена из уравнения Ван Лаара, сплошная кривая — из обобщенного уравнения Ван Лаара при учете второго вириального коэффициента

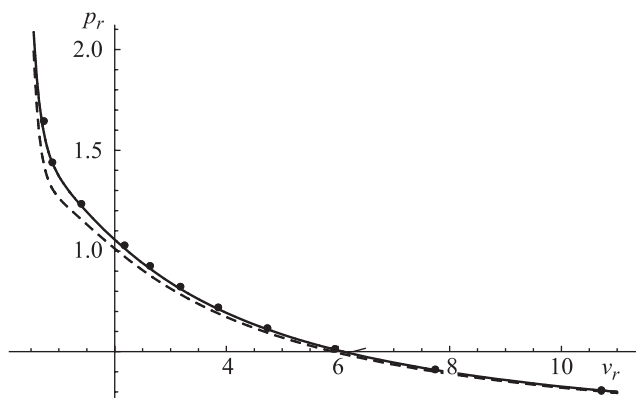


Рис. 2. Изотерма для аргона $T = 160$ К. Точками обозначены экспериментальные данные, пунктирная кривая получена из уравнения Ван Лаара, сплошная кривая — из обобщенного уравнения Ван Лаара при учете второго вириального коэффициента

Оказалось, что для рассматриваемой области последнего приближения достаточно для описания экспериментальных данных в пределах их точности. Учет последующих вириальных коэффициентов не приводит к значительному изменению уравнения состояния и происходит в пределах точности экспериментальных данных.

Последний факт позволяет сделать важный вывод. Будем рассматривать плотности вплоть до плотностей сверхкритического треугольника [4]. Тогда для количественного описания области между критической и сверхкритической изотермами достаточно информации о положении критической точки, а также информации о зависимости второго вириального коэффициента от температуры.

Это существенно упрощает исследование наиболее значимой части сверхкритической области. По существу, оно сводится к использованию информации о положении критической точки и к использованию информации о втором вириальном коэффициенте вещества для рассматриваемого интервала температур. Интервал температур между критической и сверхкритической

точками является достаточно узким для всех изученных веществ. Здесь можно существенно упростить выбор потенциала для оценки высших вириальных коэффициентов.

2. Второй вириальный коэффициент и потенциал взаимодействия

Использование нами простого выражения для потенциала взаимодействия в форме (1) позволяет использовать хорошо разработанный аппарат для вычисления вириальных коэффициентов, а также учитывать квантовые поправки. Для вычисления параметров потенциала взаимодействия (1), как известно, достаточно знания второго вириального коэффициента $B_2(\theta)$ [31] в вириальном разложении

$$\frac{pv}{\theta} = 1 + B_2(\theta)/v + B_3(\theta)/v^2 + B_4(\theta)/v^3 + B_5(\theta)/v^4 + \dots, \quad (11)$$

где

$$B_2(\theta) = \frac{Q_2 - Q_1^2}{2V},$$

$$B_3(\theta) = \frac{V(Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3) - 3(Q_2 - Q_1^2)^2}{2V^2}, \quad (12)$$

...

$$Q_i = i! \left(\frac{V}{Z_1} \right)^i Z_i, \quad (13)$$

Z_i — i -частичная статистическая сумма [32]. В классическом приближении Q_i превращается в i -частичный конфигурационный интеграл, т. е.

$$Q_i = \int \exp(-U_i(q_1, \dots, q_i)/\theta) dq_1 \dots dq_i, \quad (14)$$

где $U_i(q_1, \dots, q_i)$ — потенциальная энергия системы из i частиц.

Представление вириальных коэффициентов в (11) через статистические суммы с помощью соотношений (12)–(14) позволяет исследовать их наиболее общим образом, т. е. с учетом как квантовых эффектов, так и многочастичных взаимодействий. Это выгодно отличает подобное разложение урселловского типа от разложения типа Майера, где основной подход предполагает классическое рассмотрение для двухчастичных потенциалов, а все остальное учитывается с помощью дополнительных процедур [31].

Рассматриваемый выше интервал температур $T_c \leq T \leq T_{sc}$ позволяет подобрать постоянные значения для параметров потенциала (1), которые позволяют описать второй вириальный коэффициент в пределах экспериментальной точности. Для аргона следует учесть и небольшую квантово-механическую поправку, пропорциональную квадрату параметра де Бюра [21]

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma\sqrt{m\varepsilon}}. \quad (15)$$

Здесь m — масса частицы. Для подавляющего числа веществ параметр де Бюра (15) не превышает единицы. Поэтому для рассматриваемого интервала температур и плотностей можно использовать квазиклассическое разложение по степеням Λ . Проблемы возникают лишь при исследовании систем из гелия и молекулярного водорода [21]. В этом случае необходимо проводить

полное квантово-механическое вычисление вириальных коэффициентов [31].

Для аргона уже при учете второго вириального коэффициента в рамках предложенного уравнения удалось описать экспериментальные данные в пределах их точности, причем учет последующих вириальных коэффициентов оставляет результат в тех же пределах. Это говорит о том, что в данном случае вклады от вириальных коэффициентов и взаимодействий более высоких порядков в рамках предложенного варианта теории возмущений в приближении имеющих экспериментальных данных пренебрежимо малы.

Использование потенциала взаимодействия, найденного из первых принципов, в данном случае на уровне статистической термодинамики, ничего не меняет, так как в конечном счете здесь важны значения второго вириального коэффициента, а они будут одинаковы. Но в последнем случае мы имеем существенное усложнение при вычислении вириальных коэффициентов высших порядков. Особенно это относится к тем случаям, когда надо проводить полное квантово-механическое рассмотрение. Все эти замечания не касаются еще одной проблемы — проблемы получения достаточно точных значений потенциала на малых расстояниях, которая представляет серьезную сложность при его определении из первых принципов. Значения потенциала на малых расстояниях, как известно, достаточно сильно определяют значения второго вириального коэффициента и его зависимость от температуры.

Таким образом, предложенное параметризованное уравнение состояния позволяет ограничиться при описании фазовой диаграммы в окрестности критической точки информацией о положении критической точки и вторым вириальным коэффициентом. То есть здесь мы можем ограничиться двухчастичным потенциалом взаимодействия.

Заключение

В настоящей работе были исследованы уравнения состояния веществ в области температур $T_c \leq T \leq T_{sc}$. Это область между критической и сверхкритической изотермами. Плотности рассматривались вплоть до области сверхкритического треугольника. Они ненамного превышают плотность системы в критической точке [4]. При этом использовано обобщенное приближение Ван Лаара для свободной энергии. В результате получено необходимое уравнение состояния.

Расчеты были проведены на примере аргона, для которого известны две экспериментальные изотермы, находящиеся в рассматриваемой области. Это изотермы для $T = 155$ и 160 К [22]. Вычисления были проведены при учете пяти теоретически известных вириальных коэффициентов для потенциала (1). В результате проведенных расчетов оказалось, что для описания рассматриваемой области достаточно учета лишь второго вириального коэффициента. Учет последующих коэффициентов изменяет уравнение состояния в пределах точности экспериментальных данных.

При рассмотрении уравнений на изотермах ниже критической точки, как показали вычисления, в области жидкой фазы согласие теории и эксперимента имеется, но не настолько хорошее, как в исследуемой

области. Для улучшения ситуации необходимо использовать более реалистичскую базовую модель, т. е., по существу, перейти к термодинамической теории возмущений, которая лучше учитывает поведение системы при больших плотностях.

Что касается исследуемой области, то для количественного описания фазовой диаграммы в ней достаточно знания положения критической точки, а также второго вириального коэффициента. Для подавляющего числа веществ мы имеем такую информацию. Это позволяет утверждать, что для них мы можем количественно описать данную область, включая положение сверхкритической точки и точки максимума флуктуаций на сверхкритической изотерме.

Знание второго вириального коэффициента достаточно для определения параметров двухчастичного потенциала взаимодействия (1), для которого разработаны различные варианты теории возмущений вычисления свободной энергии для систем с таким потенциалом, хорошо известны первые пять вириальных коэффициентов и рассчитаны квантовые поправки для вириальных коэффициентов [31, 32]. Для этого потенциала известно много исследований по методу молекулярной динамики и методу Монте-Карло. Все это делает его удобным для исследования.

Но данный потенциал имеет и очевидный недостаток. При описании реальных веществ с его помощью нельзя описать даже второй вириальный коэффициент для произвольных температур при постоянных значениях параметров ε и σ . В рассматриваемом случае это возможно, так как область изменения температур небольшая. Здесь параметризованное уравнение состояния эффективно для описания сверхкритической области вещества.

Список литературы

1. Mairhofer J., Sadus R.J. // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 154503.
2. Dahms R.N., Oefelein J.C. // *Physics of Fluids*. 2013. **25**. 092103.
3. Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G. et al. // *Phys. Rev. Letters*. 2013. **111**. 145901.
4. Николаев П.Н. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2012. № 5. С. 3 (*Moscow University Phys. Bull.* 2012. **67**. P. 413).
5. Barker J.A., Henderson D. // *Rev. Mod. Phys.* 1976. **48**. P. 587.
6. Patkowski K., Szalewicz K. // *J. Chem. Phys.* 2010. **133**. 094304.
7. Wiebke J., Senn F., Pahl E., Schwerdtfeger P. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 071105.
8. Hollingshead K.B., Jain A., Truskett T.M. // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 161102.
9. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. // *Theor. Math. Phys.* 1979. **41**. P. 1116.
10. Pathria R.K. *Statistical mechanics*. 2nd ed. Singapore, 2001.
11. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. // *Theor. Math. Phys.* 1981. **47**. P. 356.
12. Jager B., Hellmann R., Bich E., Vogel E. // *J. Chem. Phys.* 2011. **135**. 084308.
13. Salcedo E., Barraz N.M. (Jr.), Barbosa M.C. // *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. 164502.
14. Wang L., Zhao W., Wu L. et al. // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 124103.

15. *Kallikragas D.T., Choudhry K.I., Plugatyr A.Y., Svishev I.M.* // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 134507.
16. *Николаев П.Н.* // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2013. № 3. С. 20 (*Moscow University Phys. Bull.* 2013. **68**. P. 196).
17. *Alavi F., Feyzi F.* // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 074104.
18. *Zhou S.* // *J. Chem. Phys.* 2013. **139**. 124111.
19. *Weis R.D., Jones I.W., Rowlinson J.S., Saville G.* // *Transactions of the Faraday Society.* 1967. **63**. P. 1320.
20. *Николаев П.Н.* // *Успехи физ. наук.* 2011. **181**. С. 1195.
21. Rare gas solids. V. 2 / Ed. by M. L Klein, J. A. Venables. L., 1978.
22. *Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С.* Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М., 1976.
23. *Karnahan N.F., Starling K.E.* // *J. Chem. Phys.* 1969. **51**. P. 635.
24. *Clisby N., McCoy B.M.* // *J. Stat. Phys.* 2006. **122**. N 1. P. 15.
25. *Николаев П.Н.* // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2011. № 3. С. 3 (*Moscow University Phys. Bull.* 2011. **66**. P. 207).
26. *Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C.* // *J. Chem. Phys.* 1971. **54**. P. 5237.
27. *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, 1980.
28. *Зеленер Б.В., Норман Г.В., Филинов В.С.* Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. М., 1981.
29. *Николаев П.Н.* // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2011. № 6. С. 48 (*Moscow University Phys. Bull.* 2011. **66**. P. 541).
30. *Achterman H.J., Magnus G., Bose T.K.* // *J. Chem. Phys.* 1991. **94**. P. 5669.
31. *Croxton C.A.* Liquid state physics. Cambridge, 2009.
32. *Mason E.A., Spurling T.H.* The virial equation of state. N. Y., 1969.

A parameterized equation of state for the region between the critical and supercritical isotherms and the interaction potential

P. N. Nikolaev

Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.

A parameterized equation of state is suggested. It describes a part of the phase diagram in the region between the critical and supercritical isotherms up to densities equal to the critical density, within the experimental error. It is shown that this requires data on the position of the critical point and the second virial coefficient. The applicability of two-parameter potentials to description of this region is analyzed.

Keywords: thermodynamic functions, equations of state, critical point, intermolecular potentials.

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Jk, 34.20.Gj, 64.10.+h.

Received 21 November 2013.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2014).

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-12-90; e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.