Міністерство освіти і науки України
Донецький національний технічний університет

Кафедра "Вища математика"

Збірник науково-методичних робіт

Випуск 3

Донецьк -2005

УДК 512.643, 517. 944(09), 517.926, 519.61/.64, 531.38, 535.36, 539.238, 622.831.

Рекомендовано до друку Радою Донецького Національного технічного Університету
Протокол № 4 від 30. 05. 2003 р.

Збірник науково-методичних робіт. - Вип. 3. - Донецьк: ДонНТУ, 2005. - 198 с.

Процеси гуманізації й гуманітаризації освітньої системи в Україні передбачають виконання значної кількісті суттєвих вимог щодо організації навчального процесу у вищих навчальних закладах. Відповідно до цього виникає нагальна потреба в особистісній зорієнтованості навчання, а саме - в створенні потенцій кожного студента.

В збірнику представлено результати науково-методичних досліджень, в яких обгрунтовуються нові підходи до певних питань методики викладання вищої математики, досліджено окремі історичні аспекти розвитку матетематики, розглянуто низку цікавих задач затосування математики в різних галузях науки і техніки.

Адреса редакційної колегії : Україна, 83050, м. Донецьк, вул. Артема, 96, ДонНТУ, 3-й учбовий корпус, кафедра "Вища математика", тел. (062) 3010901.

УДК 915.77.54

Исследование изобарной теплоемкости модельной системы

Локтионов И.К., ТюН.С.
Донецкий национальный технический университет

В работе [1] из «первых принципов» найдено выражение для свободной энергии системы N частиц, взаимодействующих посредством парного центрального потенциала, допускающего разложение в интеграл Фурье

$$F = -k_b T \ln Z = F_{id} - \frac{N}{2}\left(v_0 - n\tilde{v}_0\right) + \frac{k_b TV}{2} \int_{\Omega} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \ln\left(1 + n\beta\tilde{v}(k)\right) \qquad (1)$$

где D - размерность пространства, $\beta = 1/k_b T$ - обратная температура, k_b - постоянная Больцмана, $n = N/V$ - плотность, $v(r), \tilde{v}(k)$ - парный центральный потенциал взаимодействия и его фурье-образ соответственно, $v_0 = v(0)$ - значение потенциала при $r = 0$, $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$ - значение фурье-образа потенциала при $k = 0$.

С помощью (1) был получен ряд качественных результатов [2-5], которые не противоречат известным теориям физики простых жидкостей. Однако расчетные значения многих величин не удовлетворительно описывают экспериментальные данные. Причина несоответствия расчетов результатам измерений состоит не в выборе общей формы модельного потенциала и не в способе нахождения его параметров, что может приводить к различным их значениям, а в выражении для свободной энергии.

Поэтому для достижения согласия с результатами измерений в члены (1), связанные с взаимодействием мультипликативно вводятся безразмерные параметры, значения которых подлежат определению. Для удовлетворительного описания эксперимента представляется разумным введение в (1) трех параметров, поскольку наличие одного или двух параметров, калиброванных по одному свойству вещества приводит к тому, что другая характеристика не будет соответствовать эксперименту. Модифицированное выражение для свободной энергии имеет вид

$$F = -k_b T \ln Z = F_{id} - \gamma \frac{N}{2}\left(v_0 - n\tilde{v}_0\right) + \xi \frac{k_b TV}{2} \int_{\Omega} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \ln\left(1 + \Delta n\beta\tilde{v}(k)\right) \qquad (2)$$

где ξ, γ, Δ - подгоночные параметры.

Одним из способов восстановления вводимых параметров состоит в их расчете на основе теплофизических измерений. В качестве экспериментально измеряемой зависимости при определении параметров ξ, γ, Δ можно использовать уравнение состояния

$$P = P_{id} + \gamma \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - \xi \frac{k_b T}{2} \int_{\Omega} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \left[\ln\left(1 + \Delta n \beta \tilde{v}(k)\right) - \frac{\Delta n \beta \tilde{v}(k)}{1 + \Delta n \beta \tilde{v}(k)} \right] \qquad (3)$$

Фактически речь идет об экспериментальных наборах P, V, T, по которым рассчитываются ξ, γ, Δ. Для определения ξ, γ, Δ выберем значения P, V, T в критической точке (КТ).

В настоящей работе поставленная задача решается для термодинамической системы с потенциалом взаимодействия вида

$$v(r) = \frac{\exp(-ar)}{4\pi} \left(\frac{A}{r} - \frac{B}{2a} \right), \qquad (4)$$

фурье-образ которого

$$\tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{\left(k^2 + a^2\right)^2} \qquad (5)$$

неотрицателен, если выполняется условие $\varepsilon = B/Aa^2 < 1$, ($A > 0, B > 0$). Модельный потенциал (4) обладает характерными чертами «реальных» потенциалов, а его параметры A, a, B могут быть определены из условий совпадения аппроксимирующего потенциала с «реальным», например, потенциалом Ленарда-Джонса в некоторых точках. В качестве таких условий согласования потенциала (4) с потенциалом Ленарда-Джонса (6-12) можно принять три уравнения

$$V(\sigma) = 0, \quad V(r_m) = -V_m, \quad \left(dV/dr\right)_{r=r_m} = 0,$$

где σ, r_m, V_m - нуль и точка минимума и минимум потенциала (6-12) соответственно. Указанная аппроксимация дает следующие выражения параметров потенциала (4)

$$a = \frac{\sigma}{r_m(r_m - \sigma)}, \; A = \frac{4\pi \cdot r_m \sigma}{r_m - \sigma} V_m \exp(a r_m), \; B = \frac{2Aa}{\sigma}, \; \varepsilon = \frac{2 r_m (r_m - \sigma)}{\sigma^2}.$$

и их значения для аргона $a = 2{,}136 \cdot 10^{10} \left(м^{-1}\right)$, $A = 2{,}282 \cdot 10^{-25} (Дж/м)$, $B = 2{,}862 \cdot 10^{-5} \left(Дж/м^3\right)$.

Интегрирование (3) с фурье-образом (5) потенциала (4) приводит к модифицированному уравнению состояния

$$P = k_b nT + \gamma \frac{n^2 w}{2} d - \xi \frac{k_b T a^3}{12\pi}\left[2 + \left(\frac{\Delta n\beta w}{2} - 1\right)Q - \frac{\Delta n\beta w(2+q-d)}{2Q}\right] \qquad (6)$$

где $w = A/a^2$, $Q = \sqrt{2 + \Delta n\beta w + 2q}$, $q = \sqrt{1 + \Delta n\beta w d}$, $d = 1 - \varepsilon$.

Искомые параметры ξ, γ, Δ являются решениями системы

$$\begin{cases} P_c = P(n_c, T_c) \\ 1 + \gamma \cdot c \cdot d = \xi \dfrac{a^3 n_c}{12\pi} \dfrac{\partial^2}{\partial n^2}(Q_c R_c) \\ \gamma \cdot \beta_c w \cdot d = \xi \dfrac{a^3}{12\pi}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial n^2}(Q_c R_c) + n_c \dfrac{\partial^3}{\partial n^3}(Q_c R_c)\right) \end{cases} \qquad (7)$$

где $R_c = 2 + \Delta \cdot c - q_c$, $Q_c = \sqrt{2 + \Delta c + 2q_c}$, $q_c = \sqrt{1 + \Delta c d}$. Первое уравнение системы – уравнение (6) в КТ, последние два – уравнения, определяющие критическое состояние, т.е. $(\partial P/\partial n)_T = 0,$ $\left(\partial^2 P/\partial n^2\right)_T = 0$. Задача решения системы (7) можно упростить путем сведения ее к одному уравнению относительно Δ.

Разделив 2-е уравнение на 3-е, получаем

$$\gamma(\Delta) = -\left(\frac{\partial^2}{\partial n^2}(Q_c R_c) + n_c \frac{\partial^3}{\partial n^3}(Q_c R_c)\right) \Big/ n_c c d \frac{\partial^3}{\partial n^3}(Q_c R_c) \qquad (8)$$

Из 2-го уравнения находим

$$\xi(\Delta) = (1 + \gamma(\Delta) c d) \Big/ \frac{a^3 n_c}{12\pi} \frac{\partial^2}{\partial n^2}(Q_c R_c). \qquad (9)$$

Выражение для $\gamma(\Delta)$ подставим теперь в $\xi(\Delta)$, а после этого с их помощью из первого уравнения системы получим уравнение для определения постоянной Δ, которое может быть решено одним из численных методов. Найденное Δ позволяет вычислить $\gamma(\Delta)$ и $\xi(\Delta)$.

Это уравнение в развернутой форме имеет вид

$$F(\Delta) = P_c - \frac{n_c}{\beta_c} - \frac{w d \gamma(\Delta) n_c^2}{2} + \frac{a^3 D(\Delta)}{12\pi\beta_c}\xi(\Delta), \qquad (10)$$

где $\quad D(\Delta) = 2 + \left[\frac{c\Delta}{2} - 1\right] Q(\Delta) - \frac{c\Delta(2 + q(\Delta) - d)}{2Q(\Delta)}, \qquad c = n_c \beta_c w$.

Уравнение имеет единственное решение Δ, которое с точностью до 10^{-6} имеет значение $6{,}665758567 \cdot 10^{-4}$. Тогда $\gamma = 2{,}188011 \cdot 10^{-3}$ и $\xi = 0{,}16343032$.

Расчет изобарной теплоемкости термодинамических систем с потенциалом взаимодействия вида (8) выполняется стандартными методами.

$$C_P = C_V - T \frac{(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T}, \tag{11}$$

$$C_V = C_V^{id} + \xi \frac{k_b V}{2} \int_\Omega \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \left(\frac{\Delta n \beta v(k)}{1 + \Delta n \beta v(k)} \right)^2, \quad C_V^{id} = \frac{3}{2} k_b N . \tag{12}$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{n k_b T}{V} \left\{ 1 + \gamma n \beta w d - \xi \Delta \frac{a^3 \beta w}{24\pi} \left(Q + \frac{q+d}{qQ} \left[\frac{\Delta n \beta w}{2} - 1 + \frac{\Delta n \beta w S}{2Q^2} \right] - \right.\right.$$

$$\left.\left. - \frac{1}{Q} \left[S + \frac{\Delta n \beta w d}{2q} \right] \right) \right\}, \qquad S = 2 + q - d , \tag{13}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = k_b \left\{ n - \xi \frac{a^3}{12\pi} \left(PT_1 - \frac{\Delta n \beta w}{2} PT_2 \right) \right\}, \tag{14}$$

где обозначено

$$PT_1 = 2 + \left(\frac{\Delta n \beta w}{2} - 1 \right) Q - \frac{\Delta n \beta w S}{2Q}, \tag{15}$$

$$PT_2 = Q + \frac{q+d}{qQ} \left(\frac{\Delta n \beta w}{2} - 1 + \frac{\Delta n \beta w S}{2Q^2} \right) - \frac{1}{Q} \left(S + \frac{\Delta n \beta w}{2q} \right), \tag{16}$$

$$Q = \sqrt{2 + \Delta n \beta w + 2q}\,, \qquad q = \sqrt{1 + \Delta n \beta w d}\,.$$

Интеграл, входящий в выражение для изохорной теплоемкости содержит фурье-образ (10) потенциала (8). Поэтому подынтегральная функция представляет собой правильную рациональную дробь, которая разлагается в сумму простейших дробей. Интеграл вычисляется элементарно и изохорная теплоемкость будет иметь вид

$$C_V = C_V^{id} + \xi \frac{\pi k_b V}{2} \left(\frac{\Delta n \beta}{2\pi} \right)^2 \left[\frac{N_1}{2p^3} + \frac{Q_1}{2r^3} + \frac{N_2}{p} + \frac{Q_2}{r} \right], \tag{17}$$

где $$p^2 = \frac{1}{2}\left(2a^2 + \Delta n\beta A + \sqrt{(\Delta n\beta A)^2 + 4\Delta n\beta B}\right), \qquad (18)$$

$$r^2 = \frac{1}{2}\left(2a^2 + \Delta n\beta A - \sqrt{(\Delta n\beta A)^2 + 4\Delta n\beta B}\right), \qquad (19)$$

$$N_1 = -p^2\left(\frac{Ap^2 - \left(Aa^2 - B\right)}{p^2 - r^2}\right)^2, \quad Q_1 = -r^2\left(\frac{Ar^2 - \left(Aa^2 - B\right)}{p^2 - r^2}\right)^2, \qquad (20)$$

$$N_2 = \frac{A^2p^4\left(p^4 - 4p^2r^2 + 3r^4\right) - \left(Aa^2d\right)^2\left(p^4 - r^4\right) + 4(Aa)^2dp^2r^2\left(p^2 - r^2\right)}{\left(p^2 - r^2\right)^4}$$

$$Q_2 = \frac{A^2r^4\left(r^4 - 4p^2r^2 + 3p^4\right) - \left(Aa^2d\right)^2\left(p^4 - r^4\right) - 4(Aa)^2dp^2r^2\left(p^2 - r^2\right)}{\left(p^2 - r^2\right)^4}$$

или в компактной форме

$$N_2 = \frac{A^2p^4 - \left(Aa^2d\right)^2}{\left(p^2 - r^2\right)^2} + \frac{2r^2}{p^2\left(p^2 - r^2\right)}N_1, \qquad (21)$$

$$Q_2 = \frac{A^2r^4 - \left(Aa^2d\right)^2}{\left(p^2 - r^2\right)^2} - \frac{2p^2}{r^2\left(p^2 - r^2\right)}Q_1. \qquad (22)$$

Для вычисления изобарной теплоёмкости требуется знание плотности n вещества при заданном давлении P и температуре T. Значение плотности можно найти, решая уравнение (6). Т.к. значения плотности при различных давлениях и температурах изменяются в пределах от $\propto 10^{24}$ (газовая фаза) до $\propto 10^{27}$ (критические значения), то промежуток, содержащий корень уравнения относительно n довольно широк. Задачу нахождения n можно упростить, т.е. сделать более узким отрезок изоляции корня, разрешая уравнение отностительно $q = q(n)$. Для этого выразим сначала n из $q = \sqrt{1 + \Delta n\beta wd}$:

$$n = \frac{q^2 - 1}{\Delta\beta wd} \qquad (23)$$

и подставим (23) в (6), в результате получим уравнение относительно новой неизвестной $q > 0$

$$P = \frac{S(q)}{\beta} + \frac{\gamma wd}{2}S^2(q) - \frac{\xi a^3}{12\pi\beta}\left[2 + \left(\frac{q^2 - 1}{2d} - 1\right)Q(q) - \frac{\left(q^2 - 1\right)\left(2 + q - d\right)}{2dQ(q)}\right],$$

где $S(q)=\dfrac{q^2-1}{\Delta\beta wd}$. Ниже выполнено сравнение расчетных значений C_P с экспериментальными для аргона.

Таблица 1. Значения C_P для аргона при различных температурах и фиксированном давлении $P=10^5\,Па$.

Ar $P=10^5\,Па$ $T,\,K$	$q=\sqrt{1+\Delta n\beta wd}$	$n,10^{25}\,м^{-3}$ $n_{id},10^{25}\,м^{-3}$,	Интегральная добавка (12)	C_P удельная **эксперимент**
150	1,0028398568	4,870293 4,830918	0,289245	538,303544 **526**
250	1,0010151753	2,899721 2,898551	0,062114	523,511738 **521**
400	1,0003964557	1,810889 1,811594	0,015162	520,827095 **521**
600	1,0001762362	1,207357 1,207729	0,004494	520,326688 **521**
1000	1,0000634587	0,7245291 0,7246377	0,0009709449	520,216123 **521**
1500	1,0000282065	0,4830554 0,4830918	0,0002877193	520,212951 **521**

Таблица 2. Значения C_P для аргона при различных давлениях и $T=150\ K$.

Ar $T=150\,K$ $P,\,Па$	$q=\sqrt{1+\Delta n\beta wd}$	$n,10^{25}\,м^{-3}$, $n_{id},10^{25}\,м^{-3}$	Интегральная добавка (12)	C_P удельная **эксперимент**
10^5	1,0028398568	4,870293 4,830918	0,289245	538,303544 **526**
10^6	1,0303371353	52,74182 48,30918	3,045951	735,955385 **609**
10^7	1,7740349573	183,859 483,0918	60,866115	6580,5154 **1549**
10^8	2,3246138806	3770,882 4830,918	94,924322	4236,169 **903**

Литература

1. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // ТМФ, 1999, Т.119, №1, С.167-176.
2. Локтионов И.К. Определение критических параметров классической однокомпонентной системы с модельным потенциалом взаимодействия // ТВТ, 2000, Т.38, №3, С. 512-515.
3. Локтионов И.К. Критические параметры однокомпонентных классических систем с парными потенциалами взаимодействия // ФТВД, 1998, Т.8, №1, С. 70-74.
4. Захаров А.Ю., Локтионов И.К., Грановский Я.И. Теория фазового перехода в однокомпонентных классических системах // ТВТ, 1997, Т.35, №3, С 367-372.
5. Локтионов И.К. Расчет кривой сосуществования классических непрерывных однокомпонентных систем с парными потенциалами.- в сб. науч. трудов: Теория и моделирование электронного строения и свойств тугоплавких соединений, сплавов и металлов. – Киев: изд-во ИПМ им. И.Н.Францевича НАНУ, 1997, С. 25-33.

СОДЕРЖАНИЕ