МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РОССИЙСКОЕ АКУСТИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

КУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УЛЬТРАЗВУК
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

ВЫПУСК 38
МАТЕРИАЛЫ III МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АКУСТИКИ И ТЕПЛОФИЗИКИ»

Издается с 1966 года

Издательство Курского государственного университета

2012

УДК 532
ББК 22.3
У51

Печатается по решению
редакционно–издательского
совета КГУ и Российского
акустического общества

У51
Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. научн. трудов: Вып. 38: материалы III международной научной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики» / гл. ред. Ю.Ф. Мелихов; Курск. гос. ун-т Мин обр. и науки РФ; Рос. акуст. общ-во.– Курск: Курск. гос. ун-т, 2009.– 108 с.– ISSN 9999–0019

Данный специальный выпуск сборника научных трудов «Ультразвук и термодинамические свойства вещества» представляет ряд докладов, заслушанных в течение III международной научной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики», прошедшей в Курском государственном университете с 6 по 8 ноября 2012 года.

УДК 532
ББК 22.3

ISSN 9999–0019

СОДЕРЖАНИЕ

УДК 536.7

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ С ЧЕТЫРЁХПАРАМЕТРИЧЕСКИМ ОСЦИЛЛИРУЮЩИМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

И.К. Локтионов

Донецкий национальный технический университет

83001, г. Донецк, ул. Артёма 58. e-mail: likk@telenet.dn.ua

В настоящем сообщении предлагается последовательная схема описания теплофизических свойств системы N одинаковых частиц массы m_0, расположенных в объёме V при температуре T и взаимодействующих посредством парного четырехпараметрического осциллирующего потенциала взаимодействия (4-ОСЦ-потенциал)

$$v(r)=\frac{1}{4\pi r}\left(\frac{A}{a^2}\exp\left(-\frac{ar}{\sqrt{2}}\right)\sin\left(\frac{ar}{\sqrt{2}}\right)+\frac{B}{b^2}\exp\left(-\frac{br}{\sqrt{2}}\right)\sin\left(\frac{br}{\sqrt{2}}\right)\right) \qquad (1)$$

с фурье-образом

$$\tilde{v}(k)=A/\left(k^4+a^4\right)+B/\left(k^4+b^4\right), \qquad (2)$$

параметры которого a, A, b, B положительны, поэтому и $\tilde{v}(k)>0$, что обеспечивает термодинамическую устойчивость системы и существование термодинамического предела. При определённых условиях потенциал (1) обладает основными чертами, присущими «реальным» потенциалам.

Исходным пунктом исследования является выражение для свободной энергии Гельмгольца [1]

$$F=-\frac{1}{\beta}\ln Z=F_{id}-\frac{N}{2}\left(v_0-n\tilde{v}_0\right)+\frac{V}{2\beta}I(n,\beta), \qquad (3)$$

где $\beta=1/k_BT$, k_B — постоянная Больцмана, $n=N/V$, $v_0=v(0)$, $\tilde{v}_0=\tilde{v}(0)$ — для потенциала (1) конечные величины, $F_{id}=Nk_BT\ln\left(n\cdot\lambda^3\right)$, $\lambda=h/\sqrt{2\pi m_0k_BT}$ — тепловая длина волны де Бройля, h — постоянная Планка, $I(n,\beta)=\int\limits_{\Omega}d^3k(2\pi)^{-3}\ln(1+n\beta\tilde{v}(k))$ — интеграл, определяющий все термодинамические функции, Ω — область определения $\tilde{v}(k)$. Формула (3) в несколько ином виде была получена в работе [2], по-видимому, впервые.

Вычисление интеграла $I(n,\beta)$ приводит к следующему результату

$$I(n,\beta)=a^3\left[p^3(x)+g^3(x)-\left(1+\delta^3\right)\right]/3\pi\sqrt{2}, \qquad (4)$$

где $x=n\beta w$, $w=A/a^4$, $p(x)=\left(\left(M(x)+Q(x)\right)/2\right)^{1/4}$, $g(x)=\left(\left(M(x)-Q(x)\right)/2\right)^{1/4}$, $M(x)=1+\delta^4+xd$, $N(x)=\delta^4(1+xD)$, $d=1+\varepsilon$, $D=1+\varepsilon/\delta^4$, $\varepsilon=B/A$, $\delta=b/a$, $Q(x)=\sqrt{M^2(x)-4N(x)}$.

---

[1]УЛЬТРАЗВУК И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА. Вып. 38

Пользуясь стандартной техникой, из свободной энергии (3) с учётом (4) нетрудно найти все интересующие термодинамические функции, связанные с параметрами потенциала. Уравнение состояния модельной системы имеет вид

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - \frac{a^3}{6\pi\sqrt{2}\beta} J(x), \quad (5)$$

здесь обозначено $J(x) = -\left(1+\delta^3\right) + p^3(x) + g^3(x) - 3x\left(p^2(x)p_1(x) + g^2(x)g_1(x)\right)$,
$p_1(x) = \left(d + Q_1(x)\right)/8p^3(x)$, $g_1(x) = \left(d - Q_1(x)\right)/8g^3(x)$, $Q_1(x) = \left(M(x)d - 2\delta^4 D\right)/Q(x)$.

При согласовании результатов расчетов с данными измерений возникает вопрос об установлении значений параметров потенциала, обеспечивающих адекватное описание теплофизических свойств. Известно, что ответ на этот вопрос может быть получен либо с привлечением метода наименьших квадратов, что приводит к чрезвычайно громоздким вычислениям, либо путём решения системы нелинейных уравнений, связывающих экспериментальные величины с параметрами a, A, b, B. При этом для реализации какого-либо из численных методов необходима информация о начальном приближении. Однако в общем случае отрезки изоляции искомых параметров указать нельзя. Поэтому представляют интерес приёмы, позволяющие избежать перечисленных трудностей.

В основе решения задачи нахождения наилучших значений a, A, b, B лежит система уравнений, определяющих критическую точку (КТ)

$$\begin{cases} \left(\partial P/\partial n\right)_c = 0, \\ \left(\partial^2 P/\partial n^2\right)_c = 0, \end{cases} \quad (6)$$

которая сводится к нелинейному уравнению

$$J_1(x_c) + x_c q_c^2 J_2(x_c) = 0 \quad (7)$$

(величины $J_1(x_c)$, $J_2(x_c)$ возникают в результате дифференцирования $J(x)$ по плотности n и вычисляются в КТ) относительно безразмерной величины $x_c = n_c \beta_c w$, зависящей от ε и δ. Решения уравнения (7), найденные численно можно использовать далее для построения поверхности критической сжимаемости

$$Z_c = P_c \beta_c / n_c = Z_c(\delta, \varepsilon) = 1 + x_c D/2 + q_c^2 J(x_c) / x_c^2 J_1(x_c), \quad (8)$$

фрагмент которой представлен на рисунке 1.

Анализ результатов расчетов показывает, что параболы четвертой степени, задаваемые уравнениями $\varepsilon = (D-1)\delta^4$, являются асимптотами левых ветвей линий уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$, получаемых для $Z_c > 0{,}274$. Величина $Z_c = 0{,}274$ отвечает асимптотической плоскости. Линии уровня и соответствующие им степенные асимптоты показаны на рисунке 2. Из этого геометрического факта вытекают важные для исследования свойств модельных систем следствия. А именно, решения уравнения (7), форма потенциальной кривой (1), все теплофизические свойства обнаруживают асимптотическую устойчивость при согласованном стремлении ε и δ к бесконечности, т.е. при условии, что управляющий параметр $D = const$.

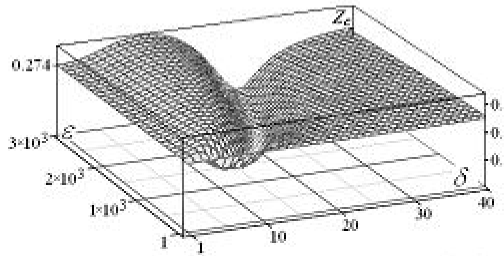

Рис.1. Фрагмент поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$.

Эти обстоятельства позволяют получить компактные и удобные для практического применения выражения для свойств, которые в пределе $\varepsilon(\delta) \to \infty$ зависят не от четырёх параметров, а от одного $D = 1 + \varepsilon / \delta^4$.

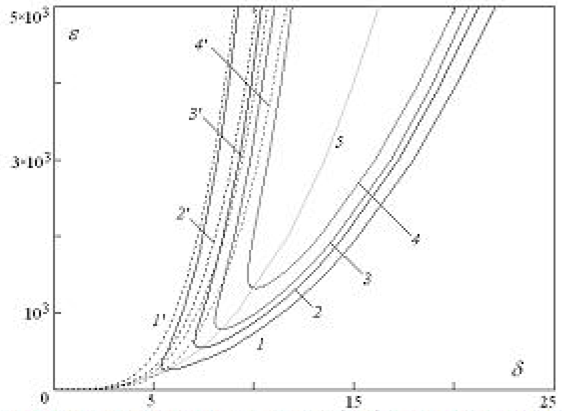

Рис.2. Линии уровня поверхности $Z_c = Z_c(\delta, \varepsilon)$ и асимптоты левых ветвей линий уровня. 1,2,3,4 – для $Z_c = 0.290$; $Z_c = 0.295$; $Z_c = 0.297$; $Z_c = 0.300$ соответственно, 5 – линия вершин линий уровня поверхности; $1', 2', 3', 4'$ - асимптоты линий 1, 2, 3, 4.

Заметим, что в указанном пределе в выражении (1) доминирует второе слагаемое, а первое обращается в нуль, т.е. потенциал (1) становится двух-параметрическим с $b(D)$ и $B(D)$, в отличие от аналогичного 2-ОСЦ-потенциала, рассмотренного в [3], где параметры являются постоянными.

Правые ветви линий уровня поверхности (8) подобных свойств не имеют.

Для определения оптимального значения управляющего параметра $D \in [1;+\infty)$ необходимо использовать какой-либо критерий, позволяющий минимизировать отклонения теоретических значений свойств от экспериментальных результатов. В качестве такого критерия можно выбрать, например, условие минимума «функционала»

$$\Phi(D) = \sum_i \left(\left(X_i^{exp} - X_i^{theor}(D) \right) / X_i^{exp} \right)^2 , \tag{9}$$

где X_i - величина i-го экспериментального или расчетного свойства системы. Наличие в правой части (9) конкурирующих величин, обеспечивает минимум $\Phi(D)$. Если сумма (9) содержит слагаемые, отвечающие Z_c, температуре Бойля T_B, скорости звука u_c, энтропии S_c и производной $(\partial\Pi/\partial\tau)_c$, вычисляемой в приведенных координатах $\Pi = P/P_c$, $\tau = T/T_c$, то «функционал» имеет минимум при $D \approx 1.555$.

Для иллюстрации предсказательных возможностей предлагаемой вычислительной схемы выполнены количественные расчёты теплофизических свойств модельной системы в КТ и в надкритической области, которые сопоставлены с экспериментальными данными из [4,5] для аргона и с результатами расчётов модели с 2-ОСЦ-потенциалом [3].
В следующей таблице приводятся относительные погрешности некоторых величин в КТ и T_B, найденные для модели с 4-ОСЦ-потенциалом при $D \approx 1.555$ и для модели с 2-ОСЦ-потенциалом [3].

Таблица относительных погрешностей теплофизических свойств.

Относительная погрешность величины	Z_c	T_B	$(\partial\Pi/\partial\tau)_c$	u_c	S_c
2-ОСЦ-потенциал	7.8	72	1.9	11.1	39.1
4-ОСЦ-потенциал	1.4	4.3	13.3	2.6	4.4

Оценка погрешности $(\partial\Pi/\partial\tau)_c$ не является достаточно надёжной, т.к. по данным разных авторов для аргона она изменяется в пределах 6.0–7.0. В расчётах использовано 6.0. Точность вычислений для какой-либо выбранной величины в модели 4-ОСЦ-потенциала можно повысить (в модели 2-ОСЦ-потенциала это невозможно) подбором D, однако при этом для остальных свойств погрешности возрастают.
Расчёты ряда свойств в надкритической области производились при $P = 10\,МПа$. Результаты вычислений скорости звука представлены на рис.3
Минимум на экспериментальной кривой 1 равен 257 $м/с$ и достигается при $T = 182\ K$, на теоретических кривых 2 и 3 — при температурах 167 K и 166 K, а минимумы составляют 210 и 193 $м/с$.

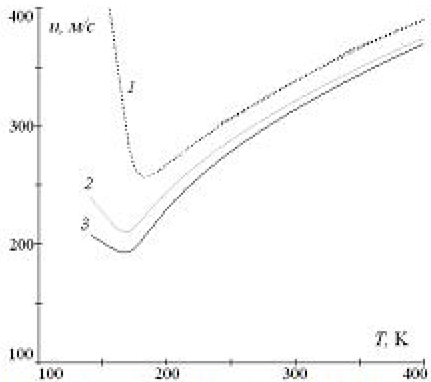

Рис.3. Зависимость скорости звука от температуры для аргона при $P = 10 МПа$. Кривая 1– эксперимент; 2,3 – расчёт для 4-ОСЦ и 2-ОСЦ-потенциалов соответственно.

К недостаткам изложенного подхода следует отнести тот факт, что погрешность $C_P(T)$ в окрестности максимума при $P = 10 МПа$ заметно выше, чем в модели 2-ОСЦ-потенциала и может достигать 45%. В заключение подчеркнём, что 4-ОСЦ-потенциал в пределе $\varepsilon(\delta) \to \infty$ допускает возможность построения соотношений, связывающих его геометрические характеристики (глубина потенциальной ямы, первый нуль потенциала) с термодинамическими функциями.

Библиографический список

1. Захаров А.Ю., Локтионов И.К. Классическая статистика однокомпонентных систем с модельными потенциалами // ТМФ. 1999. Т. 119. №1. С. 167.
2. Зубарев Д.Н. Вычисление конфигурационных интегралов для системы частиц с кулоновским взаимодействием // ДАН СССР. 1954. Т.35. №4. С. 757.
3. Локтионов И.К. Применение двухпараметрических осциллирующих потенциалов взаимодействия для описания теплофизических свойств простых жидкостей // ТВТ. 2012. Т.50. № 6. С.760-768.
4. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1972. 720 С.
5. Younglove B.A. Thermophysical Properties of Fluids. 1. Argon, Ethylene, Parahydrogen, Nitrogen Trifluoride, and Oxygen // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. V. 11. Suppl. 1. P. 353.