

ЕДИНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

Наркевич И.И., Жаркевич А.В., Фарафонтова Е.В.
Белорусский государственный технологический университет,
кафедра физики, ул. Свердлова 13а, 220050, г. Минск, Беларусь

Ранее [1] в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода, который базируется на совместном использовании метода коррелятивных функций Боголюбова, метода условных распределений Ротга и метода термодинамических функционалов, была построена единая статистическая теория всех фазовых переходов в молекулярных системах: кристалл – жидкость, кристалл – газ и жидкость – газ. Определенное неудобство при термодинамическом анализе изотерм свободной энергии, полученных в результате численных расчетов на ЭВМ, связано с необходимостью выполнения численного дифференцирования свободной энергии с целью построения изотерм давления ($p = -\partial F/\partial v$). Поэтому актуальным остается проблема конструирования аналитического уравнения состояния конденсированной молекулярной среды [2], которое бы в отличие от хорошо известного уравнения ван-дер-Ваальса и менее известного уравнения Планка [3], описывало фазовые переходы с участием кристаллической фазы. На основе разработанной статистической теории фазовых переходов [1] удалось в рамках взаимосвязанного микро- и макроскопического представления [4] сформулировать простую статистическую модель конденсированной системы [5,6] с парным взаимодействием частиц, которое описывается потенциалом Леннарда–Джонса. В результате получено приближенное аналитическое уравнение состояния системы N частиц, однородно распределенных по M микроячейкам объемом ω ($M > N$), на которые разделен весь объем V :

$$p = -\frac{\theta}{\omega} \ln\left(1 - \frac{\omega}{v}\right) - \frac{A\omega}{2v^2}, \quad \theta = kT, \quad v = \frac{V}{N}, \quad \omega = \frac{V}{M}, \quad (1)$$

Это статистическое уравнение также как и феноменологические уравнения ван-дер-Ваальса и Планка [2], содержит два параметра модели: A и ω , которые являются соответственно аналогами энергетического параметра a и исключенного объема b в уравнении ван-дер-Ваальса.

В первом варианте вывода уравнения (1) были использованы приближения и аппроксимации, от которых можно в дальнейшем отказаться, используя возможности строгих статистических методов [1]. Для этого воспользуемся ранее сконструированной функцией, которая устанавливает зависимость объема ω от молекулярного объема v при $\gamma = \text{const}$ (в дальнейшем эту зависимость следует определять с помощью вариационных методов):

$$\omega = v\left(1 - e^{-\gamma/v}\right) \Rightarrow n = \omega/v = 1 - e^{-\gamma/v}, \quad \gamma \approx 6,9, \quad (2)$$

где n – числа заполнения ячеек частицами системы.

Далее при вычислении потенциальной части внутренней энергии U воспользуемся корреляторами n_{ij} [1], которые определяют вероятность заполнения пары ячеек ω_i и ω_j частицами молекулярной системы с учетом вакантных ячеек (поскольку $M > N$), поэтому они являются двухячеечными числами заполнения. Вместо ранее использованных значений точечного потенциала взаимодействия двух молекул, помещенных в центры ячеек, будем использовать средние значения потенциалов средних сил ϕ_{ij} , которые удовлетворяют системе интегральных уравнений [2] и потому учитывают эффекты, связанные с коррелированным распределением частиц в пределах ячеек (локализованных в кристаллической области и

делокализованных в жидком и газообразном состояниях). В приближении ближайших соседей, когда учитываются вклады от частиц первых координационных сфер, для энергии U конденсированной среды получим:

$$U = 1/2 \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \varphi_{ij} n_{ij} \approx 6MK_1 \varphi_1 n^2 = -MA^* n^2/2, \quad A^* = -K_1 \varphi_1(R, \theta), \quad (3)$$

где K_1 – корреляционный коэффициент для первой сферы решетки с параметром R ($n_{ij} = K_1 n^2$).

Из анализа результатов, полученных при численном решении интегральных уравнений для потенциалов средних сил, следует, что в области существования твердого состояния вещества ветвь отталкивания потенциала средних сил φ_1 оказывается менее «жесткой», чем у потенциала Леннарда – Джонса за счет усреднения с помощью корреляционных функций распределения, которые достаточно сильно локализованы в окрестности узлов решетки. Этот эффект усреднения для потенциала φ_1 учтем здесь приближенно с помощью масштабных коэффициентов η и λ , введенных в выражение для потенциала Леннарда – Джонса, записанного в переменных, обезразмеренных с помощью его параметров (ε и σ):

$$\varphi_1(R) = 4\eta \left((R \cdot \lambda)^{-12} - (R \cdot \lambda)^{-6} \right). \quad (4)$$

В области жидкого или газообразного состояния функции распределения делокализованы, поэтому соответствующие потенциалы средних сил системы должны быть практически постоянными в пределах микроячеек. Таким образом, в области фазового перехода плавление – кристаллизация потенциалы средних сил претерпевают скачкообразное (резкое) изменение их функциональной зависимости от расстояния R . Учитывая вышеизложенное, запишем асимптотики для потенциала средних сил ($R_{кр}$ – расстояние в окрестности критической точки фазового перехода жидкость – газ):

$$\varphi(R) \rightarrow \Phi(R) \text{ при } R \rightarrow 0, \quad \varphi(R) \rightarrow \text{const при } R \rightarrow R_{кр}. \quad (5)$$

Для учета резкого изменения вида потенциала средних сил воспользуемся следующими аппроксимациями для масштабных коэффициентов η (энергетический) и λ (линейный) (f – «ступенчатая» функция):

$$\eta = 1 - a(1 - f), \quad \lambda \approx 1 + (\omega^{-1/3} - 1) \cdot (1 - f), \quad f = \left(e^{(\omega - \omega_0)/\beta} + 1 \right)^{-1}. \quad (6)$$

Подгоночные параметры ω_0 и β можно подбирать так, чтобы теоретические термодинамические параметры фазового перехода при температуре тройной точки, совпадали с соответствующими экспериментальными значениями. Параметр a определен аналогично с использованием выражения для критической температуры модели ($a = 1 - \theta_{кр}/3$).

В результате использования приведенных выше уточнений статистической модели вид уравнения состояния не изменился по отношению к уравнению (1), изменился только способ расчета параметра A^* (через φ_1 и K_1), вместо A из уравнения (1).

В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости коэффициентов η , λ , функции f и потенциала φ_1 от объема v при определенном наборе параметров ($\omega_0 = 1$, $\beta = 0,01$, $\gamma = 6,9$, $a = 0,58$).

На рис. 2. изображены изотермы давления p при различных температурах θ , соответствующих температуре выше критической точки ($\theta_{кр} = 1,26$), ниже тройной точки ($\theta_{тр} = 0,7$) и в промежуточной области.

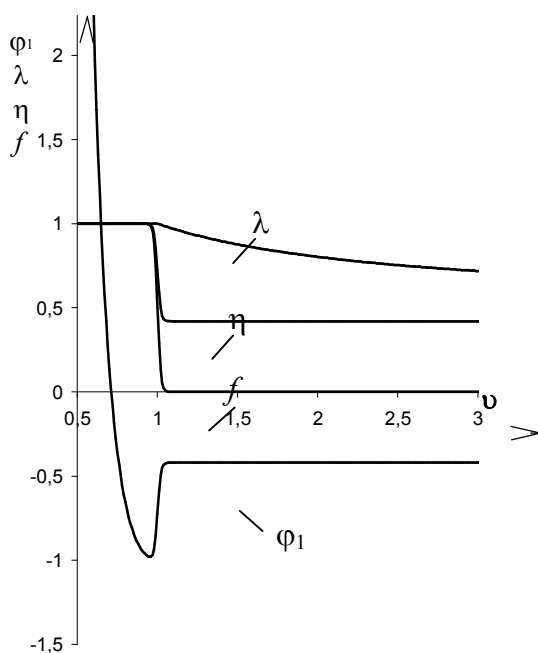


Рис. 1. Зависимости η , λ , f и потенциала ϕ_1 от объема v

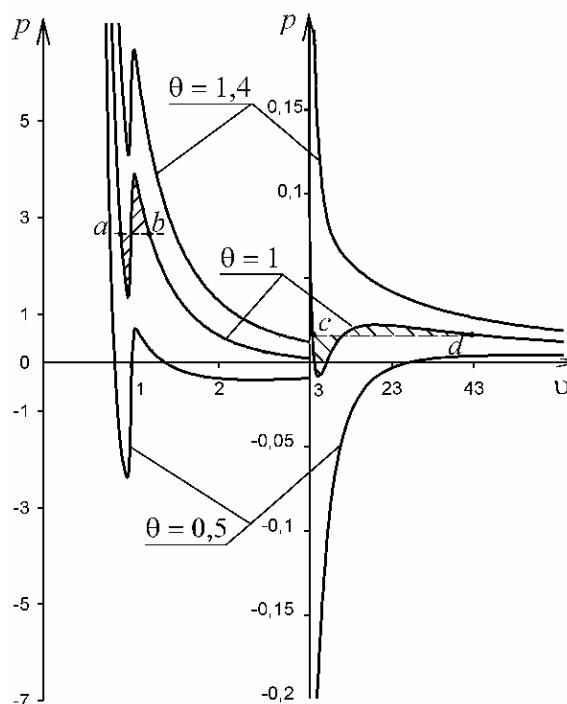


Рис. 2. Изотермы давления при различных температурах θ

Из рис. 2 видно, что в соответствии с правилом Максвелла при температуре $\theta = 1$ реализуется два фазовых перехода ($a - b$ определяет переход кристалл – жидкость, $c - d$ – жидкость – газ). При температуре $\theta = 1,4$ фазовый переход жидкость – газ исчезает, т.к. $\theta > \theta_{кр}$, остается только фазовый переход кристалл – жидкость. Для изотермы $\theta = 0,5$ удается обнаружить только фазовый переход кристалл – газ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И.И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. – СПб: СПГУ, 1993. – 223 с.
2. Русанов А.И. Об уравнении состояния вещества // Доклады академии наук. – 2003. – Т. 390, № 1. – С. 62–65. Rusanov A.I. Generalized equation of state and exclusion factor for multicomponent systems. // Journal of Chemical Physics. – 2003. – Vol. 119, № 19. – P. 10268–10273.
3. Planck M. // Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. – 1908. – № 32. – S. 633–647.
4. Жаркевич А.В. Термодинамические и структурные характеристики конденсированных систем на основе взаимосвязанного микро- и макроскопического представления: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Мн., 2005.
5. Жаркевич А.В., Наркевич И.И., Лобко С.И. Статистическая модель конденсированной среды. // Журнал «Неорганические материалы» РАН, т. 35, № 6, 1999. – С. 743–744.
6. Наркевич И.И., Фарафонтובה Е.В. Изотермы всефазного уравнения состояния простых молекулярных систем в области фазового перехода кристалл – жидкость // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2004. – Вып. XII. – С. 67–69.