

**РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПЕРКУСА — ЙЕВИКА
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПЛОТНОГО ГАЗА
В НАДКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР**

А. М. Бережковский, Н. М. Кузнецов, И. В. Фрязинов

(Москва)

Получено решение уравнения Перкуса — Йевики [1] с потенциалом Ленарда — Джонса

$$U = 4\epsilon [(a/r)^{12} - (a/r)^6] \quad (0.1)$$

и со степенным потенциалом отталкивания. Вычисления с потенциалом Ленарда — Джонса выполнены в диапазоне плотностей $0.048 < n^* < 1.5$ при температурах $T^* \geq 1.2$. Здесь плотность и температура выражены в безразмерных единицах

$$n^* = na^3, \quad T^* = T/\epsilon$$

n — число частиц в единице объема. Результаты расчетов приведены в виде таблиц выражающих зависимость энергии и давления от температуры и плотности. Рассматривается переход решения в высокотемпературное асимптотическое приближение Роулинсона [2, 3] и обсуждается граница применимости полученных численных результатов при больших плотностях.

Один из современных теоретических методов определения уравнения состояния плотных сред, в котором в качестве исходных данных используются только данные о потенциале межмолекулярного взаимодействия, основан на решении приближенных интегральных уравнений для радиальной функции распределения g . Среди известных уравнений такого рода к наиболее удовлетворительным результатам в смысле согласования с экспериментальными данными и прямыми машинными расчетами статистических сумм простейших газов и жидкостей приводят уравнение Перкуса — Йевики и так называемое приближение гиперсетевой цепи.

Имеется ряд работ, в которых численно решается уравнение Перкуса — Йевики для отдельных значений температур и плотности и для какой-либо модели потенциала [4-12]. В основном такие расчеты относятся к температурам, близким к критической, и не охватывают всей области термодинамических параметров, в которой решение этого уравнения представляет практический интерес.

1. Численное решение. Уравнение Перкуса — Йевики [7] можно представить в виде

$$P(x) = 1 + \frac{2\pi n^*}{x} \int_{\Delta} H(s) C(t) ds dt \quad (1.1)$$

$$x = r/a, \quad \psi = 4(x^{-12} - x^{-6})$$

$$P(x) = g(x) \exp \psi$$

$$C(x) = x P(x) \exp(-\psi - 1)$$

$$H(x) = x[P(x) \exp(-\psi) - 1]$$

Здесь интегрирование при каждом фиксированном x проводится в полубесконечной полосе $\Delta = \Delta(x)$, ограниченной прямыми

$$s = t \pm x, \quad s = -t + x, \quad s > 0, \quad t > 0$$

При переходе от точки x к точке $x + h$ полоса расширяется на величину $\sqrt{2}h$ и «укорачивается» на величину $h/\sqrt{2}$. Таким образом, если интег-

рал в (1.1) по полосе $\Delta(x)$ известен, то вычисление соответствующего интеграла по полосе $\Delta(x+h)$ сводится к вычислению интегралов по полосам ширины $h/\sqrt{2}$. Каждый из этих интегралов приближенно (при достаточно малом h) заменялся однократным и вычислялся по формуле трапеций. При этом полубесконечная полоса Δx заменялась прямоугольником, образованным указанными выше прямыми и прямой $s = -t + X$. Таким образом, получалась конечная система алгебраических уравнений, которая решалась относительно $P(x)$ в узлах сетки методом Ньютона. Шаг сетки $h = 0.05$ и $X = 7$. Порядок алгебраической системы уравнений при таких значениях h и X равен 140. Контрольными расчетами было показано, что при $h \leq 0.05$ и $X \geq 7$ результат вычисления радиальной функции распределения и термодинамических функций в пределах относительной погрешности 10^{-4} не зависит от h и X .

Значения плотности задавались по формуле геометрической прогрессии

$$n_i^* = 0.1q^{i-5}, \quad q = 1.2, \quad i = 1, 2, \dots, 20$$

В качестве нулевой итерации функции $P(x)$ при заданных значениях плотности n_{i+1}^* и температуры T^* использовалось уже найденное решение в ближайшей точке n_i^* на той же изотерме T^* . В точке с наименьшей плотностью нулевой итерацией было соответствующее решение для идеального газа, т. е. $g = 1$, $P(x) = \exp \psi$. При каждой итерации вычислялся коэффициент сжимаемости $Z = p^*/(n^*T^*)$ и энергия частицы, деленная на температуру $E^+ = E^*/T^*$. Здесь p^* и E^* — безразмерные давление и энергия, связанные с соответствующими размерными величинами соотношениями

$$p^* = pa^3/\epsilon, \quad E^* = E/\epsilon$$

Вычисления Z и E^+ выполнялись по формулам

$$Z = 1 - \frac{2\pi n^*}{3T^*} \int_0^\infty \frac{d\psi}{dx} g(x) x^3 dx$$

$$E^+ = \frac{3}{2} + \frac{2\pi n^*}{T^*} \int_0^\infty \psi g(x) x^2 dx$$

В этих формулах при $x = X = 7$ полагалось $g = 1$. Результат вычисления Z и E^+ в пределах заданной точности $\Delta Z/Z = \Delta E^+/E^+ = 10^{-3}$ не зависит от вариации X , если $X \geq 7$ (см. также [10]). Итерационный процесс прекращался, когда относительное приращение Z и E^+ за одну итерацию не превышало 10^{-4} . Число итераций, необходимое для получения заданной точности, постепенно возрастает с увеличением плотности и с уменьшением температуры. В точках с максимальной плотностью, для которой еще производились вычисления (в зависимости от температуры это $n^* \approx 1.5$ или $n^* \approx 1.3$), сходимость итераций становилась весьма медленной. По-видимому, эти точки находятся вблизи границы сходимости итерационного процесса.

Результаты расчетов $10^3 \cdot Z$ и $10^3 \cdot E^+$ при $n^* \geq 0.144$ приведены в табл. 1 и 2. При меньших плотностях Z и E^+ с погрешностью менее 1% выражаются в виде

$$Z = 1 + \frac{2}{3}\pi n^* B^* + \frac{2}{3}\pi n^{*2} C^* \quad (1.2)$$

$$E^+ = \frac{3}{2} - \frac{2}{3}\pi n^* (dB^*/d \ln T^* + \frac{1}{3}\pi n^* dC^*/d \ln T^*)$$

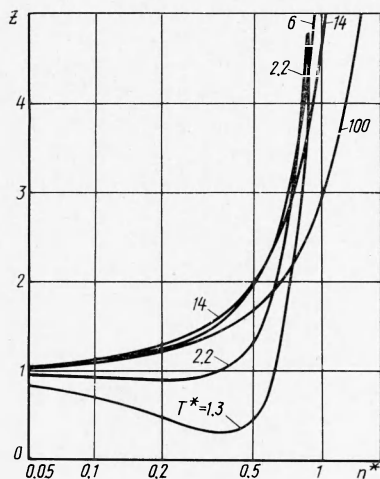
Таблица 1

T*	n*, 10 ⁴													
	1440	1728	2074	2488	2986	3583	4300	5160	6192	7430	8916	10699	12839	15407
1.2	506	425	344	278	225	187	191	322	768	1912	4541	10330*	23070*	—
1.4	646	593	538	487	447	431	473	648	1119	2223	4651	9863*	21140*	—
1.6	737	699	662	630	610	619	690	894	1379	2449	4722	9496*	19650*	—
1.8	804	778	755	738	735	765	858	1084	1578	2617	4765	9192*	—	—
2.0	856	840	827	822	835	880	992	1233	1732	2746	4789	8932*	17510*	—
2.2	897	889	885	890	915	974	1100	1353	1855	2844	4800	8706*	16690*	—
2.4	931	929	932	946	980	1051	1188	1451	1954	2921	4800	8504*	16000*	—
2.7	971	976	989	1013	1059	1143	1293	1566	2069	3007	4788	8238	15110*	—
3.0	1002	1013	1033	1065	1121	1214	1374	1655	2155	3066	4765	8005	14380*	—
3.3	1027	1043	1068	1107	1170	1271	1439	1724	2220	3108	4735	7800	13760*	25840*
3.6	1048	1067	1097	1141	1209	1317	1490	1779	2271	3137	4703	7617	13220*	24480*
4.0	1069	1093	1128	1177	1252	1366	1545	1836	2322	3162	4657	7400	12610*	22960*
5.0	1107	1138	1180	1239	1323	1447	1635	1927	2398	3184	4540	6960	11450*	20130*
6.0	1130	1165	1212	1277	1367	1496	1686	1976	2432	3175	4428	6618	10600*	18160*
8.0	1155	1195	1247	1317	1413	1546	1737	2018	2447	3124	4230	6106	9417	15520*
10.0	1168	1210	1265	1337	1434	1567	1755	2027	2434	3062	4067	5736	8619	13820*
14.0	1179	1223	1279	1351	1448	1578	1759	2014	2387	2946	3817	5222	7578	11700*

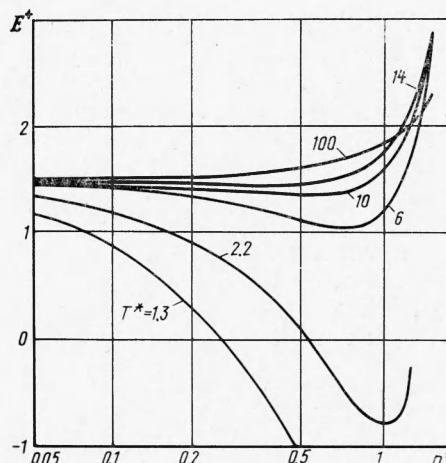
Таблица 2

Т*	т*·10 ⁴													
	1440	1728	2074	2488	2986	3583	4300	5160	6192	7430	8916	10699	12839	15407
1.2	470	246	-12	-254	-479	-726	-1042	-1465	-2005	-2643	-3293	-3704*	-3190*	-
1.4	719	571	400	203	-20	-279	-590	-971	-1434	-1963	-2485	-2782*	-2259*	-
1.6	857	735	592	425	230	-1	-278	-612	-1010	-1456	-1883	-2095*	-1567*	-
1.8	952	848	724	578	406	201	-44	-338	-683	-1063	-1417	-1564*	-	-
2.0	1023	932	823	694	540	358	139	-120	-423	-751	-1046	-1142*	-613*	-
2.2	1078	997	900	784	647	483	287	56	-211	-497	-744	-800*	-273*	-
2.4	1123	1049	962	858	733	585	409	201	-36	-286	-494	-517*	-16*	-
2.7	1175	1111	1035	945	837	709	556	378	177	-29	-191	-175	+342*	-
3.0	1215	1160	1093	1013	919	806	673	518	346	+174	+49	+94	604*	-
3.3	1248	1198	1139	1068	984	885	767	632	484	339	244	312	814*	2417*
3.6	1274	1230	1177	1114	1039	950	845	726	598	476	405	491	986*	2501*
4.0	1303	1264	1218	1163	1097	1020	931	830	722	625	580	685	1171*	2587*
5.0	1353	1325	1290	1250	1202	1146	1083	1013	944	890	889	1025	1489*	2723*
6.0	1386	1364	1338	1307	1271	1229	1183	1134	1089	1063	1090	1243	1687	2793*
8.0	1426	1442	1396	1376	1355	1331	1305	1282	1266	1273	1330	1499	1909	2845*
10.0	1449	1440	1429	1417	1404	1390	1377	1368	1369	1393	1466	1640	2024	2850*
14.0	1476	1472	1467	1463	1459	1456	1457	1463	1462	1524	1610	1784	2129	2818*

Здесь B^* и C^* — приведенные вириальные коэффициенты (второй и третий) для потенциала (0.1). (Таблицы этих коэффициентов и их производных см., например, в [13]). Для вычисления Z и E^+ с погрешностью менее 1% в любой точке, относящейся к области термодинамических параметров, охватываемой таблицами, исключая последние три столбца таблиц, достаточно воспользоваться интерполяцией по трем или четырем ближайшим опорным точкам.



Фиг. 1



Фиг. 2

Двумерная табл. 1 вместе с формулой (1.2) содержит полную информацию о термодинамических функциях рассматриваемой системы частиц, не имеющих внутренних степеней свободы. Например, приведенную свободную энергию $F^* = F / \epsilon$ можно вычислить по формуле

$$F^* = NT^* \int_0^{n^*} [Z(t, T^*) - 1] t^{-1} dt + F_0 / \epsilon$$

Здесь F_0 — свободная энергия идеального газа, N — число частиц.

2. Обсуждение результатов. Сравнение с асимптотическим приближением Роулинсона. При малых плотностях, как и следовало ожидать, давление и энергия близки к таковым для идеального газа ($Z \approx 1$, $E^+ \approx 3/2$). С увеличением плотности при низких температурах сначала возрастает роль сил притяжения, что приводит к уменьшению Z и E^+ . При дальнейшем росте плотности и увеличении температуры неидеальность газа в основном связана с отталкивательной частью потенциала, и в соответствии с этим $Z > 1$ и $E^+ > 3/2$. Общий характер зависимости термодинамических функций от температуры и плотности иллюстрируется фиг. 1 и фиг. 2.

Отметим, что в областях перекрытия данных приведенные в таблицах значения Z и E^+ хорошо согласуются с соответствующими результатами расчетов Уатса [10] и других авторов.

Роулинсон показал [2, 3], что при достаточно высоких температурах молекулы с потенциалом Ленарда — Джонса (0.1) можно рассматривать как твердые сферы, диаметр d которых зависит от температуры следующим образом:

$$d = a (4 / T^*)^{1/2} [1 + \Phi(T^*) / 12] \quad (2.4)$$

Функция $\Phi(T^*)$ изменяется монотонно от -3.571 до 0.577 при изменении T^* от 2 до ∞ . Подробная таблица $\Phi(T^*)$ приведена в [14]. После вычисления эффективного диаметра можно воспользоваться уравнением состояния твердых сфер, полученным в работе [5] (см. также [16]). Это уравнение имеет вид

$$Z = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3}, \quad y = \frac{1}{6} \pi n^* \left(\frac{d}{a} \right)^3 \quad (2.2)$$

В качестве нижней границы температур, при которых справедливо приближение (2.1), Роулинсон указывает $T^* = 12$. Эта граница, однако, не отражает зависимости точности приближения (2.1), (2.2) от плотности. Для более определенного представления о точности высокотемпературного асимптотического приближения и о границе, выше которой вместо трудоемкого решения уравнения (1.1) можно пользоваться значительно более простым уравнением состояния (2.1), (2.2). В табл. 3 приведены разности $10^3(Z_2 - Z_1) / Z_1$, где Z_1 и Z_2 — данные табл. 1, и результаты вычислений по формулам (2.1), (2.2) соответственно. Это сравнение, в частности, показывает, что давление, вычисленное в приближении Роулинсона, согласуется с расчетами по теории Перкуса — Йевики с погрешностью, меньшей 10% при $T^* > 10$ и $n^* < 1$.

Таблица 3

n^*	T^*					
	6	8	10	12	14	100
0.048	30	19	14	13	11	2
0.100	56	30	31	16	21	1
0.144	77	52	39	31	26	2
0.207	97	64	47	45	32	2
0.249	106	68	51	41	36	2
0.299	108	71	50	42	37	4
0.358	106	66	48	41	35	4
0.430	94	57	42	33	30	6
0.516	67	36	27	21	23	8
0.619	9	3	4	9	13	9
0.743	-40	-39	-30	-15	-7	18
0.892	-120	-89	-62	-34	-15	32
1.070	-191	-131	-92	-52	-18	52
1.284	-236	-161	-89	-34	+6	100
1.541	-221	-107	-18	+53	111	180

Как отмечалось, максимальные табличные значения плотности n_{\max}^* ограничены скоростью сходимости итераций. Однако уже при плотностях, больших $(0.7-0.8) n_{\max}^*$, уравнение Перкуса — Йевики приводит к неправдоподобным результатам. Это видно из анализа зависимости коэффициента $\gamma = \partial(ZT^*) / \partial T$ от плотности. Значения γ , вычисленные по данным табл. 1 монотонно возрастают при увеличении плотности, достигая $8 \div 10$ для двух последних строк таблицы при низких температурах. Между тем, как нетрудно показать, в пределе больших плотностей при взаимодействии типа Ленарда — Джонса γ не зависит от плотности и следующим образом выражается через показатель степени потенциала $\gamma = (m + 2) / 2$. При $m = 12$ отсюда получаем $\gamma = 7$. Из имеющихся экспериментальных данных о сжимаемости жидкостей и твердых тел при больших давлениях также следует, что γ обычно не превышает 6 и весьма слабо зависит от плотности.

В свете всех этих соображений представляется, что при больших плотностях и малых температурах в той области, где уравнение Перкуса — Йевики приводит к $\gamma > 6$, оно не имеет практического интереса, являясь слишком грубой аппроксимацией статистических закономерностей. В области $\gamma > 6$ в табл. 1 и 2 значения Z и E отмечены звездочкой.

3. Степенной потенциал отталкивания. Одной из простых моделей потенциала взаимодействия, приводящей к качественно правильному термодинамическому описанию реального газа при высоких температурах ($T^* \gg 1$), является степенной потенциал отталкивания

$$U = 4\epsilon / x^m \quad (3.1)$$

Выраженные в безразмерных переменных термодинамические функции системы, частицы которых взаимодействуют согласно (3.1), зависят только от одной переменной [17]

$$\eta = (T^*)^{3/m} / n^*$$

В частности

$$Z = \varphi_m(\eta)$$

$$E^+ = 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{m} \right) + \frac{3}{m} \varphi_m(\eta)$$

Здесь $\varphi_m(\eta)$ — неизвестная функция от η , зависящая, кроме того, от параметра потенциала m .

Функции $\varphi_m(\eta)$ могут быть найдены решением уравнения Перкуса — Йевики. В данной работе это сделано для $m = 12$. Результаты расчетов приведены в табл. 4. Большим плотностям и малым температурам, при которых уравнение (1.1) приводит к аномально большим γ (см. п. 2), соответствуют значения η , меньшие единицы. Такие значения η находятся за пределами диапазона η , для которого составлена табл. 4.

В заключение отметим, что полученные результаты расчетов термодинамических функций при соответствующем подборе параметров потенциала ϵ и a непосредственно применимы к одноатомным средам. Однако после дополнительного учета внутренних степеней свободы эти результаты могут быть применены и к другим веществам, молекулы которых обладают достаточно высокой симметрией валентных оболочек и не изменяют существенно своей структуры при переходе от газообразной к конденсированной фазе, например N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 .

Поступила 2 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Percus J. K., Yeivick J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. Phys. Rev., 1958, vol. 110, No. 11.
2. Rowlinson J. S. An equation of state of gases at high temperatures and densities. Mol. Phys., 1964, vol. 7, No. 4.
3. Rowlinson J. S. The statistical mechanics of systems with steep intermolecular potentials. Mol. Phys., 1964, vol. 8, No. 2.
4. Broyles A., Chung S. U., Sahlin H. L. Comparison of radial distribution functions from integral equations and Monte Carlo. J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, No. 10.

Таблица 4

η	$\varphi(\eta)$	η	$\varphi(\eta)$
92.8	1.040	12.5	1.343
77.2	1.048	10.4	1.426
64.4	1.058	8.8	1.521
53.6	1.070	7.35	1.655
44.7	1.085	6.12	1.832
37.2	1.103	5.11	2.068
31.0	1.125	4.25	2.389
25.9	1.151	3.55	2.835
21.6	1.185	2.96	3.471
18.0	1.227	2.46	4.401
14.9	1.278	2.05	5.806

5. K h a n A. A. Radial distribution functions of fluid argon. *Phys. Rev.*, 1964, vol. 134, No. 2A.
6. K h a n A. A. Radial distribution functions of liquid krypton. *Phys. Rev.*, 1964, vol. 136, No. 5A.
7. K h a n A. A., B r o y l e s A. A. Interatomic potentials and X-Ray-Diffraction intensities for liquid xenon. *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, No. 1.
8. L e v e s q u e D. Etude des equations de Percus et Yevick, d'hyperchaine et de Born et Green dans le gas des fluides classiques. *Physica*, 1966, vol. 32, No. 11, 12.
9. T h r o o p G. J., B e a r m a n R. J. The pair correlation function and thermodynamic properties for the Lennard — Jones 6—12 potential and the Percus — Yevick equation. *Physica*, 1966, vol. 32, No. 7.
10. W a t t s R. O. Percus — Yevick equation applied to Lennard — Jones fluid. *J. Chem. Phys.*, 1968 vol. 48, No. 1.
11. C u r e J. C., B a b l S. E. Percus — Yevick isotherm for the exp-6 intermolecular potential. *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, No. 5.
12. M a n d e l F., B e a r m a n R. J., B e a r m a n M. Y. Numerical solution of the Percus — Yevick equation for the Lennard — Jones (6—12) and Hard — Sphere potentials. *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 52, No. 7.
13. H i r s c h f e l d e r J., C u r t i e s s C., B i r d R. B. Molecular theory of gases and liquids. New York — London, Chapman and Hall, 1954. (Рус. перев.: Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.)
14. C h e n R., H e n d e r s o n D., D a v i s o n S. Quantum corrections to the equation of state of gases at high temperatures and densities. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1965, vol. 54, No. 6.
15. C a r n a h a n N. F., S t a r l i n g K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, No. 2.
16. C a r n a h a n N. F., S t a r l i n g K. E. Thermodynamic properties of a rigid sphere fluid. *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 53, No. 2.
17. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Теоретическая физика, т. 4. Статистическая физика. М.—Л., Гостехиздат, 1971.