

Уравнение состояния жидкого аргона в пределе высоких плотностей

В. Ю. Бардик, В. М. Сысоев

Киевский университет им. Тараса Шевченко, Украина, 252022, г. Киев, пр. Ак. Глушкова, 6
E-mail: moldept@molphes.ups.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 5 сентября 1997 г., после переработки 19 января 1998 г.

Предложены уравнения состояния для описания изотермического сжатия жидкого аргона, полученные на основе метода интегральных уравнений статистической теории конденсированного состояния вещества. На основе анализа теплофизических данных рассчитаны изотермы и параметры потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Запропоновано рівняння стану, що адекватно описують ізотермічний стиск рідкого аргону, здобуті на основі методу інтегральних рівнянь статистичної теорії конденсованого стану речовини. На базі аналізу теплофізичних даних розраховано ізотерми та параметри потенціалу міжмолекулярної взаємодії.

PACS: 51.30.+i

В работах [1–4] на основании метода интегральных уравнений статистической теории конденсированного состояния при выборе производящего функционала

$$\Phi[g_1(\mathbf{r}/\Psi), \Psi(\mathbf{r})] = \sum \beta^i a_i [\Psi^i(q\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r})] g_1(\mathbf{r}/\Psi) \quad (1)$$

и стремлении $q \rightarrow \infty$ ($q = (V/V_0)^{1/3}$ – масштабный фактор), что соответствует переходу к большим плотностям, так как при этом $V \rightarrow 0$ и $\rho \rightarrow \infty$, было получено интегральное уравнение для радиальной функции распределения в виде

$$g_2(\mathbf{r}) M_{\mathbf{r}}(0) \beta \varphi(\mathbf{r}) + M_{\mathbf{r}}(0) [g_2(\mathbf{r}) - 1] + \rho \int g_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}') M_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}(0) \beta \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [g_2(\mathbf{r}') - 1] d\mathbf{r}' = 0 \quad (2)$$

с прямой корреляционной функцией, удовлетворяющей следующему соотношению:

$$M_{\mathbf{r}}(0) c(\mathbf{r}) = -g_2(\mathbf{r}) M_{\mathbf{r}}(0) \beta \varphi(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$M_{\mathbf{r}}(0) = \exp(-\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{r}}) - 1 = \sum (-1)^i (-\mathbf{r} \nabla_{\mathbf{r}})^i i!,$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ – межмолекулярный потенциал. Из соотношений (3) с использованием теоремы вириала, теоремы сжимаемости и теоремы Эйлера об однородных функциях были получены уравнения состояния

$$\rho(\partial P / \partial \rho)_T = 2P - \rho kT \quad (4)$$

и

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\ln [(P + B(T)) / (P_0 + B(T))]}{A_0^{-1} + \ln [(P + K) / (P_0 + K)]}. \quad (5)$$

Уравнение (4) сводится к известному уравнению Тейта с параметрами A и $B(T)$

$$-(\partial P / \partial V)_T = (P + B(T)) / AV_0. \quad (6)$$

Причем при ограничении в сумме (3) первым слагаемым, т.е. при $i = 1$, $A = 1/2$ и $B(T) = -\rho_0 kT/2$; при $i = 2$, $A = 3/(m + 2)$ и $B(T) = (A - 1)\rho_0 kT$. Здесь m – показатель степени потенциала, соответствующего силам отталкивания между молекулами, задаваемого в виде $\varphi(\mathbf{r}) \sim r^{-m}$, или порядок однородности потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. При учете произвольного числа

i членов ряда (3) получается следующее соотношение [1]:

$$A^{-1} = 12 \sum \frac{(m+i-2)!}{(m-1)!i!} \sum \frac{(i+2)!}{i!}, \quad (7)$$

что приводит к изотермическому уравнению состояния в виде (5) при условии, чтобы рост обратного значения параметра A характеризовался зависимостью [2]

$$A^{-1} = A_0^{-1} + \ln [(P+K)/(P_0+K)], \quad (8)$$

где A_0 — значение параметра в исходном уравнении Тейта.

В работах [2,3] проведена проверка модифицированного уравнения (5) для воды при давлениях до 1 ГПа. Это уравнение обнаруживает хорошее количественное согласие рассчитанных значений удельного объема воды и изотермической производной объема по давлению с экспериментальными данными.

Для обработки экспериментальных результатов по изотермическому сжатию аргона взяты данные из работы [5] для трех изотерм $T = 130, 140$ и 150 К. Результаты для плотности, полученные из эксперимента, уравнения Тейта и модифицированного уравнения (5), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения плотности (в 10^3 моль/м³), вычисленные из эксперимента ρ_{exp} , уравнения Тейта (4) ρ_T и модифицированного уравнения (5) ρ_m

P , МПа	130 К		140 К			150 К		
	ρ_{exp}	ρ_T	ρ_{exp}	ρ_T	ρ_m	ρ_{exp}	ρ_T	ρ_m
10	28,72	28,72	26,63	26,63	26,63	24,17	24,17	24,17
20	30,27	30,27	28,72	28,72	28,72	27,08	27,08	27,08
40	32,30	32,30	31,13	31,13	31,13	29,95	29,95	29,95
60	33,72	33,72	32,73	32,73	32,73	31,73	31,76	31,71
80	34,85	34,85	33,96	33,96	33,94	33,07	33,14	33,05
100	35,79	35,79	34,97	34,98	34,95	34,16	34,28	34,15
120	36,60	36,61	35,84	35,86	35,82	35,08	35,26	35,08
140	37,32	37,33	36,61	36,64	36,59	35,89	36,13	35,89
160	37,97	37,99	37,29	37,36	37,28	36,61	36,91	36,61
180	38,56	38,59	37,91	37,99	37,90	37,26	37,62	37,27
200	39,10	39,14	38,48	38,58	38,48	37,86	38,29	37,87
220	—	—	39,01	39,13	39,02	38,41	38,90	38,42
240	—	—	39,50	39,65	39,52	38,92	39,48	38,93
260	—	—	39,96	40,14	39,99	39,40	40,03	39,41
280	—	—	—	—	—	39,85	40,55	39,86
300	—	—	—	—	—	40,28	41,05	40,28
ошиб- ки	$\delta_T = 0,03\%$		$\delta_T = 0,15\%$			$\delta_T = 0,90\%$		
	$\Delta_T = 0,1\%$		$\Delta_T = 0,45\%$			$\Delta_T = 1,9\%$		
			$\delta_m = 0,003\%$			$\delta_m = 0,03\%$		
			$\Delta_m = 0,07\%$			$\Delta_m = 0,07\%$		

Обработка результатов по уравнению (5) проводилась в два этапа. Вначале по реперным точкам $P_0 = 10$ МПа, $P_1 = 20$ МПа, $P_2 = 40$ МПа и $P_3 = 100$ МПа находили параметры A_0 , $B(T)$ и K . Затем полученные значения параметров подставляли в уравнение (5) для нахождения плотности.

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показывает, что уравнение (5) адекватно описывает экспериментальные данные по изотермическому сжатию жидкого аргона и обладает неплохими экстраполяционными возможностями. Следует отметить, что уравнение Тейта применимо в той области термодинамических переменных, где мала изотермическая сжимаемость β_{T0} [6,7]. Обработка экспериментальных данных велась нами именно в этой области, где $\beta_{T0}P_0 \ll 1$.

На основе обработки экспериментальных результатов были получены значения параметров A_0 , $B(T)$, K , которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параметров уравнения Тейта (4) и модифицированного уравнения (5)

Параметр	130 К	140 К	150 К
$A^{-1}(T)$	9,69	9,79	9,72
$B(T)$, МПа	5,56	-0,37	-4,57
$K(T)$, МПа	∞	3295	910

Физический смысл параметра $B(T)$ заключается в том, что он определяет внутреннее давление в жидкости и является убывающей функцией температуры. Параметр K характеризует давление, начиная с которого происходят изменения в структуре ближнего порядка с ростом давления. Параметр A_0 определяет структуру ближнего порядка и, как уже говорилось выше, определенным образом связан со значением показателя степени потенциала межмолекулярного взаимодействия, соответствующего силам отталкивания между молекулами. Для жидкого аргона значение $m \sim 27,07-27,37$. Однако оно не согласуется с общепринятым значением $m = 12$ для ряда модельных потенциалов. Напомним, что выбор $m = 12$ не имеет теоретического обоснования, а сделан для удобств вычисления. Исследование температурной зависимости второго и третьего вириальных коэффициентов аргона, криптона и ксенона, а также анализ уравнений состояния этих веществ в твердом состоянии, проделанный в работе [8], приводит к выводу, что силы

отталкивания между молекулами в исследуемых системах характеризуются потенциалом

$$\Phi(r) = \epsilon[0,331(r_{\min}/r)^{28} + 2,072(r_{\min}/r)^{18}] ,$$

где r_{\min} — положение минимума межмолекулярного потенциала, а $m = 28$. Изучение экспериментальных данных для ряда жидкостей и твердых тел [9,10] показывает, что значение m лежит в интервале 24–33. Таким образом, последовательный вывод уравнения состояния, проведенный методами статистической механики, дает возможность установить связь между параметрами потенциалов межмолекулярных взаимодействий и термодинамическими свойствами жидкостей.

Серьезным аргументом в пользу приведенного в статье результата может служить проведенная нами обработка данных машинного эксперимента [11] для модельной системы мягких сфер, в которой взаимодействие частиц заранее задано потенциалом $\phi = \epsilon(\sigma/r)^{12}$. Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных значений давления показывает адекватность описания системы «мягких» сфер с помощью уравнения состояния (5). Погрешность в определении давления при этом составляет 0,3%, что соответствует погрешности машинного эксперимента.

1. В. М. Сысоев, А. В. Чалый, *Известия ВУЗОВ, серия Физика* **12**, 43 (1981).

2. М. С. Лабинов, В. М. Сысоев, А. В. Чалый, *Журнал структурной химии* **24**, № 1, 88 (1983).
3. М. С. Лабинов, В. М. Сысоев, А. В. Чалый, *Теплофизика высоких температур* **20**, 1194 (1982).
4. V. M. Sysoev, A. V. Chaily, and M. S. Labinov, in: *Proc. XI AIRAPT Int. Conf. High Pressure Science and Technology*, vol. 1, Kiev, Naukova Dumka, 34 (1989).
5. W. B. Streett, *Physica* **B76**, 59 (1974).
6. В. М. Сысоев, *Теоретическая и математическая физика* **55**, 305 (1983).
7. В. Г. Бойко, В. М. Сысоев, А. В. Чалый, *ЖЭТФ* **97**, 842 (1990).
8. J. H. Dymond, M. Rigby, and E. B. Smith, *J. Chem. Phys.* **48**, 2801 (1965).
9. P. R. Couchman and C. I. Reynolds, Jr., *Phys. Status Solidi* **42**, K47 (1977).
10. P. R. Couchman and C. I. Reynolds, Jr., *J. Appl. Phys.* **47**, 5201 (1976).
11. W. G. Hoover, M. Ross, and K. W. Johnson, *J. Chem. Phys.* **52**, 1198 (1970).

Equation of state for liquid argon in the limit of high densities

V. Yu. Bardik and V. M. Sysoev

Equations of state to are proposed describe the isothermic compression of liquid argon adequately. The equations are derived by the method of integral equations of the condensed matter theory. Analysis of the experimental data permits the isotherms and the parameters of the intermolecular interaction potential to be calculated.