

Линия максимумов флуктуаций и термодинамическая согласованность уравнений состояния

П. Н. Николаев*

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра квантовой статистики и теории поля
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2*

(Статья поступила 29.06.2019; Подписана в печать 01.07.2019)

В работе изучено поведение флуктуаций числа частиц в сверхкритической области. При этом для получения уравнений состояния используется требование максимально возможной термодинамической согласованности. Это позволяет описать форму гребня флуктуаций с точностью, соответствующей точности экспериментальных данных. В таком случае мы можем установить линию максимумов флуктуаций, согласующуюся с экспериментом. Данная линия дает возможность найти с высокой степенью точности плотность системы в критической точке. Плотность является последним параметром критической точки, при определении которого, в отличие от температуры и давления, возникают сложности. Предлагаемый подход дает способ решения данной проблемы.

PACS: 05.40.-a, 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Jk

УДК: 536

Ключевые слова: флуктуационные явления, теория классических ансамблей, термодинамические функции и уравнения состояния, критические явления.

ВВЕДЕНИЕ

Особое значение при исследовании явлений в сверхкритической области фазовой диаграммы вещества имеет линия максимумов флуктуаций, определенных на изотермах, которую для краткости называют линией максимумов флуктуаций, а иногда — гребнем [1, 2]. Как известно, флуктуации обращаются в бесконечность в критической точке, где и заканчивается линия максимумов флуктуаций. Таким образом, данная линия во многом определяет структуру сверхкритической области, а также положение критической точки [3–7].

Интерес к исследованию этой линии обусловлен целым рядом причин, связанных как с важностью рассматриваемой проблематики для понимания процессов в сверхкритической области, так и с широким практическим применением полученных результатов. В последние годы исследования стимулировались потребностями вычисления и анализа скорости протекания химических реакций, которые связывают с величиной флуктуаций плотности числа частиц.

Изучение фазовой диаграммы веществ в сверхкритической области, то есть для температур, выше критической, сопряжено с целым рядом технических сложностей. Поэтому исследование этой области с помощью моделей, которые позволяют рассчитать практически любые термодинамические характеристики, представляет несомненный интерес. В результате можно использовать весь имеющийся экспериментальный материал для оценки адекватности используемой модели.

Общие представления о поведении веществ в критической области были развиты в работах Д. И. Менделеева, Т. Эндрюса, М. П. Авенариуса,

Дж. В. Гиббса и целого ряда других ученых. Во второй половине двадцатого века был собран огромный материал о поведении веществ в окрестности критической точки. В основном он касался поведения критических показателей, которые по экспериментальным фактам определялись достаточно просто. Это позволяло определить асимптотическое поведение термодинамических функций при приближении к критической точке. В настоящее время появилась насущная потребность более подробного исследования здесь фазовой диаграммы, особенно линии максимумов флуктуаций.

В данной работе исследуется поведение флуктуаций числа частиц в зависимости от термодинамических параметров при выполнении требования, чтобы найденные уравнения состояния были термодинамически согласованными. Разумеется, при любых приближенных вычислениях термодинамическая согласованность также будет не полной, а приближенной. Поэтому здесь мы ограничимся требованием максимально возможной термодинамической согласованности уравнений состояния.

Статистическая термодинамика многочастичных систем может быть построена на основе вычисления канонического интеграла Гиббса, который определяет свободную энергию системы. Уравнения состояния, полученные из свободной энергии, будут термодинамически согласованными согласно своему построению. Если же статистическую термодинамику строить с использованием функций распределения, вопрос о термодинамической согласованности становится не столь однозначным.

В настоящей работе рассматриваются системы, в которых взаимодействие между частицами является бинарным. Здесь для построения статистической термодинамики достаточно двухчастичной функции распределения. В этом случае мы можем найти термическое и калорическое уравнения состояния и, таким образом,

*E-mail: nikolaev@phys.msu.ru

полностью определить все термодинамические свойства. Данный подход может быть обобщен и на случай многочастичных взаимодействий.

В случае, когда двухчастичная функция распределения является точной, уравнения состояния термодинамически согласованы и удовлетворяют, например, соотношению

$$\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_\theta + p, \quad (1)$$

где p — давление, $\theta = kT$, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, V — объем системы, U — ее внутренняя энергия.

В общем случае двухчастичная функция распределения вычисляется приближенно. Тогда функции p и U также являются приближенными и соотношение (1), вообще говоря, не выполняется. Отметим, что для системы твердых сфер соотношение (1) выполняется автоматически. Поэтому для этой системы оно не может служить источником дополнительной информации.

Кроме того, существует проблема согласованности термических уравнений состояния, найденных из выражения для давления и из выражения для сжимаемости, которые определяются через двухчастичную функцию распределения [8–11]. Так решение уравнения Перкуса–Иевики, как и решение любого приближенного интегрального уравнения для двухчастичной функции распределения, приводит к двум различным термическим уравнениям состояния, при этом с ростом плотности расхождение этих уравнений увеличивается. То же самое имеет место и для решения интегрального уравнения в суперпозиционном приближении.

Такая неоднозначность при получении уравнений состояния на первом этапе использования функций распределения считалась неустранимым дефектом. При этом предполагалось, что рассогласование результатов имеет величину порядка точности определения двухчастичной функции распределения и при учете поправок высших порядков будет уменьшаться.

В дальнейшем отношение к термодинамической согласованности уравнений состояния изменилось. Приближенные функции распределения, либо уравнения, из которых они были получены, стали аппроксимировать так, чтобы обеспечить термодинамическую согласованность уравнений. Это привело к значительному увеличению точности вычисления двухчастичной функции распределения, а, значит, и найденных на их основе термодинамических функций.

С построением термодинамической теории возмущений выражение для свободной энергии также стало содержать функции распределения базовой системы. Поскольку с достаточной степенью точности можно найти лишь двухчастичную функцию распределения, функции распределения высших порядков выражались через двухчастичные функции распределения на основе дополнительных допущений. В результате наряду с первым приближением удалось построить и второе приближение теории возмущений.

При построении выражений для членов высших порядков ряда теории возмущений оказалось удобнее ввести параметризованную двухчастичную функцию распределения. При этом параметр λ изменяется на интервале $0 \leq \lambda \leq 1$ и при $\lambda = 0$ мы имеем функцию распределения базовой системы, а при $\lambda = 1$ — исследуемой [9]. Термодинамическая согласованность уравнений состояния при таком подходе обычно обеспечивается лишь для базовой системы.

В данной работе исследуется как линия максимумов флуктуаций, так и ее профиль. Для этой цели необходимо иметь уравнение состояния, найденное с высокой степенью точности. Эта точность обеспечивается за счет двух факторов. Во-первых, уравнение состояния определяется из выражения для свободной энергии, которая является функционалом от параметризованной двухчастичной функции распределения. Во-вторых, двухчастичная параметризованная функция распределения вычисляется таким образом, чтобы найденные на ее основе термодинамические функции были максимально термодинамически согласованы.

1. ЛИНИЯ МАКСИМУМОВ ФЛУКТУАЦИЙ ЧИСЛА ЧАСТИЦ

Для вычисления линии максимумов флуктуаций на изотермах исходим из выражения для относительной квадратичной флуктуации числа частиц

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}} = -\frac{\theta}{v^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_\theta. \quad (2)$$

Здесь v — объем в расчете на одну частицу, $\rho = 1/v$ — плотность числа частиц в системе.

Линия максимумов на изотермах для флуктуаций числа частиц определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial \overline{(N - \bar{N})^2} / \bar{N}}{\partial v} \right)_\theta = 0. \quad (3)$$

Подставляя (2) в (3), получаем уравнение для линии максимумов флуктуаций на изотермах в переменных (v, θ) . Для представления этого уравнения в других переменных, необходимо использовать уравнение состояния $p = p(v, \theta)$.

Экспериментально непосредственно измеряется относительная флуктуация числа частиц, которая при фиксированной температуре согласно (2) дает некоторую форму гребня [1]. То есть непосредственное сравнение осуществляется для теоретических данных, найденных из (2), и экспериментальных данных. Сама же линия максимумов флуктуаций определяется на основе использования соотношения (3), связанного с дифференцированием функции, найденной приближенно. Это накладывает дополнительные требования на используемое здесь уравнение состояния $p = p(v, \theta)$, которое должно быть найдено с высокой степенью точности.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОГЛАСОВАННОСТЬ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Следуя работе [9], для получения выражения для свободной энергии используем параметризацию майеровского типа. То есть параметризуем конфигурационную часть распределения Гиббса с потенциалом взаимодействия $\Phi(r)$ между частицами

$$D(q_1, \dots, q_N, \lambda) = \frac{1}{Z_Q(\lambda)} \exp\left(-\frac{1}{\theta} U_0\right) \times \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + \lambda f(|q_i - q_j|)), \quad (4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} f(r) &= \exp\left(-\frac{1}{\theta} \Delta\Phi(r)\right) - 1, \\ U_0 &= \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|), \\ Z_Q(\lambda) &= \int \exp\left(-\frac{1}{\theta} U_0\right) \times \\ &\times \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + \lambda f(|q_i - q_j|)) dq_1 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (5)$$

Кроме того

$$\begin{aligned} \Phi(r, \lambda) &= \Phi_0(r) + \lambda \Delta\Phi(r), \\ \Delta\Phi(r) &= \Phi(r) - \Phi_0(r). \end{aligned} \quad (6)$$

$\Phi_0(r)$ — потенциал взаимодействия между частицами базовой системы.

В результате свободная энергия системы при учете (4)–(6) имеет вид

$$F = F_0 - 2\pi N \rho \int_0^\infty (\exp(-\Phi(r)/\theta) - \exp(-\Phi_0(r)/\theta)) \times \int_0^1 \mu(r, \lambda) d\lambda r^2 dr. \quad (7)$$

Здесь

$$\mu(r, \lambda) = \frac{F_2(r, \lambda) \exp(\Phi_0(r)/\theta)}{1 + \lambda f(r)}, \quad (8)$$

F_0 — свободная энергия базовой системы, в качестве которой мы используем систему Вика–Чандлера–Андерсона [8], $F_2(r, \lambda)$ — двухчастичная функция распределения системы, потенциал взаимодействия между частицами которой $\Phi(r, \lambda)$.

Для вычисления (8), а затем и свободной энергии (7), необходимо найти двухчастичную функцию распределения $F_2(r, \lambda)$. Для этой цели мы будем использовать цепочку уравнений БГКИ [8] в суперпозиционном приближении, дополнив его интерполяционной схемой, позволяющей учесть всю дополнительную

информацию о рассматриваемой системе, включая известные вириальные коэффициенты [9]. Это позволяет максимально полно осуществить требование термодинамической согласованности на уровне двухчастичной функции распределения.

В результате мы находим свободную энергию системы из выражения (7) с максимально возможной степенью точности, которая компенсирует тот факт, что в нашем подходе мы находим уравнение состояния на основе дифференцирования

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta, \quad (9)$$

а не непосредственно на основе двухчастичной функции распределения с использованием операции интегрирования.

Как показывают расчеты, предлагаемый подход дает существенно более хороший результат для уравнения состояния, чем непосредственное его определение на основе двухчастичной функции распределения.

3. ФОРМА ГРЕБНЯ МАКСИМУМОВ ФЛУКТУАЦИЙ

Экспериментальные исследования, которые позволили исследовать форму гребня флуктуаций [1], дают возможность оценить и точность вычисления линии максимумов флуктуаций на изотермах. Эта линия позволяет существенно улучшить точность вычисления критического объема, который оставался на протяжении длительного времени последним плохо определенным параметром критической точки. Во многих справочниках он вычислялся по экспериментальным значениям давления и температуры в приближении Ван-дер-Ваальса.

Форма гребня определяется соотношением (2). В работе [12] исследована форма гребня линии максимумов флуктуаций для относительно простых молекул — H_2O и CO_2 . Хорошее согласие теории и эксперимента было получено уже в приближении уравнения Ван Лаара. В данной работе мы рассмотрим случай трифторметана (CF_3H).

На рис. 1 приведен график зависимости относительной квадратичной флуктуации числа частиц как функция приведенной плотности ρ_r (отношение плотности к плотности в критической точке) и приведенной температуры θ_r (отношение температуры к температуре критической точки) для этого вещества. По шкале температур рассмотрена область между критической и сверхкритической температурами. Именно здесь флуктуации наиболее велики. При этом расчеты проводились согласно уравнению (2) для уравнения состояния (9), найденного из выражения для свободной энергии (7).

Критическая точка является точкой перегиба для уравнения состояния (9) и должна удовлетворять со-

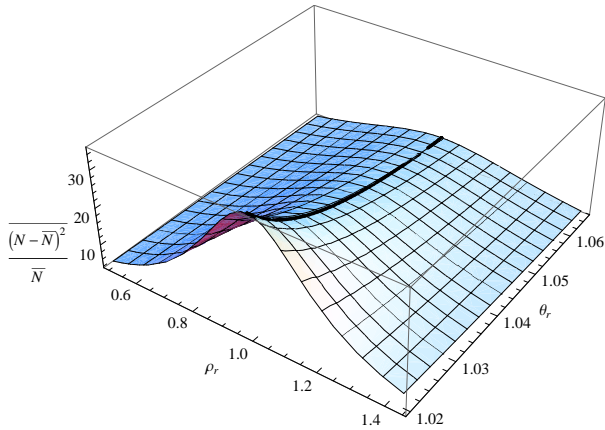


Рис. 1: Зависимость флуктуаций числа частиц для трифторметана (CF₃H) от приведенных плотности ρ_r и температуры θ_r . Пунктиром изображена линия максимумов флуктуаций на изотермах

отношениям

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\theta_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{\theta_c} = 0 \end{cases} \quad (10)$$

Совместное решение (9) и (10) позволяет найти положение критической точки (V_c, θ_c, p_c).

Что касается сверхкритической точки, то она является точкой перегиба для коэффициента изотермической устойчивости [13]

$$K = - \left(\frac{\partial p(V, \theta)}{\partial V} \right)_{\theta} \quad (11)$$

Положение этой точки определяется как решение уравнений

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial K}{\partial V}\right)_{\theta_{sc}} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 K}{\partial V^2}\right)_{\theta_{sc}} = 0 \end{cases} \quad (12)$$

при учете (11), что дает V_{sc} и θ_{sc} . Подставляя их в соотношение (9), находим p_{sc} . То есть полностью определяем положение сверхкритической точки.

Критическая точка определяет границу монотонного поведения функции давления, а сверхкритическая точка – границу монотонного поведения коэффициента устойчивости. Это позволяет нам использовать сверхкритическую точку в качестве ориентира для определения той области, где необходимо проводить исследования. То есть для шкалы температур это будет $\theta_c < \theta < \theta_{sc}$. Именно в этой области флуктуации велики. Как показывают вычисления, для большинства веществ температура в сверхкритической точке превышает температуру в критической точке не более чем на десять процентов. Это существенно упрощает вычисления.

На рис. 1 приведена также линия максимумов флуктуаций на изотермах, вычисленная на основе (3) (пунктирная линия). Эта линия делит поверхность относительных квадратичных флуктуаций на две части.

Для изучения формы гребня максимумов флуктуаций фиксируем температуру и изучаем зависимость относительных квадратичных флуктуаций от плотности. Следует отметить, что в работе [1] сравнение экспериментальных данных с теоретическими осуществлялось в приближении Ван-дер-Ваальса. Если записать уравнение Ван-дер-Ваальса в виде

$$p_r = \frac{8\theta_r \rho_r}{3 - \rho_r} - 3\rho_r^2, \quad (13)$$

то подставляя (13) в (2), находим

$$\frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}} = \frac{4\theta_r (3 - \rho_r)^2}{9(4\theta_r - \rho_r(3 - \rho_r)^2)}. \quad (14)$$

Подставляя выражение (14) в (3), получаем

$$\rho_r = 3 - 2\theta_r^{1/3} \quad (15)$$

– проекция линии максимумов флуктуаций на плоскость (ρ_r, θ_r) . В результате относительную квадратичную флуктуацию числа частиц на гребне можно представить либо как функцию только приведенной плотности [1, 14]

$$\left[\frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}} \right]_{ridge} = \frac{(3 - \rho_r)^3}{27(3 - \rho_r)}, \quad (16)$$

либо только приведенной температуры

$$\left[\frac{(N - \bar{N})^2}{\bar{N}} \right]_{ridge} = \frac{14\theta_r^{2/3}}{27(\theta_r^{1/3} - 1)}. \quad (17)$$

Таким образом, в приближении Ван-дер-Ваальса линия максимумов флуктуаций согласно (15)–(17) в проекции на плоскость (ρ_r, θ_r) идет из точки $(3, \infty)$ в точку $(1, 1)$. В критической точке флуктуации обращаются в бесконечность.

Результаты расчетов для трифторметана, определяющих форму гребня, приведены на рис. 2 при относительной температуре $\theta_r = 1.02$. Расчеты проводились согласно уравнению (2) для уравнения состояния (9), найденного из выражения для свободной энергии (7). Сплошной линией изображены теоретические расчеты согласно (2), пунктирной – расчеты в приближении Ван-дер-Ваальса, треугольниками (Δ) изображены данные эксперимента [1]. Непосредственно видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Кроме того, мы видим, что приближение Ван-дер-Ваальса позволяет описать форму гребня максимумов флуктуаций лишь качественно.

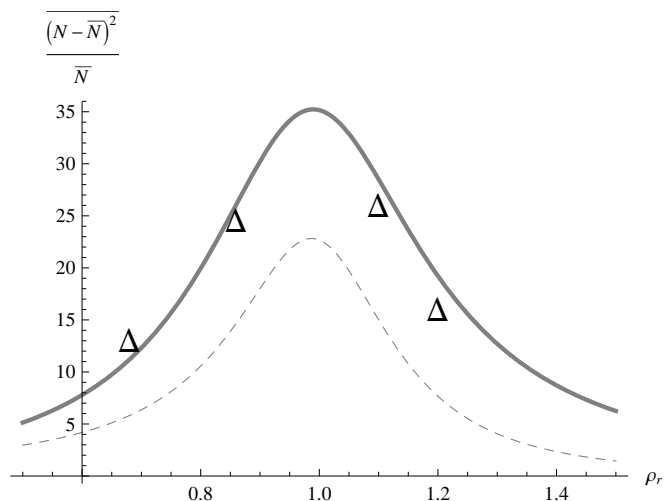


Рис. 2: Зависимость флуктуаций числа частиц для трифторметана (CF_3H) при $\theta_r = 1.02$. Сплошной линией изображены результаты расчетов по формуле (2), точками — в приближении Ван-дер-Ваальса. Треугольниками (Δ) изображены данные эксперимента

В работе [1] приведены также результаты экспериментов для случаев $\theta_r = 1.04$ и $\theta_r = 1.06$. Эти точки, согласно расчетам по (10)–(12), также относятся к области между критической и сверхкритической температурами. И в этом случае согласие проведенных в работе расчетов с экспериментом хорошее и значительно лучше, чем приближение Ван-дер-Ваальса. Но при стремлении к критической точке преимущество предлагаемого в работе подхода становится более наглядным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучено поведение флуктуаций числа частиц в системе в зависимости от термодинамических параметров в сверхкритической области. Для этого найдена линия максимумов флуктуаций на изотермах, которую иногда называют гребнем. Эта линия делит сверхкритическую область на две части, и в некоторых случаях ее интерпретируют как продолжение кривой сосуществования жидкости и газа [1].

Для температур от критической до сверхкритической эта линия слабо отличается от критической изохоры. Поэтому ее изучение в данной области, которому и посвящена работа, дает возможность найти с высокой степенью точности плотность системы в критической точке. Это последний параметр, при определении которого, в отличие от температуры и давления, возникают сложности. Предлагаемый подход дает способ решения данной проблемы.

Линия максимумов флуктуаций на изотермах определяется через вторую производную от потенциала Гиббса и может быть связана с целым рядом физических величин: теплоемкостью, изотермической сжимаемостью, скоростью звука, теплопроводностью и др. [1]. Эта линия делит сверхкритическую область на две части, в каждой из которых растворимость сильно отличается.

При качественном рассмотрении, которое обычно осуществляется на примере уравнения Ван-дер-Ваальса, постоянные, характеризующие различные химические реакции, ведут себя подобным образом на линии максимумов флуктуаций. То же самое относится и к поведению флуктуаций плотности, если рассматривать их как функции приведенной плотности и температуры. Но, как показано в работе, для количественного рассмотрения этих величин необходимо использовать максимально доступную информацию о поведении термодинамических функций. При этом особое внимание следует уделять термодинамической согласованности уравнений состояния. Именно термодинамическая согласованность во многом определяет точность проводимых вычислений, которые здесь играют существенную роль. Используемый в этом случае потенциал взаимодействия должен быть многопараметрическим [15].

Так как интерес к исследованию линии максимумов флуктуаций обусловлен широким практическим применением полученных результатов, именно количественное рассмотрение обеспечивает потребности вычисления и анализа скорости протекания химических реакций, которые связывают с величиной флуктуаций плотности числа частиц.

Для получения выражения для свободной энергии в работе используется параметризация майеровского типа, позволяющая представить свободную энергию в форме функционала от параметризованной двухчастичной функции распределения. Это существенно упрощает процесс вычисления свободной энергии в замкнутом виде, а также реализовать требование термодинамической согласованности уравнений, определенных на основе использования двухчастичной функции распределения.

В работе рассмотрена форма гребня максимумов флуктуаций и проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных. Для рассматриваемой области между критической и сверхкритической температурами согласие теоретических значений, полученных в работе, и экспериментальных данных хорошее и значительно лучше, чем в приближении Ван-дер-Ваальса.

Предлагаемый в работе подход допускает обобщение и на системы, находящиеся во внешних полях, смести различных веществ, а также на квантовые системы.

-
- [1] *Nishikawa K., Kusano K., Arai A.A., Marita T.* // J. Chem. Phys. 2003. **118**. P. 1341.
- [2] *Lazarev A.V., Tatarenko P.A., Tatarenko K.A.* // Rus. J. Phys. Chem. B 2018. **12**. P. 1152.
- [3] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin 2016. **71**. P. 75.
- [4] *Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J.* Supercritical Fluids. Fundamentals and Applications. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ. 2000.
- [5] *Simeoni G.G., Bryk T., Gorellii F.A., Krisch M., Ruocco G., Santaro M., Scopigno T.* // Nature Physics. 2010. **6**. P. 503.
- [6] *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G., Ryzhov V.N., Trachenko K.* // Phys. Rev. E. 2012. **85**. 031203.
- [7] *Mao H.-K., Chen X.-J., Ding Y., Li B., Wang L.* // Rev. Mod. Phys. 2018. **90**. 015007.
- [8] *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, Наукова думка, 1980.
- [9] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin 2010. **65**. P. 159.
- [10] *Caccamo C., Pellicane G., Costa D., Pini D., Stell G.* // Phys. Rev. E. 1999. **60**. P. 5533.
- [11] *Zhou S.* // Phys. Rev. E. 2008. **77**. 041110.
- [12] *Nikolaev P.N.* // Moscow University Physics Bulletin 2012. **67**. P. 413.
- [13] *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.
- [14] *Brazhkin V.V., Ryzhov V.N.* // J. Chem. Phys. 2011. **135**. 084503.
- [15] *Deiters U.K., Sadus R.J.* // J. Chem. Phys. 2019. **150**. 134504.

The line of maxima of fluctuations and the thermodynamic consistency of equations of state

P.N. Nikolaev

*Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow University
Moscow 119991, Russia
E-mail: nikolaev@phys.msu.ru*

In the work the behavior of fluctuations in the number of particles in the supercritical region was studied. In this case, to obtain the equations of state, the requirement of the highest possible thermodynamic consistency is used. This allows us to describe the shape of the ridge of fluctuations with an accuracy corresponding to the accuracy of the experimental data. In this case, we can establish the line of maxima of fluctuations, consistent with the experiment. This line makes it possible to find with a high degree of accuracy the density of the system at the critical point. Density is the last parameter of the critical point, when determining which, unlike temperature and pressure, difficulties arise. The proposed approach provides a way to solve this problem.

PACS: 05.40.-a, 05.20.Gg, 05.70.Ce, 05.70.Jk

Keywords: fluctuation phenomena, classical ensemble theory, thermodynamic functions and equations of state, phase transitions, critical point phenomena .

Received 29 June 2019.

Сведения об авторе

Николаев Павел Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, тел.: (495) 939-12-90, e-mail: nikolaev@phys.msu.ru.
