

一个新的方阱流体状态方程

郭明, 黑恩成, 刘国杰*

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

摘要: 将方阱势能函数视为硬球势和一个短程均匀负势的叠加,并由统计力学方法导出了相应的状态方程,这个方程包含两个定标的径向分布函数。利用已知的压缩因子分子动力学模拟数据,回归得到了这两个径向分布函数,从而建立了一个新的方阱流体状态方程。它的吸引项要比 Alder 等人回归得到的简单得多,与方阱流体压缩因子的 MD 数据一致性也更好,特别是在高密度区域。

关键词: 方阱流体; 状态方程; 计算机模拟

中图分类号: O641.3 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知,已知分子间的作用势能函数,便可由统计力学建立流体的状态方程。可惜量子力学还不能提供真实流体的确切、简单而又普适的势能函数。人们只能利用一些简化的势能模型,诸如硬球、方阱、Lennard-Jones(6,12)、Stockmeyer 等势能函数。因此,理论所能建立的仅是些模型流体的状态方程。其中方阱势能函数用得最多,它不仅方法简单,而且所得状态方程具备了真实流体的基本特征。故在工程上常被用作建立真实流体状态方程的基础。1972年, Alder 等利用硬球流体的微扰理论和分子动力学模拟数据^[1],回归得到了一个方阱流体状态方程

$$\frac{pV}{NkT} = \left(\frac{pV}{NkT}\right)_0 + \sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^9 \frac{mA_{nm}}{T^{*n}(V/V_0)^m} \quad (1)$$

式中,等号右边第一项为硬球流体的压缩因子;第二项是微扰项,其中 V_0 为硬球的紧密堆积体积; T^* 为对比温度; A_{nm} 为无因次的系数。这个状态方程经常被文献引用,特别是式中的微扰项常被用来表示分子间吸引力对压缩因子的贡献^[2-6]。但这个微扰项并不简单,共计包含 27 个无因次系数 A_{nm} 。本文试图通过统计力学推导,并结合分子动力学模拟数据,建立一个新的方阱流体状态方程。它将使式(1)中的微扰项变得更为简洁和准确。

2 方程的推导

已知方阱流体的势能函数为

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (2)$$

这个势能函数可以视为由排斥力和吸引力两部分贡献之和,

* 通讯联系人, Email: sjzeng 2000@sina.com.cn

收稿日期: 2000-12-19; 修回日期: 2001-04-12。

$$u(r) = u(r)_{\text{rep}} + u(r)_{\text{att}} \quad (3)$$

就像图1所示。两部分势能的迭加,即为式(2)表示的方阱势能函数。

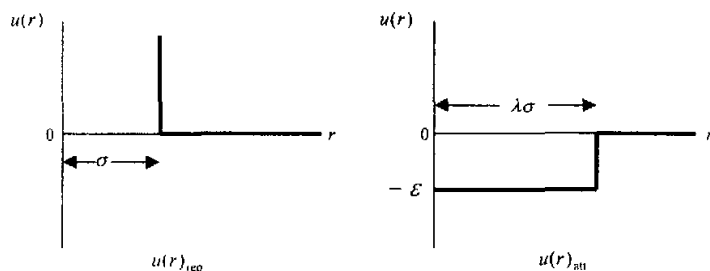


图1 方阱流体的斥力和引力势能函数

Fig. 1 Repulsion and attraction potential function for square well fluids

由图1可见,它的 $u(r)_{\text{rep}}$ 是一个硬球势能函数,它的 $u(r)_{\text{att}}$ 是一个短程的均匀负势。现将这个势能函数代入压力方程,则得

$$\begin{aligned} \frac{pV}{NkT} &= 1 - \frac{2\pi\rho}{3kT} \int_0^\infty g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr \\ &= 1 - \frac{2\pi\rho}{3kT} \left[\int_0^\infty g(r) \frac{du(r)_{\text{rep}}}{dr} r^3 dr + \int_0^\infty g(r) \frac{du(r)_{\text{att}}}{dr} r^3 dr \right] \end{aligned} \quad (4)$$

式中, ρ 为流体的数密度; $g(r)$ 为流体的径向分布函数。

由于图1中的斥力势能也可表示为

$$u(r)_{\text{rep}} = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

$$e^{-u(r)_{\text{rep}}/kT} = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases}$$

故 $e^{-u(r)_{\text{rep}}/kT}$ 是一个单位 Heaviside 阶梯函数,它的导数应为 Dirac δ 函数

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} e^{-u(r)_{\text{rep}}/kT} &= -\frac{1}{kT} e^{-u(r)_{\text{rep}}/kT} \frac{du(r)_{\text{rep}}}{dr} \\ &= \delta(r - \sigma) \end{aligned} \quad (5)$$

或

$$e^{-u(r)_{\text{rep}}/kT} \frac{du(r)_{\text{rep}}}{dr} = -kT\delta(r - \sigma) \quad (6)$$

由于 $r > \sigma$ 时, $e^{-u(r)_{\text{rep}}/kT} = 1$, 故式(4)等号右边的第一个积分当为

$$\begin{aligned} \int_0^\infty g(r) \frac{du(r)_{\text{rep}}}{dr} r^3 dr &= -kT \int_0^\infty g(r) r^3 \delta(r - \sigma) dr \\ &= -kT\sigma^3 g(\sigma_+) \end{aligned} \quad (7)$$

式中, $g(\sigma_+)$ 表示是从 $r > \sigma$ 的一侧趋近 σ 时的径向分布函数。式(7)等号右边的积分利用了 δ 函数的如下性质

$$\int_{-\infty}^\infty f(r) \delta(r - a) dr = f(a) \quad (8)$$

其中, $f(r)$ 是 r 的任一连续函数。

类似地,图1中的引力势能也可表示为

$$u(r)_{\text{att}} = \begin{cases} -\varepsilon & r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases}$$

$$e^{-u(r)_{\text{att}}/kT} = \begin{cases} e^{\varepsilon/kT} & r < \lambda\sigma \\ 1 & r > \lambda\sigma \end{cases}$$

故 $e^{-u(r)_{\text{att}}/kT}$ 也是一个阶梯函数,但不是单位 Heaviside 阶梯函数。

$$\frac{d}{dr} e^{-u(r)_{\text{att}}/kT} = -\frac{1}{kT} e^{-u(r)_{\text{att}}/kT} \frac{du(r)_{\text{att}}}{dr}$$

$$= (1 - e^{\varepsilon/kT}) \delta(r - \lambda\sigma) \quad (9)$$

或
$$e^{-u(r)_{\text{att}}/kT} \frac{du(r)_{\text{att}}}{dr} = -kT(1 - e^{\varepsilon/kT}) \delta(r - \lambda\sigma) \quad (10)$$

由于 $r < \lambda\sigma$ 时, $e^{-u(r)_{\text{att}}/kT} = e^{\varepsilon/kT}$,故将式(10)代入式(4)中的第二个积分,当可得到

$$\int_0^{\infty} g(r) \frac{du(r)_{\text{att}}}{dr} r^3 dr = -kT(e^{-\varepsilon/kT} - 1) \int_0^{\infty} g(r) r^3 \delta(r - \lambda\sigma) dr$$

$$= -kT\lambda^3 \sigma^3 (e^{-\varepsilon/kT} - 1) g(\lambda\sigma) \quad (11)$$

式中, $g(\lambda\sigma)$ 表示是从 $r < \lambda\sigma$ 的一侧趋近 $\lambda\sigma$ 时的径向分布函数。式(11)等号右边的积分同样利用了式(8)所示的 δ 函数性质。

现将式(7)和式(11)代入式(4),则得

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \rho g(\sigma) + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \lambda^3 \rho (e^{-\varepsilon/kT} - 1) g(\lambda\sigma)$$

$$= \left(\frac{pV}{NkT} \right)_0 - 4\gamma \lambda^3 (1 - e^{-1/T^*}) g(\lambda\sigma) \quad (12)$$

式中, $\left(\frac{pV}{NkT} \right)_0 = 1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \rho g(\sigma)$ 为硬球压缩因子; $\gamma = \frac{1}{6} \pi \sigma^3 \rho$ 为流体的对比密度; $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ 为对比温度。式(12)便是统计力学导得的结果。

3 径向分布函数 $g(\lambda\sigma)$

由式(12)可见,只需确定 $r = \lambda\sigma$ 处的径向分布函数 $g(\lambda\sigma)$ 的值,方阱流体状态方程便可最终建立。显然,最为简单和有效的方法是利用计算机模拟得到的数据。Alder 等已在文献[1]的附录中汇集了方阱流体在 $1.5 \leq \frac{V}{V_0} \leq 7.1$ 和 $0.2 < T^* \leq \infty$ 宽阔密度和温度范围的压缩因子分子动力学(MD)模拟数据。我们发现,在压力为正值,即压缩因子大于零时,压缩因子与 $\frac{1}{T^*}$ 作图都是颇好的直线。这意味着可用如下经验的方法来处理:将式(12)中的 $e^{-\frac{1}{T^*}}$ 级数展开为 $1 - \frac{1}{T^*}$,而将径向分布函数 $g(\lambda\sigma)$ 视为与温度无关。这样,式(12)可表示为

$$\frac{pV}{NkT} = \left(\frac{pV}{NkT} \right)_0 - \frac{13.5\gamma}{T^*} g(1.5\sigma) \quad (13)$$

式中取 $\lambda = 1.5$ 。

根据式(13),将计算机模拟得到的不同对比体积 $\frac{V}{V_0}$ 时的压缩因子 $\frac{pV}{NkT}$ 对 $1/T^*$ 作图,即可由所得直线的斜率算出相应 $\frac{V}{V_0}$ 时 $g(1.5\sigma_-)$ 的值。直线的截距,即为 $T^* = \infty$ 时压缩因子,这

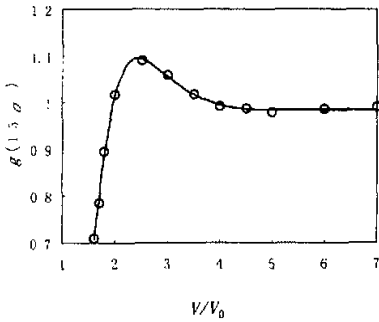


图2 $g(1.5\sigma_-)$ 与 $\frac{V}{V_0}$ 间的关系

Fig.2 Relationship between $g(1.5\sigma_-)$ and $\frac{V}{V_0}$

压缩因子便是硬球压缩因子 $(\frac{pV}{NkT})_0$ 。本工作进一步将所得 $g(1.5\sigma_-)$ 与对比体积 $\frac{V}{V_0}$ 以下列多项式相关,

$$g(1.5\sigma_-) = \sum_{m=0}^n \frac{a_m}{(V/V_0)^m} \quad (14)$$

发现当 $n=6$ 时,能够得到满意的关联。图2是 $g(1.5\sigma_-)$ 与 $\frac{V}{V_0}$ 间关联的结果。

鉴于 $V_0 = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}}$ 是紧密堆积体积, $\frac{V}{V_0}$ 与对比度 y 间存在如下关系:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{0.7405}{y} \quad (15)$$

故式(14)也可表示为

$$g(1.5\sigma_-) = \sum_{m=0}^n A_m y^m \quad (16)$$

式中 $A_m = \frac{a_m}{0.7405^m}$ 。表1是关联得到的多项式系数 A_m 值。

表1 多项式系数 A_m 值

Table 1 The value of coefficients A_m for polynomial

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
1.0	2.91598	-3.61581×10^1	3.77185×10^1	8.29735×10^2	-3.04222×10^3	2.93742×10^3

众所周知,Carnahan和Starling已将由压缩性方程和压力方程解得的Percus-Yevick硬球压缩因子与计算机模拟结果相比较^[7],得到了一个半经验的硬球压缩因子

$$\left(\frac{pV}{NkT}\right)_0 = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (17)$$

因此,将式(16)和式(17)一起代入式(13),便得

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - \frac{13.5}{T^*} \sum_{m=0}^6 A_m y^{m+1} \quad (18)$$

式(18)就是本工作建立的方阱流体状态方程。

4 检验与讨论

图3是各种对比体积下方阱流体的压缩因子与 $\frac{1}{T^*}$ 间的关系。图中点是MD模拟数据,取自文献[1],实线是式(18)计算结果。为与Alder等建立的式(1)相比较,图中也画出了式(1)计算结果,如虚线所示,其中无因次系数 A_{nm} 的值直接取自文献[1]。可见,不论密度高低,本工作算得结果都与MD数据相一致。而Alder等算得结果仅在密度较低时与MD数据吻合,当 $\frac{V}{V_0} \leq 2.0$ 时,偏差便愈来愈显著。应该指出,与式(1)相比,式(18)的引力项要简单得多,前者包含了27个无因次系数,而后者只有表1列出的7个。故本工作建立的方程不仅简单,而且准确。

此外,不难看出,式(18)是一个推广的van der Waals方程。由图2可见,当 $\frac{V}{V_0} \geq 4.0$ 时, $g(1.5\sigma)$ 已趋近1,表1系数值指示此时 γ 的高次项可以忽略,于是,式(18)便可退化为原始的van der Waals方程,这说明本工作建立的方程亦具有满意的相容性。

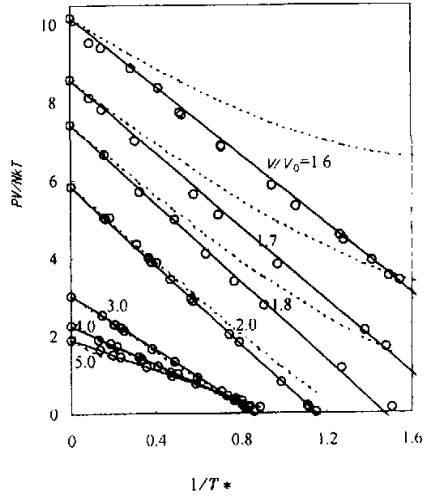


图3 方阱流体的 pV/NkT 与 $1/T^*$ 的关系
 —式(18)计算值,式(1)计算值, ○ MD
 Fig. 3 Relationship between pV/NkT and $1/T^*$ for square well fluids
 —(18) Calculated, (1) Calculated, ○ MD

参 考 文 献

- [1] Alder B J, Young D A, Mark M A. *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**: 3013
- [2] Beret S, Prausnitz J M. *AIChE J.*, 1975, **21**: 1123
- [3] Donohue M D, Prausnitz J M. *AIChE J.*, 1978, **24**: 849
- [4] Chien C H, Greenkorn R A, Chao K C. *AIChE J.*, 1983, **29**: 560
- [5] Huang S H, Radosz M. *Ind Eng Chem Res.*, 1990, **29**: 2284
- [6] Liu Honglai (刘洪来), Ye Ruqiang (叶汝强), Hu Ying (胡英). *J. Chem. Ind. & Eng. (化工学报)*, 1996, **47**(6): 663
- [7] Carnahan N F, Starling K E. *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**: 635

A New Equation of State for the Square Well Fluids

Guo Ming, Hei Encheng, Liu Guojie*

(*Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237*)

Abstract The square - well potential function is considered as the superposition of hard sphere potential and a short range uniform negative potential. From this, the corresponding equation of state which contains two localized radial distribution functions is derived by statistical mechanics. The molecular dynamic data of compressibility factor are used to regress this two localized radial distribution functions. Therefore, a new equation of state of square well fluids is established. Its attractive term is much simpler than that proposed by Alder et al. and the consistency with MD data for compressibility factor is also better at the area of higher densities.

Key words Square well fluids, EOS, Computer simulation

* To whom correspondence should be addressed, Email: sjzeng 2000@sina.com.cn