

• 研究论文 •

White 流体重整化群理论的标度性质

吴 量 蔡 钧*

(华东理工大学化学系 上海 200237)

摘要 平均场状态方程结合重整化群理论的方法能预测流体的临界性质以及远离临界点的热力学性质. 利用经典的参数型状态方程结合 White 的重整化过程计算了 CO₂ 以及多种正构烷烃(C₁~C₇)的汽液相平衡热力学性质, 并在此基础上讨论了真实流体在临界点附近的非对称性质. 计算结果表明, White 的流体重整化群理论能够很好地预测流体的相平衡热力学性质, 但是对于临界非对称性质不能给出与标度理论相符的结果.

关键词 重整化群理论; 平均场状态方程; 汽液相平衡; 临界非对称

Scaling Properties of White's Renormalization Group Theory of Fluid

Wu, Liang Cai, Jun*

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

Abstract The thermodynamic properties of fluid near to and far from the critical point can be described by the classic mean-field equation-of-state with a correction based on renormalization group theory of fluid developed by White. This work used the parameter equation-of-state with the White's recursion procedure to calculate the global vapor-liquid equilibrium properties of carbon dioxide and *n*-alkanes. Furthermore, the asymmetric properties of real fluids in critical loci were analyzed to test the validity of White's RG theory in the subcritical region. Though the thermodynamic properties of vapor-liquid equilibrium are well predicted by White's RG theory of fluid, the theory does not reproduce the vapor-liquid asymmetry in fluid criticality derived from the framework of "complete scaling".

Keywords renormalization group theory; mean-field equation of state; vapor-liquid equilibrium; critical asymmetry

流体临界性质一般被认为属于 3D Ising 或者格子气体普适类^[1]. 对于 Ising 模型以及格子气体而言, 两者分别存在自旋对称和粒子-空穴对称, 而真实流体并不存在这样的对称性质. 为了考虑气液相平衡的非对称性, 前人对格子气体模型作了修正, 将两个独立的物理场温度和化学势作线性混合^[2~5]. 由此, 气液相平衡曲线的直径在临界点附近存在奇异项^[2]:

$$\rho_d \equiv \frac{\rho_l + \rho_g}{2\rho_c} = 1 + A_1 |\Delta T| + A_{1-\alpha} |\Delta T|^{1-\alpha} \quad (1)$$

其中, ρ_d 是相平衡曲线直径, ρ_l , ρ_g 分别为液汽两相的密度, ρ_c 是临界密度, $\Delta T = (T - T_c)/T_c$, A_1 , $A_{1-\alpha}$ 则是临界渐近展开式的系数, $\alpha \approx 0.110$ 为 Ising 普适类的临界指数. 相平衡曲线直径与温度间的这个关系式在较高精度范围内仍是正确的.

然而, 近来 Fisher 对于流体临界性质的进一步研究结果表明, 由于在相边界上, 压力和化学势对于温度的二阶偏导数均发散的异常情况, 即 Yang-Yang 反常^[8], 相平衡曲线直径必定存在新的奇异项^[6,7]. 为了解决 Yang-Yang 反常, 并假定流体临界性质仍属于 Ising 普适

* E-mail: caijun@ecust.edu.cn

Received July 9, 2008; revised October 15, 2008; accepted November 20, 2008.

国家自然科学基金(No. 20476024), 111 计划(No. B08021)和 PCSIRT 资助项目.

类, Fisher 等提出“完全标度”, 即把温度 T 、化学势 μ 以及压力 p 三者进行混合从而获得新的标度场^[6,7,9]. 从重新定义的标度场出发, 得到了一套完整的流体临界渐近关系展开式, 在相平衡曲线直径的展开式中出现了奇异项 $|\Delta T|^{2\beta}$, $\beta \approx 0.326$ 也是 Ising 普适类的临界指数, 并且由于 $2\beta \approx 0.652 < 1 - \alpha$, 在 $\Delta T \rightarrow 0$ 时, $|\Delta T|^{2\beta}$ 应该占主导地位.

在化学工业中, 对于流体的全局性质的计算预测有巨大的应用价值. 流体远离临界点的性质可以由如 Soave-Redlich-Kwong (SRK) 方程、Peng-Robinson (PR) 方程, 或者缔合流体理论(SAFT)等平均场方程来描述^[10]. 在临界点附近, 由于存在很大的涨落致使平均场方程不能定量预测流体临界性质, 而必须使用重整化群理论.

为了发展一种能预测流体全局性质的方法, 必须将平均场理论和重整化群理论很好地结合起来. Sengers 和 Chen 等^[3,11]根据流体属于 Ising 普适类, 发展了唯象的跨越 Landau 理论, 而 Kieselev^[12]则将跨越函数应用于平均场的状态方程. 跨越理论基于流体与 Ising 模型的类比, 在标度场定义方面只把温度和化学势作了线性混合, 是“不完整的标度”, 故不能得到上述 Fisher 导出的奇异项 $|\Delta T|^{2\beta}$, 也就是不能准确预测气液相平衡的非对称性质. 另外一方面, 根据 Wilson 等^[13-15]的相空间格点近似方法, 由近似的自由能表达式, White 及其合作者^[16-19]发展了关于流体的一种重整化(RG)方法. White 的流体重整化群理论能很好地预测包括近临界区和非临界区的流体热力学性质. Prausnitz 等^[20-23]改进了 White 的方法, 将其不仅仅用于单组分流体, 还应用于混合物的性质计算. 李以圭、仲崇立及其合作者^[24,25]对于 White 的 RG 理论作了深入研究, 将其应用于单组分和两组分缔合极性流体以及 Yukawa 链状流体的计算. White 的 RG 迭代过程准确地将密度的涨落计入了自由能中, 因此在临界区域能给出与实验值相符的包括 PVT 性质在内的部分热力学性质.

Fisher 的“完全标度”理论更为准确地描述了流体在临界区域的各种非解析的热力学性质. White 的 RG 理论在计算流体的 PVT 性质和相平衡取得很好的应用, 但是对于 White 的重整化方法是否能预测流体在临界区域标度性质并未得到检验. 鉴于此, 本文利用了 White 的 RG 理论来计算二氧化碳以及正构烷烃($C_1 \sim C_7$)多种流体的热力学性质, 并结合“完全标度”所得临界热力学公式, 得到了流体相平衡曲线直径渐进式中三个系数的值, 并对 White 的 RG 理论中对于流体临界不对称性的处理作了讨论.

1 White RG 理论及计算结果

1.1 White 的 RG 理论

White 的 RG 理论考虑了流体密度的涨落, 利用相空间格点近似对 Helmholtz 自由能进行连续的 RG 变换, 从而将密度涨落对自由能的影响计入自由能表达式中. 而当远离临界点时, White 的 RG 修正项逐渐变小, 自动地退化为平均场理论, 这样就能获得更符合实际流体在临界点附近和远离临界点的自由能, 再由 Helmholtz 自由能计算流体的其他热力学性质.

White 的重整化过程对于平均场自由能的修正可表示为:

$$f = \left(\lim_{n \rightarrow +\infty} f_n \right) - a\rho^2 \quad f_0(T, \rho) = f_{\text{repulsive}} \quad (2)$$

$$f_n = f_{n-1} + \delta f \quad (3)$$

$$\delta f = -K_n \ln \left(\frac{\Omega_n^s(\rho)}{\Omega_n^1(\rho)} \right) \quad K_n = \frac{k_B T}{(2^n L)^3} \quad (4)$$

$$\Omega_n^i(\rho) = \int_0^{\min(\rho, \rho_{\max} - \rho)} dx \exp \left(-\frac{G_n^i(\rho, x)}{K_n} \right) \quad i = s, 1 \quad (5)$$

$$2G_n^i(\rho, x) = \bar{f}_n^i(\rho + x) + \bar{f}_n^i(\rho - x) - 2\bar{f}_n^i(\rho) \quad i = s, 1 \quad (6)$$

$$\bar{f}_n^1 = f_{n-1} + a\rho^2 \quad (7)$$

$$\bar{f}_n^s = f_{n-1} + 2^{-2n-1} c a \rho^2 \quad (8)$$

式中, 下标 n 表示迭代次数, repulsive 指 Helmholtz 自由能的排斥部分; ρ_{\max} 指系统中的最大分子密度, k_B 是 Boltzmann 常数, Ω_n^s, Ω_n^1 分别代表密度的短程涨落以及长程涨落. 另外, L 为截断距离以及 c 是与密度涨落有关的函数.

一般重整化群理论仅在临界区有意义, 因此 White 的 RG 方法需要一个平均场的状态方程以预测流体远离临界点的热力学性质. 本文使用了应用较广泛的参数型的 SRK 方程. SRK (Soave-Redlich-Kwong) 方程是化学工程中应用极广泛的一种经典的参数立方型状态方程^[10], 取以下的形式:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} = \frac{\rho RT}{1-\rho b} - \frac{\rho^2 a(T)}{1+\rho b} \quad (9)$$

其中, V 是摩尔体积, R 是理想气体常数, a, b 是状态方程

的参数. 对式(9)以密度 ρ 为变量进行积分即可得到剩余自由能:

$$f^{\text{res}} = -\rho RT \ln(1-\rho b) - \rho a(T) b^{-1} \ln(1+\rho b) \quad (10)$$

状态方程中的参数由下式给出:

$$\alpha(T) = 0.4275 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T), \quad \alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

$$m = 0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2, \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (11)$$

通过确定参数 T_c , p_c 以及 ω 的取值, 即可得到流体远离临界点的性质. 在传统的 SRK 方程中, T_c, p_c 即为流体实际的临界温度和临界压力, 这样由方程计算得到的汽液相平衡性质中, 压力、温度与实验吻合, 但由于临界涨落的影响, 体积与实验数据不符. 为计入临界涨落的影响, 必须用重整化群理论对状态方程进行修正, 而 RG 理论只在临界点附近有意义, 非临界区热力学性质由平均场理论单独确定, 此时, T_c, p_c 不能取为临界温度和临界压力, 必须用远离临界区的汽液相平衡数据及 PVT 数据关联得到, 也就是满足 White 重整化方法的要求: 一个好的平均场方程.

White 重整化过程中的式(7), (8)中的自由能吸引部分 $-a\rho^2$ 在 SRK 方程中近似地有^[23]:

$$-a\rho^2 \approx -\frac{1}{2} a(T) \rho^2 \quad (12)$$

其中 $\alpha(T)$ 由式(11)给出. 最终的排斥项自由能表达式取为:

$$f_0(T, \rho) = f^{\text{repulsive}} = f^{\text{res}} + \frac{1}{2} a(T) \rho^2 \quad (13)$$

这里, f^{res} 取式(10). 将(13)代入式(2)~(8)的 RG 迭代公式就能将长程密度涨落影响计入自由能. 不断地 RG 变换之后, 得到经过 RG 修正的流体 Helmholtz 自由能.

1.2 流体的 ρ, V, T 性质

在 SRK 状态方程需要 T_c, p_c, ω 三个参数, 而重整化迭代过程则有截断距离 L 和 c 这两个参数, 参数的详细取值可见文献[23]. 在利用 White 的重整化迭代过程进行计算中 $\rho_{\text{max}} = b^{-1}$, 由于非临界区域和临界点附近对于精度的要求不同, 在远离临界点的温度范围内取密度间隔 $\Delta\rho = \rho_{\text{max}}/1000$; 在临界点附近尤其是讨论临界渐进性质, 即 $|\Delta T| < 10^{-4}$ 时, 取密度间隔 $\Delta\rho = \rho_{\text{max}}/25000$. 但在 SRK 方程中, 由于 $\rho_{\text{max}} b = 1$, 为了避免(10)中的无限大问题, 取 $\rho_{\text{max}} b = 0.999999$. 将式(13)作为 f_0 代入式(2)~(8)经过 n 次迭代得到 f_n , 收敛标准为 $|f_n - f_{n-1}| < 10^{-10}$.

利用上述过程, 本文计算了烷烃类($C_1 \sim C_7$)以及 CO_2 的相平衡曲线, 如图 1, 2. 由图可知, SRK+RG 的

计算结果与实验值在临界点附近以及远离临界点的区域上都比较符合. SRK+RG 的方法在临界区域将体系密度的涨落计算在内, 因而能准确地预测流体的汽液相平衡; 在远离临界点处, SRK+RG 的方法则退化为平均场状态方程, 能较好地预测流体的非临界热力学性质. 图 3, 图 4 则给出了烷烃($C_1 \sim C_7$)与 CO_2 的饱和蒸汽压与温度的关系图, SRK+RG 的预测仍给出了令人满意的结果. 总体上而言, SRK+RG 能给出与实验相符的流体汽液相平衡性质.

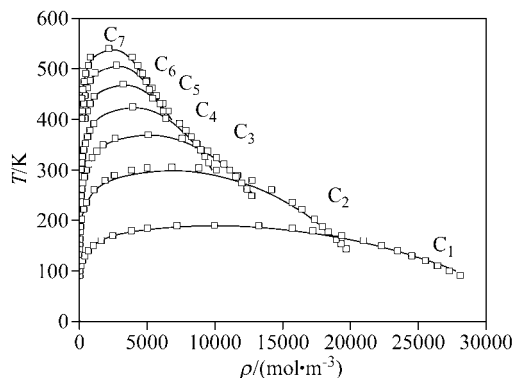


图 1 $C_1 \sim C_7$ 正构烷烃的汽液相平衡曲线
Figure 1 Vapor-liquid coexistence curve for alkanes
Solid line: SRK+RG. □: experimental data^[26,27]

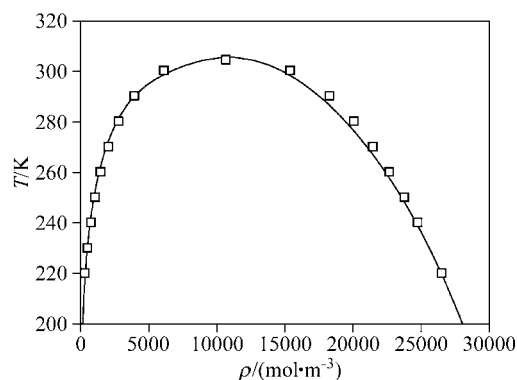


图 2 CO_2 的汽液相平衡曲线
Figure 2 Vapor-liquid coexistence curve for carbon dioxide
Solid line: SRK+RG. □: experimental data^[26,27]

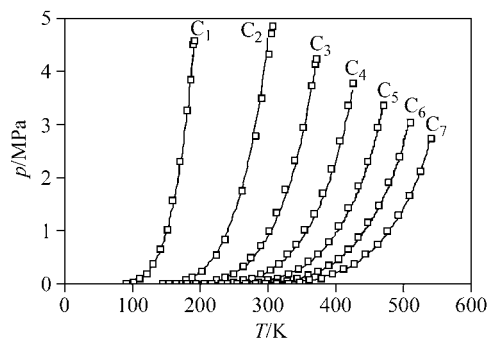


图 3 $C_1 \sim C_7$ 正构烷烃的饱和蒸汽压曲线
Figure 3 Vapor pressures for alkanes
Solid line: SRK+RG. □: experimental data^[26,27]

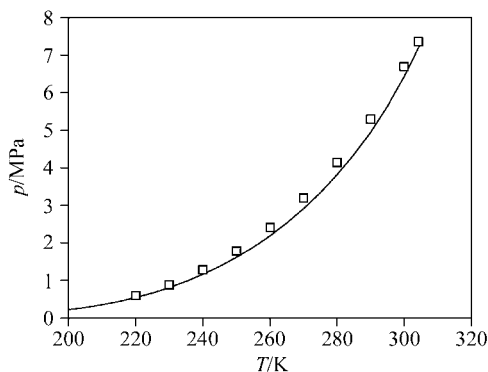
图4 CO₂的饱和蒸汽压曲线

Figure 4 Vapor pressures for carbon dioxide

Solid line: SRK+RG. □: experimental data^[26,27]

2 流体临界不对称性质

2.1 Fisher 的完全标度

单组分流体在临界点附近的热力学势的奇异部分 \tilde{p} 可表示为 Wegner 展开式的形式, 这里取第一项^[2,28]:

$$\tilde{p}(\tilde{t}, \tilde{\mu}) = |\tilde{t}|^{2-\alpha} f^{\pm} \left(\frac{\tilde{\mu}}{|\tilde{t}|^{\beta+\gamma}} \right) \quad (14)$$

式中, \pm 对应 $\tilde{t} > 0$ 及 $\tilde{t} < 0$, $\alpha \approx 0.110$, $\beta \approx 0.326$, $\gamma \approx 1.239$, $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$, 均为临界指数. 热场 \tilde{t} 和序场 $\tilde{\mu}$ 为两个标度场, 由温度 T 、化学势 μ 以及压力 p 三者混合的三个标度场, 近似至线性项表示为^[6,7,29]:

$$\tilde{p} = i_1 \Delta\mu + i_2 \Delta T + i_3 \Delta p + \dots \quad (15)$$

$$\tilde{t} = j_1 \Delta\mu + j_2 \Delta T + j_3 \Delta p + \dots \quad (16)$$

$$\tilde{\mu} = k_1 \Delta\mu + k_2 \Delta T + k_3 \Delta p + \dots \quad (17)$$

$i_1, i_2, i_3, j_1, j_2, j_3, k_1, k_2, k_3$ 是三个物理场的混合系数, $\Delta\mu$ 和 Δp 由下式定义:

$$\Delta\mu \equiv \frac{\mu - \mu_c}{k_B T_c}, \quad \Delta p \equiv \frac{p - p_c}{\rho_c k_B T_c} \quad (18)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数, μ_c 和 p_c 分别是临界化学势和临界压力. 在上述表达式中, 标度函数 $f^{\pm}(\tilde{t}, \tilde{\mu})$ 以及临界指数都是普适的. 然而, 标度场中的混合系数则取决于具体的系统.

通过完全标度的修正, 流体气液平衡的非对称性被纳入了标度场的考虑之中, 并得到了流体临界性质的准确表达式. 其中, 相平衡曲线的直径应该有两个奇异项, 而不是原先考虑的一个奇异项:

$$\rho_d - 1 = A_{2\beta} |\Delta T|^{2\beta} + A_{1-\alpha} |\Delta T|^{1-\alpha} + A_1 |\Delta T| + \dots \quad (19)$$

式中的系数 $A_{2\beta}, A_{1-\alpha}$ 由 $A_{2\beta} = \frac{B_0^2 i_3}{1 + i_3}$, $A_{1-\alpha} = \frac{j_2 A_0^-}{1 - \alpha}$ 定义.

其中 $B_0 = \pm \Delta \hat{p} / |\Delta T|^\beta$, $\Delta \hat{p} = (p - p_c) / \rho_c$ 表示了相平衡曲线的渐近振幅, 而 A_0^- 是比热渐近展开式中的振幅. 可见, 非解析项的系数 $A_{2\beta}$ 和 $A_{1-\alpha}$ 分别与标度场定义式中的压力混合系数 i_3 以及温度的混合系数 j_2 成正比关系. 正是由于压力混合入标度场的定义式, 才得到了 $|\Delta T|^{2\beta}$ 的非解析项, 并且同时合理地解释了在相边界上, 压力和化学势对于温度的二阶偏导数均发散的异常情况, 即 Yang-Yang 反常. 对于一般的流体, 因为有 $2\beta < 1 - \alpha$, 故 $|\Delta T|^{2\beta}$ 一项在临界区域对 ρ_d 的贡献最大.

2.2 流体不对称性质的讨论

通过对于真实流体的 p, V, T 热力学性质的计算结果和实验值对比, White 的重整化群理论能较好地预测临界 p, V, T 热力学性质, 并且也可以得到与 3D Ising 模型数值上相同的临界指数^[16,18,20], 但是能否通过 White 的 RG 变换得到由 Fisher “完全标度” 所预言的流体临界不对称性质并未得到检验.

由重整化方法得到的标度性质并不依赖于物理模型的细节, 而只与重整化方法本身有关^[15], 因此, 应用 White 的 RG 结合平均场理论的方法来讨论流体临界标度性质时, 流体临界标度性质并不依赖于所采用的平均场方程的具体形式, 而仅仅与 White 的 RG 理论有关. 从这一点上说, 本文采用 SRK+RG 的方法在探讨 White 的重整化群理论是否与 Fisher 的完整标度理论相符是合理的. 由 White 的重整化群理论结合平均场状态方程的方法得到的相平衡数据, 计算得到 ρ_d , 并拟合式 (19), 最终得到由式 (19) 展开式中各项的系数. 由于式 (19) 中的三项之间的差距很小, 为了说明在 $|\Delta T| \rightarrow 0$ 的情况, 在计算 ρ_d 时将温度限定于 $|\Delta T| < 1 \times 10^{-4}$. 表 1 详细地给出了由 SRK+RG 的结果拟合得到的流体相平衡曲线直径展开式的系数. 由表 1 中的数据可见, 由 SRK+RG 的预测结果, $|\Delta T|$ 项在临界点附近对于 ρ_d 的贡献最大, 而 $|\Delta T|^{1-\alpha}$ 其次, Fisher 标度理论中应该占主要贡献的 $|\Delta T|^{2\beta}$ 一项的系数仅仅是 $|\Delta T|$ 的系数的 1% 左右. 表 1 最后一列 K 是 $\ln \rho_d$ 曲线的斜率, 即 $K = \frac{d \ln(\rho_d - 1)}{d \ln |\Delta T|}$. SRK+

表 1 由 SRK+RG 预测的式 (19) 中各项的系数以及曲线的斜率
Table 1 Coefficients in Eq. (19) and plot of $\ln \rho_d$ curve calculated by SRK+RG

	A_1	$A_{1-\alpha}$	$A_{2\beta}$	$ A_1/A_{2\beta} $	$ A_1/A_{1-\alpha} $	K
CH ₄	32.572	-14.689	0.378	86.228	2.217	0.943
C ₂ H ₆	0.378	-0.131	0.002	181.713	2.878	1.304
C ₃ H ₈	1.294	-0.545	0.017	77.888	2.376	1.134
C ₄ H ₁₀	0.729	-0.153	0.005	153.956	4.780	1.085
C ₅ H ₁₂	4.818	-2.206	0.077	62.648	2.184	1.048
C ₆ H ₁₄	3.117	-1.066	0.026	119.173	2.924	0.990
C ₇ H ₁₆	1.495	-0.187	0.007	202.178	7.995	0.981

RG 方法所得的 K 基本在 1.0 附近, 说明在 $|\Delta T| \rightarrow 0$ 时, 由 SRK+RG 方法所得的流体热力学性质在临界区域的渐近展开式并不存在 $|\Delta T|^{2\beta}$ 的奇异项, 而主要是 $|\Delta T|$ 和 $|\Delta T|^{1-\alpha}$ ($1-\alpha \approx 0.981$) 的贡献, 更符合格子气体模型.

图 5 分别给出了由 SRK+RG 方法计算并拟合式(19)的庚烷和戊烷的相平衡曲线直径 ρ_d . 显然, 由 SRK+RG 计算得到的庚烷和戊烷的汽液相平衡曲线直径在临界点附近只是温度的一次方函数, 并没有 $|\Delta T|^{2\beta}$ 奇异项出现. 参照庚烷在临界点附近的实验数据, 在 $|\Delta T| < 0.005$ 就体现出明显的临界非对称性质^[30,31]. 由此可见, White 的流体 RG 理论并不能准确地给出流体的临界非解析项, 将平均场状态方程结合 White 的 RG 迭代过程所得流体临界性质仍是对称的. 由于式(19)中的三项在拟合过程中会相互作用而只是得到数值上有效的拟合系数, 故将式(19)改为:

$$\frac{(\rho_d - 1)}{|\Delta T|^{2\beta}} = A'_{2\beta} + A'_{1-\alpha} |\Delta T|^{1-\alpha-2\beta} + A'_1 |\Delta T|^{1-2\beta} + \dots \quad (20)$$

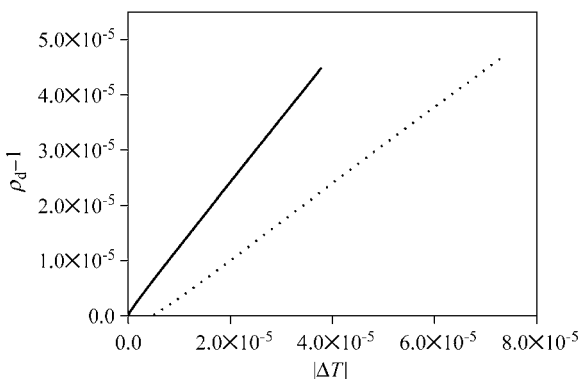


图 5 由 SRK+RG 计算并拟合式(19)得到的庚烷和戊烷的相平衡曲线直径

Figure 5 Coexistence diameter of heptane and pentane obtained from results of SRK+RG fitting to Eq. (19)

Solid line: heptane. Dash line: pentane

并将 SRK+RG 的计算结果对于式(20)重新拟合, 对于庚烷得到系数 $A'_{2\beta} \approx -2.65 \times 10^{-3}$, $A'_{1-\alpha} \approx 0.2378$, $A'_1 \approx 0.5519$; 对于戊烷则有 $A'_{2\beta} \approx -3.66 \times 10^{-2}$, $A'_{1-\alpha} \approx -1.199$, $A'_1 \approx 1.0079$ 这里系数的值与通过式(19)所得的值不同, 这是因为式(20)中三项之间的数值大小相当接近, 在对数据进行拟合时, 数据之间会有较强的相互作用使得最终的拟合结果在数值上有所不同, 但对于分析结果仍是有效的^[9]. 在式(20)中, 戊烷和庚烷的 2β 项系数成为了常数项, 拟合得到的数值仍是相当小, 表明 White 的 RG 理论并不包括完全标度理论所预测的流体临界不

对称性质.

图 6 是根据式(20)所作的. 从图中, 当 $|\Delta T| \rightarrow 0$ 时, 式(20)中的常数项 $A'_{2\beta}$ 随之迅速变小, 这也表明了 White 的 RG 理论中, 并未考虑压力混合的影响, 也就是 White 理论的序参量及标度场的定义并不符合真实流体在临界区域的行为. 若将系统的自由能对于密度作展开, 然后通过 White 的 RG 迭代过程, 可以得到与 Ising 模型在临界点附近相同的迭代式^[19], 表明了 White 的流体 RG 理论未考虑流体的非对称性质, 因而在预测流体临界渐进性质方面失效.

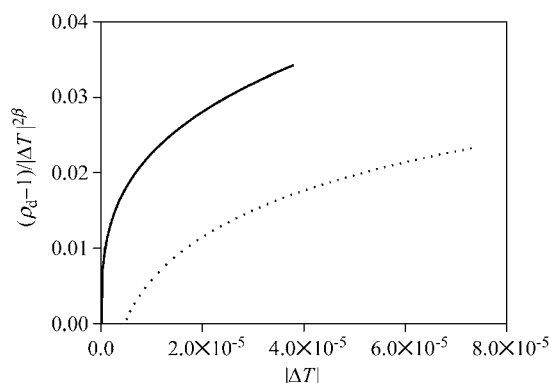


图 6 由 SRK+RG 计算并拟合式(20)得到的庚烷和戊烷的 $(\rho_d - 1)/|\Delta T|^{2\beta} - |\Delta T|$ 的曲线

Figure 6 $(\rho_d - 1)/|\Delta T|^{2\beta} - |\Delta T|$ of heptane and pentane obtained from results of SRK+RG fitting to Eq. (20)

Solid line: heptane. Dash line: pentane

我们从两方面讨论 White 的 RG 理论结合平均场状态方程对于流体临界不对称性质的失效. 第一, White 的 RG 理论将自由能写为体系密度分布的泛函形式, 这在远离临界点时无疑是正确的, 在靠近临界点的区域, 体系的涨落变得很大, 系统的自由能不再仅仅是密度分布的泛函. 由于存在密度与其他标度场的共轭场变量的耦合, 而 White 的 RG 理论只考虑了流体密度临界涨落, 所以 White 的 RG 理论不能描述流体的临界不对称性质. 根据 Fisher 的完全标度理论, 对温度 T 、化学势 μ 以及压力 p 三者作线性组合得到了新定义的标度场, 那么这些标度场所对应的共轭场变量对于密度 ρ 及熵密度 s 则是非线性的^[7,8,30,31]. 若要将流体的非对称性完全纳入考虑, 必须重新定义序参量, 即把自由能对于新的序参量作展开. 在用 White 的 RG 理论讨论流体的临界非解析性质时, 自由能展开为密度的幂级数, 并通过式(2)~式(8)的迭代过程, 得到了与 Ising 模型相同的系数递推式^[19]. 因为 White 的 RG 理论将密度取为序参量, 在 RG 迭代过程中只考虑了密度的涨落, 由此所得的流体临界性质应是对称的, 即 A_1 在临界区域占主要贡献. 然而由于平均

场方程本身具有的非对称性质, 所以 SRK+RG 计算结果在相平衡曲线方面与实验符合得较好.

第二, 流体临界标度场由物理场混合得到, 一些研究表明这种混合与分子微观相互作用以及分子本身性质有着相当大的关联. Goldstein 及其合作者^[33]仔细研究了多种流体的相平衡直径与分子性质间的关系, 认为三分子间相互作用在流体临界奇异性方面起着关键作用, 而三分子相互作用则可以由临界分子极化度表示. 最近, Anisimov 等^[30-32]对于多种流体的实验以及模拟数据的分析表明, 在流体临界渐近展开式中 $|\Delta T|^{2\beta}$ 是和序参量与分子体积耦合相关的. 分子体积越大, $|\Delta T|^{2\beta}$ 的贡献也就愈明显, 但在 SRK+RG 的计算结果中分子半径最大的庚烷的 ρ_d 的主要贡献仍是来自于 $|\Delta T|$ 而不是 $|\Delta T|^{2\beta}$.

White 的 RG 理论与平均场方程结合的方法在预测流体的热力学性质在某些方面是成功的, 但是由于 White 的理论并不包括对于分子微观性质的描述, 从而对于流体的临界渐近性质的计算是与完整标度理论不相符合的, 不能说明流体的临界非对称性质.

3 结论

本文利用了 White 的重整化群理论结合平均场状态方程的方法计算了 CO₂ 以及烷烃类(C₁~C₇)的热力学性质. 从 pVT 性质和汽液相平衡曲线上看, SRK+RG 能给出与实验较为符合的结果. 但由于 White 的理论只涉及了对于密度在临界区域的涨落处理, 并未考虑密度与其他热力学量的耦合情况, 因此 White 的理论不能准确地给出流体临界渐近性质. White 的理论对于近似地处理密度涨落问题是成功的, 但对于流体的临界不对称性质则无能为力.

References

- Lee, T. D.; Yang, C. N. *Phys. Rev.* **1952**, *87*, 410.
- Sengers, J. V.; Sengers, J. M. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 189.
- Chen, Z.; Albright, P.; Sengers, J. V. *Phys. Rev. A* **1990**, *41*, 3161.
- Anisimov, M.; Gorodetskii, E.; Kulikov, V.; Sengers, J. *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 1199.
- Anisimov, M.; Kiselev, S.; Sengers, J. V.; Tang, S. *Physica A* **1992**, *188*, 487.
- Fisher, M.; Orkoulas, G. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 696.
- Kim, Y. C.; Fisher, M.; Orkoulas, G. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 061506.
- Yang, C. N.; Yang, C. P. *Phys. Rev. Lett.* **1964**, *13*, 303.
- Kim, Y. C.; Fisher, M. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 185.
- Prausnitz, J.; Lichtenthaler, R.; Azevedo, E. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, **1999**.
- Chen, Z.; Abbaci, A.; Tang, S.; Sengers, J. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 4470.
- Kiselev, S. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *147*, 7.
- Wilson, K. *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 3174.
- Wilson, K. *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 3184.
- Wilson, K.; Kogut, J. *Phys. Rep.* **1974**, *2*, 73.
- White, J. *Fluid Phase Equilib.* **1992**, *75*, 53.
- White, J.; Zhang, S. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2012.
- Salvino, L. W.; White, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4559.
- White, J.; Zhang, S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1922.
- Lue, L.; Prausnitz, J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5529.
- Lue, L.; Prausnitz, J. *AIChE J.* **1998**, *44*, 1455.
- Jiang, J.; Prausnitz, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5964.
- Cai, J.; Prausnitz, J. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *219*, 205.
- Mi, J.-G.; Tang, Y.-P.; Zhong, C.-L.; Li, Y.-G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20546.
- Fu, D.; Li, Y.-G.; Lu, J.-F. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1034 (in Chinese).
(付东, 李以圭, 陆九芳, 化学学报, **2004**, *62*, 1034.)
- Vargaftik, N. *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1975**.
- Vargaftik, N. *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases*, 2nd ed., Hemisphere, Washington, **1983**.
- Wegner, F. *J. Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4529.
- Kim, Y. C.; Fisher, M. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 185.
- Anisimov, M.; Wang, J. T. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 025703.
- Wang, J. T.; Anisimov, M. *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 051107.
- Cerdeirina, C. A.; Anisimov, M.; Sengers, J. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 414.
- Pestak, M.; Goldstein, R.; Chen, M.; Bruyn, J.; Balzarini, D.; Ashcroft, N. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 599.

(A0807092 Zhao, X.; Zheng, G.)