

PACS: 05.20.Jj, 05.70.Ce, 05.70.Fh

С.В. Терехов, И.К. Локтионов

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО МЕТОДУ ГИББСА

Донецкий национальный технический университет  
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83001, Украина  
E-mail: svlter@yandex.ru, likk@telenet.dn.ua

*Получены уравнения состояния (УС) и установлена связь критических параметров систем с характеристиками модельных потенциалов взаимодействия. Построены линии насыщения и найдены значения изобарной теплоемкости в широком интервале температур и давлений, определены температурные зависимости второго вириального коэффициента. Выполнено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** уравнение состояния, потенциал взаимодействия, критическая точка, изобарная теплоемкость, второй вириальный коэффициент

### 1. Введение

Проблема установления связи между микроскопическими параметрами частиц и макроскопическими свойствами вещества может быть решена в рамках подхода Гиббса. Один из методов вычисления конфигурационной составляющей статистической суммы в приближении парных центральных потенциалов взаимодействия, допускающих разложение в ряд Фурье, был предложен в работе [1]. Идея факторизации получила развитие в [2], где конфигурационный интеграл вычислялся методом перевала, и для свободной энергии системы  $N$  тождественных частиц, взаимодействующих посредством парного центрального потенциала  $v(r)$ , было получено выражение

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} - \frac{N}{2}(v_0 - nw) + \frac{V}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)), \quad (1)$$

где  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $n = N/V$  – плотность;  $v(r)$ ,  $\tilde{v}(k)$  – соответственно парный центральный потенциал взаимодействия и его фурье-образ;  $\Omega$  – область определения функции  $\tilde{v}(k)$ ;  $v_0 = v(0)$  – значение потенциала при  $r = 0$ ;  $w = \tilde{v}(0)$  – значение фурье-образа при  $k = 0$ ;  $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$ ,  $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$  – длина волны де Бройля ( $h$  – постоянная Планка,  $m_0$  – масса частицы).

Расчет термодинамических функций производится по стандартным соотношениям с использованием выражения (1) для свободной энергии. Так, УС и химический потенциал модельной системы имеют вид

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P_{\text{id}} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{1}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left[ \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)) - \frac{n\beta \tilde{v}(k)}{1 + n\beta \tilde{v}(k)} \right], \quad (2)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu_{\text{id}} + nw - \frac{v_0}{2} + \frac{1}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\beta \tilde{v}(k)}{1 + n\beta \tilde{v}(k)}. \quad (3)$$

## 2. Модельные потенциалы

При расчете термодинамических характеристик используется предположение о том, что свойства жидкостей, в частности их структура, определяются в основном резко возрастающей отталкивательной частью потенциала взаимодействия [3]. Это предположение было проверено численным моделированием реальной жидкости (см., напр., [4]), которое привело к хорошему согласию с экспериментальными данными. В этой связи выберем потенциалы взаимодействия  $v(r)$  в виде монотонно убывающих положительных функций (силы отталкивания) с положительными фурье-образами:

$$v(r) = A \exp(-ar) / 4\pi r, \quad \tilde{v}(k) = A / (k^2 + a^2), \quad (5)$$

$$v(r) = A \exp(-ar) / 4\pi a, \quad \tilde{v}(k) = A / (k^2 + a^2)^2. \quad (6)$$

Использование корпускулярно-волнового дуализма вещества по де Бройлю позволяет интерпретировать потенциал (5) как стационарный волновой пакет с шириной локализации  $r_0 = 1/a$  [5]. Потенциал (6) отображает делокализованную волну с дальнедействующим отталкиванием. Функции (5) и (6) относятся к одному классу универсальности, поскольку в полярной системе координат  $\rho = v(r)$  и  $\varphi = r$  описывают логарифмические спирали, которые обладают свойством самоподобия, т.е. порождают монофрактальную структуру. Это означает, что существует такое расстояние  $l$  (скейлинговый масштаб), при котором увеличенная в несколько раз спираль будет совпадать с исходной спиралью.

Расчеты межчастичных взаимодействий жидких металлов по уравнениям Перкуса–Йефика и Боголюбова–Борна–Грина [6] (при использовании рентгенографических данных) показывают, что потенциал взаимодействия имеет осциллирующий характер. Осцилляции отображают процессы самоорганизации, приводящие к возникновению решеточной структуры.

Поэтому для описания поведения жидких металлов можно использовать осциллирующие потенциалы вида

$$v(r) = \frac{A}{4\pi a^2} \frac{\exp(-ar/\sqrt{2})}{r} \sin\left(\frac{ar}{\sqrt{2}}\right), \quad \tilde{v}(k) = A / (k^4 + a^4); \quad (7)$$

$$v(r) = \frac{A}{12\pi a^4} \frac{\exp(-ar/2)}{r} \left( \exp\left(\frac{-ar}{2}\right) + 2 \sin\left(\frac{\sqrt{3}ar}{2} - \frac{\pi}{6}\right) \right), \quad \tilde{v}(k) = A/(k^6 + a^6) \quad (8)$$

( $a > 0, A > 0$  – параметры потенциала  $v(r)$ ). Потенциалы (7) и (8) учитывают колебания радиальной функции распределения частиц и экранировку отталкивания центрального атома оболочкой из ближайших соседей.

Применение двухпараметрических потенциалов (5)–(8) и их фурье-образов облегчает аналитическое решение задачи, однако не приводит, как это можно было ожидать, к потере модельными системами основных свойств, характерных для реальных конденсированных сред. Поэтому относительно простые потенциалы (5)–(8) играют роль «пробного камня» для испытания предлагаемого в [2] подхода к изучению термодинамики жидкостей и представляют собой удобное нулевое приближение для «реальных» потенциалов при использовании теории возмущений.

### 3. Уравнения состояния и критическая точка фазового перехода

Вычислив интегралы в правой части равенства (2) с фурье-образами (5)–(8), получим УС, соответствующие порядку введения потенциалов

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[ 1 - q(x) \left( 1 - \frac{x}{2} \right) \right], \quad w = A/a^2; \quad (9)$$

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{6\pi\beta} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} Q(x) + \frac{x}{4\sqrt{2}Q(x)} \right], \quad w = A/a^4; \quad (10)$$

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{6\pi\sqrt{2}\beta} \left[ \frac{3 + q^2(x)}{4\sqrt{q(x)}} - 1 \right], \quad w = A/a^4; \quad (11)$$

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 w}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[ \frac{1 + q^2(x)}{2q(x)} - 1 \right], \quad w = A/a^6. \quad (12)$$

Здесь  $x = n\beta w$ ,  $q(x) = \sqrt{1+x}$ ,  $Q(x) = \sqrt{1+q(x)}$ .

Описание различных термодинамических свойств с привлечением микроскопических параметров потенциала взаимодействия требует знания их числовых значений. Поиск этих значений может быть выполнен на основе любых соотношений, связывающих параметры  $a$  и  $A$  с измеряемыми величинами. Такими соотношениями служат уравнения, определяющие критическое состояние вещества:

$$\left\{ (\partial P / \partial n)_T = 0, \quad (\partial^2 P / \partial n^2)_T = 0 \right\}. \quad (13)$$

Система (13) при подстановке функций (9)–(13) сводится к линейному (для УС (9), (11), (12)) или квадратному (для УС (10)) уравнению относительно критического значения безразмерной величины  $x_c = n_c \beta_c w$ , которая определяет критическую объемную долю частиц. Для потенциалов (5)–(8) система

(13) решена точно. Ее решения запишем в той же последовательности, в которой представлены модельные потенциалы и соответствующие им УС:

$$a = (12\pi\sqrt{3}n_c)^{1/3}, \quad A = a^2 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c = n_c \beta_c w = 2; \quad (14)$$

$$a = (32\pi\sqrt{2}Kn_c/x_c)^{1/3}, \quad A = a^4 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c \approx 1.061, \quad K = \frac{(q(x_c)Q(x_c))^3}{x_c} \approx 10.60; \quad (15)$$

$$a = (50\pi\sqrt{2}n_c(9/5)^{9/4})^{1/3}, \quad A = a^4 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c = n_c \beta_c w = 4/5; \quad (16)$$

$$a = (108\pi n_c (5/3)^{5/2})^{1/3}, \quad A = a^6 x_c / n_c \beta_c, \quad x_c = n_c \beta_c w = 2/3. \quad (17)$$

Ясно, что для нахождения параметров  $a$  и  $A$  двухпараметрических потенциалов нужно задать только значения плотности  $n_c$  и температуры  $T_c$  в критической точке (КТ) фазового перехода. Для проверки состоятельности теоретических выводов и их количественного согласия с экспериментальными данными был выбран аргон как наиболее изученное и технически важное вещество с критическими параметрами  $\rho_c = 531 \text{ kg/m}^3$ ,  $T_c = 150.86 \text{ K}$  [7]. Значения параметров  $a$  и  $A$  потенциалов взаимодействия (5)–(8), вычисленные по формулам (14)–(17), приведены в таблице.

Параметры потенциалов взаимодействия

Потенциал	$a, \text{m}^{-1}$	$A$	$P_c, \text{MPa}$
(5)	$8.0807 \cdot 10^9$	$3.3662 \cdot 10^{-29}, \text{J} \cdot \text{m}$	4.5099
(6)	$2.2554 \cdot 10^{10}$	$7.0798 \cdot 10^{-8}, \text{J/m}$	4.6570
(7)	$1.8887 \cdot 10^{10}$	$2.6236 \cdot 10^{-8}, \text{J/m}$	4.6099
(8)	$2.1423 \cdot 10^{10}$	$1.6612 \cdot 10^{13} \text{J/m}^3$	4.6263

*Примечание.* Значения критического давления  $P_c$  рассчитаны для модельных систем по экспериментальным величинам  $n_c$  и  $T_c$  для аргона.

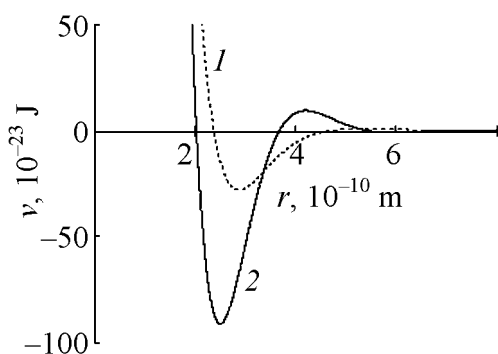


Рис. 1. Осциллирующие потенциалы (7) (кривая 1) и (8) (кривая 2)

На рис. 1 представлены графики осциллирующих потенциалов (7) и (8), построенные с параметрами, найденными для аргона. Очевидно, что формы потенциальных кривых свидетельствуют о возможности применения потенциалов для моделирования простых жидкостей.

Используя критические величины  $n_c$ ,  $T_c$  и  $P_c$ , представим УС (9)–(12) в приведенных переменных  $\tau = T/T_c$ ,  $\omega = n/n_c$ ,  $\pi = P/P_c$ :

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - \tau\sqrt{3} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{x_c \omega}{\tau}} \left( 1 - \frac{x_c \omega}{2\tau} \right) \right] \right), \quad Z_c = 0.268; \quad (18)$$

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - \frac{16\sqrt{2}}{3} \left( \frac{K}{x_c} \right) \tau \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} Y(\omega, \tau) + \frac{x_c \omega}{4\sqrt{2}\tau Y(\omega, \tau)} \right] \right), \quad (19)$$

$$Z_c = 0.277;$$

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - 27 \left( \frac{9}{5} \right)^{1/4} \tau \left[ \frac{1 + x_c \omega / 4\tau}{(1 + x_c \omega / \tau)^{1/4}} - 1 \right] \right), \quad Z_c = 0.274; \quad (20)$$

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c \omega^2}{2} - 9 \left( \frac{5}{3} \right)^{5/2} \tau \left[ \frac{2 + x_c \omega / \tau}{2(1 + x_c \omega / \tau)^{1/2}} - 1 \right] \right), \quad Z_c = 0.275 \quad (21)$$

(где  $Y(\omega, \tau) = \sqrt{1 + \sqrt{1 + x_c \omega / \tau}}$ ). В УС (18)–(21) не входят параметры  $\nu(r)$  согласно закону соответственных состояний [8] для двухпараметрических потенциалов.

Петлеобразная форма изотерм, построенных по УС (18)–(21), при  $\tau < 1$  указывает на то, что в системах с модельными потенциалами (5)–(8) происходит фазовый переход жидкость–газ. В теории редуцированного группового разложения [9] и в методе Монте-Карло [10] также установлено появление конденсации в системе с отталкивательным потенциалом Юкавы. На изотермах в координатах  $\pi$ – $\rho$  в определенном интервале температур  $\tau$  наблюдаются минимумы, глубина которых уменьшается с ростом  $\tau$ . Минимум на изотерме исчезает при температуре Бойля  $\tau_B = T_B/T_c$ .

#### 4. Линии насыщения

Задача построения линии насыщения сводится к решению нелинейной системы

$$\{ \pi(\omega_1, \tau) = \pi(\omega_2, \tau); \mu(\omega_1, \tau) = \mu(\omega_2, \tau) \}, \quad (22)$$

которая выражает условия равновесия сосуществующих фаз с плотностями  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Опуская запись явного вида сложных уравнений систем (22) для каждого случая и придерживаясь указанной последовательности представления результатов, приведем здесь лишь выражения для химических потенциалов, используемые для расчета  $\omega_1$  и  $\omega_2$ .

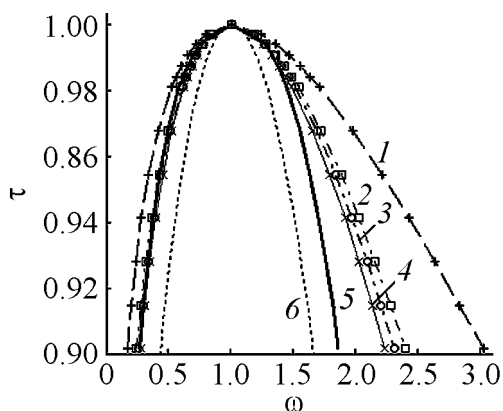
$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} + \frac{3\sqrt{3}}{\tau} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{x_c \omega}{\tau}} \right) \right), \quad (23)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} - \frac{2\sqrt{2}}{\tau} K \left( 1 - \frac{\sqrt{2}}{Y(\omega, \tau)} \right) \right), \quad (24)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} - \frac{5}{2\tau} \left( \frac{9}{5} \right)^{9/4} \left( 1 - \frac{2}{(1+x_c \omega/\tau)^{1/4}} \right) \right), \quad (25)$$

$$\mu = \frac{\tau}{\beta_c} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega}{\tau} - \frac{3}{\tau} \left( \frac{5}{3} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{5}{3(1+x_c \omega/\tau)^{1/2}} \right) \right). \quad (26)$$

Поиск аналитического решения уравнений системы (22) в замкнутой форме наталкивается на чрезвычайные трудности математического характера. Однако в работе [11] было показано, что в окрестности КТ  $\omega_1$  и  $\omega_2$  можно представить в виде сумм нескольких членов рядов по степеням малого параметра  $\theta = \tau - 1$ . При этом погрешность полученных формул возрастает по мере удаления от КТ. Для сохранения ее величины в разложениях  $\omega_1$  и  $\omega_2$  необходимо учитывать члены более высокого порядка по  $\theta$ , что приводит к громоздким выражениям для коэффициентов разложений. Эти недостатки удается устранить при численном решении системы.



**Рис. 2.** Линии насыщения в приведенных координатах  $\tau = T/T_c$  и  $\omega = n/n_c$ : 1, 2, 3, 4 – соответственно потенциалы (5), (6), (7) и (8); 5 – экспериментальные данные для аргона [7]; 6 – по уравнению Ван-дер-Ваальса

Заметим, что параметры потенциалов не входят в уравнения системы (22), поэтому решения (плотности сосуществующих фаз для различных веществ) зависят только от вида потенциала взаимодействия, а не от его параметров, т.е. для различных веществ, описываемых потенциалами одного вида, линии насыщения будут совпадать. Результаты численных расчетов плотностей сосуществующих фаз приводятся на рис. 2 в виде линий 1–4.

Очевидно, что газовые ветви линий насыщения для потенциалов (6)–(8) почти совпадают с экспериментальной кривой в интервале 0.9–1 приведенных температур  $\tau$ . Для жидкостных ветвей удовлетворительное согласие моделей (6)–(8) с опытными

данными наблюдается в более узком температурном интервале 0.98–1. Исследование окрестности КТ показало, что система с межчастичным потенциалом Юкавы (5) имеет критический индекс линии насыщения, равный 1/3 [12].

### 5. Изобарная теплоемкость

Первое упоминание о существовании максимумов изобарной теплоемкости  $C_p$  и  $(\partial V/\partial T)_p$  в надкритической области ( $T > T_c$ ) можно отнести, по видимому, к середине 30-х гг. прошлого столетия [13]. С тех пор накоплен

богатый экспериментальный материал и получены теоретические результаты, посвященные экстремальным свойствам веществ при  $T > T_c$ . Появление конечных максимумов на температурных зависимостях  $C_P$  и  $(\partial V/\partial T)_P$  при постоянном давлении наблюдается и в рассматриваемых моделях, отличие которых друг от друга состоит только в количественном согласии с экспериментальными данными.

Основная задача при определении  $C_P$  и  $(\partial V/\partial T)_P$  сводится к решению УС (9)–(12)

$$\pi(\omega, \tau) - \pi = 0 \quad (27)$$

относительно приведенной плотности  $\omega$  при заданной температуре  $\tau$  и давлении  $\pi$ . Очевидно, что для УС (9)–(12) соотношение (27) сводится к очень сложному уравнению относительно параметра  $\omega$ , так что поиск аналитического решения представляется безнадежным занятием.

Решения  $\omega$  нелинейного уравнения (27) были найдены численным методом для значений  $\pi$  и  $\tau$ , соответствующих экспериментальным  $P$  и  $T$ , взятым из таблиц работы [7] для изобарной теплоемкости. Изобарная молярная теплоемкость  $C_P^m$  и производная  $(\partial V/\partial T)_P$  на изобарах легко вычисляются по формулам

$$C_P^m = C_V^m - \tau k_B N_A \frac{(\partial \pi / \partial \tau)_\omega^2}{(\partial \pi / \partial \omega)_\tau}, \quad (28)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\beta_c k_B N_A}{n_c} \frac{\partial \pi / \partial \tau}{\partial \pi / \partial \omega}, \quad (29)$$

где  $C_V^m = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = C_V^{\text{id}} + \frac{k_B N_A}{2n} \int_{\Omega} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left( \frac{n\beta \tilde{v}(k)}{1+n\beta \tilde{v}(k)} \right)^2$ ,  $C_V^{\text{id}} = \frac{3}{2} k_B N_A$ ,  $N_A$  –

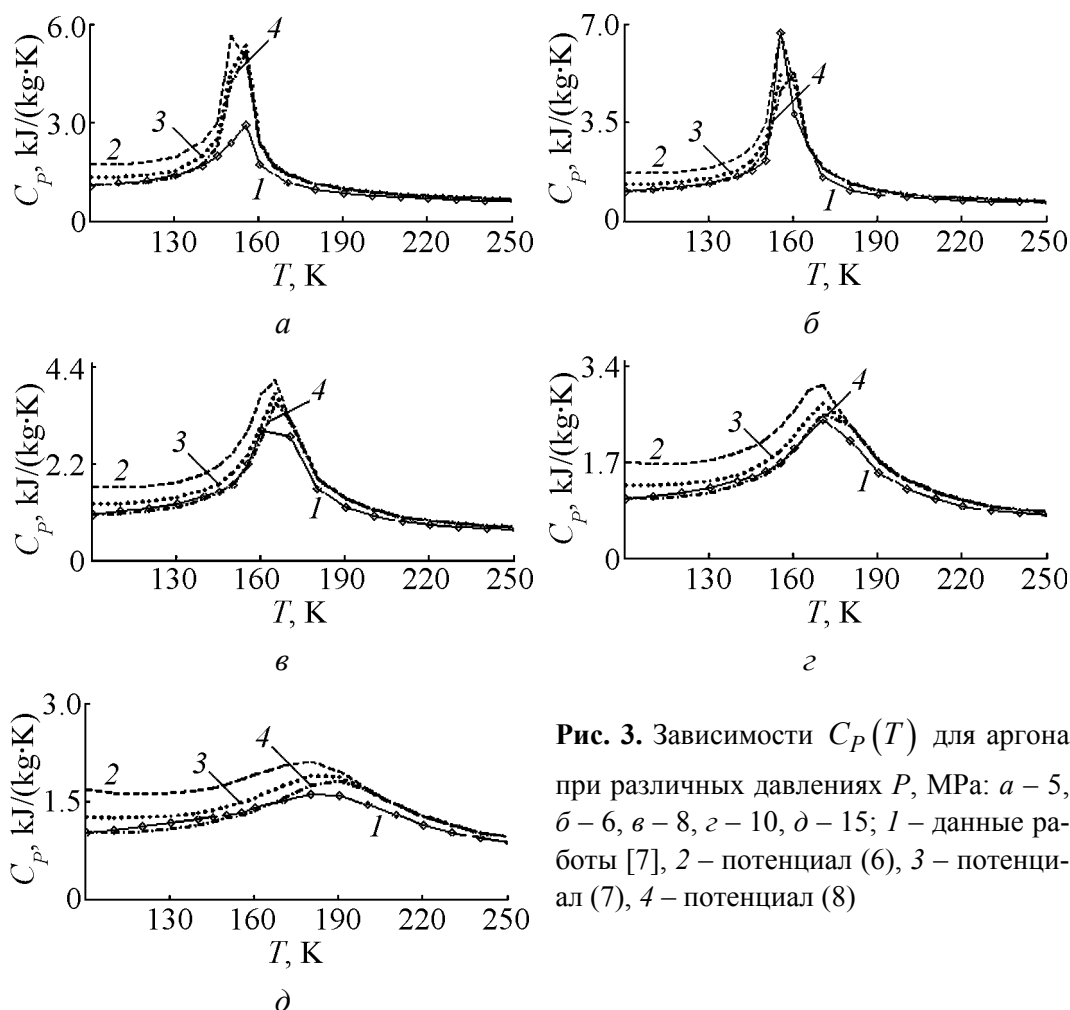
число Авогадро.

Связь между молярной и удельной теплоемкостями определяется равенством

$$C_P = C_P^m / m,$$

поэтому индивидуальность удельной теплоемкости вещества в рамках каждой из моделей с двухпараметрическими потенциалами (5)–(8) определяется только молярной массой  $m$  вещества.

Наиболее привлекательными из четырех исследуемых моделей жидкости, по нашему мнению, являются модели с потенциалами (6)–(8), поскольку дают лучшее согласие с экспериментальными данными. Модель с потенциалом Юкавы (5) передает лишь качественные черты поведения системы в надкритической области. Результаты расчета удельной теплоемкости  $C_P$  в моделях с потенциалами (6)–(8) и экспериментальные значения  $C_P$  [7] для аргона представлены на рис. 3. Точки максимумов  $C_P$  с ростом давления



**Рис. 3.** Зависимости  $C_p(T)$  для аргона при различных давлениях  $P$ , МПа: а – 5, б – 6, в – 8, г – 10, д – 15; 1 – данные работы [7], 2 – потенциал (6), 3 – потенциал (7), 4 – потенциал (8)

смещаются вправо по температурной оси. При давлении  $P = 6$  МПа наблюдается наибольший максимум. Если при указанных на рис. 3 давлениях  $P = 5, 6, 8, 10, 15$  МПа вычисления  $C_p(T)$  проводить с шагом, уменьшенным, по крайней мере, до 0.5 К (минимальный шаг таблицы экспериментальных значений  $C_p$  для аргона [7] составляет 5 К), то, кроме смещения точек максимумов  $C_p$  вправо, можно заметить монотонное убывание остроконечных максимумов с ростом давления. Убывание максимальных значений изобарной теплоемкости отмечено и в работах [14,15].

Если построить в  $P$ – $T$ -координатах положение максимумов на кривых  $C_p(T)$  и  $(\partial V/\partial T)_P$ , то они располагаются на разных линиях, выходящих из общего начала – КТ фазового превращения. Подобная картина полностью подтверждается выводами дисперсионной теории [16], к аналогичным заключениям приходит и автор работы [17]. Все линии связаны с наличием точек перегиба на изотермах, т.е. экстремумы  $C_p(T)$  и  $(\partial V/\partial T)_P$  определяются экстремумами производной  $(\partial P/\partial V)_T$ . Измерения на аппаратуре с высокой разрешающей способностью изобарной теплоемкости  $C_p$  с шагом



$\Delta T \propto 0.01$  при значениях давления  $P > P_c$ , возможно, позволят обнаружить указанные максимумы в несколько десятков единиц, к которым приводят теоретические расчеты  $C_p$ .

### 6. Второй вириальный коэффициент

Для нахождения второго вириального коэффициента воспользуемся разложением УС (2) по малым плотностям частиц. Ограничиваясь членами, пропорциональными  $n^2$ , получим

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2}{2} \left[ w - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right] + \dots \quad (30)$$

Разделив обе части (30) на  $k_b N_A T$ , находим выражение для второго вириального коэффициента

$$B(T) = \frac{N_A}{2k_b T} \left[ w - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right], \quad (31)$$

а из условия  $B(T) = 0$  – температуру Бойля

$$T_B = \frac{1}{4\pi^2 k_B w} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k). \quad (32)$$

Для систем с модельными потенциалами (5)–(8) второй вириальный коэффициент и температура Бойля равны

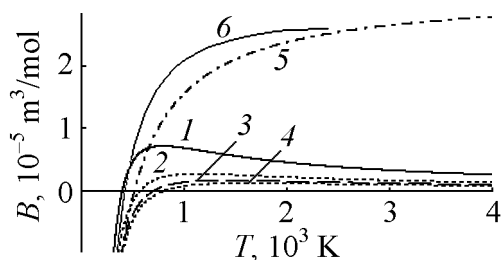
$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{a^3 w}{16\pi k_b T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{16\pi k_B} = \frac{3\sqrt{3}}{2} T_c \approx 2.6 T_c; \quad (33)$$

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{3a^3 w}{256\pi k_B T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{128\pi k_B} = \frac{K}{2\sqrt{2}} T_c \approx 3.75 T_c; \quad (34)$$

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{a^3 w}{32\sqrt{2}\pi k_B T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{32\sqrt{2}\pi k_B} = \frac{5}{4} \left( \frac{9}{5} \right)^{9/4} T_c \approx 4.69 T_c; \quad (35)$$

$$B(T) = \frac{N_A w}{2k_B T} \left( 1 - \frac{a^3 w}{48\pi k_B T} \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{48\pi k_B} = \frac{3}{2} \left( \frac{5}{3} \right)^{5/2} T_c \approx 5.38 T_c. \quad (36)$$

Температура  $T_B$  не зависит от параметров двухпараметрического потенциала (для инертных газов  $T_B/T_c \approx 2.65$ – $2.75$ ), а найденные соотношения для  $B(T)$  удовлетворяют условию  $B(T) = \lim_{n \rightarrow 0} (PV/RT - 1)V$  [18]. На рис. 4 показано поведение второго вириального коэффициента для аргона в зависимости от температуры.



**Рис. 4.** Зависимость  $B(T)$  для аргона: 1, 2, 3, 4 – соответственно потенциалы (5), (6), (7) и (8); 5 – потенциал Леннарда–Джонса; 6 – по УС Ван-дер-Ваальса

УС (9)–(12) качественно верно передают зависимость  $B$  от температуры. Отметим, что расчетные кривые  $B(T)$  при низких температурах отрицательны, с увеличением температуры проходят через нуль, достигают максимумов, а затем уменьшаются, приближаясь к нулю. Отметим, что третий и все последующие вириальные коэффициенты, получаемые на основе УС (9)–(12), зависят от температуры, в отличие от коэффициентов теории Ван-дер-Ваальса и модели твердых сфер [19].

Величина  $B(T)$  может служить источником информации для расчета параметров парного потенциала взаимодействия.

## 7. Заключение

Полученные результаты, согласующиеся в отдельных случаях с данными эксперимента, обнаруживают и заметные количественные расхождения, которые могут быть обусловлены следующими причинами:

- учетом только двухчастичных потенциалов и пренебрежением многочастичными взаимодействиями;
- центральным характером взаимодействий, т.е. пренебрежением ориентационными эффектами;
- модельностью потенциала взаимодействия;
- двухпараметричностью потенциалов взаимодействия (здесь для вычисления параметров  $A$  и  $a$  использованы только  $n_c$  и  $T_c$ );
- приближенностью выражения для свободной энергии, полученного в [2].

Если уточнение квадратичного приближения для свободной энергии имеет некоторые перспективы, то проблема, связанная с учетом в рамках предлагаемого подхода даже трехчастичных взаимодействий, пока далека от своего разрешения.

Использование модельных потенциалов, отражающих реальные взаимодействия частиц, приведет к уменьшению наблюдаемых расхождений между расчетными и экспериментальными данными. Перспективными для получения более точных результатов являются многопараметрические потенциалы, в частности линейные комбинации, образованные из простых потенциалов (эффективность такого приема продемонстрирована, например, в работе [20]).

Привлечение потенциалов с несколькими параметрами может потребовать более полной информации о термодинамическом состоянии вещества, а не только данных об окрестности КТ фазового перехода. Кроме того, по-

скольким параметрам потенциала, калиброванные по одному из свойств вещества, могут приводить к неудовлетворительному описанию других свойств, не исключена процедура усреднения параметров, найденных по нескольким измеряемым величинам.

Наконец, возможно рассмотрение потенциалов с твердой сердцевиной с учетом их обрезания в нуле, а также построение теории возмущений, в которой простые потенциалы используются в качестве нулевого приближения для «реальных» потенциалов [21].

При сравнении теории с экспериментом для реальных систем следует иметь в виду, что с экспериментом сравниваются не только результаты теории, но и принятый потенциал взаимодействия. Поэтому доказательство правильности выбора теории или потенциала затруднительно в силу того, что недостаток одного может компенсироваться изменением другого.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность проф. А.Ю. Захарову и гл.н.с. ДонФТИ д-ру физ.-мат. наук А.Э. Филиппову за полезные советы и обсуждение результатов.

1. *A.Yu. Zakharov*, Phys. Lett. **A147**, 442 (1990).
2. *А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов*, ТМФ **119**, № 1, 167 (1999).
3. *Б. Олдер, У. Хувер*, в кн.: Физика простых жидкостей. Статистическая теория, Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбук (ред.), Мир, Москва (1971), с. 81.
4. *Дж. Бернал, С. Кинг*, там же, с. 16.
5. *В.А. Кособукин*, Физика твердого тела. Введение в теорию неупорядоченных систем. Локализованные состояния. Учебное пособие, Изд-во СПбГТУ, Санкт-Петербург (2000).
6. *Н.А. Ватолин, Б.Р. Гельчинский, В.А. Полухин, В.Ф. Ухов, О.А. Есин*, ДАН СССР **222**, 1323 (1975).
7. *Н.Б. Варгафтик*, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Физматгиз, Москва (1972).
8. *Л.П. Филиппов*, Подобие свойств веществ, Изд-во МГУ, Москва (1978).
9. *В.Н. Алямовский, И.И. Иванчик*, Труды ФИАН **144**, 193 (1984).
10. *M. Dijkstra, R. van Roij*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 1219 (1998).
11. *И.К. Локтионов*, в сб. научных трудов ИПМ им. Францевича НАНУ, Киев (1997), с. 25.
12. *I.K. Loktionov*, <http://arxiv.org/abs/1003.2727> (2010).
13. *A. Eucken*, Phys. Zeit. **35**, 708 (1934).
14. *А.М. Сирота*, в кн.: Уравнения состояния газов и жидкостей, Наука, Москва (1975), с. 173.
15. *А.М. Сирота*, Теплоэнергетика № 8, 73 (1972).
16. *А.В. Воронов*, ЖФХ **35**, 1985 (1961).
17. *А.М. Розен*, ДАН СССР **99**, 133 (1954).
18. *Э. Мейсон, Т. Сперлинг*, Вириальное уравнение состояния, Мир, Москва (1972).

19. Дж. Роулинсон, в кн.: Физика простых жидкостей. Статистическая теория, Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбук (ред.), Мир, Москва (1971), с. 63.  
20. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, ЖФХ **80**, 2097 (2006).  
21. И.К. Локтионов, ТВТ **38**, 516 (2000).

*С.В. Терехов, И.К. Локтионов*

## РОЗРАХУНОК ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЧИСТИХ РЕЧОВИН ЗА МЕТОДОМ ГІББСА

Отримано рівняння стану та встановлено зв'язок критичних параметрів систем з характеристиками модельних потенціалів взаємодії. Побудовано лінії насичення і знайдено значення ізобарної теплоємності в широкому інтервалі температур і тисків, визначено температурні залежності другого віріального коефіцієнта. Виконано порівняння отриманих результатів з експериментальними даними.

**Ключові слова:** рівняння стану, потенціал взаємодії, критична точка, ізобарна теплоємність, другий віріальний коефіцієнт

*S.V. Terekhov, I.K. Loktionov*

## CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF PURE SUBSTANCES BY THE GIBBS METHOD

The equations of state have been derived and a correlation between critical parameters of systems and parameters of model interaction potentials has been determined. Saturation lines have been constructed, values of the isobar heat capacity have been determined for a wide temperature and pressure range, and the temperature dependences of the second virial coefficient have been determined. The obtained results are compared with experiment data.

**Keywords:** equation of state, the interaction potential, critical point, heat capacity, second virial coefficient

**Fig. 1.** Oscillating potentials (7) (curve 1) and (8) (curve 2)

**Fig. 2.** Lines of saturation in the reduced coordinates  $\tau = T/T_c$  and  $\omega = n/n_c$ : 1, 2, 3, 4 – potentials (5), (6), (7) and (8), respectively; 5 – experimental data for argon [7]; 6 – by Van der Waals equation of state

**Fig. 3.** Dependences  $C_p(T)$  for argon for different pressures  $P$ , MPa:  $a$  – 5,  $b$  – 6,  $v$  – 7,  $z$  – 10,  $d$  – 15; 1 – data of work [7], 2 – potential (6), 3 – potential (7), 4 – potential (8)

**Fig. 4.** Dependence  $B(T)$  for argon: 1, 2, 3, 4 – potentials (5), (6), (7) and (8), respectively; 5 – Lennard–Jones potential; 6 – by Van der Waals equation of state