

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

И.К. Локтионов

## ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ЮКАВЫ К ИЗУЧЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

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

Статья поступила в редакцию 17 февраля 2011 года

*В основе описания термодинамических свойств однокомпонентных систем с парными центральными потенциалами взаимодействия, допускающими разложение Фурье, лежит полученное ранее в квадратичном приближении метода перевала выражение для свободной энергии Гельмгольца. Входящие в уравнение состояния параметры потенциалов взаимодействия устанавливаются по экспериментальным координатам  $\rho_c$  и  $T_c$  критической точки. Найденные параметры используются для расчета кривых сосуществования фаз, определения зависимостей изобарной теплоемкости и второго вириального коэффициента (ВВК) от температуры. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.*

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

### 1. Введение

Проблема построения уравнения состояния, позволяющего адекватно описывать термодинамические свойства вещества в широком диапазоне изменения параметров, остается одной из актуальных проблем статистической механики.

В [1] была предпринята попытка описания фазового перехода в однокомпонентных классических системах с двухпараметрическими, в том числе отталкивательными, потенциалами взаимодействия. Относительно простые модельные потенциалы, рассмотренные в [1], выступали в роли «пробного камня» для испытания предлагаемого в [2] подхода к изучению термодинамики жидкостей.

Цель настоящей работы заключается в изучении некоторых термодинамических свойств однокомпонентных систем с «реальными» потенциалами.

Отправной точкой исследования, как и в [1], является полученное в [2] выражение для свободной энергии  $F$  системы  $N$  частиц с парным потенциалом  $v(|\mathbf{r}|)$ , размещенных в объеме  $V$ :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = F_{\text{id}} - \frac{N}{2} (v_0 - n\tilde{v}_0) + \frac{V}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)), \quad (1)$$

где  $\beta = 1/k_B T$  – обратная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $F_{\text{id}} = Nk_B T \ln(n\lambda^3)$ ,  $\lambda = h/\sqrt{2\pi m_0 k_B T}$  – тепловая длина волны де Бройля,  $h$  – постоянная Планка,  $m_0$  – масса частицы;  $v_0 = v(0)$  – значение потенциала при  $r = 0$ ;  $n = N/V$  – плотность числа частиц;  $\tilde{v}_0 = \tilde{v}(0)$  – значение фурье-образа при  $k = 0$ ;  $\tilde{v}(k)$  – фурье-образ парного центрального межатомного потенциала  $v(r)$ ;  $\Omega$  – область определения функции  $\tilde{v}(k)$ . Следует иметь в виду, что формула (1) – результат квадратичного приближения метода перевала, который был применен для вычисления классического конфигурационного интеграла, сводящегося к интегралу типа Лапласа высокой кратности [2]. Выражение (1) впервые, по-видимому, получено в работе [3] методом коллективных переменных.

Термодинамические функции, вычисляемые из свободной энергии, должны иметь «правильное» асимптотическое поведение при  $V \rightarrow \infty$  и  $N \rightarrow \infty$ . Поэтому потенциальная  $U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  энергия системы  $N$  взаимодействующих частиц должна удовлетворять критерию устойчивости [4]: существует неотрицательная константа  $B$  такая, что

$$U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \geq -MB \quad (2)$$

для всех  $M \geq 0$  и  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N \in \mathbf{R}^3$ . Потенциалы, удовлетворяющие критерию (2), называются устойчивыми потенциалами.

В случае, если в системе реализуются только парные межатомные взаимодействия, критерий (2) имеет вид

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N v(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + Nv(0) \geq 0. \quad (3)$$

В монографии [5] приведено утверждение, что для парных потенциалов, допускающих преобразование Фурье, критерий устойчивости имеет исключительно простой вид

$$\tilde{v}(\mathbf{k}) = \int v(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})} d\mathbf{r} \geq 0. \quad (4)$$

К сожалению, этот критерий непосредственно не применим к потенциалам с сильной сингулярностью при  $|\mathbf{r}| = r = 0$  (таким, к примеру, как потен-

циал твердой сферы или потенциал Ленарда–Джонса), а также к слишком медленно убывающим на бесконечности потенциалам типа кулоновского. Тем не менее термодинамические потенциалы (давление, плотность свободной энергии) и корреляционные функции обладают свойством асимптотической независимости от продолжения потенциала в окрестности сингулярности [6], что позволяет «смягчить» сингулярность потенциала в нуле.

## 2. Модельные потенциалы и уравнение состояния

Требованиям (2), (4) удовлетворяют следующие, используемые в дальнейших расчетах потенциалы взаимодействия и их фурье-образы

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

если

$$0 \leq \varepsilon < 1, \quad A > 0, \quad B \geq 0, \quad a > 0, \quad \varepsilon = B/Aa^2; \quad (6)$$

$$v(r) = \frac{1}{4\pi r} (A \exp(-ar) - B \exp(-br)), \quad \tilde{v}(k) = \frac{A}{k^2 + a^2} - \frac{B}{k^2 + b^2}, \quad (7)$$

если

$$0 \leq \varepsilon < \delta^2 < 1, \quad A > B \geq 0, \quad a > b > 0, \quad \delta = b/a, \quad \varepsilon = B/A. \quad (8)$$

Выполнение условий (6) и (8), кроме того, дает качественно «реальную» зависимость потенциалов (5) и (7) от  $r$ , т.е. функция  $v(r)$  имеет минимум при некотором  $r_m$ ,  $v(r) \rightarrow +\infty$  при  $r \rightarrow 0+0$  и  $v(r) \rightarrow 0-0$  при  $r \rightarrow +\infty$ .

Используя известное соотношение  $P = (\partial F / \partial V)_T$ , найдем

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - \frac{1}{2\beta} \int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[ \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)) - \frac{n\beta \tilde{v}(k)}{1 + n\beta \tilde{v}(k)} \right]. \quad (9)$$

Заметим, что уравнение состояния (9) соответствует вириальному разложению, в котором осуществляется суммирование только кольцевых диаграмм [7], дающих основной вклад в разложение Майера. Кроме того, следует иметь в виду, что интегральное слагаемое в правой части (9) уменьшает давление, поскольку функция  $\varphi(x) = \ln(1+x) - x/(1+x)$  положительна при всех  $x = n\beta \tilde{v}(k)$ .

Задача получения уравнения состояния в замкнутой аналитической форме для системы с заданным потенциалом взаимодействия сводится к вычислению интеграла по  $k$  в сферической системе координат от 0 до  $+\infty$  в правой части (9) с соответствующим фурье-образом. При этом подынтегральное выражение удобно записать в виде

$$\ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)) - n \frac{\partial}{\partial n} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(k)).$$

Интеграл от первого слагаемого вычисляется методом интегрирования по частям с последующим разложением получающейся рациональной дроби в сумму элементарных дробей. Интеграл от второго слагаемого легко получить, прибегнув к дифференцированию по плотности  $n$ .

Результат интегрирования (9) с фурье-образами (5) и (7) запишем в виде одного уравнения состояния

$$P = \frac{n}{\beta} + \frac{n^2 \tilde{v}_0}{2} - \frac{a^3}{12\pi\beta} \left[ \text{const} - \left( (Q^3 - 3qQ) - n \frac{\partial}{\partial n} (Q^3 - 3qQ) \right) \right]. \quad (10)$$

Входящие в (10) величины  $\tilde{v}_0$ ,  $q(x)$ ,  $Q(x)$  для потенциалов (5) и (7) различны, а именно: для потенциала (5)  $\text{const} = 2$ ,  $\tilde{v}_0 = wd$ ,  $Q(x) = \sqrt{2 + x + 2q(x)}$ ,  $q(x) = \sqrt{1 + xd}$ ,  $d = 1 - \varepsilon$ ,  $x = n\beta w$ ,  $w = A/a^2$ ; для потенциала (7)  $\text{const} = 1 + \delta^3$ ,  $\tilde{v}_0 = wD$ ,  $Q(x) = \sqrt{1 + \delta^2 + xd + 2\delta q(x)}$ ,  $q(x) = \sqrt{1 + xD}$ ,  $D = 1 - \varepsilon/\delta^2$ ,  $d = 1 - \varepsilon$ ,  $x = n\beta w$ ,  $w = A/a^2$ . «Изоморфизм» уравнения состояния (10) можно использовать для сокращения выкладок.

Основной задаче определения теплофизических свойств систем с модельными потенциалами предположим расчет их параметров, без числовых значений которых нельзя выполнить сравнение с опытом.

Параметры потенциала при задании его аналитической формы можно попытаться найти по известным функциональным зависимостям измеряемых свойств от параметров потенциала. Для этого нужно составить систему уравнений, связывающих  $m$  экспериментальных величин с потенциалом, содержащим  $m$  параметров. Возможно, что эта система (размеры зависят как от количества параметров, так и от формы потенциала) будет совместной. Но при реализации какого-либо численного метода требуется задание начального приближения, которое существенно влияет на сходимость метода. А поскольку интервалы локализации параметров неизвестны, то вопрос о выборе начальных значений параметров пока остается открытым. Поэтому предлагается следующий вариант нахождения параметров  $a$ ,  $A$ ,  $b$ ,  $B$ , основанный на решении системы уравнений

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_c = \frac{1}{\beta_c} + n_c \tilde{v}_0 - \frac{a^3}{12\pi\beta_c} n_c \frac{\partial^2}{\partial n^2} (Q^3 - 3qQ) = 0, \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial n^2} \right)_c = \tilde{v}_0 - \frac{a^3}{12\pi\beta_c} \left( \frac{\partial^2}{\partial n^2} (Q^3 - 3qQ) + n_c \frac{\partial^3}{\partial n^3} (Q^3 - 3qQ) \right) = 0, \end{cases} \quad (11)$$

определяющих критическое состояние жидкости. Индекс  $c$  указывает на принадлежность к критической точке. Производные, входящие в уравнения системы (11), вычисляются в этой точке. Решение системы относительно

указанных параметров по известным значениям температуры  $T_c$  и плотности  $n_c$  в критической точке в общем случае представляет собой весьма трудную задачу, которая заметно упрощается путем сведения (11) к одному уравнению. Поделив первое уравнение системы (11) на второе, получаем нелинейное уравнение

$$n_c q_c^2 \frac{\partial^3}{\partial n^3} (Q^3 - 3qQ) + \frac{\partial^2}{\partial n^2} (Q^3 - 3qQ) = 0 \quad (12)$$

относительно безразмерной величины  $x_c = n_c \beta_c w$ , зависящей только от одного параметра ( $\varepsilon$ ) в случае потенциала (5) и от двух ( $\varepsilon$  и  $\delta$ ) – в случае потенциала (7). Формулы (10)–(12), записанные в развернутой форме, имеют громоздкий вид, и мы их не приводим, поскольку основную идею можно понять и с помощью полученных выражений. Заметим, что для обоих потенциалов:

– в уравнение (12) не входят явно экспериментальные значения  $n_c$  и  $\beta_c$ , это означает, что решения  $x_c$  могут быть использованы для расчетов свойств любых систем с потенциалом (5) или (7);

– при  $\varepsilon \rightarrow 0$  ( $B \rightarrow 0$ ) потенциалы (5) и (7) переходят в потенциал Юкавы, а уравнение (12), как это и должно быть, – в уравнение  $2x_c - q^2(x_c) = 1$ , соответствующее (12) в системе с потенциалом Юкавы, с решением  $x_c = 2$ ;

– при  $\tilde{v}_0 = 0$  (для потенциала (5)  $\varepsilon = 1$ , для (7)  $\varepsilon = \delta^2$ ) уравнение (12) преобразуется к квадратному, не имеющему действительных корней, это означает, что фазовый переход не происходит.

Далее, значение параметра  $a$  потенциала взаимодействия может быть определено из первого или второго уравнения системы (11). Из равенства  $x_c = n_c \beta_c w$  находится  $A = x_c a^2 / n_c \beta_c$  и по заданному ранее  $\varepsilon$  устанавливается  $B = \varepsilon A a^2$ . Аналогичная схема определения параметров  $a$ ,  $A$ ,  $b$ ,  $B$  действует и в отношении потенциала (7).

Найденные параметры потенциалов взаимодействия позволяют привести уравнения состояния к безразмерной форме

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c d\omega^2}{2} - \frac{a^3 \tau}{12\pi n_c} \left[ 2 - Q(\omega, \tau) + \frac{f^2(\omega, \tau) + f(\omega, \tau)(q(\omega, \tau) + d)}{2Q(\omega, \tau)} \right] \right), \quad (13)$$

где  $f(\omega, \tau) = x_c \omega / \tau$ ,  $q(\omega, \tau) = \sqrt{1 + df(\omega, \tau)}$ ,  $Q(\omega, \tau) = \sqrt{2 + f(\omega, \tau) + 2q(\omega, \tau)}$ .

$$\pi(\omega, \tau) = \frac{1}{Z_c} \left( \tau\omega + \frac{x_c D\omega^2}{2} - \frac{a^3 \tau}{12\pi n_c} \left[ 1 + \delta^3 - \frac{2 + 2\delta^4 + f(\omega, \tau)(1 - \varepsilon\delta^2) - (f(\omega, \tau)d)^2 + \delta q(\omega, \tau)[2 + 2\delta^2 - f(\omega, \tau)d]}{2Q(\omega, \tau)} \right] \right), \quad (14)$$

где  $f(\omega, \tau) = x_c \omega / \tau$ ,  $q(\omega, \tau) = \sqrt{1 + Df(\omega, \tau)}$ ,  $Q(\omega, \tau) = \sqrt{1 + \delta^2 + f(\omega, \tau)d + 2\delta q(\omega, \tau)}$ ,  $Z_c = P_c V_c / RT_c$ ,  $\pi = P / P_c$ ,  $\tau = T / T_c$ ,  $\omega = n / n_c$  – приведенные давление, температура и объем.

Уравнения (13) и (14) представлены в порядке появления потенциалов взаимодействия в данной статье, такой же порядок сохраняется при записи выражений для химических потенциалов и теплоемкостей и пр. Изотермы, построенные по уравнениям состояния (13) и (14) в координатах  $\pi$ – $\omega$ , при  $\tau < 1$  имеют характерные ван-дер-ваальсовы петли, свидетельствующие о фазовом переходе первого рода, а при  $\tau > 1$  – перегибы; при  $\tau = 1$  появляется критическая изотерма.

Уравнение (12) при рассмотрении модельных потенциалов взаимодействия, содержащих более двух параметров, имеет решения  $x_c$ , зависящие от безразмерных комбинаций этих параметров. Для потенциала (5)  $x_c$  зависит только от  $\varepsilon$ , для потенциала (7) – от  $\varepsilon$  и  $\delta$ . Иными словами, каждому  $\varepsilon \in [0; 1)$  соответствует тройка параметров  $a, A, B$  потенциала (5), а каждой паре  $\delta$  и  $\varepsilon$  из области  $G = \{(\delta, \varepsilon) : 0 \leq \delta \leq 1, 0 \leq \varepsilon \leq 1, \varepsilon < \delta^2\}$  – четыре параметра  $a, A, b, B$  потенциала (7). Ясно, что теперь проблема выбора начального приближения устранена. Но возникает другая – проблема выбора значений параметров, при которых расчетные формулы наилучшим образом описывают экспериментальные данные. Для оценки значений  $a, A, B, b$ , при которых расчетные термодинамические свойства будут близки к измеренным, в качестве критерия их выбора можно принять, например, условие минимума функционала

$$\Phi = \sum_i \frac{1}{X_i^{\text{exp}}} |X_i^{\text{exp}} - X_i^{\text{theor}}| \quad (15)$$

по  $\varepsilon$  для потенциала (5) и по  $\varepsilon, \delta$  – для потенциала (7). Здесь  $X_i$  – величина какого-либо  $i$ -го измеряемого свойства системы. Заметим, что потенциал с параметрами, калиброванными по одному свойству, может неудовлетворительно описывать другие свойства. Это означает, что для получения более достоверных значений  $a, A, B, b$  нужно использовать максимальное количество экспериментальной информации о свойствах системы (некоторые процедуры подгонки параметров модельных потенциалов рассмотрены в [9]). В качестве таких свойств  $X_i$  вещества использованы критическое давление  $P_c$ , температура Бойля  $T_B$ , теплоемкость  $C_p$  в некотором состоянии с давлением  $P$  и температурой  $T$ , а также плотность жидкости  $n_g$  на бинадали при  $T = 0.9T_c$  для аргона как наиболее изученного и технически важного вещества. Все необходимые расчетные формулы приводятся ниже.

Вычисления  $\Phi$  для потенциала (5) проводились в десяти точках  $\varepsilon = 0.1$ – $0.9$ . Минимум  $\Phi$  достигается при  $\varepsilon = 0.7$ . Для потенциала (7) вычисления  $\Phi$  выполнены в 36 точках из области  $G$ . Минимальное значение  $\Phi$  обеспечивается

при  $\varepsilon = 0.4$  и  $\delta = 0.7$ . Расчет параметров потенциалов (5) и (7) взаимодействия для аргона при  $T_c = 150.86$  К и  $\rho_c = 531$  kg/m<sup>3</sup> [10] дает следующие их значения для (5) и (7) соответственно:

$$a = 4.555 \cdot 10^9 \text{ 1/m}, \quad A = 2.966 \cdot 10^{-29} \text{ J}\cdot\text{m}, \quad B = 4.351 \cdot 10^{-10} \text{ J}\cdot\text{m}; \quad (16)$$

$$a = 4.657 \cdot 10^9 \text{ 1/m}, \quad A = 4.807 \cdot 10^{-29} \text{ J}\cdot\text{m}, \quad b = 3.260 \cdot 10^9 \text{ 1/m}, \quad B = 1.923 \cdot 10^{-29} \text{ J}\cdot\text{m}. \quad (17)$$

Согласно уравнению состояния (13) с параметрами (16) потенциала (5) для аргона фактор сжимаемости  $Z_c = 0.257$  и критическое давление  $P_c = 4.319$  МПа. Уравнение состояния (14) с параметрами (17) потенциала (7) дает  $Z_c = 0.251$ ,  $P_c = 4.222$  МПа. Отметим, что расчетные значения  $Z_c$ ,  $P_c$  несколько ниже экспериментальных  $Z_c = 0.289$ ,  $P_c = 4.86$  МПа.

### 3. Бинодаль

Плотности жидкой  $n_l$  и газовой  $n_g$  фаз на линии насыщения определяются из условий равенства давлений и химических потенциалов  $\mu$  сосуществующих фаз при температуре  $\tau$ :

$$\begin{cases} \pi(\omega_l, \tau) = \pi(\omega_g, \tau), \\ \mu(\omega_l, \tau) = \mu(\omega_g, \tau). \end{cases} \quad (18)$$

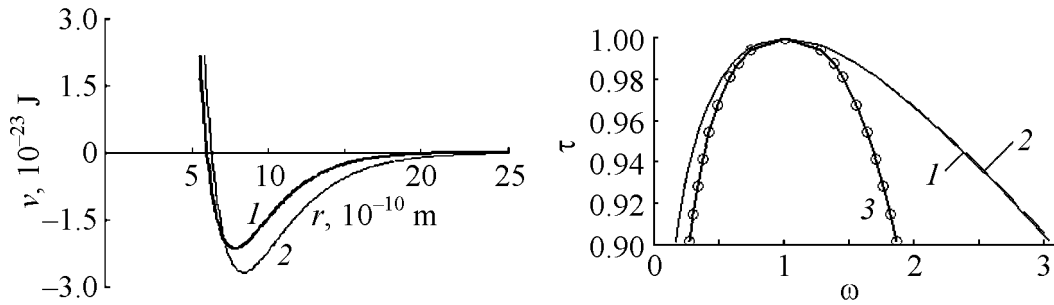
Химический потенциал вычисляется по формуле

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu_{id} + n\tilde{v}_0 + \frac{1}{2} \int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{n\beta\tilde{v}^2(k)}{1 + n\beta\tilde{v}(k)}. \quad (19)$$

В конкретных моделях (5) и (7) выражения для  $\mu$  определяются интегрированием (19) с соответствующими фурье-образами

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\beta_c}{\tau} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega d}{\tau} + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi\tau} \left( 1 + \frac{\varepsilon}{2} \right) + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi Q(\omega, \tau) \tau} (Q^2(\omega, \tau) - q(\omega, \tau) - d) \right), \\ \mu &= \frac{\beta_c}{\tau} \left( \ln(n_c \omega \lambda^3) + \frac{x_c \omega D}{\tau} + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi\tau} (1 - \varepsilon \delta) + \frac{a^3 \beta_c w}{8\pi Q(\omega, \tau) \tau} \left[ \delta^2 D - d (Q^2(\omega, \tau) - \delta q(\omega, \tau)) \right] \right). \end{aligned}$$

Если систему (18) записать в явном виде, то становится понятной неизбежность применения численных методов для ее решения. Не исключается, конечно, применение и аналитических методов, основанных на введении малого параметра  $\theta = (T - T_c)/T_c$  с последующим развитием теории возмущений [11]. Но это приводит к потере точности с понижением температуры. Результаты численных расчетов плотностей сосуществующих фаз сопоставлены с экспериментальными значениями и представлены на рис. 2. Очевидно, что двухфазная область имеет значительную асимметрию. Количественные результаты для бинодали при  $\tau < 0.98$  со стороны жидкой фазы нельзя



**Рис. 1.** Потенциальные кривые: 1 – потенциал (5) с параметрами (16), 2 – потенциал (7) с параметрами (17)

**Рис. 2.** Кривые сосуществующих фаз в приведенных координатах  $\tau = T/T_c$  и  $\omega = n/n_c$ : 1 – расчет для потенциала (5) с параметрами (16); 2 – расчет для потенциала (7) с параметрами (17); 3 – эксперимент по данным [10]

признать удовлетворительными. Однако вблизи критической точки при плотностях  $\omega = 0.8-1.2$  обе ветви бинодали хорошо согласуются с экспериментальными данными. Заметим, что наблюдаемая на рисунке асимметрия расчетных кривых характерна для металлических жидкостей [12].

#### 4. Изобарная теплоемкость

Для определения изобарной теплоемкости  $C_P$  нужно найти плотность вещества. В однофазной области эта задача сводится к решению уравнения

$$\pi(\omega, \tau) - \pi = 0 \quad (19)$$

относительно приведенной плотности  $\omega$  при заданной температуре  $\tau$  и давлении  $\pi$ , выражение  $\pi(\omega, \tau)$  задается уравнением состояния (13) или (14). Ясно, что точное аналитическое решение нелинейного уравнения (17) вызывает значительные трудности. Поэтому его корни  $\omega$  определяются численно для значений  $\pi$  и  $\tau$ , соответствующих экспериментальным  $P$  и  $T$ , взятым из таблиц [10] (или [13]) по теплоемкости. Если плотность  $\omega$  найдена, то изобарная молярная теплоемкость  $C_P^M$  легко вычисляется по формуле

$$C_P^M = C_V^M - \tau R \frac{(\partial\pi/\partial\tau)_\varphi^2}{(\partial\pi/\partial\varphi)_\tau}, \quad (20)$$

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

универсальная газовая постоянная,  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $\varphi = V/V_c = 1/\omega$  – приведенный объем.

Подставляя фурье-образы (5) и (7) в выражение для  $C_V^M$ , приходим к громоздким интегралам от дробно-рациональных функций. Задачу вычисления этих интегралов можно существенно упростить, заменив интегрирова-



ние по  $k$  дифференцированием по плотности  $n$ , как это было сделано при получении уравнения состояния (10). А именно, если вычислен интеграл

$$\int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{n\beta\tilde{v}(k)}{1+n\beta\tilde{v}(k)} = nI,$$

то

$$\int_{\Omega} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left( \frac{n\beta\tilde{v}(k)}{1+n\beta\tilde{v}(k)} \right)^2 = -n^2 \frac{\partial I}{\partial n}.$$

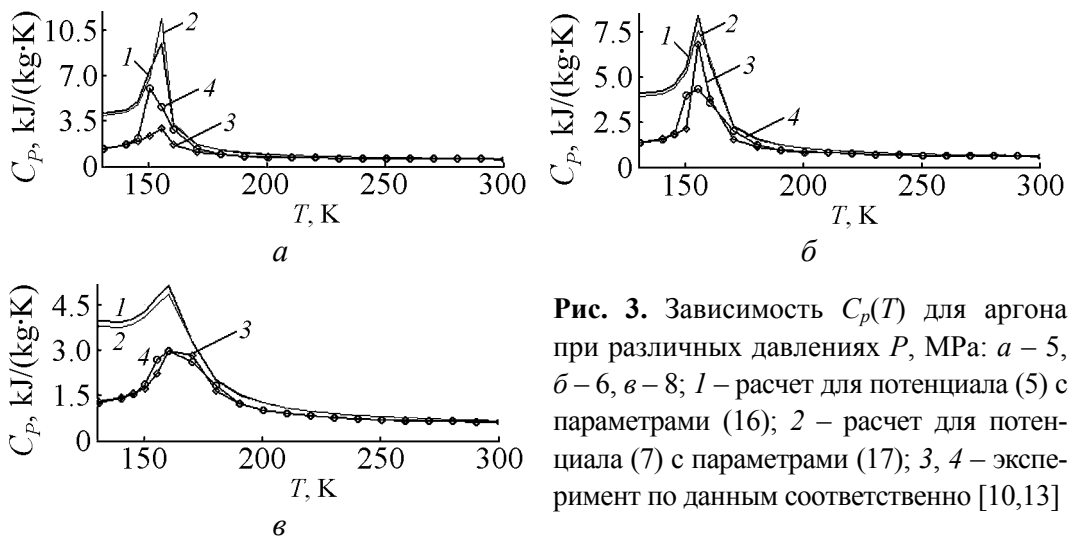
Тогда

$$C_V^M = C_V^{\text{id}} + \frac{Ra^3 x_c^2 \omega}{16\pi n_c Q(\omega, \tau) \tau^2} \left[ 1 + \frac{(q(\omega, \tau) + 1)^2}{q(\omega, \tau) Q^2(\omega, \tau)} \right],$$

$$C_V^M = C_V^{\text{id}} + \frac{Ra^3 x_c^2 \omega}{16\pi n_c Q^3(\omega, \tau) \tau^2} \left[ \left( d + \frac{\delta D}{q(\omega, \tau)} \right) \left( \delta^2 D + d(Q^2(\omega, \tau) + \delta q(\omega, \tau)) \right) - \delta d D \frac{Q^2(\omega, \tau)}{q(\omega, \tau)} \right].$$

Известно, что в надкритической области ( $T > T_c$ ) температурные зависимости изобарной теплоемкости  $C_p$  и  $(\partial V/\partial T)_p$  на изобарах в однокомпонентных системах имеют конечные максимумы, убывающие с ростом давления [14]. Это явление обнаруживается и в рассматриваемых моделях, отличие которых друг от друга состоит в количественном согласии с экспериментальными данными.

Результаты расчета удельной теплоемкости  $C_p$  в моделях с потенциалами (5), (7) и экспериментальные значения  $C_p$  [10,13] при  $P = 5, 6, 8$  МПа для аргона представлены на рис. 3. Связь между молярной и удельной теплоемкостями, как известно, устанавливается соотношением  $C_p = C_p^M / M$  ( $M$  – молярная масса аргона).



**Рис. 3.** Зависимость  $C_p(T)$  для аргона при различных давлениях  $P$ , МПа:  $a - 5$ ,  $b - 6$ ,  $v - 8$ ;  $1 -$  расчет для потенциала (5) с параметрами (16);  $2 -$  расчет для потенциала (7) с параметрами (17);  $3, 4 -$  эксперимент по данным соответственно [10,13]

Точки максимумов  $C_p$  с ростом давления смещаются вправо по температурной оси, а сами максимумы становятся менее остроконечными. Интересно, что экспериментальные результаты для  $C_p$ , заимствованные из [10] и [13] и представленные на рис. 3, а и б кривыми 3 и 4, заметно различаются и при  $P = 5$  МПа, и при  $P = 6$  МПа.

Как общее правило следует отметить улучшение согласия теории с опытом при повышении температуры и его ухудшение при понижении температуры. Это правило вполне иллюстрируется расчетами изобарной теплоемкости с модельными потенциалами (5) и (7).

### 5. Второй вириальный коэффициент

Выражение для ВВК может быть получено из уравнения состояния (9) разложением по параметру  $x = n\beta\tilde{v}(k)$ . Ограничиваясь слагаемыми, пропорциональными  $n^2$ , приходим к соотношению

$$P = \frac{n}{\beta} + n^2 \left[ \tilde{v}_0 - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right] + \dots, \quad (21)$$

откуда находим выражение для ВВК

$$B(T) = \frac{N_A \beta}{2} \left[ \tilde{v}_0 - \frac{\beta}{4\pi^2} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k) \right]. \quad (22)$$

Принимая во внимание то обстоятельство, что температура Бойля  $T_B$  является решением уравнения  $B(T) = 0$ , получаем

$$T_B = \frac{1}{4\pi^2 k_B \tilde{v}_0} \int_0^{+\infty} dk k^2 \tilde{v}^2(k). \quad (23)$$

Нетрудно показать, что для ВВК (22) и третьего вириального коэффициента, получаемого из уравнения состояния (9), выполняются следующие предельные соотношения [15]:

$$B(T) = \lim_{n \rightarrow 0} (PV/RT - 1)V, \quad C(T) = \lim_{V \rightarrow \infty} (PV/RT - 1 - B(T)/V)V^2.$$

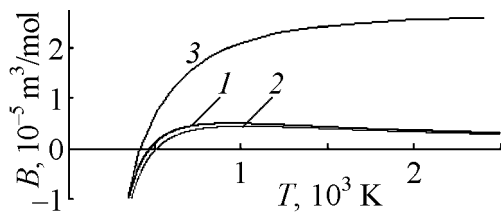
Интегрирование (22) и (23) с фурье-образами (5) и (7) дает такие выражения для ВВК и  $T_B$ , зависящие от параметров потенциалов взаимодействия:

$$B(T) = \frac{N_A \beta w}{2} \left( d - \frac{a^3 \beta w}{128\pi} \left[ (d+1)^2 + 4 \right] \right), \quad T_B = \frac{a^3 w}{128\pi k_B d} \left[ (d+1)^2 + 4 \right], \quad (24)$$

$$B(T) = \frac{N_A \beta w}{2} \left( D - \frac{a^3 \beta w}{16\pi} \frac{(1+\delta)(\delta+\varepsilon^2) - 4\delta\varepsilon}{\delta(1+\delta)} \right), \quad (25)$$

$$T_B = \frac{a^3 w}{16\pi k_B D} \frac{(1+\delta)(\delta+\varepsilon^2) - 4\delta\varepsilon}{\delta(1+\delta)}.$$

Расчет температуры Бойля по формулам (24) и (25) с параметрами (16) и (17) потенциалов (5) и (7) приводит к  $T_B = 466$  К и  $T_B = 505$  К соответственно. Экспериментальное значение для аргона  $T_B = 407.76$  К [13]. На изотермах, построенных по уравнениям состояния (13) и (14) в координатах  $p$ – $\rho$ , в некотором интервале температур  $\tau$  наблюдаются минимумы, соответствующие точкам Бойля, которые образуют одноименную кривую. При определенной температуре  $\tau_B = T_B/T_c$  (температуре Бойля) эта кривая соприкасается с осью  $p$ , а минимум на изотерме исчезает.



**Рис. 4.** Зависимость  $B(T)$  для аргона: 1 – расчет для потенциала (5) с параметрами (16); 2 – расчет для потенциала (7) с параметрами (17); 3 – данные [16]

Ход зависимости  $B(T)$  в абсолютных величинах для потенциалов (5) и (7) показывают кривые 1, 2, построенные соответственно по формулам (24) и (26) (рис. 4). Выражения (24)–(26) качественно верно передают зависимость ВВК от температуры: расчетные кривые  $B(T)$  при низких температурах отрицательны, с увеличением температуры проходят через нуль, достигают максимумов, а затем уменьшаются, приближаясь к нулю.

Связь между температурой Бойля  $T_B$  и температурой инверсии  $T_{inv}$ , удовлетворяющей уравнению  $\frac{dB(T)}{dT} = \frac{B(T)}{T}$ , устанавливается для ВВК (22) равенством  $T_{inv} = 1.5T_B$ . Как показывает опыт, для многих реальных газов существует связь  $T_{inv} \approx 2T_B$  [17].

## 6. Обсуждение

Рассмотрение однокомпонентных систем с модельными потенциалами в рамках предлагаемого подхода приводит, по крайней мере, к качественно верной картине поведения некоторых термодинамических свойств этих систем. Для потенциалов (5) и (7) получены вполне аналогичные результаты. Отличия усматриваются в деталях. Кроме количественных расхождений с опытными данными, которые можно попытаться ликвидировать, варьируя параметры потенциалов, обнаруживаются и качественные. Например, теория дает неверное предсказание относительно поведения изохорной теплоемкости в критической точке. Для получения результатов, более близких к экспериментальным данным, понадобятся дальнейшие шаги как в направлении уточнения используемого в работе приближения для свободной энергии (возможно, что улучшить количественные оценки удастся ценой существенного усложнения уравнения состояния в старших приближениях метода перевала, применяемого для вычисления свободной энергии), так и в направлении поиска более совершенных форм модельных потенциалов.

Общая схема подхода к расчету термодинамических свойств простых жидкостей может оказаться эффективной при описании свойств жидких металлов.

Автор признателен А.Ю. Захарову и С.В. Терехову за внимание к работе и обсуждение результатов.

1. С.В. Терехов, И.К. Локтионов, ФТВД **21**, № 1, 14 (2011).
2. А.Ю. Захаров, И.К. Локтионов, ТМФ **119**, 167 (1999).
3. Д.Н. Зубарев, ДАН СССР **35**, 757 (1954).
4. Д. Рюэль, Статистическая механика. Строгие результаты, Р.А. Минлос (ред.), Мир, Москва (1971).
5. M. Vaus, C.F. Tejero, Equilibrium Statistical Physics: Phases of Matter and Phase Transitions, Springer, Berlin (2008).
6. В.А. Загребнов, Л.А. Пастур, ТМФ **36**, 352 (1978).
7. Р. Балеску, Равновесная и неравновесная статистическая механика, Мир, Москва (1978), т. 1.
8. И.Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, Наука, Москва (1982).
9. Н.Б. Варгафтик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Физматгиз, Москва (1972).
10. И.К. Локтионов, в сб. научных трудов ИПМ им. Францевича НАНУ, Киев (1997), с. 25.
11. S. Jungst, B. Knuth, F. Hensel, Phys. Rev. Lett. **55**, 2160 (1985).
12. В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер, Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона, Изд-во стандартов, Москва (1976).
13. А.М. Сирота, Теплоэнергетика № 8, 73 (1972).
14. Э. Мейсон, Т. Сперлинг, Вириальное уравнение состояния, Мир, Москва (1972).
15. Физические величины: Справочник, И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.), Энергоатомиздат, Москва (1991).
16. Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман, Основы теории теплофизических свойств веществ, Энергия, Москва (1977).

*И.К. Локтионов*

## ВЖИВАННЯ РІВНЯННЯ СТАНУ ОДНОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ З МОДИФІКОВАНИМИ ПОТЕНЦІАЛАМИ ЮКАВИ ДО ВИВЧЕННЯ ДЕЯКИХ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОСТИХ РЕЧОВИН

В основі опису термодинамічних властивостей систем лежить отримане раніше в квадратичному наближенні методу перевалу вираження для вільної енергії Гельмгольца. Розглянуто однокомпонентні системи з парними центральними потенціалами взаємодії, що допускають розкладання Фур'є. Параметри потенціалів взаємодії, що входять до рівняння стану, встановлюються по експериментальних

координатах  $\rho_c$  і  $T_c$  критичної точки. Знайдені параметри використовуються для розрахунку кривих співіснування фаз, визначення залежностей ізобарної теплоємності і другого віріального коефіцієнта (ДВК) від температури. Результати розрахунків зіставлено з експериментальними даними.

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

*I.K. Loktionov*

## THE APPLICATION OF THE EQUATION OF STATE OF ONE-COMPONENT SYSTEMS WITH THE MODIFIED YUKAWA POTENTIALS TO STUDYING SOME THERMAL PROPERTIES OF SIMPLE SUBSTANCES

The expression for the Helmgoltz free energy obtained before in the quadratic approximation of the crossing method is the basis of the description of thermodynamic properties of one-component systems with paired central potentials of interaction admitting the Fourier expansion. Potential parameters of interaction entering the equation of state are determined by experimental coordinates  $\rho_c$  and  $T_c$  of the critical point. The parameters obtained are used to calculate the curves of coexisting phases, to establish the dependence of isobar thermal heat capacity and second virial coefficient (SVC) on the temperature. The results of calculation are compared with experimental data.

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

**Fig. 1.** Potential curves: 1 – potential (5) with parameters (16), 2 – potential (7) with parameters (17)

**Fig. 2.** Curves of coexisting phases in specified coordinates  $\tau = T/T_c$  and  $\omega = n/n_c$ : 1 – calculation for the potential (5) with parameters (16); 2 – calculation for the potential (7) with parameters (17); 3 – the experiment according to data [10]

**Fig. 3.** The dependence  $C_p(T)$  for argon at varied pressure  $P$ , MPa:  $a - 5$ ,  $b - 6$ ,  $c - 8$ ; 1 – calculation for the potential (5) with parameters (16); 2 – calculation for the potential (7) with parameters (17); 3, 4 – the experiment according to data [10,13], correspondingly

**Fig. 4.** The dependence  $B(T)$  for argon: 1 – calculation for the potential (5) with parameters (16); 2 – calculation for the potential (7) with parameters (17); 3 – data of [16]