

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Проблема совместимости уравнений состояния и новый метод их термодинамического согласования

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

Статья поступила 16.11.2009, подписана в печать 05.01.2010

Рассмотрен вопрос о термодинамической совместимости уравнений состояния, полученных при использовании функций распределения. Определено влияние термодинамической совместимости уравнений на точность их вычисления. Показано, что скорость сходимости термодинамически совместимых рядов теории возмущений в общем случае определяется поведением функции распределения во всей области изменения координат. Предложен новый способ полного термодинамического согласования уравнений состояния, полученных на основе термодинамической теории возмущений.

Ключевые слова: термодинамика, уравнения состояния, интегральные уравнения, термодинамическая теория возмущений.

УДК: 536. PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce.

Введение

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 совместимыми согласно своему построению [1, 2]. Если же статистическую термодинамику строить с использованием функций распределения, вопрос о термодинамической совместимости становится не столь однозначным [3–5]. В настоящей работе рассмотрим систему, в которых взаимодействие между частицами является бинарным. Здесь для построения статистической термодинамики достаточно двухчастичной функции распределения [6, 7]. В этом случае можно найти термическое и калорическое уравнения состояния и таким образом полностью определить все термодинамические свойства. Такой подход может быть обобщен и на случай многочастичных взаимодействий.

В случае, когда двухчастичная функция распределения является точной, уравнения состояния термодинамически совместимы и удовлетворяют 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 [3]. В общем случае двухчастичная функция распределения вычисляется приближенно, тогда функции p и U также являются приближенными и соотношение (1), вообще говоря, не выполняется.

Кроме того, существует проблема совместимости термических уравнений состояния, найденных из выражения для давления и из выражения для сжимаемости, которые определяются через двухчастичную функцию распределения [8–10]. Так решение уравнения Перку-

са–Йевики 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 совместимости уравнений состояния изменилось. Приближенные функции распределения либо уравнения, из которых они были получены, стали аппроксимировать так, чтобы обеспечить термодинамическую согласованность уравнений [11, 12]. Это привело к значительному увеличению точности вычисления двухчастичной функции распределения [13–20], а значит, и найденных на их основе термодинамических функций.

С построением термодинамической теории возмущений [21, 22] 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 [23, 24].

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 $\lambda = 1$ — иссле-

дуемой. Термодинамическая совместимость уравнений состояния при таком подходе обычно обеспечивается лишь для базовой системы [25].

В настоящей работе требование термодинамической совместимости уравнений состояния используется при построении эффективной термодинамической теории возмущений. Для этого предлагается обеспечить совместимость уравнений, найденных на основе использования параметризованной двухчастичной функции распределения в рамках термодинамической теории возмущений. Это приводит к значительному уточнению уравнений состояния, особенно в области низких температур.

1. Уравнения состояния и их термодинамическая совместимость

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц, находящихся в объеме V при температуре T . Положение i -й частицы определяется вектором q_i , а ее импульс равен p_i ($i = \overline{1, N}$). Пусть гамильтониан системы имеет вид

$$H = \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|). \quad (2)$$

В этом случае свободная энергия системы

$$F = -\theta \ln Z \quad (3)$$

определяется статистическим интегралом

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-H/\theta) dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \quad (4)$$

и

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m \theta}{h^2} \right)^{3N/2} Z_Q, \quad (5)$$

где

$$Z_Q = \int \exp\left(-\frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|)\right) dq_1 \dots dq_N, \quad (6)$$

h — постоянная Планка. Для большинства жидкостей квантовые эффекты могут быть учтены в виде членов ряда квазиклассического разложения по степеням \hbar ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$) [26]. Исключение составляет гелий [27–29], где надо использовать квантовое рассмотрение как основное [30, 31].

Введем s -частичные функции распределения в боголюбовской форме [6]

$$F_s(q_1, \dots, q_s) = V^s \int D(q_1, \dots, q_N) dq_{s+1} \dots dq_N, \quad (7)$$

где

$$D(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{Z_Q} \exp\left(-\frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|)\right). \quad (8)$$

Для систем с двухчастичным потенциалом взаимодействия функции $F_2(q_1, q_2)$ достаточно для определения всей термодинамики системы [32–34]. Действительно, внутренняя энергия системы в этом случае равна

$$U = \frac{3}{2} N \theta + 2\pi N \rho \int_0^\infty \Phi(r) F_2(r) r^2 dr, \quad (9)$$

а выражение для давления принимает вид

$$p = \theta \rho - \frac{2\pi \rho^2}{3} \int_0^\infty \Phi'(r) F_2(r) r^3 dr, \quad (10)$$

где $\rho = N/V$ — плотность числа частиц. Термодинамическая совместимость соотношений (9) и (10) определяется выполнением равенства (1).

Для систем твердых сфер, потенциал взаимодействия между которыми имеет вид

$$\Phi_{rs}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & r \geq \sigma, \end{cases} \quad (11)$$

равенство (1), как следует из (2)–(11), выполняется тождественно и не дает никакой дополнительной информации относительно уравнений состояния. То же самое имеет место и для системы мягких сфер, потенциал взаимодействия между которыми представим как

$$\Phi_{ss}(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n. \quad (12)$$

Действительно, в этом случае соотношения (9) и (10) с учетом (12) можно представить в виде соотношения

$$U = \frac{3}{2} N \theta + 2\pi N \rho \int_0^\infty \Phi(r) \exp(-\Phi(r)/\theta) \mu(r) r^2 dr = \quad (13)$$

$$= \frac{3}{2} N \theta + 2\pi N \theta \rho \int_0^\infty \left(\frac{\Phi(r)}{\theta}\right) \exp(-\Phi(r)/\theta) \mu(r) r^2 dr,$$

$$p = \theta \rho - \frac{2\pi \rho^2}{3} \int_0^\infty \Phi'(r) \exp(-\Phi(r)/\theta) \mu(r) r^3 dr = \quad (14)$$

$$= \theta \rho + \frac{2\pi \rho^2 \theta}{3} \int_0^\infty \left(\frac{\Phi(r)}{\theta}\right) \exp(-\Phi(r)/\theta) \mu(r) r^3 dr.$$

Переходя в (13) и (14) к безразмерной переменной интегрирования $x = (\theta/\varepsilon)^{1/n} r/\sigma$ и подставляя полученные выражения в (1), убеждаемся, что оно тождественно выполняется для произвольной функции $\mu(r)$, которая связана с двухчастичной функцией распределения $F_2(r)$ соотношением

$$\mu(r) = F_2(r) \exp(\Phi(r)/\theta). \quad (15)$$

Таким образом, соотношение (1) носит нетривиальный характер лишь при наличии как отталкивания, так и притяжения в потенциале взаимодействия.

С другой стороны, давление может быть получено и из выражения для сжимаемости [8]

$$\theta \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_\theta = 1 + 4\pi \rho \int_0^\infty (F_2(r) - 1) r^2 dr. \quad (16)$$

В связи с этим существует проблема совместимости выражений (10) и (16), состоящая в том, что при одинаковой функции $F_2(r)$ они должны давать одинаковые выражения для давления [1, 7, 8, 10]. Видно, что вопрос о совместимости этих выражений нетривиален

для систем с потенциалами (11) и (12), не говоря уже о потенциалах более общего вида.

В дальнейшем мы будем использовать требование термодинамической совместимости выражений (1), (10) и (16) для уточнения значений двухчастичной функции распределения $F_2(r)$. Для этого данная функция параметризуется, и для нее строится интегральное уравнение [5]. Это можно сделать либо на основе цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) [6]

$$\frac{\partial F_s(q_1, \dots, q_s)}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} F(q_1, \dots, q_s)_s + \rho \int \frac{\partial \Phi(|q_1 - q_{s+1}|)}{\partial q_1^\alpha} F_{s+1}(q_1, \dots, q_{s+1}) dq_{s+1} = 0, \quad (17)$$

либо исходя из уравнения Орнштейна–Цернике [7, 8]

$$h(q_1, q_2) = c(q_1, q_2) + \rho \int c(q_1, q_3) h(q_2, q_3) dq_3. \quad (18)$$

Здесь

$$U_s = \sum_{1 \leq i < j \leq s} \Phi(|q_i - q_j|), \quad h(q_1, q_2) = F_2(q_1, q_2) - 1, \quad (19)$$

$s = 1, 2, 3, \dots$, $\alpha = 1, 2, 3$, q_1^α — декартовы компоненты вектора q_1 . В (19) U_s — потенциальная энергия системы s частиц, $h(q_1, q_2)$ — двухчастичная корреляционная функция. Степень термодинамической несовместимости уравнений состояния из-за неточности в определении двухчастичной функции распределения заранее не известна. Устранение данного дефекта осуществляется путем использования ряда интерполяционных схем в рамках известных приближений [5]. Для цепочки уравнений (17) это суперпозиционное приближение, а также приближения Коула, Фишера и другие, а для уравнения (18) — приближение Перкуса–Йевики и гиперцепное приближение [7, 24]. Для уравнения Орнштейна–Цернике в настоящее время разработан целый ряд и других подходов [35, 36].

При использовании интерполяционных схем получаются достаточно громоздкие интегральные уравнения. Они содержат параметры, определяемые из условия выполнения соотношений (1), (9) и (16). Того же результата можно достичь, если использовать интерполяцию для уже известных решений различных интегральных уравнений. В качестве регуляризирующих факторов здесь можно использовать дополнительную информацию об известных вириальных коэффициентах, функциях в разложении бинарной функции распределения в ряд по степеням плотности и др. В каждом отдельном случае вопрос о целесообразности использования того или иного подхода решается отдельно и определяется соотношениями оптимизации вычислений [4].

2. Построение термодинамически совместимых уравнений состояния

Уравнения состояния будем строить на основе термодинамической теории возмущений. Для этого введем параметризованный потенциал взаимодействия $\Phi(r, \lambda)$, который должен удовлетворять условиям

$$\Phi(r, 1) = \Phi(r), \quad \Phi(r, 0) = \Phi_0(r). \quad (20)$$

В соотношении (20) $\Phi_0(r)$ — потенциал базовой, а $\Phi(r)$ — рассматриваемой системы. Тогда в случае пространственно однородной системы свободную энергию можно представить в виде выражения

$$F = F_0 + 2\pi N \rho \int_0^1 \int \frac{\partial \Phi(r, \lambda)}{\partial \lambda} F_2(r, \lambda) d\lambda r^2 dr, \quad (21)$$

где F_0 — свободная энергия базовой системы, $F_2(r, \lambda)$ — двухчастичная функция распределения системы, потенциал взаимодействия между частицами которой $\Phi(r, \lambda)$.

Поскольку мы строим термодинамику исходя из свободной энергии, то все уравнения состояния, полученные из (21), в том числе давление

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

и внутренняя энергия

$$U = -\theta^2 \frac{\partial(F/\theta)}{\partial \theta},$$

будут термодинамически совместимыми. Дополнительное требование термодинамической совместимости соотношений (1), (9), (10) и (16) для системы с потенциалом взаимодействия $\Phi(r, \lambda)$ используется для определения функции $F_2(r, \lambda)$ с максимально возможной точностью, что повышает точность определения исходной системы.

При линейной параметризации $\Phi(r, \lambda)$ имеем

$$\Phi(r, \lambda) = \Phi_0(r) + \lambda \Delta \Phi(r), \quad \Delta \Phi(r) = \Phi(r) - \Phi_0(r). \quad (22)$$

Подставляя (22) в (21), получим

$$F = F_0 + 2\pi N \rho \int_0^1 \Delta \Phi(r) \int_0^1 F_2(r, \lambda) d\lambda r^2 dr. \quad (23)$$

В ряде случаев удобно представить выражение (23) в виде ряда теории возмущений, разлагая по степеням λ [10]:

$$F = F_0 + 2\pi N \rho \int_0^1 \Delta \Phi(r) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^{(n-1)} F_2(r, \lambda)}{\partial \lambda^{(n-1)}} \Big|_{\lambda=0} r^2 dr. \quad (24)$$

Это позволяет упростить выражения для уравнений состояния, а также сравнить результаты в различных порядках теории возмущений, начиная с работ Цванцига (первый порядок) [22], Баркера и Хендерсона (второй порядок) [23], а также других авторов [35, 36].

Потенциал базовой системы, за исключением тривиального случая идеального газа, является сингулярной функцией. Поэтому удобной является параметризация майеровского типа, которую мы и будем использовать [19, 25]. Для ее введения параметризуем конфигурационную часть распределения Гиббса

$$D(q_1, \dots, q_N, \lambda) = \frac{1}{Z_Q(\lambda)} \exp\left(-\frac{1}{\theta} U_0\right) \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + \lambda f(|q_i - q_j|)), \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} f(r) &= \exp\left(-\frac{1}{\theta}\Delta\Phi(r)\right) - 1, \quad U_0 = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|), \\ Z_Q(\lambda) &= \int \exp\left(-\frac{1}{\theta}U_0\right) \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + \lambda f(|q_i - q_j|)) dq_1 \cdots dq_N. \end{aligned} \quad (26)$$

В этом случае свободная энергия при учете (15), (25), (26) будет иметь вид

$$F = F_0 - 2\pi N\rho \int_0^\infty (\exp(-\Phi(r)/\theta) - \exp(-\Phi_0(r)/\theta)) \times \int_0^1 \mu(r, \lambda) d\lambda r^2 dr, \quad (27)$$

где

$$\mu(r, \lambda) = \frac{F_2(r, \lambda) \exp(\Phi_0(r)/\theta)}{1 + \lambda f(r)}. \quad (28)$$

Осуществляя разложение для (28) в ряд по степеням λ аналогично (24), получим

$$F = F_0 - 2\pi N\rho \int_0^\infty (\exp(-\Phi(r)/\theta) - \exp(-\Phi_0(r)/\theta)) \times \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^{(n-1)} \mu(r, \lambda)}{\partial \lambda^{(n-1)}} \right|_{\lambda=0} r^2 dr. \quad (29)$$

Поскольку двухчастичная параметризованная функция находится приближенно, непосредственно видно преимущество вычисления свободной энергии по формулам (27) и (29) по сравнению с (24) в силу сингулярности выражения $\Delta\Phi(r)$.

Для вычисления двухчастичной функции $F_2(r, \lambda)$ используют интегральные уравнения [5], поскольку расчет из первых принципов, например в виде ряда по степеням плотности, ограничен несколькими первыми членами [1], чего явно недостаточно для построения количественной теории уравнений состояния. В рамках использования цепочки уравнений БГКИ основным приближением является суперпозиционное [7]. Обобщение данного приближения на случай параметризованных функций очевидно:

$$F_3(q_1, q_2, q_3, \lambda) = F_2(q_1, q_2, \lambda)F_2(q_1, q_3, \lambda)F_2(q_2, q_3, \lambda).$$

Данное приближение, дополненное интерполяционными схемами, дает интегральное уравнение, решение которого позволяет найти функцию распределения с хорошей степенью точности. Для этого достаточно использовать подход, предложенный в работе [5].

Что касается приближения Перкуса-Йевики, для функций с параметризацией майеровского типа оно может быть представлено в виде

$$c(q_1, q_2, \lambda) = F_2(q_1, q_2, \lambda) - \mu(q_1, q_2, \lambda).$$

Отсюда непосредственно видно, что при $\lambda = 1$ имеем обычное приближение Перкуса-Йевики для рассматриваемой системы

$$c(q_1, q_2) = F_2(q_1, q_2) - F_2(q_1, q_2) \exp(\Phi(|q_1 - q_2|)/\theta),$$

а если $\lambda = 0$ — то же приближение для базовой системы с потенциалом взаимодействия $\Phi_0(r)$.

Замкнутые уравнения для параметризованных двухчастичных функций распределения должны быть дополнены требованием, чтобы соотношения (10) и (16) давали одно и то же выражение для давления. В свою очередь это выражение совместно с выражением для внутренней энергии (9) должно удовлетворять соотношению (1).

Вместе с тем из выражения (27) видно, что существенную роль при построении термодинамической теории возмущений играет поведение функции $\mu(r, \lambda)$ при малых r (для системы твердых сфер это $0 < r < \sigma$). Выполнение соотношений (1), (9), (10) и (16) не гарантирует корректного поведения функции μ в этой области. Здесь необходима дополнительная коррекция двухчастичной функции распределения. В качестве регуляризирующих факторов можно использовать точно известные коэффициенты в разложении функции μ в данной области и ряд точных соотношений, известных для двухчастичной функции распределения для данной области [4, 8]. Как показывают расчеты, предлагаемый подход приводит к существенному улучшению результатов для области низких температур, где возникают наиболее существенные проблемы в рамках термодинамической теории возмущений [37, 38].

Заключение

Таким образом, вопрос о термодинамической совместимости уравнений состояния включает целый ряд факторов. Использование их позволяет уточнить поведение параметризованной двухчастичной функции распределения, которая играет определяющую роль в термодинамической теории возмущений. Роль каждого соотношения, определяющего термодинамическую совместимость, различна. Так, соотношение (1) существенно для реальных систем при исследовании области фазовой диаграммы, где важную роль играют как отталкивающая, так и притягивающая части потенциала взаимодействия. В то же время совместимость выражений (10) и (16) носит нетривиальный характер даже при наличии только отталкивающих сил. Эти же соотношения определяются в основном поведением двухчастичной функции распределения на средних и больших расстояниях (для системы твердых сфер для $r \geq \sigma$).

Термодинамическая теория возмущений, построенная на основе использования параметризованной двухчастичной функции распределения, дает термодинамически совместимые уравнения состояния. Дополнительное требование, состоящее в том, чтобы эта функция приводила к термодинамической совместимости уравнений (1), (9), (10) и (16), существенно увеличивает скорость сходимости рядов теории возмущений, особенно в области низких температур. Наряду с этим необходимо учитывать характер поведения двухчастичной функции распределения на малых расстояниях. Регуляризирующими факторами здесь могут выступать известные точные асимптотические выражения. В результате получаем максимально полное термодинамическое согласование уравнений состояния.

Список литературы

1. *Barrat J.L., Yansen J.P.* Basic concept for simple and complex fluids. N. Y., 2003.
2. *Базаров И.П.* Термодинамика. М., 1991
3. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* // Журн. физ. химии. 1981. **55**, № 6. С. 1405.
4. *Vazarov I.P., Nikolaev P.N.* Theory of many-particle systems. N. Y., 1989.
5. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2006. № 6. С. 8.
6. *Боголюбов Н.Н.* Избранные труды по статистической физике. М., 1979.
7. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М., 1978.
8. *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, 1980.
9. *Cassato S., Pellicane G., Costa D.* et al. // Phys. Rev. E. 1999. **60**. P. 5533.
10. *Zhou S.* // Phys. Rev. E. 2008. **77**. P. 041110.
11. *Rogers F.J., Young D.A.* // Phys. Rev. A. 1984. **30**. P. 999.
12. *Zerah G., Hansen J.-P.* // J. Chem. Phys. 1986. **84**. P. 2336.
13. *Zhou Y., Stell G.* // J. Stat. Phys. 1988. **52**. P. 1389.
14. *Kiselyov O.E., Martynov G.A.* // J. Chem. Phys. 1990. **93**. P. 1942.
15. *Sarkisov G.N.* // J. Chem. Phys. 2001. **114**. P. 9496.
16. *Vomont J.M., Bretonnet J.L.* // J. Chem. Phys. 2003. **119**. P. 2188.
17. *Vomont J.M., Bretonnet J.L.* // Mol. Phys. 2003. **101**. P. 3249.
18. *Vomont J.M.* // J. Chem. Phys. 2006. **124**. P. 206101.
19. *Николаева О.П.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2007. № 3. С. 14.
20. *Vomont J.M., Bretonnet J.L.* // J. Chem. Phys. 2007. **126**. P. 214504.
21. *Kirkwood J.G., Levinson V.A., Alder B.J.* // J. Chem. Phys. 1952. **20**. P. 929.
22. *Zwanzig R.W.* // J. Chem. Phys. 1954. **22**. P. 1420.
23. *Barker J.A., Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1967. **47**. P. 2856.
24. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**. P. 587.
25. *Зеленер Б.В., Норман Г.В., Филинов В.С.* Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. М., 1981.
26. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. I. М., 1976.
27. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Виральные уравнения состояния. М., 1971.
28. Rare gas solids. Vol. 1. L., 1976.
29. *Pi M., Mayol R., Hernando A.* et al. // J. Phys. Chem. 2007. P. 244502.
30. *Nikolaeva O.P.* // Russian Physics Journal. 2008. **51**. P. 174.
31. *Sese L.M.* // J. Chem. Phys. 2009. **130**. P. 074504.
32. *Carbajal-Tinoco M.D., Castro-Roman F., Arauz-Lara J.L.* // Phys. Rev. E. 1996. **53**. P. 3745.
33. *Carbajal-Tinoco M.D.* // J. Chem. Phys. 2008. **128**. P. 184507.
34. *Reiner A., Hoyer J.S.* // J. Chem. Phys. 2008. **128**. P. 114507.
35. *Vorob'ev V.S., Martynov G.A.* // J. Chem. Phys. 2007. **127**. P. 024508.
36. *Adda-Bedia M., Katzav E., Vella D.* // J. Chem. Phys. 2008. **129**. P. 144506.
37. *Andersen H.C., Weeks J.D., Chandler D.* // Phys. Rev. A. 1971. **4**. P. 1597.
38. *Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недостун В.И.* Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М., 1976.

Problem of the equations of state consistency and new method theirs thermodynamics agreement**P. N. Nikolaev***Department of Quantum Statistics and Field Theory, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: nikolaev@phys.msu.ru.*

A question about thermodynamics consistency of the equations of state obtained by using distribution functions is considered. Influence of thermodynamics consistency of equations on accuracy their calculations is determined. Velocity to convergence thermodynamics consistent perturbation theory series in general case is show to define by distribution functions in whole area of the change the coordinates. New method of the full consistency equation of state obtained on base thermodynamics perturbation theory is proposed.

Keywords: thermodynamics, equations of state, integral equations, thermodynamics perturbation theory.

PACS: 05.20.Gg, 05.70.Ce.

*Received 16 November 2009.*English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2010).**Сведения об авторе**

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