

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Обобщенное приближение Ван Лаара для свободной энергии

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 04.12.2012, подписана в печать 21.01.2013.

Проанализировано уравнение Ван Лаара для однородной фазы вещества. На его основе получено выражение для свободной энергии. Структура найденного выражения позволила найти способ определения свободной энергии в произвольном порядке теории возмущений. Получено обобщенное выражение для свободной энергии на основе использования термодинамической теории возмущений и метода ускоренной сходимости рядов теории возмущений. Это выражение хорошо согласуется с асимптотическим поведением свободной энергии и с известными экспериментальными данными. Оно может успешно применяться для описания поведения веществ в сверхкритической области, а также для исследования метастабильной фазы. Показано, что найденное выражение для свободной энергии может быть использовано для широкого класса веществ.

Ключевые слова: термодинамические функции, уравнения состояния, флуктуационные явления, критическая точка.

УДК: 536. PACS: 64.10.+h, 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy.

Введение

В настоящее время значительный интерес представляют исследования однородной фазы вещества в областях, где имеются особенности на фазовой диаграмме [1]. Это в первую очередь относится к области фазового перехода жидкость — газ, а также к областям больших флуктуаций, которые имеют место в окрестности критической точки и в сверхкритической области. Такие области представляют большой теоретический и прикладной интерес [2–6].

Используемые методы машинного эксперимента позволили значительно продвинуться в задаче исследования фазовых переходов и определения свободной энергии системы [7–10]. Но для описания областей, где имеются особенности в поведении термодинамических функций, несомненный интерес представляют и аналитические методы [11–12]. В первую очередь это относится к области фазового перехода и к метастабильной фазе. Наличие в настоящее время большого числа экспериментальных данных значительно сократило число аналитических уравнений состояния, которые могут использоваться при количественном исследовании фазовых диаграмм.

В результате среди наиболее простых уравнений состояния, используемых для описания однородной фазы вещества, по-видимому, наиболее перспективными являются трехпараметрические уравнения, которые позволяют точно фиксировать положение критической точки на фазовой диаграмме. Среди них выделяется уравнение Ван Лаара [6] — одно из всех известных уравнений данного типа позволяющее получить для всего известного спектра изменения параметра $z_c = p_c v_c / N k T_c$ три произвольных параметра данного уравнения для различных веществ, которые не противоречат основным представлениям термодинамической теории возмущений. Здесь p_c , v_c , T_c — значения давления, объема и температуры

в критической точке, N — число частиц в системе, k — постоянная Больцмана. Таким образом, это уравнение является наиболее общим среди уравнений данного класса и может быть использовано для описания широкого класса веществ в рамках термодинамической теории возмущений, предполагающей разбиение взаимодействия на две части, первая из которых в основном описывает притяжение, а вторая — отталкивание.

Используя уравнение Ван Лаара, мы можем найти свободную энергию системы. Данное выражение может быть сопоставлено с первым порядком термодинамической теории возмущений Цванцига [13] и представлением об эффективном числе ближайших соседей, которое используется в рамках метода ускоренной сходимости рядов теории возмущений [14]. В результате, как оказалось, уравнение Ван Лаара можно рассматривать как первое приближение развитого ранее метода ускоренной сходимости при специальном выборе метода вводимых произвольных параметров [15]. Они определяются согласно подходу Ван Лаара на основе использования данных о положении критической точки.

Таким образом, естественным обобщением подхода Ван Лаара является учет последующих членов ряда теории возмущений. При этом в качестве части свободной энергии основного приближения, обусловленной силами отталкивания, мы можем брать свободную энергию любой системы с положительно определенным потенциалом взаимодействия, а не только в приближении Ван-дер-Ваальса. В результате получаем новый способ построения выражений для свободной энергии в произвольном порядке теории возмущений для обобщенного приближения Ван Лаара. Конкретный вид свободной энергии определяется той дополнительной информацией, которой мы обладаем. Например, это могут быть известные вириальные коэффициенты, которые обычно находятся на основе анализа эксперимен-

тальных данных либо теоретически [16–17]. Развитый для свободной энергии вариант теории возмущений позволяет учитывать ее асимптотическое поведение при малых плотностях и высоких температурах. Корректное поведение при больших плотностях и при малых температурах обеспечивается за счет использования метода ускоренной сходимости рядов теории возмущений.

Найденное выражение для свободной энергии позволяет определить уравнение состояния, которое в зависимости от числа используемых членов ряда теории возмущений будет соответствующим образом точно описывать поведение системы при малых плотностях, если в качестве малого параметра теории возмущений использовалась плотность. В зависимости от типа используемого основного приближения можно обеспечить асимптотически корректное поведение системы при больших температурах. Структура полученного выражения для свободной энергии существенно улучшает сходимость при низких температурах. Сам же метод Ван Лаара налагает ограничения на тип выражения для свободной энергии и дает точную фиксацию критической точки.

Сравнение теоретических и экспериментальных данных подтверждает эффективность данного метода для построения статистической термодинамики веществ для широкой области изменения параметров. Особенно это заметно в окрестности критической точки.

1. Уравнение Ван Лаара

Уравнение состояния Ван Лаара для однокомпонентной системы имеет вид

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v(v + c)}, \quad (1)$$

где $v = V/N$ — объем, приходящийся на одну частицу, $\theta = kT$, а постоянные a , b и c определяются из условия точного воспроизведения положения критической точки. Это уравнение можно представить в приведенной форме [6] как

$$p_r = \left(\frac{\theta_r}{v_r - b_r} - \frac{a_r}{v_r(v_r + c_r)} \right) / z_c, \quad (2)$$

где c_r находится как единственный действительный корень кубического уравнения $z_c(c_r + 2)^3 = c_r^2 + 3c_r + 3$, а $a_r = (c_r^2 + 3c_r + 3)/(c_r + 2)^3$, $b_r = 1/(c_r^2 + 3c_r + 3)$. Кроме того, $p_r = p/p_c$, $\theta_r = \theta/\theta_c$, $v_r = v/v_c$.

Уравнение Ван Лаара (1) в известном смысле занимает промежуточное положение между уравнением Ван-дер-Ваальса и уравнением Клаузиуса. В настоящее время очевидно преимущество этого уравнения перед ними, что было трудно установить ранее, когда эти уравнения содержали большее число параметров [16]. Как известно, обязательное требование для уравнений — воспроизводить поведение идеального газа при малых плотностях — сократило число параметров на один. Основное преимущество уравнения Ван Лаара заключается в том, что оно, как показывают проведенные вычисления, носит более общий характер и может использоваться для широкого класса веществ.

Действительно, приведенное уравнение (2) зависит от параметра z_c — характеристики вещества. Для всех известных значений z_c величина b_r в рамках данной

модели положительна, чего, вообще говоря, нельзя сказать об уравнении Клаузиуса, что противоречит самой идее уравнения данного типа.

Давление определяется производной от свободной энергии по объему при постоянной температуре

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\theta. \quad (3)$$

Подставляя выражение (1) в (3) и интегрируя последнее уравнение с учетом асимптотического поведения системы при малых плотностях, получим

$$F = \tilde{F}_0 - N\theta \ln((v - b)/v) - (Na/c) \ln(1 + c/v) = F_0 - (Na/c) \ln(1 + c/v), \quad (4)$$

где $\tilde{F}_0$ — свободная энергия идеального газа, а F_0 можно рассматривать как свободную энергию базовой системы, в качестве которой в данном случае выступает система твердых сфер в приближении Ван-дер-Ваальса. Мы видим, что второе слагаемое в выражении для свободной энергии в приближении Ван Лаара (4), определяемое в основном силами притяжения, имеет характерную логарифмическую зависимость, причем, как показано в [14, 15], коэффициент перед логарифмом пропорционален числу частиц и эффективному числу ближайших соседей. То есть величина a/c пропорциональна эффективному числу ближайших соседей. Таким образом, метод Ван Лаара предполагает определение эффективного числа ближайших соседей на основе информации о положении критической точки.

Мы видим, что часть свободной энергии, обусловленная в основном притягивающей частью потенциала взаимодействия, аппроксимируется не просто рядом по степеням плотности, а соответствующим рядом под знаком логарифма. Данная зависимость, как мы увидим ниже, имеет место в рамках метода ускоренной сходимости рядов теории возмущений, основанного на учете асимптотических свойств статистического интеграла при высоких плотностях [14].

2. Свободная энергия

Рассмотрим систему N одинаковых частиц, которые находятся в объеме V при температуре T . Обобщение данного подхода на многокомпонентные системы очевидно. Пусть взаимодействие между частицами характеризуется парным потенциалом $\Phi(q_i, q_j)$, где q_i — радиус-вектор, описывающий положение i -й молекулы ($i = 1, 2, \dots, N$).

Мы исходим из канонического распределения Гиббса

$$D_N = D(1, 2, \dots, N) = \exp[-H_N/\theta]/Z_N, \quad (5)$$

где D_N является N -частичным оператором матрицы плотности, H_N — гамильтониан системы

$$H_N = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(q_i, q_j), \quad (6)$$

Z_N — статистическая сумма

$$Z_N = \text{Tr}_{1,2,\dots,N} \exp[-H_N/\theta]. \quad (7)$$

Свободная энергия нашей системы будет равна

$$F = -\theta \ln Z_N. \quad (8)$$

Величины в (5)–(8) определяются потенциалом взаимодействия Φ .

Если в качестве основного приближения выбрать систему с потенциалом взаимодействия $\Phi^0(q_i, q_j)$, а половину эффективного числа ближайших соседей обозначить как m , то разложение в ряд термодинамической теории возмущений для свободной энергии можно представить как [15]

$$F = F_0 - Nm\varepsilon \times \ln \left[1 + \text{Tr}_{1,2} [\Phi(q_1 q_2) - \Phi^0(q_1 q_2)] R_2^0(1, 2)/(2m\varepsilon N) + \dots \right]. \quad (9)$$

Здесь

$$F_0 = -\theta \ln Z_N^0, \quad (10)$$

$$Z_N^0 = \text{Tr}_{1,2,\dots,N} \exp[-H_N^0/\theta], \quad (11)$$

$$H_N^0 = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi^0(q_i, q_j), \quad (12)$$

$$R_2^0 = N(N-1) \text{Tr}_{3,\dots,N} \exp[-H_N^0/\theta]/Z_N^0. \quad (13)$$

Величины в выражениях (10)–(13) определяются на основе использования потенциала взаимодействия базовой системы, т. е. Φ^0 . Постоянная ε имеет размерность энергии и для потенциала Леннард-Джонса равна глубине потенциальной ямы.

Выражение (9) получается на основе анализа поведения статистической системы при высоких плотностях, когда статистический интеграл быстро уменьшается, а для системы твердых сфер при плотной упаковке обращается в нуль. Учет этого факта заставляет нас разлагать в ряд теории возмущений не свободную энергию, которая при высоких плотностях изменяется быстро, а однозначно связанную с ней функцию, которая изменяется медленнее. Это и приводит к разложению в ряд теории возмущений под знаком логарифма.

В приближении Ван Лаара ряд теории возмущений под знаком логарифма аппроксимируется рядом по степеням плотности. В результате выражение (9) принимает вид

$$F = F_0 - Nm\varepsilon \ln[1 + \phi_1/v + \phi_2/v^2 + \dots]. \quad (14)$$

Что касается выражения F_0 , то оно обычно выбирается в виде свободной энергии системы твердых сфер. В уравнении Ван Лаара F_0 берется в вандерваальсовском приближении. Отсюда видно, что приближение Ван Лаара получается из (14) при учете лишь первого члена разложения по степеням плотности под знаком логарифма. Соотношения (14) и (4) совпадут, если положить $\phi_i = 0$ ($i \geq 2$) и $m\varepsilon = a/c$, $\phi_1 = c$.

Таким образом, обобщение уравнения Ван Лаара с использованием термодинамической теории возмущений и метода ускоренной сходимости осуществляется в двух направлениях. Во-первых, следует взять более точное выражение F_0 , в качестве которого можно выбрать, например, уравнение Карнахана–Старлинга для свободной энергии системы твердых сфер [13]

$$F_0 = \tilde{F}_0 + N\theta \frac{4y - 3y^2}{(1-y)^2}. \quad (15)$$

Последнее выражение существенно лучше приближения Ван-дер-Ваальса. В формуле (15) $\tilde{F}_0$ — свободная энергия идеального газа, $y = \pi\sigma^3/(6v) = b_1/v$, σ — диаметр твердых сфер.

Хотя уравнение Карнахана–Старлинга является компактным и удобным, оно обладает тем недостатком, что не воспроизводит всех точно известных вириальных коэффициентов. Поэтому в ряде случаев, когда необходима особо высокая точность расчетов, его можно заменить обобщенным приближением Карнахана–Старлинга вида [18]

$$F_0 = \tilde{F}_0 + N\theta \frac{4y - 3y^2 + 0.121589y^3 - \dots}{(1-y)^2}. \quad (16)$$

Выражение (16) достаточно громоздко, но оно является наиболее последовательным способом аппроксимации свободной энергии для системы твердых сфер как основного приближения, так как описывает ее в рамках точности машинного эксперимента и воспроизводит все известные вириальные коэффициенты. Требование асимптотической точности определяемых уравнений состояния является наиболее естественным способом обобщения имеющихся уравнений.

Во-вторых, уравнение Ван Лаара обобщается путем учета последующих членов в разложении по степеням плотности под знаком логарифма. Величины ϕ_i можно определить по известным значениям вириальных коэффициентов при критической температуре. Для этого достаточно потребовать, чтобы разложение (14) в ряд по степеням плотности воспроизводило все известные вириальные коэффициенты. Кроме того, дополнительное ϕ_i необходимо в качестве третьего параметра для фиксирования положения критической точки. Следует отметить, что в том случае, когда положение критической точки не известно либо известны не все определяющие ее параметры, дополнительные параметры можно не использовать либо использовать частично. Данная процедура осуществима и при необходимости фиксирования положения тройной точки либо необходимости воспроизведения иных известных особенностей фазовой диаграммы.

В результате мы получаем выражение для свободной энергии, которое точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты при критической температуре, а также положение критической точки. Очевидным ограничением этой схемы является отсутствие зависимости коэффициентов от температуры. Это приближение следует использовать для температур, не сильно отличающихся от критической температуры. Наиболее плодотворно это для области в окрестности критической точки, где имеют место большие флуктуации.

Для учета температурной зависимости коэффициентов в качестве потенциала взаимодействия базовой системы следует взять положительно определенный потенциал более общего типа. При высоких температурах — это система мягких сфер. Для нее свободная энергия может быть представлена выражением [18]

$$F_0 = \tilde{F}_0 + N\theta \frac{c_1\Gamma + c_2\Gamma^2 + c_3\Gamma^3 + \dots}{(1-a_1\Gamma)^2}, \quad (17)$$

где $\Gamma = \sigma^3(\theta/\varepsilon)^{-1/4}/^3(\theta/\varepsilon)^{-1/4}v = b_2/v$. В этом случае ϕ_i , согласно (14) и (17), будут определены как некоторые функции температуры.

Для низких температур использование системы мягких сфер в качестве базовой системы неэффективно. Здесь лучше подходит система твердых сфер. Улучшение для этой системы может быть проведено на основе использования положительно определенного финитного потенциала. Свободную энергию для такой системы можно тоже найти на основе обобщенного приближения Карнахана–Старлинга [18].

Среди положительно определенных потенциалов в первую очередь представляют интерес положительные потенциалы, сформированные на основе части потенциала Леннарда–Джонса, так как они используются в теории жидкого состояния Вика–Чандлера–Андерсена. Для таких потенциалов твердые сферы и мягкие сферы соответствуют предельным случаям низким и высоким температур соответственно. Для таких потенциалов свободная энергия может быть представлена в виде [18]

$$F_0 = \tilde{F}_0 + N\theta \frac{h_1/v + h_2/v^2 + h_3/v^3 + \dots}{(1 - a_1/v)^2}, \quad (18)$$

где a_1 и h_i — некоторые функции температуры. Соотношения (14) и (18) дают наиболее общее выражение для свободной энергии системы. Но это выражение является и наиболее трудоемким для расчетов.

Таким образом, на основе предлагаемого подхода мы можем количественно описывать свободную энергию однородной фазы вещества при произвольных температурах и плотностях. При этом мы максимально полно учитываем всю известную информацию о фазовой диаграмме. К преимуществам данного подхода относится и то, что он применим для широкого класса веществ.

3. Уравнения состояния

Найденные выражения для свободной энергии позволяют легко найти выражения для давления, которые в общем виде могут быть представлены как

$$p = p_0(v, \theta) - p_1(v, \theta), \quad (19)$$

где функция $p_0(v, \theta)$ характеризует в основном отталкивание в системе и определяется базовой системой, а $p_1(v, \theta)$ характеризует в основном притяжение. Соотношение (19) не налагает ограничений на класс рассматриваемых функций. Оно удобно для физического анализа получаемых выражений.

Согласно выражениям (3) и (14) для $p_1(v, \theta)$ имеем

$$p_1(v, \theta) = -m\varepsilon \frac{\phi_1 + 2\phi_2/v + \dots}{v(v + \phi_1 + \phi_2/v + \dots)}. \quad (20)$$

Если взять $p_0(v, \theta)$ в приближении Ван-дер-Ваальса

$$p_0(v, \theta) = \frac{\theta}{(v - b)}, \quad (21)$$

а в выражении (20) положить $\phi_i = 0$ ($i \geq 2$) и $m\varepsilon = a/c$, $\phi_1 = c$, то, согласно (19)–(21), получаем уравнение Ван Лаара (1).

Если уравнение состояния для системы твердых сфер взять в приближении Карнахана–Старлинга,

а притягивающую часть — в приближении Ван Лаара, то, согласно (15), (19) и (20), имеем компактное выражение для давления, удобное для аналитических оценок термодинамических свойств системы:

$$p = \frac{\theta}{v} \frac{1 + b_1/v + (b_1/v)^2 - (b_1/v)^3}{(1 - b_1/v)^3} - \frac{a}{v(v + c)}, \quad (22)$$

где постоянные a , c и b_1 находятся из условия точного воспроизведения положения критической точки.

Обобщенное приближение Карнахана–Старлинга для свободной энергии системы твердых сфер (16) и выражение (20) позволяют найти более общее выражение для p

$$p = \frac{\theta}{v} \frac{1 + b_1/v + (b_1/v)^2 - 0.635232(b_1/v)^3 - \dots}{(1 - b_1/v)^3} - m\varepsilon \frac{\phi_1 + 2\phi_2/v + \dots}{v(v + \phi_1 + \phi_2/v + \dots)}. \quad (23)$$

В отличие от выражения (22) оно учитывает все точно известные вириальные коэффициенты для базовой системы твердых сфер. Поэтому данное уравнение (23) имеет существенно более широкую область применимости, особенно при проведении высокоточных расчетов.

Используемая при высоких температурах система мягких сфер, свободная энергия которой представлена соотношением (17), позволяет совместно с (19) и (20) найти следующее выражение для давления:

$$p = \frac{\theta}{v} \frac{1 + d_1 b_2/v + d_2(b_2/v)^2 + d_3(b_2/v)^3 + \dots}{(1 - a_1 b_2/v)^3} - m\varepsilon \frac{\phi_1 + 2\phi_2/v + \dots}{v(v + \phi_1 + \phi_2/v + \dots)}. \quad (24)$$

Следует обратить внимание, что b_2 является функцией температуры, а d_i — некоторые постоянные. Теперь ϕ_i также будут функциями температуры. При повышении температуры при фиксированной плотности соотношение (24) должно переходить в уравнение состояния идеального газа. То есть область высоких плотностей, где необходимо использовать большое число членов ряда теории возмущений, с ростом температуры будет сокращаться. При этом следует обратить внимание и на характер поведения системы мягких сфер, которая в асимптотическом пределе высоких температур является исключительно хорошим приближением для рассматриваемой системы. В этой области мы, по существу, имеем всю необходимую информацию об уравнении состояния для однородной фазы, которая может быть использована для построения уравнений состояния при более низких температурах.

При выборе в качестве базовой системы положительно определенного потенциала общего типа получаем свободную энергию в форме (18), которая в результате совместно с выражениями (19) и (20) приводит к уравнению состояния типа (24). Но при этом b_2 является более сложной функцией температуры, а d_i также являются функциями температуры.

Заключение

В настоящей работе получено выражение для свободной энергии однородной фазы вещества на основе

использования термодинамической теории возмущений и метода ускоренной сходимости рядов теории возмущений. Данное выражение аппроксимировано таким образом, чтобы в первом порядке теории возмущений оно сводилось к уравнению типа Ван Лаара. Следующие порядки теории возмущений будут естественным обобщением данного уравнения.

Уравнение Ван Лаара точно фиксирует положение критической точки, дает реалистичные результаты для параметров, которые в полной мере соответствуют основной идее Ван-дер-Ваальса о разбиении уравнения состояния на две части, каждая из которых в основном соответствует либо силам отталкивания, либо силам притяжения. Это в первую очередь относится к знаку постоянной b , которая должна быть положительна. При этом данный факт был подтвержден для всех известных веществ. Это выделяет данное уравнение среди трехпараметрических уравнений, не говоря уже о двухпараметрических. Таким образом, полученное выражение для свободной энергии может использоваться для широкого класса веществ.

Используемое приближение может в силу своего построения применяться для построения свободной энергии систем как в рамках классической механики, так и при необходимости учета квантовых эффектов. В последнем случае мы можем исследовать системы как без учета типа статистики, т.е. в больцмановском приближении, которое обычно считается достаточным даже при исследовании окрестности критической точки гелия [17], так и в случае необходимости учета типа статистики [2].

Обобщение подхода Ван Лаара проведено в двух направлениях, относящихся как к более точному учету сил притяжения, так и отталкивания. Более последовательный учет сил отталкивания позволяет описывать однородную фазу вплоть до области фазового перехода однородная — упорядоченная фазы. Так как система твердых сфер, которая здесь используется в качестве базовой, описывает фазовый переход между однородной и упорядоченной фазами, возможность обобщения

предлагаемого подхода на случай описания фазовых переходов данного типа очевидна.

Поскольку статистическая термодинамика в настоящей работе строится исходя из выражения для свободной энергии, то получаемые на ее основе уравнения состояния являются термодинамически согласованными.

Список литературы

1. *Ruppeiner G., Sahay A., Sarkar T., Sengupta G.* // Phys. Rev. E. 2012. **86**. P. 052103.
2. *Kroxtan C.A.* Liquid state physics. Cambridge, 2009.
3. *Simeoni G.G., Bryk T., Gorellii F.A.* et al. // Nature Phys. 2010. **6**. P. 503.
4. *Brazhkin V.V., Fomin Yu.D., Lyapin A.G.* et al. // Phys. Rev. E. 2012. **85**. P. 031203.
5. *Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Рыжов В.Н.* et al. // Успехи физ. наук. 2012. **182**, № 11. С. 1137.
6. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2012. № 5. С. 3.
7. *Donev A., Stillinger F.N., Torquato S.* // J. Comput. Phys. 2007. **225**. P. 509.
8. *Bose T.K., Saha J.* // Phys. Rev. E. 2012. **86**. 050701(R).
9. *Xue D., Zhou Y., Ding X.* et al. // Phys. Rev. B. 2012. **86**. P. 184109.
10. *Lu N., Barnes C.D., Kofke D.A.* // Fluid Phase Equilibria. 2002. **194–197**. P. 219.
11. *Wasai K., Kaptay G., Mukai K., Shinozaki N.* // Fluid Phase Equilibria. 2007. **255**. P. 55.
12. *Demidov D.V., Mishin I.V., Mikhailov M.N.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. **36**. P. 5941.
13. *Barker J.A., Henderson D.* // Rev. Mod. Phys. 1976. **48**, N 4. P. 587.
14. *Bazarov I.P., Nikolaev P.N.* Theory of many-particle systems. N. Y., 1989.
15. *Базаров И.П., Николаев П.Н.* Новые методы в теории систем многих частиц. М., 1995.
16. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния. М., 1972.
17. *Shaul K.R.S., Schultz A.J., Kofke D.A.* // J. Chem. Phys. 2012. **137**. P. 184101.
18. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 6. С. 48.

A generalized van Laar approach for a free energy

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.

The van Laar equation for the homogeneous phase of substance is analyzed. Based on it the expression for the free energy is obtained. The expression found structure is allowed to find a way of definition for free energy in any order of perturbation theory. The generalized expression for free energy is found on the base using thermodynamic perturbation theory and method of accelerated convergence series of the perturbation theory. This expression is good consistent with free energy asymptotic behavior and with known experimental data. It can be successfully used to describe the behavior of substances in the supercritical region, as well as study of metastable phase. It is shown this expression can be used for a wide range of substances.

Keywords: thermodynamic functions, equations of state, fluctuation phenomena, critical point.

PACS: 64.10.+h, 05.40.-a, 05.70.Jk, 61.20.Gy.

Received 4 December 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2013).

Сведения об авторе

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