

УДК 536.715; 621.564.27

*Л.Н. Якуб*

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская, 1/3, Одесса, 65082

**КАНОНИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТВЕРДЕВШИХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

*С использованием нового канонического уравнения состояния, разработанного для кристаллов отвердевших благородных газов, рассчитаны термодинамические функции твердого ксенона – удельный объем, энтальпия и энтропия на линии плавления в широком интервале температур – от температуры тройной точки до комнатной.*

**Ключевые слова:** Уравнение состояния – Свободная энергия Гельмгольца – Твердый ксенон – Линия плавления – Энтропия – Энтальпия.

**КАНОНІЧНЕ РІВНЯННЯ СТАНУ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОТВЕРДІЛИХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ**

*З використанням нового канонічного рівняння стану, розробленого для кристалів отверділих благородних газів, розраховані термодинамічні функції твердого ксенону – питомий об'єм, ентальпія і ентропія на лінії плавлення в широкому інтервалі температур – від температури потрійної точки до кімнатної.*

**Ключові слова:** Рівняння стану – Вільна енергія Гельмгольца – Твердий ксенон – Лінія плавлення – Энтропія – Энральпія.

**CANONICAL EQUATIONS OF STATE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLIDIFIED INERT GAS**

*Using the new canonical equation of state developed for the solidified noble gases crystals, thermodynamic functions of the solid xenon - specific volume, enthalpy, and entropy are calculated on the melting line in a wide range of temperatures – from the triple point to the room temperature.*

**Keywords:** Equation of State – Helmholtz Free Energy – Solid Xenon – Melting Line – Entropy – Enthalpy.

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Свойства компонентов воздуха, в частности – инертных газов, необходимы при проектировании многих установок криогенной техники и оборудования по разделению атмосферных газов.

Отвердевшие инертные газы редко являются целевыми продуктами процессов криогенного разделения атмосферных газов, однако для того, чтобы избежать их нежелательного осаждения в криогенных установках, нужно знать условия появления и устойчивости их в твердой фазе.

Несмотря на то, что в литературе имеются уравнения состояния и данные о термодинамических свойствах кристаллов атмосферных газов, включая элементы нулевой группы, для эффективного применения этих уравнений необходимо иметь аналитическое выражение, позволяющее согласованным образом вычислить все термодинамические функции – как термические, так и калорические.

Такую возможность дает каноническое уравнение состояния, т.е. выражение для свободной

энергии Гельмгольца как функции температуры и объема.

Из этого уравнения, с использованием известных термодинамических соотношений, можно легко получить все термические и калорические функции кристалла – внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, теплоемкость, сжимаемость и другие свойства. В данной работе продемонстрирована возможность такого расчета на примере кристаллической фазы ксенона на линии плавления.

**II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ**

В работе [1] был предложен теоретический метод расчета свободной энергии Гельмгольца, основанный на обобщении Майеровского группового разложения на твердые тела.

Свободная энергия Гельмгольца записывается как сумма вкладов, содержащих парные, тройные... корреляционные поправки:

$$F_N(V, T) = F_N^{(1)}(V, T) - NkT(W_2 + W_3 + \dots), \quad (1)$$

где  $F_N^{(1)}(V, T)$  представляет собой свободную энергию Гельмгольца в эйнштейновском (одночастичном) приближении и выражается через величину т.н. свободного объема  $v_f$  [1,2]. Выражения для свободного объема в ана © Л.Н. Якуб, 2013 ; учетом двух ангармонических поправок впервые были получены в работе [2].

Величины  $W_2, W_3, \dots$  учитывают, соответственно двойные, тройные и т.д. корреляции между смещениями атомов из узлов решетки. Свободный объем и корреляционные поправки  $W_2, W_3$  в уравнении (1) выражаются, соответственно, через трех-, шести- и девятикратные интегралы и для нахождения их точных значений необходимо применение специальных численных методов. В работе [1] расчет величины свободного объема, а также корреляционных поправок  $W_2$  и  $W_3$  выполнялся численно и полностью учитывал ангармонизм.

Точность теоретического уравнения состояния была проверена сравнением с имеющимися данными компьютерного моделирования Монте-Карло. Для проверки эффективности предложенного метода расчета свободной энергии было использовано сопоставление с результатами компьютерного моделирования Леннард-Джонсовского кристалла – классической опорной системы, кото-

$$f(\rho^*, T^*) = u^{(0)}(\rho^*) - \frac{3}{2} T^* \ln T^* - \sum_{n=0}^{n_{\max}} \sum_{m=2}^{m_{\max}} \frac{a_{nm}}{m-1} \rho^{*n} T^{*m} + T^* \sum_{m=0}^3 \frac{b_m}{m+1} \rho^{*m+1} + c T^*. \quad (2)$$

Здесь  $T^* = kT/\varepsilon$  и  $\rho^* = N_A \sigma^3/V$  – приведенная температура и плотность;  $f(\rho^*, T^*) = \Delta F/\varepsilon$  – приведенная избыточная свободная энергия Гельмгольца. Коэффициенты уравнения состояния (2)  $a_{mn}, b_m$  ( $m=0 \dots 3, n=2 \dots 5$ ) и  $c$  приведены в Табл.1. Уравнение состояния (2) описывает свободную энергию Гельмгольца в интервале приведенных температур  $T^* = 0.55 \dots 4.5$  и приведенных плотностей  $\rho^* = 0.96 \dots 1.39$ .

#### IV. СВОЙСТВА ТВЕРДОГО КСЕНОНА НА ЛИНИИ ПЛАВЛЕНИЯ

Теоретическое каноническое уравнение состояния в аналитическом виде (2) дает возможность значительно расширить интервал температур и плотностей, в котором можно надежно рассчитывать термодинамические функции кристаллических твердых тел. Ниже приведен пример применения этого уравнения для расчета термодинамических функций кристаллического ксенона.

Свойства твердой фазы ксенона на линиях кристаллизации и плавления были рассчитаны и

рая обычно используется для проверки качества и точности теоретических уравнений состояния.

Величины свободного объема, а также величины  $W_2, W_3, \dots$  и свободная энергия Гельмгольца были найдены численно с применением формул численного интегрирования Гаусса и Чебышева-Эрмита наивысшей алгебраической точности [1].

Сравнение проведенных расчетов свободной энергии с наиболее полными данными компьютерного моделирования Монте-Карло [3] показало их практически полное совпадение [4].

Приведенная энтропия и коэффициент сжимаемости также сравнивались с данными Монте-Карло на линиях плавления и сублимации, где вклад ангармонизма наиболее существенен. Здесь также было отмечено отличное согласие теоретических расчетов, выполненных с учетом как парных, так и тройных корреляций с данными компьютерного эксперимента. Тем самым была доказана адекватность теоретического уравнения состояния реальному сильно ангармоническому кристаллу.

#### III. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В работе [4] было предложено использовать для канонического уравнения состояния аналитическую форму, впервые введенную Ван-дер-Хофом [5] с расширенным набором коэффициентов:

табулированы в монографии [6] при температурах от 161 К (тройная точка) до 198 К.

В данной работе мы приводим результаты расчетов, расширяющие этот интервал вплоть до комнатной температуры.

При этом были приняты известные значения [7] параметров потенциала взаимодействия (12-6) Леннард-Джонса  $\varepsilon/k = 231.08$  К и  $\sigma = 3.961$  Å.

Зависимость приведенной плотности Леннард-Джонсовского кристалла от приведенной температуры на линии плавления была принята по данным компьютерного моделирования [3] и была аппроксимирована полиномом:

$$\rho^* = 0.8593 + 0.1629 \cdot T^* - 0.0128 \cdot T^{*2}$$

в пределах от  $T^* = 0.7$  до  $T^* = 1.3$ , что для ксенона соответствует интервалу температур от температуры тройной точки до комнатной температуры.

Результаты расчетов в диапазоне температур 160...300 К приведены в таблице 2. Начала отсчета калорических функций приняты теми же, что и в справочнике [6].

**Таблица 1** – Коэффициенты уравнения состояния (2) Леннард-Джонсовского кристалла.

$m$	$a_{m2}$	$a_{m3}$	$a_{m4}$	$a_{m5}$	$b_m$
0	-8.746173	11.8028902	-5.184794	0.70708457	71.2333239
1	13.956628	-19.93555	8.9107652	-1.222133	-133.76170
2	-5.424685	8.08241592	-3.660847	0.50423532	96.3416738
3	-0.055328	0.1337603	-0.071999	0.0106930	-24.836470
$c = -24.19212$					

**Таблица 2** – Свойства твердой фазы ксенона на линии плавления.

Температура, К	Давление на ли- нии плавления, МПа	Удельный объем, $10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$	Энтальпия, кДж/кг	Энтропия, кДж/кгК
165	12.7	0.2924	34.1	0.5006
170	25.3	0.2915	36.3	0.5041
175	38.2	0.2906	38.7	0.5075
180	51.3	0.2897	41.1	0.5106
185	64.6	0.2887	43.6	0.5137
190	78.1	0.2878	46.2	0.5166
195	91.9	0.2869	48.8	0.5194
200	106	0.2861	51.5	0.5221
205	120	0.2852	54.3	0.5247
210	134	0.2843	57.2	0.5272
215	149	0.2835	60.2	0.5296
220	163	0.2826	63.2	0.5319
225	178	0.2818	66.3	0.5342
230	193	0.2809	69.4	0.5364
235	208	0.2801	72.7	0.5386
240	224	0.2793	76.0	0.5407
245	239	0.2785	79.3	0.5428
250	255	0.2777	82.8	0.5448
255	271	0.2769	86.3	0.5468
260	287	0.2761	89.9	0.5487
265	303	0.2753	93.6	0.5506
270	319	0.2746	97.4	0.5525
275	335	0.2738	101.2	0.5543
280	352	0.2731	105.1	0.5562
285	368	0.2723	109.1	0.5580
290	385	0.2716	113.2	0.5597
295	402	0.2708	117.4	0.5615
300	419	0.2701	121.6	0.5632

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитическая форма канонического уравнения состояния (2) описывает свободную энергию Гельмгольца, энтропию, внутреннюю энергию и коэффициент сжимаемости Леннард-Джонсовского кристалла [4] практически в пределах погрешности компьютерного эксперимента и позволяет единообразно рассчитывать свойства кристаллов элементов нулевой группы в широком интервале плотностей и температур.

В данной работе для тестирования уравнения состояния выбран ксенон. В работе приводятся расчеты термодинамических функций кристаллической фазы ксенона на линии плавления. Сравнение значений удельного объема, энтальпии и энтропии, приведенных в Табл.2 с данными справочника [6] показывает их хорошее согласие при низких температурах (вблизи тройной точки). В то же время приведенные результаты существенно расширяют диапазон температур вплоть до комнатной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Lydia Yakub and Eugene Yakub.** Absolute Helmholtz free energy of highly anharmonic crystals:

Theory vs Monte Carlo. // Journ. Chem. Phys. 136, 144508 (2012).

2. **А.П.Угольников, Л.Н.Якуб.** Р-Т-зависимость и изменение свойств простейших молекулярных кристаллов на линии плавления. // Расплавы. №4, 1990, стр.59-64.

3. **M.A. Barroso and A.L Ferreira.** Solid–fluid co-existence of the Lennard-Jones system from absolute free energy calculations. // Journ. Chem. Phys. 116, 7145 (2002).

4. **Lydia Yakub.** Theoretical Equation of State for Highly Anharmonic Solids. // Int. Journ. Thermophys. – 2013 (In Press – DOI: 10.1007/s10765-012-1381-z).

5. **M.A. van der Hoef,** Free energy of the Lennard-Jones solid. // Journ. Chem. Phys. 113, 8142 (2000).

6. **В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер** - Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона /– М.:Изд-во стандартов, 1976. – 636с.

7. **A.C.Holt, W.G.Hoover, S.G.Gray, D.R.Shortle.** Comparison of the lattice-dynamics and cell-model approximations with Monte-Carlo thermodynamic properties. // Physica, 49, 61 (1970).

---

Получена в редакции 03.06.2013, принята к печати 04.06.2013