

УДК 531.19; 538.911

Е. В. Фарафонтова, Е. Ю. Козич

Белорусский государственный технологический университет

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕДИНОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
ДЛЯ РАСЧЕТА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ, ЭНТРОПИИ
И ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

Для описания структуры и термодинамических свойств макроскопической системы используется ранее предложенная единая статистическая модель кристалла, жидкости и газа. Молекулярная система с парным взаимодействием молекул описывается с помощью межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса.

Полученное с помощью этой модели статистическое выражение для свободной энергии позволило рассчитать энтропию, внутреннюю энергию и теплоемкость молекулярной системы. В результате решения интегральных уравнений для потенциалов средних сил проанализировано влияние температуры и молекулярного объема на унарную функцию распределения и определены среднеквадратичные отклонения молекулы от узлов решетки в кристаллическом состоянии. Построены изотермы энергоэнтропийного параметра единого уравнения состояния и свободной энергии системы в области существования кристалла и жидкости при температурах, которые меньше температуры критической точки, но больше температуры тройной точки в различных агрегатных состояниях.

В численных расчетах энтропия и теплоемкость находились с помощью первых разностных производных от свободной энергии и энтропии соответственно. С их помощью построена изохора свободной энергии для молекулярного объема $\nu = 0,9$. Среднее значение теплоемкости при этом молекулярном объеме в интервале температур от 0,8 до 1,3 приблизительно равно 2,9, что согласуется с литературными данными.

Ключевые слова: статистическая модель, потенциал средних сил, свободная энергия, энтропия, молекулярная теплоемкость.

E. V. Farafontova, E. Yu. Kozich

Belarusian State Technological University

**USING A SINGLE MOLECULAR-STATISTIC MODEL
TO CALCULATE FREE ENERGY, ENTROPY AND HEAT CAPACITY
OF THE SUBSTANCE IN THE CONDENSED STATE**

To describe the structure and thermodynamic properties of a macroscopic system, a single statistical model of a crystal, liquid and gas is used. The molecular system with a pair interaction of molecules is described with the Lennard-Jones potential.

We used this model to get statistical expression for the free energy which made it possible to calculate the entropy, the internal energy and the heat capacity of a molecular system. As a result of the solution of integral equations for the potentials of average forces the effect of temperature and the molecular volume on the unary distribution function were analysed. The standard deviations from the lattice sites of the molecule in the crystalline state were calculated. Isotherms of the energy-entropy parameter of the single state equation and the free energy of the system in the region of existence of crystal and liquid at different temperatures were constructed. These temperatures lie between the temperature of the critical point and the temperature of the triple point.

In the numerical calculations the entropy and heat capacity were calculated with the help of the first derivative of the free energy and entropy, respectively. With their help the isochore of free energy for the molecular volume in size of $\nu = 0.9$ was built. The average value of the heat capacity for a given the molecular volume at temperatures ranging from 0.8 to 1.3 is approximately 2.9, which result is consistent with the literature data.

Key words: statistical model, potential of medium forces, free energy, entropy, molecular heat capacity.

Введение. Для описания структуры и расчета термодинамических характеристик макроскопической системы используется единая статистическая модель кристалла, жидкости и газа [1], которая разработана в рамках двухуровневого

молекулярно-статистического подхода [2]. Методика полного учета взаимодействия выделенной молекулы конденсированной среды со всеми остальными молекулами макроскопической системы реализована в компьютерной

программе в интегрированной системе Mathematica. Взаимодействие этой молекулы с ближайшими соседями в первой и второй координационных сферах гранецентрированной решетки определяется с помощью потенциалов средних сил модифицированного за счет вакансий метода условных распределений [3]. Взаимодействие с молекулами на достаточно больших расстояниях, соответствующих третьей и четвертой сферам, описывается с помощью средних потенциалов, которые рассчитываются аналитически [4]. Система молекул, состоящая из выделенной молекулы и молекул, распределенных в четырех первых координационных сферах, образует малую подсистему по отношению к остальным молекулам всей макроскопической системы. Влияние этого окружения на распределение молекул в малой подсистеме учитывается в приближении среднего молекулярного поля [5], которое рассчитано с помощью принципа суперпозиции для однородной сплошной среды.

Система интегральных и алгебраических уравнений решалась с помощью метода последовательных приближений [6].

Основная часть. Свободная энергия в единой статистической модели однородной молекулярной системы с центральным взаимодействием определяется по формуле

$$F = F_q + Nf_p = -\theta \ln Q_N + Nf_p, \\ F_q = \theta \frac{N}{n} (n \ln n + (1-n) \ln(1-n)) - N \frac{An}{2} + Nf_p, \quad (1)$$

где N – число молекул системы; $f_p = -3/2\theta \ln(2\pi\theta/m)$ – классическое выражение импульсной части свободной энергии для одной молекулы; $\theta = kT$ – приведенная температура; k – постоянная Больцмана; Q_N – конфигурационный интеграл в F_{11} -приближении метода условных распределений [3]; $n = N/M$ – концентрация молекул на пространственной сетке из M ячеек, на которые разделен весь объем V системы; A – энергоэнтропийный параметр.

Статистическое выражение для энергоэнтропийного параметра A имеет следующий вид [1]:

$$A = \frac{\theta}{n^2} \left[2n \ln Q - \sum_{j \neq i}^M (2n - n_{ij}^{aa}) \ln \left\langle e^{-\Phi_{ij}(\bar{q}_i)/\theta} \right\rangle_i^* \right] - \\ - \frac{\theta}{n^2} \left[\sum_{j \neq i}^M \sum_{\mu, \nu = a, \delta} n_{ij}^{\mu\nu} \ln \left(\frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{n_\mu n_\nu} \right) \right], \quad (2)$$

где Q – величина, обратная нормировочному множителю унарной функции распределения молекулы в ячейке объемом ω ($\omega = V/M$); $\Phi_{ij}(\bar{q}_{ij})$ – потенциал средних сил взаимодейст-

вия молекулы в ячейке ω_i ($\bar{q}_i \subset \omega_i$) с молекулой, распределенной в ячейке ω_j ; угловыми скобками $\langle \dots \rangle_i^*$ обозначено статистическое усреднение по координатам молекулы в ячейке ω_i , выполненное с помощью вспомогательной нормированной на единицу одночастичной функции $\hat{F}_{11}^*(\bar{q}_i)$, описывающей распределение молекулы в ячейке ω_j при условии, что ячейка ω_j является вакантной; $n_{ij}^{\mu\nu}$ – двухъячеечные числа заполнения для всевозможных пар ячеек ($i, j = 1, 2, \dots, M$); n_μ или n_ν – числа заполнения ячеек частицами сорта μ или ν , т. е. концентрации молекул ($\mu, \nu = a, n_a = N/M = n$) и вакантных ячеек ($\mu, \nu = \delta, n_\delta = (M-N)/M = 1-n$).

Наличие статистического выражения (1) для свободной энергии позволяет рассчитать энтропию S , внутреннюю энергию U и теплоемкость C_V системы:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad U = F + TS, \\ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (3)$$

Молекулярные энтропия $s = S/N$ и теплоемкость $c_v = C_V/N$ находились путем дифференцирования конфигурационной части свободной энергии F_q , приходящейся на одну молекулу ($f = F_q/N$):

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right)_v, \quad c_v = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_v = -\theta \frac{\partial^2 f(\theta, v)}{\partial \theta^2}. \quad (4)$$

В численных расчетах энтропия s и теплоемкость c_v вычислялись с помощью первых разностных производных от свободной энергии f и энтропии s соответственно:

$$s \approx - \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta\theta} = \frac{f_i - f_{i+1}}{\Delta\theta}, \quad (5)$$

$$c_v \approx \theta \frac{s_{i+1} - s_i}{\Delta\theta} = \frac{\theta}{(\Delta\theta)^2} (2f_i - f_{i-1} - f_{i+1}). \quad (6)$$

Разработанная методика решения системы интегральных и алгебраических уравнений позволила провести расчеты в широкой области температур и молекулярных объемов (табл. 1 и 2), построить три изотермы свободной энергии молекулярной системы (рис. 1) и проанализировать влияние температуры θ и молекулярного объема v на вид унарной функции распределения в кристаллическом состоянии. Для этого с ее помощью были рассчитаны среднеквадратичные отклонения r_{KB} молекул от узлов кристаллической решетки с тепловыми вакансиями, значения которых также приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты численных расчетов энергоэнтропийного параметра A , свободной энергии f и среднеквадратичного отклонения $r_{\text{кв}}$ для трех значений температуры (изотермы при $\theta = 0,8; 1,0; 1,2$)

θ	0,8			1,0			1,2		
ν	0,8	0,9	0,98	0,8	0,9	0,95	0,8	0,9	0,95
A	4,3408	7,2057	8,0237	2,1317	5,3431	6,1242	-0,1017	3,6424	4,6202
f	-2,1710	-3,6030	-4,0141	-1,0667	-2,6723	-3,1085	0,0508	-1,8213	-2,3104
$r_{\text{кв}}$	0,0837	0,1098	0,1488	0,0979	0,1276	0,1647	0,1001	0,1533	0,1771

Таблица 2

Результаты численных расчетов энергоэнтропийного параметра A , свободной энергии f и среднеквадратичного отклонения $r_{\text{кв}}$ (изохора при молекулярном объеме $\nu = 0,9$)

θ	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0	1,2	1,4	1,5
A	7,2057	6,8017	6,2511	5,7956	5,3431	3,6424	1,9776	1,1477
f	-3,6030	-3,3637	-3,1289	-2,8984	-2,6723	-1,8213	-0,9530	-0,5740
$r_{\text{кв}}$	0,1098	0,1141	0,1185	0,1230	0,1276	0,1533	0,1607	0,1643

По результатам численных расчетов, которые содержатся в табл. 1 и 2, построены зависимости свободной энергии кристалла (рис. 2) и среднеквадратичного отклонения (рис. 3) от температуры при молекулярном объеме $\nu = 0,9$.

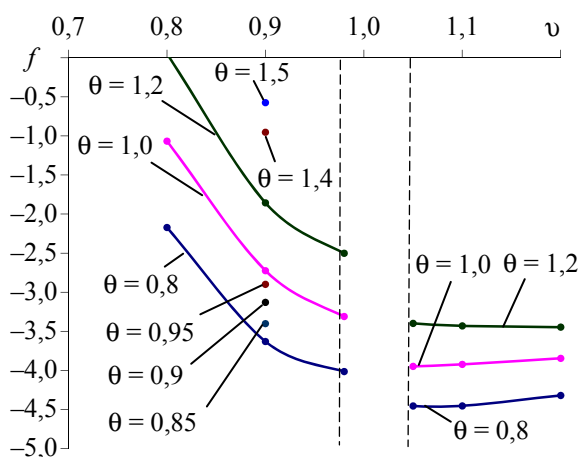


Рис. 1. Изотермы конфигурационной части свободной энергии при разных температурах

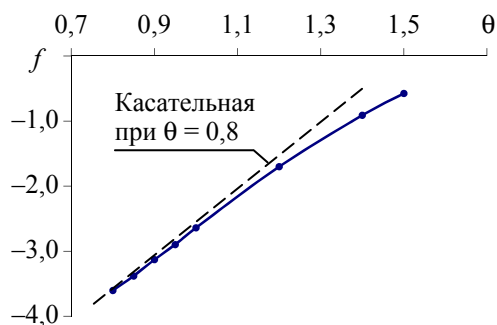


Рис. 2. Изохора конфигурационной части свободной энергии для молекулярного объема $\nu = 0,9$

Из рис. 1 видно, что в узкой области объемов решение системы интегральных уравнений

методом итераций не найдено. Это означает, что в этой области молекулярная система не может находиться в однородном (гомогенном) состоянии, т. е. имеет место фазовый переход кристалл – жидкость.

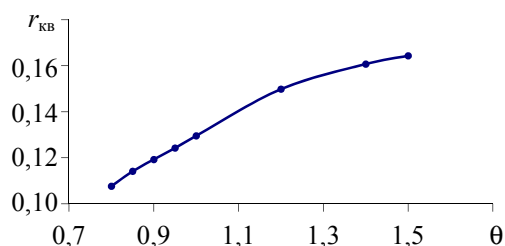


Рис. 3. Изохора среднеквадратичного отклонения для молекулярного объема $\nu = 0,9$

В результате численного дифференцирования свободной энергии f (рис. 2) построена приближенная изохора молекулярной конфигурационной энтропии кристалла при объеме $\nu = 0,9$ (рис. 4) и проведена оценка среднего значения молекулярной конфигурационной теплоемкости c_ν в интервале $\Delta\theta = 0,5$:

$$c_\nu = \theta \left(\frac{\Delta s}{\Delta \theta} \right)_\nu \approx 1 \cdot \frac{4,6 - 3,9}{0,5} = 1 \cdot \frac{0,7}{0,5} = 1,4.$$

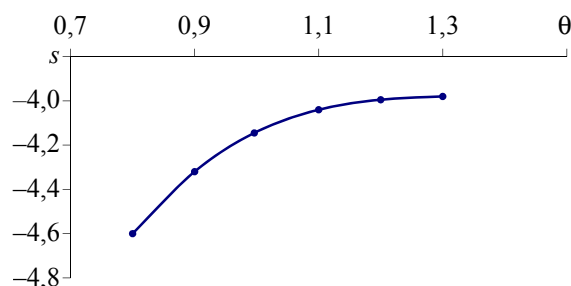


Рис. 4. Изохора конфигурационной энтропии для молекулярного объема $\nu = 0,9$

Выполненные численные решения системы интегральных уравнений и последующие расчеты показали, что для более детального анализа зависимости f , s и c_v от температуры θ следует значительно улучшить алгоритм численного решения системы интегральных уравнений.

В таблицах и рисунках приведены данные для конфигурационных частей свободной энергии, энтропии и теплоемкости, т. е. без учета вкладов от импульсной части молекулярной свободной энергии f_p системы, которая содержится в формуле (1) и имеет следующий вид:

$$f_p = -\frac{3}{2}\theta \ln\left(\frac{2\pi\theta}{m}\right). \quad (7)$$

Соответственно, импульсная часть молекулярной энтропии

$$s_p = -\frac{df_p}{d\theta} = \frac{3}{2}\left(\frac{m}{2\pi} + \ln\left(\frac{2\pi}{m}\right) + \ln\theta\right) \quad (8)$$

для молекулярной теплоемкости дает постоянное значение, равное 1,5.

Таким образом, среднее значение теплоемкости c_v при $\nu = 0,9$ в интервале температур от $\theta_1 = 0,8$ до $\theta_2 = 1,3$ равно приблизительно 2,9.

Заключение. В развиваемом классическом статистическом подходе имеется возможность изучения зависимости конфигурационных частей свободной энергии, энтропии и молекулярной теплоемкости от молекулярного объема и температуры (на это указывает приведенная на рис. 3 изохора энтропии). Для этого следует увеличить точность численного решения замкнутой системы интегральных и алгебраических уравнений для потенциалов средних сил, с помощью которых определяется зависимость свободной энергии от термодинамических параметров системы.

Литература

1. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Единая статистическая модель кристаллического, жидкого и газообразного состояний вещества // Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. 2011. № 3. С. 71–79.
2. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. СПб., 1993. 242 л.
3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
4. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В., Клышко В. Б. Полная система уравнений для расчета свободной энергии системы с учетом неоднородного распределения молекул в микрочайках метода условных распределений // Труды БГТУ. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 41–43.
5. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Расчет потенциалов средних сил и двухъячеечных чисел заполнения малой подсистемы молекул во внешнем молекулярном поле // Труды БГТУ. 2013. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 51–53.
6. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В., Козич Е. Ю. Итерационная процедура решения системы двух интегральных уравнений для малой подсистемы молекул в поле остальных молекул среды с учетом неоднородностей в их распределении по объемам микрочаек // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 73–77.

References

1. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Optional statistical model of crystalline, liquid and gaseous states of matter. *Vesti NAN Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus]. Series Physical-mathematical sciences, 2011, no. 3, pp. 71–79 (In Russian).
2. Narkevich I. I. *Molekulyarno-statisticheskaya teoriya neodnorodnykh kondensirovannykh sred. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk* [Molecular-statistical theory of the inhomogeneous condensed matter. Doct. Diss.]. St. Petersburg, 1993. 242 p.
3. Rott L. A. *Statisticheskaya teoriya molekulyarnykh sistem* [Statistical theory of molecular systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 280 p.
4. Narkevich I. I., Farafontova E. V., Klyshko V. B. Full system of equations for the calculation of the free energy of the system, taking into account the inhomogeneous distribution of molecules in microcells of the method of conditional distributions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 41–43 (In Russian).
5. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Calculation of the potential of mean forces and occupation numbers for the small subsystem of molecules in the applied field. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 51–53 (In Russian).
6. Narkevich I. I., Farafontova E. V., Kozich E. Yu. Iterative procedure for solving the system of two integral equations for a small subsystem of molecules, located in the field of the rest of molecules considering

the heterogeneities in their distribution. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 73–77 (In Russian).

Информация об авторах

Фарафонтова Елена Валерьевна – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Farafontova@belstu.by

Козич Екатерина Юрьевна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Farafontova Elena Valer'yevna – PhD (Physics and Mathematics), assistant, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Farafontova@belstu.by

Kozich Ekaterina Yur'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 10.03.2016