

І.В. ПИЛЮК, О.А. ДОБУШ, М.П. КОЗЛОВСЬКИЙ, Р.В. РОМАНІК, М.А. ШПОТ

Інститут фізики конденсованих систем імені І.Р. Юхновського, НАН України
(Вул. Свенціцького, 1, Львів 79011; e-mail: dobush@ictp.lviv.ua)

КОМІРКОВА МОДЕЛЬ ПЛИНУ ІЗ ВЗАЄМОДІЄЮ КЮРІ–ВЕЙСА: УЗГОДЖЕННЯ З ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИМИ ДАНИМИ КРИТИЧНИХ ТОЧОК

УДК 536.44, 532.74

Досліджено можливість кількісного зіставлення коміркової моделі плинну із взаємодією Кюрі–Вейса з експериментальними критичними параметрами реальних плиннів. Дослідження проведено для води, діоксиду вуглецю та трьох масил на основі поліолових ефірів РОЕ5, РОЕ7 і РОЕ9. Мікроскопічні параметри моделі визначено за експериментальними значеннями критичної температури та критичної густини: константа глобального притягання визначається критичною температурою, а об'єм комірки – критичною густиною. За цих умов критичний тиск є незалежним передбаченням моделі; його відхилення від експериментальних значень для досліджуваних речовин становить приблизно 10–41%. Показано, що зміна відношення констант локального відштовхування та глобального притягання $f = J_2/J_1$ у широкому діапазоні лише слабо впливає на це відхилення. Критичний коефіцієнт стисливості в даній моделі для $f \geq 1$ лежить у вузькому інтервалі $Z_c \simeq 0,382\text{--}0,386$, близькому до середньопольового результату Ван дер Ваальса, і систематично перевищує експериментальні значення. Найкраще узгодження з експериментом отримано для поліолових ефірних масил, причому воно покращується в ряду РОЕ5–РОЕ7–РОЕ9 зі зростанням молярної маси. Це вказує на перспективність коміркових моделей із багаточастинковим заповненням для опису систем, утворених великими молекулами, що характерно для фізики м'якої речовини з обмеженими потенціалами взаємодії в системі. Показано також, що узагальнення моделі шляхом введення залежного від фази й температури ефективного притягання дає змогу описати потрібну точку й відтворити широкий діапазон значень відношення температур критичної і потрібної точок T_c/T_t , характерних для реальних плиннів.

Ключові слова: коміркова модель плинну, взаємодія Кюрі–Вейса, експериментальні дані, критична точка, потрібна точка.

1. Вступ

Однією з центральних проблем статистичної фізики рідин є встановлення зв'язку між мікроскопічними характеристиками міжчастинкової взаємодії та макроскопічними властивостями речовини. Особливий інтерес у цьому контексті становлять критичні та потрібні точки, які є характерними ре-

перними точками фазової діаграми. Експериментальні значення температури, густини та тиску в критичній точці можуть бути використані для визначення мікроскопічних параметрів теоретичної моделі. Водночас характеристики потрібної точки містять додаткову інформацію про фазову поведінку системи за низьких температур і можуть бути використані для аналізу механізмів виникнення трифазної рівноваги.

Для опису фазових переходів у рідинах розроблено широкий спектр теоретичних підходів – від класичної теорії Ван дер Ваальса до сучасних методів ренормалізаційної групи та комп'ютерного моделювання [1–6]. У класичних книгах [7, 8] детально проаналізовано зв'язок між міжчастинковими взаємодіями, структурою рідин та їх фазо-

Цитування: Пилюк І.В., Добуш О.А., Козловський М.П., Романік Р.В., Шпот М.А. Коміркова модель плинну із взаємодією Кюрі–Вейса: узгодження з експериментальними даними критичних точок. *Укр. фіз. журн.* **71**, №11, 886 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

вою поведінкою. Середньопольові теорії залишаються важливим інструментом дослідження фазових переходів, оскільки вони дають можливість встановити основні закономірності фазової поведінки та в багатьох випадках отримати аналітичні результати. Водночас добре відомо, що такі теорії не враховують просторових кореляцій густини й критичних флуктуацій, які визначають універсальні властивості реальних систем поблизу критичної точки [3, 7].

Попри значний прогрес у теорії рідин актуальною залишається проблема побудови й дослідження моделей, які поєднують аналітичну розв'язувальність, чітку фізичну інтерпретацію параметрів і можливість безпосереднього зіставлення з експериментальними даними. До моделей такого типу належить коміркова модель плинну із взаємодією Кюри–Вейса, яка використовується в цій роботі. Ця модель демонструє послідовність фазових переходів першого роду й має аналітичний розв'язок [9–11]. Вплив мікроскопічних параметрів – об'єму комірки v та відношення констант взаємодій f – на критичну поведінку коміркової моделі Кюри–Вейса вивчався у працях [12, 13]. Було показано, що приведені координати критичної точки не залежать від величини v , за винятком хімічного потенціалу. Водночас ці координати залежать від параметра f , який може розглядатися як їх ефективний регулювальний параметр. У роботах [14, 15] для деяких спеціальних випадків моделі отримано аналітичні результати. Нещодавно було продемонстровано, що введення до моделі ефективних температурно-залежних притягальних взаємодій якісно змінює фазову поведінку коміркової моделі плинну [16]. Ця модифікація зберігає точну розв'язувальність моделі й водночас зумовлює появу потрібної точки на фазовій діаграмі. Коміркова модель використовувалась нами й у дослідженнях [17–21], де міжчастинкова взаємодія описувалась потенціалом Морзе.

Важливим аспектом застосування моделі для опису реальних речовин є кількісне визначення її мікроскопічних параметрів за експериментальними даними. Такий підхід дає змогу встановити зв'язок між параметрами моделі та характеристиками конкретних фізичних систем.

Якщо визначення мікроскопічних параметрів за даними критичної точки дає можливість встановити зв'язок між макроскопічними критичними

характеристиками й параметрами моделі, то аналіз потрібної точки дає змогу дослідити наслідки введення (врахування) температурної залежності притягальної взаємодії для фазової діаграми системи.

Для дослідження обрано діоксид вуглецю, воду й мастила на основі поліолових ефірів, які суттєво відрізняються молярною масою, будовою молекул, характером міжмолекулярної взаємодії та критичними параметрами. Діоксид вуглецю є простим молекулярним плинном із відносно слабкими міжмолекулярними взаємодіями, вода – сильно асоційованою рідиною з водневими зв'язками, тоді як мастила на основі поліолових ефірів є органічними рідинами з істотно більшою молярною масою та складнішою молекулярною будовою. Такий вибір дає змогу оцінити можливості запропонованого підходу для визначення мікроскопічних параметрів моделі для широкого класу рідин. Особливо показовим є випадок води, яка має складну термодинамічну поведінку й характеризується низкою аномальних властивостей і спеціальних температур [22, 23]. Для всіх вибраних речовин є надійні довідкові дані щодо координат критичної точки, необхідні для визначення параметрів моделі.

Розрахунки й порівняння теоретичних та експериментальних результатів у цій роботі виконуються для першої критичної точки моделі, яка має найнижчу критичну температуру й інтерпретується як модельний аналог критичної точки рідина–пара. Така інтерпретація надалі дає підставу вважати першу фазу моделі газом, а другу густішу фазу – рідиною. Ми розглядаємо цю термінологію лише як класифікацію на основі густини, не враховуючи структурних відмінностей між фазами, оскільки середньопольова коміркова модель плинну із взаємодією Кюри–Вейса не описує локального впорядкування.

Метою роботи є кількісне визначення мікроскопічних параметрів коміркової моделі Кюри–Вейса за експериментальними даними для критичних точок реальних плиннів та оцінка узгодженості моделі з цими даними. Особливу увагу приділено критичному коефіцієнту стисливості як безрозмірному критерію узгодженості між модельними й експериментальними координатами критичної точки. Оскільки базова модель не описує потрібну точку, додатково розглянуто її узагальнення із залежною від фази й температури притягальною взаємодією.

Параметри базової моделі, визначені за критичною точкою, залишаються незмінними. Для узагальненої моделі досліджено, як параметри температурної залежності ефективного притягання впливають на положення потрійної точки та на відношення температур критичної і потрійної точок T_c/T_{tr} .

2. Коміркова модель плинну

Як модель плинну використовується відкрита система точкових частинок, яка розташована в обмеженій області тривимірного простору $\mathcal{V} \subset \mathbb{R}^3$ об'ємом $V = |\mathcal{V}|$. Область $\mathcal{V}$ умовно ділиться на N_v однакових кубічних комірок Δ_l , $l \in \{1, \dots, N_v\}$, які не перетинаються. Кожна комірка має об'єм $v = c^3$, де c – її лінійний розмір. Таким чином, об'єм усієї системи $V = vN_v$, і в термодинамічній границі, $V \rightarrow \infty$, $N_v \rightarrow \infty$, об'єм комірки залишається сталим. Парний потенціал взаємодії $\Psi_{N_v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ між частинками з координатами $\mathbf{r}$ і $\mathbf{r}'$ задається виразом

$$\Psi_{N_v}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{J_1}{N_v} + J_2 \sum_{l=1}^{N_v} I_{\Delta_l}(\mathbf{r}) I_{\Delta_l}(\mathbf{r}'). \quad (1)$$

Перший член у (1) описує глобальне притягання, що діє між будь-якою парою частинок у системі, і характеризується константою зв'язку $J_1 > 0$. Множник $1/N_v$ у притягальній частині потенціалу відповідає стандартному масштабуванню Кюри–Вейса й забезпечує екстенсивність енергії взаємодії в термодинамічній границі. Другий член, що характеризується константою $J_2 > 0$, описує локальне відштовхування між частинками, розташованими в одній комірці Δ_l . Взаємодію, задану рівнянням (1), будемо називати взаємодією Кюри–Вейса [10, 11]. Індикаторна функція $I_{\Delta_l}(\mathbf{r})$ визначається як

$$I_{\Delta_l}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in \Delta_l, \\ 0, & \mathbf{r} \notin \Delta_l. \end{cases} \quad (2)$$

Потенціал взаємодії (1) задовольняє термодинамічну умову стійкості Рюеля [24], якщо $J_2 \geq J_1 > 0$, причому $J_2/J_1 = 1$ відповідає межі області термодинамічної стійкості [15]. Зауважимо, що положення частинок у просторі залишаються неперервними, а поділ системи на комірки використовується лише для задання локальної частини взаємодії. Кількість частинок у кожній комірці не обмежується, тобто допускаються стани з багаточастинковим заповненням комірок.

Основними мікроскопічними параметрами, що визначають взаємодію та фазову поведінку моделі, є об'єм комірки v і константи зв'язку J_1 і J_2 . Величини v і J_1 є природними одиницями вимірювання об'єму та енергії в моделі. У цьому випадку для опису моделі зручно користуватися безрозмірними термодинамічними величинами, які в літературі ще часто називаються приведеними:

$$T^* = k_B T / J_1, \quad P^* = P v / J_1, \quad n^* = n v, \quad (3)$$

де T^* – приведена температура, P^* – приведений тиск і n^* – приведена числова густина (концентрація) частинок. Тут використані стандартні позначення для температури T , тиску P , числової густини частинок $n = N/V$ і сталої Больцмана, $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Величина N позначає загальне число частинок у системі. Варто зауважити, що коли проводяться розрахунки для моделі в межах формалізму великого канонічного ансамблю, то $n = \langle N \rangle / V$, де $\langle N \rangle$ – середнє значення кількості частинок. Фазова поведінка моделі в термінах приведених термодинамічних величин визначається співвідношенням $f = J_2/J_1$ і не залежить від абсолютного значення об'єму комірки [25].

Використовувана модель має нескінченну послідовність критичних точок, кожна з яких визначається точкою в координатах температура–числова густина–тиск [10, 11]. У цій роботі ми зосереджуємося на критичній точці з найменшою густиною. У межах застосування моделі до реальних плиннів критичну точку з найменшою густиною будемо зіставляти з критичною точкою рідина–газ (рідина–пара). Відповідно, фазу з меншою густиною інтерпретуємо як газову, а фазу з більшою густиною – як рідинну. Отже, критична точка моделі визначається трьома координатами $(T_c^*; n_c^*; P_c^*)$. Звичними трьома величинами для визначення координат критичної точки реальних речовин є температура T , тиск P , і масова густина $\rho = m/V$, де m – маса всієї системи. Співвідношення між числовою густиною n і масовою густиною ρ має вигляд

$$n = \frac{\rho N_A}{M_{\text{mol}}}, \quad (4)$$

де $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро, а M_{mol} – молярна маса речовини. Критичні значення розмірних величин, $(T_c; \rho_c; P_c)$, різні для кожної речовини і визначаються експериментально.

3. Порівняння з експериментальними даними для конкретних речовин

Зв'язок між комірковою моделлю та конкретною речовиною можна встановити шляхом узгодження координат критичної точки. Для фіксованого значення $f = J_2/J_1$ координати критичної точки моделі в безрозмірних величинах є відомими. Тоді дві експериментальні координати критичної точки дають можливість визначити два розмірні параметри моделі J_1 і v для заданої речовини.

Наприклад, якщо відомі експериментальні значення критичної температури T_c й масової густини ρ_c , а також відповідні модельні величини T_c^* і n_c^* , то параметри J_1 і v визначаються з рівнянь (3) та (4):

$$J_1 = \frac{k_B T_c}{T_c^*}, \quad v = v_D \equiv \frac{M_{\text{mol}} n_c^*}{N_A \rho_c}. \quad (5)$$

Після визначення J_1 і v теоретичне значення критичного тиску розраховується за формулою

$$P_c^{(\text{model})} = \frac{P_c^* J_1}{v_D}, \quad (6)$$

і його можна порівняти з відповідним експериментальним значенням.

Аналогічно можна використати іншу пару величин – критичну температуру та критичний тиск. Якщо відомі експериментальні значення T_c і P_c , а також відповідні модельні величини T_c^* і P_c^* , то:

$$J_1 = \frac{k_B T_c}{T_c^*}, \quad v = v_P \equiv \frac{P_c^* k_B T_c}{P_c T_c^*}, \quad (7)$$

а теоретичне значення критичної густини визначається як

$$\rho_c^{(\text{model})} = \frac{M_{\text{mol}} n_c^*}{N_A v_P}. \quad (8)$$

Це значення, у свою чергу, можна порівняти з експериментальною критичною густиною.

Далі розглянемо обидва варіанти. Для розрізнення способів визначення об'єму комірки використовуватимемо позначення v_D і v_P . Умову (5) надалі називатимемо умовою узгодженості густин, а умову (7) – умовою узгодженості тисків. Зауважимо, що для визначення двох розмірних параметрів моделі J_1 і v можна використати й іншу пару експериментальних термодинамічних величин.

Порівняння з експериментальними даними будемо виконувати для двох однокомпонентних плиннів – діоксиду вуглецю (carbon dioxide, CO₂) і води (water, H₂O), а також для мастил POE5 (C₂₅H₄₄O₈), POE7 (C₃₃H₆₀O₈) і POE9 (C₄₁H₇₆O₈) на основі поліолових ефірів (polyol ester lubricants). Основна відмінність між мастилами POE5, POE7 і POE9 полягає в хімічному складі базового ефіру та їхній кінематичній в'язкості. Чим вищий номер мастила, тим більшою є його кінематична в'язкість за робочих температур. Хімічна відмінність між POE5, POE7 і POE9 полягає у структурі молекул спиртів і кислот, з яких синтезують ці ефіри. Хоча всі вони є поліоловими ефірами (реакція багатоатомних спиртів з жирними кислотами), різниця в номері визначається довжиною та розгалуженістю ланцюгів. Чим вищий номер, тим складніша й важча молекула ефіру.

Використовуватимемо наявні експериментальні дані щодо координат критичних точок рідина-пара CO₂ [26, 27] і H₂O [28–31], а також довідкові критичні параметри для POE5, POE7 і POE9 [32]. Критичні й молекулярні характеристики цих речовин подано в табл. 1.

Отже, перейдемо до визначення мікроскопічних параметрів коміркової моделі плинку із взаємодією Кюрі-Вейса на основі узгодженості з експериментальними даними. Використовуючи умову узгодженості густин (5), розрахуємо теоретичні значення критичного тиску, а використовуючи умову узгодженості тисків (7) – теоретичні значення критичної густини. Проведемо також аналіз узгодженості моделі з експериментальними даними в критичних точках на основі коефіцієнта стисливого

Таблиця 1. Критичні параметри, молярні маси й маси молекул досліджуваних речовин

Величина	CO ₂	H ₂ O	POE5	POE7	POE9
Критична температура T_c , К	304,1	647,1	890,0	940,0	970,0
Критична густина ρ_c , кг/м ³	467,6	322,0	262,8	241,0	220,3
Критичний тиск P_c , ·10 ⁶ Па	7,38	22,06	1,270	1,030	0,885
Молярна маса M_{mol} , кг/моль	0,044	0,018	0,473	0,585	0,697
Маса молекули m_0 , ·10 ⁻²⁶ кг	7,3	3,0	78,5	97,1	115,8

сті й дослідимо вплив параметра f на відтворення моделлю експериментального значення коефіцієнта стисливості. У завершальній частині статті проаналізуємо потрібну точку й сформулюємо основні висновки.

Спочатку розглянемо коміркову модель із взаємодією Кюрі–Вейса, коли параметр $f = 1,5$. У цьому випадку координати критичної точки моделі такі [16]:

$$T_c^* = 0,2513, \quad n_c^* = 0,5039, \quad P_c^* = 0,04886. \quad (9)$$

Таблиця 2. Мікроскопічні параметри коміркової моделі розраховані для різних речовин. Тут v_D – значення об'єму комірки розраховане з (5), v_P – значення об'єму комірки розраховане з (7). Числові значення одержано для $f = 1,5$

Речовина	$J_1, \cdot 10^{-20}$ Дж	$v_P, \text{\AA}^3$	$v_D, \text{\AA}^3$
CO ₂	1,67	110,6	78,7
H ₂ O	3,56	78,7	46,8
POE5	4,89	1881,2	1505,9
POE7	5,16	2449,9	2031,0
POE9	5,33	2942,3	2647,2

Таблиця 3. Значення тиску в критичній точці. Тут P_c – експериментальні дані, $P_c^{(\text{model})}$ – тиск, розрахований з умови узгодженості густин (5). Обчислення проведені для $f = 1,5$

Речовина	$P_c, \cdot 10^6$ Па	$P_c^{(\text{model})}, \cdot 10^6$ Па	$\delta_P, \%$
CO ₂	7,38	10,37	~29
H ₂ O	22,06	37,14	~41
POE5	1,270	1,587	~20
POE7	1,030	1,242	~17
POE9	0,885	0,984	~10

Таблиця 4. Значення масової густини в критичній точці. Тут ρ_c – експериментальні дані, $\rho_c^{(\text{model})}$ – густина, розрахована з умови узгодженості тисків (7). Обчислення проведені для $f = 1,5$

Речовина	$\rho_c, \text{кг м}^{-3}$	$\rho_c^{(\text{model})}, \text{кг м}^{-3}$	$\delta_D, \%$
CO ₂	467,6	332,8	~40
H ₂ O	322,0	191,3	~68
POE5	262,8	210,4	~25
POE7	241,0	199,8	~21
POE9	220,3	198,2	~11

Значення мікроскопічних параметрів моделі J_1 і v для п'яти речовин з табл. 1, наведено в табл. 2. Як бачимо з табл. 2, значення v , отримані за умови узгодженості тисків, завжди більші, ніж відповідні значення, отримані за умови узгодженості густин, $v_P > v_D$.

Тепер на основі отриманих значень мікроскопічних параметрів, розрахуємо теоретичні значення тиску (6) за умови узгодженості густин і теоретичне значення критичної густини (8) за умови узгодженості тисків. Результати наведено в табл. 3 і 4 відповідно. Для кількісної оцінки розбіжностей між експериментальними й теоретичними результатами ми використали відносне відхилення:

$$\delta_P = \frac{|P_c - P_c^{(\text{model})}|}{P_c^{(\text{model})}} \cdot 100\%, \quad (10)$$

для тиску в табл. 3, і

$$\delta_D = \frac{\rho_c - \rho_c^{(\text{model})}}{\rho_c^{(\text{model})}} \cdot 100\% \quad (11)$$

для густини в табл. 4.

Вибір об'єму комірки. Із співвідношень (5)–(8) випливає зв'язок між двома способами визначення об'єму комірки:

$$\frac{v_P}{v_D} = \frac{P_c^{(\text{model})}}{P_c} = \frac{\rho_c}{\rho_c^{(\text{model})}}. \quad (12)$$

У подальших розрахунках використовуватимемо

$$v = v_D, \quad (13)$$

тобто значення об'єму комірки, визначене з умови узгодження критичної густини. За такого вибору критична температура і критична густина відтворюються точно за побудовою, тоді як критичний тиск є незалежним передбаченням моделі.

3.1. Залежність узгодження критичних значень тиску від параметра f

У табл. 5 наведено порівняння критичного тиску для досліджуваних речовин із теоретично розрахованим значенням (6) з різними значеннями параметра f , а саме: $f = 1,0$, що відповідає термодинамічній межі стійкості моделі [14, 15], $f = 2,0$, і $f = 10,0$. Аналогічні результати для випадку $f = 1,5$ наведено в табл. 3.

Таблиця 5. Порівняння розрахованого та експериментального критичних тисків для вибраних речовин. Обчислення проведені для різних значень параметра f

Речовина	$P_c, \cdot 10^6$ Па	$f = 1,0$		$f = 2,0$		$f = 10,0$	
		$P_c^{(model)}, \cdot 10^6$ Па	$\delta_P, \%$	$P_c^{(model)}, \cdot 10^6$ Па	$\delta_P, \%$	$P_c^{(model)}, \cdot 10^6$ Па	$\delta_P, \%$
CO ₂	7,38	10,27	~28	10,38	~29	10,38	~29
H ₂ O	22,06	36,80	~40	37,17	~41	37,18	~41
POE5	1,270	1,572	~19	1,588	~20	1,588	~20
POE7	1,030	1,231	~16	1,244	~17	1,244	~17
POE9	0,885	0,975	~9	0,985	~10	0,985	~10

Вибір значення параметра f . Згідно з даними табл. 5, величина відхилення розрахованого критичного тиску від експериментального для кожної із речовин змінюється незначно (приблизно на 1%) зі зміною f від 1 до 10. Коли $f = 1,5$, це відхилення таке ж, як і з більшими f (див. табл. 5 і 3). Подальші розрахунки виконуватимемо для параметра $f = 1,5$. Таке саме значення f було використано у праці [16], присвяченій опису потрійної точки в моделі з ефективним температурно-залежним притяганням.

Як свідчать дані табл. 3 та 5, для розглянутих речовин відхилення модельного критичного тиску від експериментального послідовно зменшується в ряду H₂O–CO₂–POE5–POE7–POE9, тобто зі зростанням молярної маси. Найкраще узгодження отримано для POE9, а найбільше відхилення – для H₂O. Така тенденція може вказувати на більшу придатність середньопольового опису для систем, утворених великими молекулами. Водночас значне відхилення для води може бути пов'язане зі специфічним характером її міжмолекулярних взаємодій, зокрема водневими зв'язками й просторовими кореляціями, які не враховуються в цій середньопольовій моделі.

3.2. Деякі додаткові мікроскопічні величини моделі

У межах коміркової моделі плинку із взаємодією Кюрі–Вейса й великого канонічного ансамблю [25], виникає кілька додаткових величин і відповідних позначень. Вони можуть бути виражені через основні мікроскопічні параметри J_1 , v і відношення f . Цими величинами є константа зв'язку відштовхувальної взаємодії, $J_2 = fJ_1$, лінійний розмір комірки, $c = v^{1/3}$, числова густина

Таблиця 6. Порівняльні дані розрахованих мікроскопічних величин моделі для п'яти речовин (CO₂, H₂O, POE5, POE7, POE9)

Величина	CO ₂	H ₂ O	POE5	POE7	POE9
$J_1, \cdot 10^{-20}$ Дж	1,67	3,56	4,89	5,16	5,33
$J_2, \cdot 10^{-20}$ Дж	2,51	5,33	7,33	7,75	7,99
$v, \text{\AA}^3$	78,7	46,8	1505,9	2031,0	2647,2
$c, \text{\AA}$	4,3	3,6	11,5	12,7	13,8
$n_c, \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-3}$	6,4	10,8	0,33	0,25	0,19
$\Lambda_J, \text{\AA}$	0,076	0,081	0,013	0,012	0,011
$\Lambda, \text{\AA}$	0,151	0,161	0,027	0,024	0,021
$v^*, \cdot 10^9$	0,00018	0,000088	0,61	1,2	2,2
$n_c v$	~0,5	~0,5	~0,5	~0,5	~0,5

частинок у критичній точці, $n_c = \rho_c N_A / M_{\text{mol}}$, довжина теплової хвилі де Бройля в критичній точці, $\Lambda_c = (2\pi\hbar^2 / (m_0 k_B T_c))^{1/2}$, а також $\Lambda_J = (2\pi\hbar^2 / (m_0 J_1))^{1/2}$, де m_0 – це маса однієї молекули. Ще однією величиною, яка виникає під час розрахунків [25], є відношення об'єму комірки до величини Λ_J^3 , $v^* = v / \Lambda_J^3$. Усі ці величини наведено в табл. 6 для п'яти досліджуваних речовин.

Результати розрахунків констант глобального притягання J_1 і локального відштовхування J_2 для п'яти речовин (CO₂, H₂O, POE5, POE7, POE9) показують, що їхні значення зростають зі збільшенням температури критичної точки. Послідовне зростання значень J_1 і J_2 для мастил на основі поліолових ефірів відбувається із збільшенням їхньої молярної маси.

Об'єм комірки v для малих молекул (H₂O, CO₂) має порядок 50–80 $\text{\AA}^3$, тоді як для поліолових ефірних мастил POE5, POE7 і POE9 він становить тисячі $\text{\AA}^3$. Модельне значення v для води є наймен-

шим. Лінійний розмір комірки $c = (\rho_c^*/n_c)^{1/3} \approx (0,5/n_c)^{1/3}$ має порядок міжмолекулярної відстані: для речовин CO_2 і H_2O він становить кілька ангстрем, а для РОЕ5, РОЕ7 і РОЕ9 – кілька нанометрів.

Критична числова густина n_c – це кількість частинок (молекул) в одиниці об'єму в критичній точці. Речовина H_2O має найбільшу критичну густину, CO_2 – середню густину. Густини n_c для РОЕ5, РОЕ7 і РОЕ9 на два порядки менші, ніж для H_2O .

Безрозмірний об'єм $v^* = v/\Lambda_J^3$ характеризує співвідношення між об'ємами v і Λ_J^3 . Коли $v^* \gg 1$, квантовими ефектами можна знехтувати, і система добре описуватиметься класичною статистичною фізикою. Для CO_2 і H_2O отримано $v^* \sim 10^5$, а для РОЕ5, РОЕ7 і РОЕ9 – $v^* \sim 10^9$. Таким чином, для всіх досліджуваних речовин реалізується класичний режим, причому для мастил він виражений значно сильніше.

4. Критичний коефіцієнт стисливості як критерій узгодженості моделі з експериментом

Критичний коефіцієнт стисливості є безрозмірною характеристикою критичної точки й визначається співвідношенням

$$Z_c = \frac{P_c}{n_c k_B T_c}. \quad (14)$$

Величина Z_c дорівнює відношенню фактичного критичного тиску до тиску ідеального газу за тих самих температури T_c і числової густини n_c . Використовуючи співвідношення (4) між числовою та масовою густиною, експериментальне значення для Z_c можна розрахувати за формулою

$$Z_c^{(\text{exp})} = \frac{P_c M_{\text{mol}}}{\rho_c N_A k_B T_c}. \quad (15)$$

Таблиця 7. Порівняння значень критичного коефіцієнта стисливості для досліджуваних речовин. Тут $Z_c^{(\text{exp})} = P_c/(n_c k_B T_c)$, $Z_c^{(\text{model})} = P_c^*/(n_c^* T_c^*)$

Речовина	$Z_c^{(\text{exp})}$	$Z_c^{(\text{model})}$	δ_Z , %
CO_2	0,275	0,386	~29
H_2O	0,229	0,386	~41
РОЕ5	0,309	0,386	~20
РОЕ7	0,320	0,386	~17
РОЕ9	0,347	0,386	~10

Для коміркової моделі відповідна величина виражається лише через приведені координати критичної точки:

$$Z_c^{(\text{model})} = \frac{P_c^*}{n_c^* T_c^*}. \quad (16)$$

Таким чином, з фіксованим $f = J_2/J_1$ величина $Z_c^{(\text{model})}$ не залежить від масштабних параметрів J_1 і v і є однаковою для всіх речовин, з якими зіставляється модель. Коли $f = 1,5$, використовуючи значення (9), одержуємо

$$Z_c^{(\text{model})} \simeq 0,386. \quad (17)$$

Критичний коефіцієнт стисливості має безпосередній зв'язок із двома способами визначення об'єму комірки, розглянутими в розділі 3. Із (5), (7), (15) і (16) випливає:

$$\frac{v_P}{v_D} = \frac{Z_c^{(\text{model})}}{Z_c^{(\text{exp})}}. \quad (18)$$

За умови узгодження густин, $v = v_D$, критичні температура та густина відтворюються точно. Тоді для цього вибору

$$\frac{P_c^{(\text{model})}}{P_c} = \frac{Z_c^{(\text{model})}}{Z_c^{(\text{exp})}}, \quad (19)$$

тобто розбіжність критичного тиску, розглянута в розділі 3, безпосередньо визначає розбіжність критичних коефіцієнтів стисливості. У цьому сенсі аналіз Z_c не є незалежною додатковою перевіркою, а дає безрозмірне формулювання умови узгодженості трьох координат критичної точки.

Результати порівняння експериментальних значень критичного коефіцієнта стисливості для п'яти розглянутих речовин із відповідним модельним значенням наведено в табл. 7. Для кількісної оцінки розбіжності між експериментальним і модельним значеннями використано відносне відхилення

$$\delta_Z = \frac{|Z_c^{(\text{exp})} - Z_c^{(\text{model})}|}{Z_c^{(\text{model})}} \cdot 100\%. \quad (20)$$

Для розглянутих речовин експериментальні значення становлять $Z_c^{(\text{exp})} = 0,229\text{--}0,347$, тоді як з

$f = 1,5$ модель дає $Z_c^{(\text{model})} \simeq 0,386$. Як видно з табл. 7, для всіх п'яти речовин

$$Z_c^{(\text{model})} > Z_c^{(\text{exp})}, \quad (21)$$

що відповідає систематичному завищенню критичного тиску, коли $v = v_D$. Для багатьох простих молекулярних плиннів характерні значення Z_c лежать в інтервалі 0,23–0,30 [7, табл. 5.1]. Для розглянутих поліолових ефірів значення $Z_c^{(\text{exp})}$ є вищими і наближаються до модельного значення.

Постає питання, чи можна усунути цю розбіжність шляхом зміни параметра $f = J_2/J_1$. Результати розрахунку критичних координат для різних f наведено в табл. 8. У термодинамічно стійкій області $f \geq 1$ модельний коефіцієнт стисливості змінюється лише у вузькому інтервалі

$$0,382373 \leq Z_c^{(\text{model})}(f) \leq 0,386294. \quad (22)$$

Отже, навіть мінімальне модельне значення, яке досягається поблизу $f = 1$, перевищує $Z_c^{(\text{exp})}$ для всіх розглянутих речовин. Тому жодне фізично допустиме значення $f \geq 1$ не дає можливості виконати умову $Z_c^{(\text{model})} = Z_c^{(\text{exp})}$.

Зі збільшенням f критична температура T_c^* і критична числова густина n_c^* дещо зменшуються, тоді як $Z_c^{(\text{model})}$ слабко зростає і швидко насичується. У граничному випадку $f \rightarrow \infty$ одержуємо $T_c^* \rightarrow 1/4$, $n_c^* \rightarrow 1/2$, а критичний коефіцієнт стисливості прямує до точного значення

$$Z_c^{(\text{model})}(f \rightarrow \infty) = 2 \ln 2 - 1 \simeq 0,386294. \quad (23)$$

Граничний випадок $f \gg 1$ відповідає сильному локальному відштовхуванню, яке пригнічує стани з багаточастинковим заповненням комірок; у цьому випадку поведінка моделі переходить до поведінки класичного ґраткового газу [15]. Цікаво зазначити, що значення $Z_c = 0,386$ також було одержано в роботі [33] для класичного ґраткового газу в середньопольовому наближенні, а для класичної моделі Ван дер Ваальса $Z_c^{\text{vdW}} = \frac{3}{8} = 0,375$ [7].

Отже, критичний коефіцієнт стисливості вказує на структурне обмеження моделі: зміною співвідношення локального відштовхування й глобального притягання f неможливо одночасно узгодити

експериментальні значення T_c , ρ_c і P_c . Для вибраного набору речовин узгодження послідовно покращується від H_2O до РОЕ9, оскільки відповідні експериментальні значення $Z_c^{(\text{exp})}$ наближаються до майже незалежного від f модельного значення $Z_c^{(\text{model})} \simeq 0,386$. Особливий інтерес становить тенденція, простежувана в ряду РОЕ5–РОЕ7–РОЕ9, однак для встановлення її загального зв'язку з розміром молекул або їхньою молярною масою необхідно провести порівняння з ширшим набором речовин.

5. Потрійна точка та співвідношення між температурами критичної і потрійної точок

Для досліджуваних речовин поряд із критичними характеристиками відомі також дані щодо координат потрійних точок. У потрійній точці три фази речовини можуть перебувати в рівновазі за тих самих значень температури й тиску, але за різних густин. Параметри потрійних точок CO_2 [26],

Таблиця 8. Координати критичної точки й критичний коефіцієнт стисливості $Z_c^{(\text{model})}$ для різних значень параметра f . Значення експериментального критичного коефіцієнта стисливості $Z_c^{(\text{exp})}$ рівні 0,275, 0,229, 0,309, 0,320, 0,347 для CO_2 , H_2O , РОЕ5, РОЕ7, РОЕ9 відповідно

f	T_c^*	n_c^*	P_c^*	$Z_c^{(\text{model})}$
1,0	0,261408	0,535499	0,0535261	0,382373
1,00001	0,261408	0,535498	0,0535258	0,382373
1,0001	0,261403	0,535482	0,0535234	0,382375
1,001	0,261353	0,535321	0,0534998	0,382393
1,01	0,260870	0,533762	0,0532703	0,382573
1,05	0,258989	0,527745	0,0523838	0,383258
1,1	0,257135	0,521888	0,0515199	0,383916
1,2	0,254567	0,513896	0,0503397	0,384799
1,3	0,252967	0,508981	0,0496136	0,385333
1,5	0,251285	0,503869	0,0488583	0,385883
1,7	0,250567	0,501703	0,0485384	0,386114
2,0	0,250169	0,500507	0,0483616	0,386241
2,5	0,250023	0,500068	0,0482969	0,386287
3,0	0,250003	0,500009	0,0482882	0,386293
3,5	0,250000	0,500001	0,0482870	0,386294
4,0	0,250000	0,500000	0,0482868	0,386294
5,0	0,250000	0,500000	0,0482868	0,386294
7,0	0,250000	0,500000	0,0482868	0,386294
10,0	0,250000	0,500000	0,0482868	0,386294

Таблиця 9. Довідкові дані щодо координат потрійних точок досліджуваних речовин, а також значення відношення T_c/T_{tr}

Величина	CO ₂	H ₂ O	POE5	POE7	POE9
Температура T_{tr} , К	216,592	273,16	250,0	250,0	250,0
Густина рідини ρ_{tr}^l , кг/м ³	1178,53	999,793	1053,9	1011,8	989,8
Тиск P_{tr} , Па	$0,51795 \cdot 10^6$	611,657	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
T_c/T_{tr}	1,40	2,37	3,56	3,76	3,88

H₂O [34] та POE5, POE7, POE9 [32], а також відношення T_c/T_{tr} наведено в табл. 9. Щодо густини тут наведено лише значення для рідинної фази, відповідних значень для газової й твердої фаз не наведено. Слід зазначити, що в роботі [26] для CO₂ і в роботі [34] для H₂O температуру й тиск у потрійній точці визначено за експериментальними даними, тоді як густину рідини у потрійній точці розраховано з використанням рівнянь стану. У NISTIR 8263 [32] критичні величини T_c , ρ_c , P_c для POE5, POE7, POE9 (табл. 1) визначаються шляхом оптимізації параметрів рівняння стану на основі експериментальних даних. Температура $T_{tr} = 250,0$ К і тиск $P_{tr} = 1,0 \cdot 10^{-12}$ Па у потрійній точці для цих мастил (табл. 9) не є експериментально визначеними величинами, а використовуються як умовні опорні параметри рівняння стану. Натомість гу-

стина рідини ρ_{tr}^l з цими значеннями температури й тиску обчислюється за побудованим рівнянням стану для кожного мастила окремо.

Особливий інтерес становить відношення критичної температури T_c до температури потрійної точки T_{tr}

$$R_T = \frac{T_c}{T_{tr}} = \frac{T_c^*}{T_{tr}^*}, \quad (24)$$

яке істотно відрізняється для різних речовин. Використаємо результати роботи [16] для демонстрації можливості відтворити різні значення цієї величини в межах коміркової моделі.

У роботі [16] виконано модифікацію коміркової моделі плинну із взаємодією типу Кюри–Вейса шляхом введення ефективного температурно-залежного потенціалу притягання. Це дало змогу отримати якісно нову фазову діаграму узагальненої моделі, що містить, крім критичної точки, потрійну точку.

Параметри J_1 і v коміркової моделі Кюри–Вейса було визначено в розділі 3 на основі експериментальних даних для критичних точок досліджуваних речовин. Надалі ці параметри вважаються фіксованими і не перевизначаються за даними потрійної точки.

На відміну від базової коміркової моделі з температурно-незалежною притягальною взаємодією, узагальнена модель Кюри–Вейса враховує різну температурну поведінку ефективного притягання в різних фазах [16]. Саме ця особливість призводить до появи на фазовій діаграмі потрійної точки (див. рис. 1, взятий із [16]). У роботі [16] різні фази, які виникають у межах статистико-механічного опису моделі, позначались як фаза I, фаза II, фаза III тощо. Ці фази характеризуються різними інтервалами значень густини. За температур, нижчих за критичну, між кожною парою послідовних

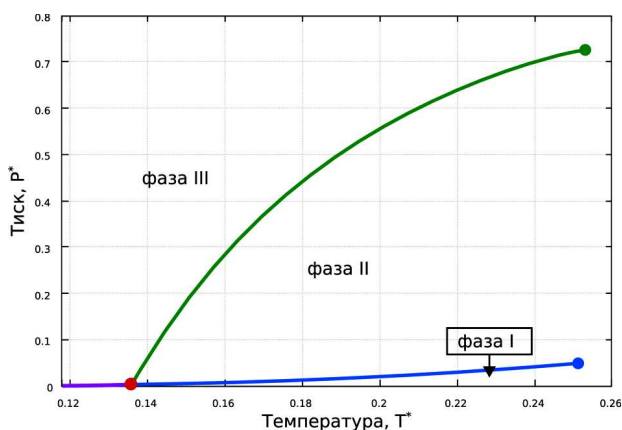


Рис. 1. Фазова діаграма коміркової моделі плинну з температурно-залежним притяганням. Сині, зелені та фіолетові криві – лінії фазового переходу першого роду між фазами. Лінія співіснування фаз I–II показана синім кольором, лінія співіснування фаз II–III – зеленим, а лінія I–III – фіолетовим. У високотемпературній області синя та зелена криві закінчуються в критичних точках, позначених кружечками. Червоний кружечок позначає потрійну точку

Таблиця 10. Розраховані координати потрійної точки

та відношення $R_T = T_c/T_{tr}$ для різних наборів параметрів (α_I ; α_{II} ; α_{III}).Для досліджуваного випадку $f = 1,5$ значення критичної температури $T_c^* = 0,2513$

(α_I ; α_{II} ; α_{III})	T_{tr}^*	n_{tr}^{*I}	n_{tr}^{*II}	n_{tr}^{*III}	$P_{tr}^* \cdot 10^{-4}$	T_c/T_{tr}
(0; 0,1; 0,20)	0,055950	0,000031	0,999969	1,999969	0,01729048	4,49
(0; 0,1; 0,21)	0,060762	0,000076	0,999924	1,999924	0,04624063	4,14
(0; 0,1; 0,22)	0,065385	0,000159	0,999841	1,999841	0,1038403	3,84
(0; 0,1; 0,23)	0,069824	0,000293	0,999708	1,999708	0,2041818	3,60
(0; 0,1; 0,24)	0,074081	0,000491	0,999511	1,999511	0,3622711	3,39
(0; 0,1; 0,26)	0,082081	0,001114	0,998890	1,998890	0,9083030	3,06
(0; 0,1; 0,28)	0,089442	0,002076	0,997932	1,997925	1,836964	2,81
(0; 0,1; 0,30)	0,096223	0,003386	0,996627	1,996606	3,206628	2,61
(0; 0,1; 0,32)	0,102482	0,005028	0,994993	1,994944	5,039182	2,45
(0; 0,1; 0,34)	0,108270	0,006968	0,993062	1,992965	7,327698	2,32

фаз можуть відбуватися фазові переходи першого роду, які характеризуються стрибкоподібною зміною густини. Фаза I має найменшу густину, фаза II – дещо більшу, фаза III – ще більшу, і так далі. У цьому розділі ми обмежимося лише цими першими трьома фазами. За феноменологічною аналогією з однокомпонентними речовинами фази I, II і III можна інтерпретувати як аналоги газової, рідинної та високогустинної фаз відповідно. Ідентифікація фази III із твердою фазою має умовний характер, оскільки модель не містить параметра порядку, що описує кристалічну структуру.

Кожний із трьох фаз $\pi = I, II, III$ відповідає власна температурна залежність ефективної притягальної взаємодії:

$$J_\pi(T^*) = J_1 \varphi_\pi(T^*),$$

$$\varphi_\pi(T^*) = \begin{cases} \left(\frac{T^*}{T_c^*}\right)^{-\alpha_\pi}, & T^* < T_c^*, \\ 1, & T^* \geq T_c^*. \end{cases} \quad (25)$$

У потрійній точці з температурою $T^* = T_{tr}^*$ всі три фази співіснують у стані термодинамічної рівноваги. Це означає, що коли $T = T_{tr}$, три фази I, II і III мають однакові значення хімічного потенціалу й тиску. Відповідно, три лінії фазового співіснування I–II, II–III і I–III перетинаються в одній точці (T_{tr}, P_{tr}) . Координати потрійної точки узагальненої моделі визначаються вибором параметрів α_I , α_{II} і α_{III} . Для фази I вибираємо $\alpha_I = 0$, тому ефективне притягання не залежить від температури. Для фаз II і III використовуємо додатні значення для α_{II} і α_{III} , причому $\alpha_{III} > \alpha_{II}$. Зі зниженням температури ефективна притягальна взаємодія у

фазах II і III посилюється, а у фазі III це посилення відбувається швидше, ніж у фазі II. Фазова діаграма на рис. 1 відображає температурний інтервал від надкритичної області $T^* > T_c^*$ до найнижчого значення температури, що задовольняє умову стійкості $J_2 > J_\pi(T^*)$. Нижче цього температурного порогу притягальна взаємодія починає переважати над відштовхувальною, унаслідок чого інтеграл у виразі для великої статистичної суми стає розбіжним. Параметри критичних точок на рис. 1 збігаються з відповідними параметрами для коміркової моделі плинку з постійними взаємодіями. Це узгоджується з припущенням щодо $J_\pi(T^*)$: після досягнення критичного значення T_c^* функція $J_\pi(T^*)$ стає постійною для всіх $T^* \geq T_c^*$ [16].

Змінюючи параметри α_I , α_{II} і α_{III} , можна отримувати різні значення відношення $R_T = T_c/T_{tr}$, включно зі значеннями, характерними для реальних речовин. Для ілюстрації цієї можливості було розглянуто кілька значень параметра α_{III} з фіксованими α_I і α_{II} . Для кожного набору (α_I , α_{II} , α_{III}) визначено координати потрійної точки T_{tr}^* , n_{tr}^{*I} , n_{tr}^{*II} , n_{tr}^{*III} , P_{tr}^* , а також обчислено відношення R_T (24). Отримані результати подано в табл. 10.

Дані табл. 10 свідчать, що координати потрійної точки й відношення T_c/T_{tr} є чутливими до вибору параметрів, які задають температурну залежність притягальної взаємодії. Для розглянутих наборів параметрів зміна α_{III} з фіксованими α_I і α_{II} зумовлює суттєву зміну відношення T_c/T_{tr} . Можна стверджувати, що модифікація моделі дає можливість за допомогою додаткового параметра, α_{III} , відтворити значення R_T у широ-

кому діапазоні можливих експериментальних значень. Зокрема, коли $\alpha_I = 0$, $\alpha_{II} = 0,1$, значення $0,21 < \alpha_{III} < 0,24$ добре охоплюють діапазон значень $3,56 \leq R_T \leq 3,88$ для розглянутих мастил РОЕ5, РОЕ7, РОЕ9 (табл. 9). Водночас значення α_{III} з інтервалу $0,32 < \alpha_{III} < 0,34$ відтворюють результати для води.

Зазначимо, що наведений аналіз потрійної точки має ілюстративний характер. На відміну від критичної точки, положення потрійної точки не є незалежним передбаченням моделі після визначення параметрів J_1 і v , оскільки воно залежить від додаткових параметрів α_I , α_{II} і α_{III} , які задають температурну залежність ефективного притягання. Мета цього аналізу – показати, що узагальнена модель дає можливість варіювати відношення T_c/T_{tr} у широкому діапазоні, який охоплює значення, характерні для реальних однокомпонентних плинів. Для H_2O і CO_2 порівняння виконується з фізичними потрійними точками, тоді як для РОЕ5, РОЕ7 і РОЕ9 наведені значення T_{tr} є опорними параметрами відповідних рівнянь стану [32].

6. Висновки

У цій роботі досліджено можливість кількісного зіставлення коміркової моделі плину із взаємодією Кюрі–Вейса з експериментальними критичними параметрами реальних плинів. Дослідження проведено для H_2O , CO_2 і трьох мастил на основі поліолових ефірів – РОЕ5 ($C_{25}H_{44}O_8$), РОЕ7 ($C_{33}H_{60}O_8$) і РОЕ9 ($C_{41}H_{76}O_8$).

Показано, що мікроскопічні параметри моделі можна визначити за експериментальними координатами критичної точки. З використанням критичної температури T_c і критичної густини ρ_c константа глобального притягання J_1 і об'єм комірки v визначаються однозначно, а критичний тиск є незалежним передбаченням моделі. Для досліджуваних речовин відхилення розрахованого критичного тиску від експериментального становить приблизно 10–41%.

Встановлено також, що зміна відношення констант локального відштовхування та глобального притягання $f = J_2/J_1$ у широкому інтервалі $1 \leq f \leq 10$ лише слабо впливає на розрахований критичний тиск. Відповідно, відхилення від експериментального P_c не можна усунути простим вибором параметра f .

Узгодженість трьох координат критичної точки природно характеризується критичним коефіцієнтом стисливості Z_c . Для $f \geq 1$ модель дає $Z_c^{(model)} \simeq 0,382\text{--}0,386$, а в граничному випадку $f \rightarrow \infty$ одержуємо точну границю $Z_c^{(model)} = 2 \ln 2 - 1 \simeq 0,386$. Ці значення є близькими до результату Ван дер Ваальса $Z_c = 3/8$ і середньопольового результату для класичного ґраткового газу $Z_c = 0,386$ [33] і систематично перевищують експериментальні значення для досліджуваних речовин. Оскільки за узгодження з T_c і ρ_c виконується $P_c^{(model)}/P_c = Z_c^{(model)}/Z_c^{(exp)}$, ця розбіжність безпосередньо зумовлює завищення модельного критичного тиску. Зміна параметра f не дає можливості усунути цю розбіжність.

Найкраще кількісне узгодження критичного тиску й коефіцієнта стисливості спостерігається для поліолових ефірних мастил, причому воно послідовно покращується в ряду РОЕ5–РОЕ7–РОЕ9, тоді як найбільші відхилення отримано для води. Для вибраного набору речовин це вказує на тенденцію до кращого узгодження моделі із системами, утвореними великими молекулами. Ця тенденція становить особливий інтерес з огляду на можливість заповнення комірок кількома частинками й перспективи застосування моделі до систем фізики м'якої речовини та систем з обмеженими потенціалами взаємодії. Для встановлення загального зв'язку між якістю опису й розміром молекул необхідне порівняння з ширшим набором речовин.

Нарешті, на основі визначених за критичною точкою мікроскопічних параметрів J_1 і v й узагальнення моделі на випадок з ефективним притяганням, залежним від фази й температури, досліджено можливість опису потрійної точки. Показано, що зміна параметрів температурної залежності притягання дає змогу варіювати положення потрійної точки й відтворювати широкий діапазон значень відношення T_c/T_{tr} , характерних для досліджених реальних плинів. Параметри J_1 і v , визначені за характеристиками критичної точки, не перевизначаються.

Отримані результати показують як можливість, так і обмеження коміркової моделі Кюрі–Вейса для опису реальних плинів. Модель забезпечує простий зв'язок між мікроскопічними параметрами й експериментальними координатами критичної точки й після введення температурно-

залежного ефективного притягання може бути поширена на область потрійної точки. Водночас систематичне завищення критичного коефіцієнта стисливості узгоджується із середньопольовим характером моделі та вказує на необхідність її подальшого розвитку для точнішого кількісного опису реальних плиннів.

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проекту №2023.03/0201.

Автори глибоко вдячні всім воїнам Збройних Сил України, живим і загиблим, за те, що зробили це дослідження можливим.

1. D.C. Johnston. *Advances in Thermodynamics of the van der Waals Fluid* (Morgan & Claypool Publishers, 2014) [ISBN: 978-1-627-05532-1].
2. N. Goldenfeld. *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group* (Taylor & Francis Group, 2018).
3. M.E. Fisher. Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 653 (1998).
4. D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 3rd ed. (Academic Press, 2023) [ISBN: 9780323902922].
5. M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed. (Oxford University Press, 2017) [ISBN: 9780198803195].
6. K. Binder, D.W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, 6th ed. (Springer, 2019) [ISBN: 978-3-030-10758-1].
7. E.H. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon, 1971) [ISBN: 9780195053166].
8. J.P. Hansen, I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*, 4th ed. (Academic Press, 2013) [ISBN: 9780123870339].
9. Yu. Kozitsky, M. Kozlovskii, O. Dobush. Phase transitions in a continuum Curie–Weiss system: A quantitative analysis. In: *Modern Problems of Molecular Physics*. Edited by L.A. Bulavin, A.V. Chalyi (Springer International Publishing, 2018) [ISBN: 978-3-319-61109-9].
10. Yu.V. Kozitsky, M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush. A phase transition in a Curie–Weiss system with binary interactions. *Condens. Matter Phys.* **23**, 23502 (2020).
11. M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush. Phase behavior of a cell model with Curie–Weiss interaction. *J. Mol. Liq.* **353**, 118843 (2022).
12. I.V. Pylyuk, O.A. Dobush, M.P. Kozlovskii, R.V. Romanik, M.A. Shpot. Influence of attractive parts of interaction potentials on critical point parameters. *Ukr. J. Phys.* **70**, 787 (2025).
13. O.A. Dobush, M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, Yu.O. Plevachuk. Influence of microscopic parameters on phase behavior of a cell model with Curie–Weiss interaction. *Physica A* **681**, 131133 (2026).
14. O.A. Dobush, M.A. Shpot. A new special function related to a discrete Gauss–Poisson distribution and some physics of the cell model with Curie–Weiss interactions. arXiv:2412.05428 (2024).
15. O.A. Dobush, M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, R.V. Romanik, M.A. Shpot. The cell fluid model with Curie–Weiss interactions: special cases and analytical results. *Eur. Phys. J. B* **99**, 124 (2026).
16. M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush, I.V. Pylyuk, R.V. Romanik, M.A. Shpot. Triple point in a cell fluid model with effective temperature-dependent attraction. *Physica A* **692**, 131510 (2026).
17. M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush. Representation of the grand partition function of the cell model: The state equation in the mean-field approximation. *J. Mol. Liq.* **215**, 58 (2016).
18. M.P. Kozlovskii, O.A. Dobush, I.V. Pylyuk. Using a cell fluid model for the description of a phase transition in simple liquid alkali metals. *Ukr. J. Phys.* **62**, 865 (2017).
19. M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, O.A. Dobush. The equation of state of a cell fluid model in the supercritical region. *Condens. Matter Phys.* **21**, 43502 (2018).
20. I.V. Pylyuk. Fluid critical behavior at liquid–gas phase transition: Analytic method for microscopic description. *J. Mol. Liq.* **310**, 112933 (2020).
21. I.V. Pylyuk, M.P. Kozlovskii, R.V. Romanik. Microscopic description of the liquid–gas coexistence curve for Morse fluids in the immediate vicinity of the critical point. *Fluid Phase Equilib.* **600**, 114551 (2026).
22. L.A. Bulavin, Y.G. Rudnikov, A.V. Chalyi. Thermodynamic anomalies of water near its singular temperature of 42 °C. *J. Mol. Liq.* **389**, 122849 (2023).
23. L.A. Bulavin, Y.G. Rudnikov, A.V. Chalyi. Special temperatures of water in the region of its physical anomalies. *J. Mol. Liq.* **435**, 128135 (2025).
24. D. Ruelle. Superstable interactions in classical statistical mechanics. *Commun. Math. Phys.* **18**, 127 (1970).
25. R.V. Romanik, O.A. Dobush, M.P. Kozlovskii, I.V. Pylyuk, M.A. Shpot. A multiple occupancy cell fluid model with competing attraction and repulsion interactions. *J. Stat. Phys.* **193** (2026).
26. R. Span, W. Wagner. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**, 1509 (1996).
27. R. Span, W. Wagner. Equations of state for technical applications. III. Results for polar fluids. *Int. J. Thermophys.* **24**, 111 (2003).

28. D.W. Green, M.Z. Southard. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 9th ed. (McGraw-Hill Education, 2019) [ISBN: 9780071834087].
29. E.W. Lemmon, I.H. Bell, M.L. Huber, M.O. McLinden. Thermophysical properties of fluid systems. In: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Edited by P.J. Linstrom, W.G. Mallard (National Institute of Standards and Technology, 2025), retrieved September 7, 2026.
30. National Institute of Standards and Technology. mini-REFPROP – version 10.0 (2020), accessed September 7, 2026.
31. I.H. Bell, J. Wronski, S. Quoilin, V. Lemort. Pure and pseudo-pure fluid thermophysical property evaluation and the open-source thermophysical property library CoolProp. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 2498 (2014).
32. T.J. Bruno, T.J. Fortin, M.L. Huber, A. Laesecke, E.W. Lemmon, E. Mansfield, M.O. McLinden, S.L. Outcalt, R.A. Perkins, K.N. Urness, J.A. Widegren. Thermophysical Properties of Polyol Ester Lubricants. *NIST Interagency/Internal Report (NISTIR) 8263* (National Institute of Standards and Technology, 2019).
33. I.C. Sanchez, R.H. Lacombe. An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids. *J. Phys. Chem.* **80**, 2352 (1976).
34. W. Wagner, A. Pruß. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387 (2002).

Одержано 11.09.26

*I.V. Pylyuk, O.A. Dobush,
M.P. Kozlovskii, R.V. Romanik, M.A. Shpot*

CURIE-WEISS CELL FLUID MODEL: FITTING TO EXPERIMENTAL CRITICAL-POINT DATA

We examine how the Curie–Weiss cell fluid model can be quantitatively related to real fluids by determining its microscopic parameters from experimental critical-point data for water, carbon dioxide, and three polyol ester lubricants (POE5, POE7, and POE9). The microscopic parameters of the model are determined from the experimental values of the critical temperature and critical density: the global attraction coupling constant is fixed by the critical temperature, and the cell volume by the critical density. The critical pressure then follows as an independent model prediction, deviating from experimental values by 10–41% across the studied substances. Varying the ratio of local repulsion to global attraction $f = J_2/J_1$ over a wide range has only a weak effect on this deviation. For $f \geq 1$, the model's critical compressibility factor lies within a narrow range $Z_c \approx 0.382 \div 0.386$, remaining close to the mean-field van der Waals value $Z_c = 3/8 = 0.375$ and consistently overestimating experimental values. The best agreement with experiment is obtained for the polyol ester lubricants and improves along the POE5–POE7–POE9 series with increasing molar mass, suggesting that multiple-occupancy cell fluid models are well suited to systems of large molecules, particularly soft-matter systems with bounded interaction potentials. We further show that generalizing the model by introducing a temperature- and phase-dependent effective attraction allows it to describe a triple point and to reproduce the broad range of critical-to-triple temperature ratios T_c/T_{tr} characteristic of real fluids.

Keywords: cell fluid model, Curie–Weiss interaction, experimental data, critical point, triple point.