

01

Новые распределения в термодинамике

© В.П. Маслов

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: v.p.maslov@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 апреля 2016 г.

Построена модель уравнения состояния для классических газов, отвечающих неполярным молекулам, при условии, что заданы спинополь, критическая изохора и второй вириальный коэффициент для данного газа. Приводятся соответствующие распределения. Показано совпадение изотерм, построенных в рамках новой модели автора, с изотермами модели Ван-дер-Ваальса, полученными на других основаниях.

В физической литературе понятие числа степеней свободы используется для идеального газа и не связывается с взаимодействием частиц. В теории вероятностей число степеней свободы также рассматривается независимо от взаимодействия. Сказать, что число степеней свободы у двухатомной молекулы равно 5, — значит задать некоторое правило запрета. Мы говорим, что одна степень свободы у такой молекулы запрещена, а именно: мы рассматриваем молекулу как гантель и запрещаем этой молекуле колебаться как стержню. Однако если температура повышается, то колебание стержня будет иметь место и, значит, при некоторых более высоких температурах (энергиях) число степеней свободы у молекулы будет больше, а это скажется на осредненном значении числа степеней свободы всего газа, т. е. на числе коллективных степеней свободы.

В модели автора число коллективных степеней свободы рассматривается как важный независимый рациональный параметр идеального газа, так что понятие запрета не нужно определять, приводя при этом какие-либо физические объяснения.

Второй существенный момент построенной автором модели заключается в том, что число частиц N и объем V не рассматриваются отдельно, а рассматривается их отношение: число частиц, деленное на объем, то есть плотность ρ (или концентрация). Это не является

ограничением для реальной равновесной термодинамики. Рассмотрение плотности приводит к важному следствию. Оно заключается в том, что плотность не зависит от нумерации частиц, которые входят в данный объем. Частицы можно пронумеровать как угодно, но плотность от этого не изменится. При таком рассмотрении поведение классической многочастичной системы не может описываться распределением Больцмана, поскольку последнее применимо только тогда, когда при перемене мест двух частиц возникает новое состояние. Когда же рассматривается плотность частиц, если их поменять местами, нового состояния не возникает.

В данной работе делается попытка построить уравнение состояния для классических газов, обобщающее уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса.

Автором рассматривается распределение, не зависящее от нумерации частиц, называемое распределением Джентилия, или (более часто) парастатистическим распределением [1,2], которое является более общим, чем распределение Больцмана.

Как доказано автором [3–5], плотность такого распределения записывается через полилогарифм

$$\text{Li}_s(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^s} = z + \frac{z^2}{2^s} + \frac{z^3}{3^s} + \dots, \quad \text{Li}_s(1) = \xi(s), \quad \text{Re}(s) > 1, \quad (1)$$

где ξ — функции Римана, следующим образом:

$$\rho(T_r, \gamma, K) = \frac{\tilde{\Lambda}(\gamma, K)}{\xi(2 + \gamma_c)} T_r^{1+\gamma} \left(\text{Li}_{1+\gamma}(a) - \frac{1}{(K+1)^\gamma} \text{Li}_{1+\gamma}(a^{K+1}) \right), \quad (2)$$

$$P_r(T_r, \gamma, K) = \frac{\Lambda(\gamma, K)}{\xi(2 + \gamma_c)} T_r^{2+\gamma} \left(\text{Li}_{2+\gamma}(a) - \frac{1}{(K+1)^{1+\gamma}} \text{Li}_{2+\gamma}(a^{K+1}) \right), \quad (3)$$

где $T_r = T/T_c$ и $P_r = P/P_c$ — редуцированные температура и давление, T_c и P_c — температура и давление в критической точке, $a = e^{\mu/T_r}$ — активность, $\gamma = D/2 - 1$, D — число коллективных степеней свободы, $\Lambda(\gamma, K)$ и $\tilde{\Lambda}(\gamma, K)$ — нормировочные константы. Число K будем называть максимально допустимым размером кластера, что означает, что на данном уровне энергии может находиться не более K частиц.

В учебнике Ландау и Лифшица [6] в качестве исходных уравнений рассматриваются два соотношения, в которых будем через E обозначать энергию, а через N число частиц:

$$\sum_k N_k = N, \quad \sum_k \varepsilon_k N_k = E, \quad (4)$$

где $\{\varepsilon_k\}$ — дискретный набор уровней энергии (см. [7]).

Значения $\{\varepsilon_k\}$ в уравнении (4) связаны с потенциалом взаимодействия между частицами, которое в нем имеет место. Автором доказано в [8], что если перейти от взаимодействия к числу степеней свободы D , то нужно положить $\varepsilon_k = \text{const } k^{D/2}$, т. е. $E = \sum_k \text{const } k^{D/2} N_k$.

Приходим к определению нового классического идеального газа. При описании поведения многочастичных систем в начальных или краевых условиях может быть заложено взаимодействие. Например, при стрельбе из батареи пушек в начальный момент между артиллеристами взаимодействие имеет место, но сами выпущенные снаряды (шары) летят уже без взаимодействия друг с другом. Однако упругие столкновения шаров допускаются. Эта модель соответствует понятию обычного идеального газа только в том случае, если начальные данные задаются в момент времени, равный минус бесконечности.

Обобщению понятия классического идеального газа соответствует модель классической многочастичной системы, где взаимодействие отсутствует только внутри некоторых открытых областей, хотя в начальных условиях или на границе этих областей взаимодействие частиц допускается. В самой же области „идеальной“ системы возможны только упругие столкновения частиц (и правила запрета).

Для многих практических задач важно определить области, в которых нет взаимодействия (точнее, притяжения). Например, если нужно быстро перемешать металлические шарики разных размеров, это легче сделать, если шарики не намагничены. Решение этой задачи имеет ряд практических применений. Так, от скорости смешивания разных газов, например, зависит удельная тяга реактивных двигателей: чем больше скорость смешивания газов, тем сильнее тяга. Если же отсутствует притяжение между молекулами смешиваемых газов, транспортируемых по трубам, то уменьшается вероятность возникновения жидких пробок.

Параметры газа Ван-дер-Ваальса достаточно точно совпадают с параметрами нового (обобщенного) идеального газа в следующих

открытых областях: 1) в области от критической изотермы до критической изохоры, 2) в области вне газовой спинопали, 3) в области жесткой жидкости, т.е. в области ниже минимальной температуры множества изотерм, которые проходят через точку $P_r = 0$, $Z = 0$, где $Z = P_r/(\rho T_r)$ — фактор сжимаемости. Эту температуру для произвольного газа будем называть температурой Темперли. (Эта температура (отвечающая $K = \infty$) была вычислена физиком Темперли [9] для газа Ван-дер-Ваальса). Для газа Ван-дер-Ваальса эта температура равна $T_{Temperly} = 3^3/2^5 T_c$.

Та модель, которая построена автором в [3–5] и других работах для неполярных молекул, основывается не на „силах Ван-дер-Ваальса“, а на определении неизвестных констант общего идеального газа (как невзаимодействующего газа с определенным числом степеней свободы) с помощью граничных данных. Иначе говоря, в концепции автора взаимодействие (притяжение) учитывается только на границе или при плотности выше критической. Критическая плотность $\rho = \rho_c$ — это плотность, выше которой молекулы располагаются так близко друг к другу („жидкие флюиды“), что силы притяжения начинают играть роль.

Помимо критической изохоры рассматриваем открытую область обычного идеального газа, т.е. газа, для которого плотность $\rho = 0$. Граничные условия такого идеального газа хорошо определяет второй вириальный коэффициент, который, в частности, находится из уравнения Ван-дер-Ваальса. Этот коэффициент дает величину наклона изотермы при $P_r = 0$ на „диаграмме Хоугена–Ватсона“ [10].

В промежутке между прямой $\rho = 0$ и критической изотермой на диаграмме $P_r - Z$ мы имеем новый идеальный газ, т.е. газ без притяжения для неполярных молекул. Граничные условия, взятые, например, из модели Ван-дер-Ваальса, позволяют найти параметры Λ , $\bar{\Lambda}$, γ и K и построить изотермы для нового идеального газа, с тем чтобы сравнить модель автора для нового идеального газа с моделью Ван-дер-Ваальса (рис. 1).

В отличие от других моделей термодинамики, в модели, которая описана автором, основную роль играет не бинопаль — кривая устойчивого фазового перехода „пар–жидкость“ (газовая бинопаль) и „жидкость–пар“ (жидкостная бинопаль), а спинопаль — геометрическое место точек на диаграмме $Z - P_r$, в которых касательная к изотерме перпендикулярна оси P_r . Спинопаль является важным фактором описания метастабильного состояния.

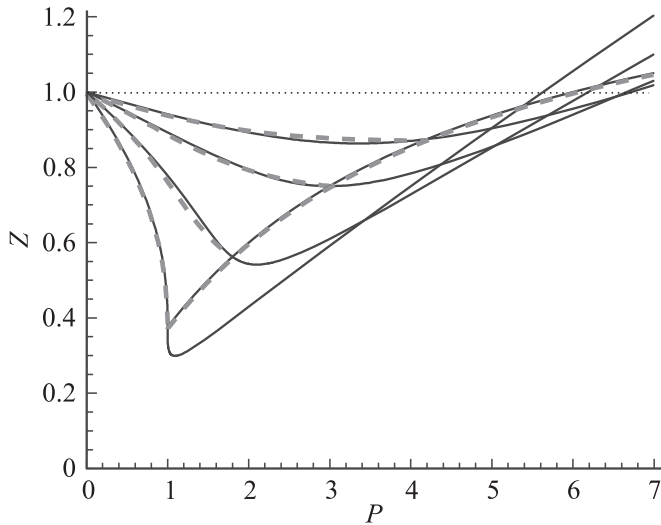


Рис. 1. На графике $P = P_r$. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса (сплошные линии) и изотермы модели автора (штриховые линии). $T_r = 1$, $T_r = 1.2$, $T_r = 1.5$, $T_r = 1.8$. Линии, трансверсальные к изотермам (сплошная для модели Ван-дер-Ваальса и пунктирная для модели автора), отвечают значению $\rho = \rho_c$.

Из соотношений (2), (3) при $K \rightarrow \infty$ получаем следующие уравнения:

$$P_r = \frac{\Lambda(\gamma) T_r^{2+\gamma} \text{Li}_{2+\gamma}(a)}{\xi(2+\gamma_c)}, \quad a = e^{\mu/T_r}, \quad \Lambda(\gamma) = \Lambda(\gamma, \infty) = \lim_{K \rightarrow \infty} \Lambda(\gamma, K), \quad (5)$$

$$\rho = \frac{\tilde{\Lambda}(\gamma) T_r^{1+\gamma} \text{Li}_{1+\gamma}(a)}{\xi(2+\gamma_c)}. \quad (6)$$

При $a = 1$ получается спинодаль, определенная выше. Этот факт выведен автором в [11]. Константы Λ , $\tilde{\Lambda}$ и γ можно найти при $a = 1$ ($\mu = 0$) из совпадения значений P_r и ρ из (5) и (6) со значениями P_{sp} и ρ_{sp} в точках спинодали Ван-дер-Ваальса. На рис. 1 и 2 приводится сравнение изотерм модели Ван-дер-Ваальса с изотермами модели автора на диаграмме Хоугена–Ватсона.

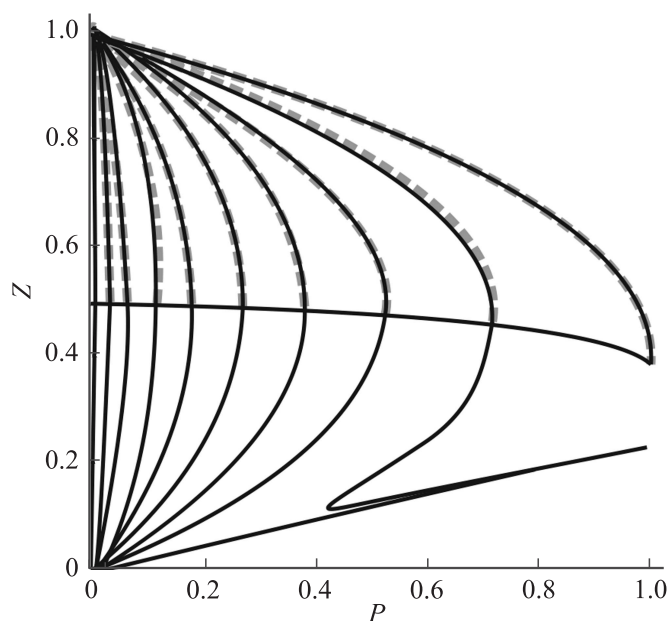


Рис. 2. На графике давление $P = P_r$. Совпадение изотерм газа по модели Ван-дер-Ваальса (сплошные линии) с изотермами газа по модели автора (штриховые линии). Изображены изотермы $T_r = 0.1, T_r = 0.2, T_r = 0.3, T_r = 0.4, T_r = 0.5, T_r = 0.6, T_r = 0.7, T_r = 0.8, T_r = 0.9, T_r = 1$. Значения $\gamma = \gamma(T_r)$ в уравнениях (5), (6) определяются из соотношения на спинодали Ван-дер-Ваальса $Z = Z_{sp}, P = P_{sp}$ при $a = 1$.

Модель жидкости без притяжения, в которой скученность ограничивает число степеней свободы отдельной молекулы, тоже должна характеризоваться числом степеней свободы, которые остались у молекулы. В свободном состоянии у молекулы есть 3 степени свободы, в том смысле, что она может передвигаться в трех направлениях. Если скученность оставляет молекуле число степеней свободы меньше двух, то можно считать, что скопление молекул с такой скученностью отвечает жидкости. Близкая модель жидкости без притяжения как плотного несжимаемого идеального газа и ранее рассматривалась некоторыми

4* Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 18

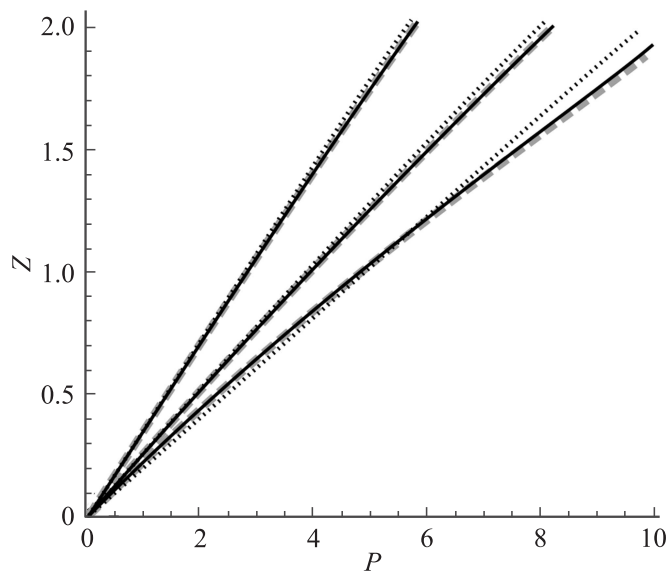


Рис. 3. На графике $P = P_r$. Изотермы $T_r = 0.4$, $T_r = 0.6$, $T_r = 0.8$. Сплошные линии — изотермы Ван-дер-Ваальса. Штрихованные линии — кривые, полученные по модели автора. Пунктирные линии — прямые, проходящие из точки $P_r = 0$, $Z = 0$ в соответствующую точку на Zeno line (т.е. на прямой $Z = 1$).

физиками [12,13]. Эту модель можно сопоставить также с известной решетчатой моделью жидкости.

Если $\gamma < 0$, то спектр около нуля становится очень разреженным (ср. (4)). Это значит, что между нулевым и первым уровнем энергии образуется щель. Этот факт строго математически доказан автором.

Этот момент показывает, что на нулевом уровне энергии может существовать некоторое значение плотности, которое сохраняется при всех значениях химического потенциала μ . Из модели Ван-дер-Ваальса это значение плотности выводится как определенная функция от температуры:

$$\rho_0(T_r) = \frac{3}{2} + \sqrt{\frac{9}{4} - \frac{8T_r}{3}}.$$

Теоретические кривые, изображенные на рис. 3, построены по соотношениям модели автора

$$\rho \equiv -\frac{\tilde{\Lambda}(\gamma)}{\xi(2+\gamma_c)} T_r^{1-\gamma} \text{Li}_{1+\gamma}(-a) + \rho_0(T_r),$$

$$P_r = -\frac{\Lambda(\gamma)}{\xi(2+\gamma_c)} T_r^{2-\gamma} \text{Li}_{2+\gamma}(-a),$$

где $\gamma \leq 0$ ($D < 2$), полилогарифм определен формулой (1) и допускает интегральное представление

$$-\text{Li}_s(-z) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{t^{s-1}}{e^t/z + 1} dt.$$

Чтобы найти все неизвестные константы для жидкостной теоретической изотермы, необходимо удовлетворить двум краевым условиям: можно выбрать кривую жидкостной бинадали и прямую $Z = 1$ (Zeno line). Для жидкостной бинадали имеем

$$P_r|_{bin} = \frac{\Lambda(\gamma)}{\xi(2+\gamma_c)} T_r^{2+\gamma} (-\text{Li}_{2+\gamma}(-e^{\mu_{bin}/T_r})),$$

$$\rho_{bin} = \rho_0(T_r) + \frac{\tilde{\Lambda}(\gamma)}{\xi(2+\gamma_c)} T_r^{1+\gamma} (-\text{Li}_{1+\gamma}(-e^{\mu_{bin}/T_r})). \quad (7)$$

Аналогичные соотношения для $P_r|_{Zeno}$ и ρ_{Zeno} на Zeno имеют вид

$$P_r|_{Zeno} = \frac{\Lambda(\gamma)}{\xi(2+\gamma_c)} T_r^{2+\gamma} (-\text{Li}_{2+\gamma}(-e^{\mu_{Zeno}/T_r})),$$

$$\rho_{Zeno} = \rho_0(T_r) + \frac{\tilde{\Lambda}(\gamma)}{\xi(2+\gamma_c)} T_r^{1+\gamma} (-\text{Li}_{1+\gamma}(-e^{\mu_{Zeno}/T_r})). \quad (8)$$

Соотношения (7), (8) дают графики, изображенные на рис. 3.

В данной работе описан новый подход, обобщающий уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, исходно не использующий модель Ван-дер-Ваальса, а опирающийся на современный аппарат теории вероятностей и теорию чисел. Представляется, что новый подход применим ко многим практически не решенным задачам технической физики.

Список литературы

- [1] *Dai W.-S.* // Ann. Phys. 2004. V. 309. P. 295.
- [2] *Maslov V.P.* // Russ. J. Math. Phys. 2014. V. 21. N 1. P. 99.
- [3] *Maslov V.P.* // Russ. J. Math. Phys. 2011. V. 18. N 4. P. 363.
- [4] *Maslov V.P.* // Math. Notes. 2013. V. 94. N 5. P. 722.
- [5] *Maslov V.P.* // Russ. J. Math. Phys. 2014. V. 21. N 2. P. 256.
- [6] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Физматлит, 2003.
- [7] *Вершик А.М.* // Функц. анализ и его прил. 1996. Т. 30. N 2. С. 19.
- [8] *Maslov V.P.* // Math. Notes. 2015. V. 98. N 1. P. 138.
- [9] *Temperly H.N.* // Proc. Phys. Soc. (L.) 1947. V. 59. P. 199.
- [10] *Бурштейн А.И.* Молекулярная физика. Новосибирск: Наука, 1986.
- [11] *Maslov V.P.* // Math. Notes. 2015. V. 97. N 3. P. 423.
- [12] *Ансельм А.И.* Основы статистической физики и термодинамики. М.: Наука, 1973.
- [13] *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1985. (Пер.: *Eyring H.J., Lin S.H., Lin S.M.* Basic chemical kinetics. New York: John Wiley & Sons Inc., 1980).