

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Л. А. Ротт

В работах [1, 2] была сформулирована новая статистическая схема изучения конденсированных систем. В основе ее используется последовательность частичных двухиндексных функций распределения. Последние учитывают условные распределения, когда определенная конфигурация произвольной группы молекул в одной ячейке объема системы сопровождается определенным набором конфигураций в других ячейках.

В настоящем сообщении на примере критической области однокомпонентного вещества показано, что с помощью предложенного метода можно получить конечные результаты для реальных систем.

Зесь объем V разделим на N равных ячеек. Указанные функции $F_{sk}(q', \dots, q^s)$ таковы, что выражение $F_{sk} dq' \dots dq^s$ определяет вероятность того, что положения произвольной группы s молекул лежат соответственно в бесконечно малых объемах $dq', \dots, dq^s$ около точек $q', \dots, q^s$, находящихся в одной из ячеек, и при условии, что остальные $N-s$ молекул распределены таким образом, что в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц.

Исходя из конфигурационной части общего гиббсовского распределения для всей системы, получены интегро-дифференциальные уравнения, которым подчиняются введенные выше функции. Для функции F_{11} уравнение имеет вид

$$\frac{\partial F_{11}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{\Theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi(|q-q'|)}{\partial q^\alpha} F_{11}^{(1)}(q, q') dq' = 0 \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (1)$$

$F_{11}^{(1)} dq dq'$ означает вероятность того, что произвольные две молекулы находятся около координат q и q' , находящихся в двух различных ячейках 1 и 2, а остальные молекулы распределены так, что в любой ячейке можно встретить не больше одной молекулы.

В соответствии с определением

$$F_{11}(q') = \int_v F_{11}^{(1)}(q, q') dq \quad (2)$$

или

$$F_{11}(q') = v F_{11}^{(1)}(q_{cp}, q'). \quad (3)$$

Здесь q_{cp} —точка в молекулярном объеме v .

Известным обобщением будет представление

$$F_{11}^{(1)}(q, q') = \frac{1}{v} \varphi(q, q') F_{11}(q'). \quad (4)$$

Для функции φ следует, что

$$\frac{1}{v} \int_v \varphi(q, q') dq' = 1. \quad (5)$$

Подставим (4) в уравнение (1) и проинтегрируем по q^a . Произведя затем фурье-преобразование, получим выражение

$$\overline{F_{11}}(\kappa) = \frac{c \delta(\kappa)}{1 + \frac{1}{\Theta v} \overline{\Phi(v)}}, \quad (6)$$

где $\overline{F_{11}}(\kappa)$ — фурье-трансформанта функции $F_{11}(q)$

$$\overline{\Phi}(\kappa) = \int_{v-v_1} \left[\Phi \varphi - \int \Phi \frac{\partial \varphi}{\partial q^a} dq^a \right] e^{i\kappa(q-q')} dq'; \quad \varphi = \varphi(|q - q'|). \quad (7)$$

Переход к оригиналу дает

$$F_{11}(q) = \frac{c}{1 + \frac{1}{\Theta v} \overline{\Phi(0)}}. \quad (8)$$

Для конденсированных систем основной вклад в конфигурационный интеграл вносят состояния, которым соответствует функция распределения F_{11} . Поэтому даже не прибегая к вычислению интеграла, но пользуясь выражением (8), можно в первом основном приближении установить критерий фазового перехода:

$$1 + \frac{1}{\Theta v} \overline{\Phi(0)} = 0. \quad (9)$$

Положим объем v_1 в виде сферы радиуса r_0 , а $q = q_0$ (q_0^a — координаты центра сферы). Из сравнения (3), (4) и (5) следует, что при достаточно большом объеме v $\varphi(|q_0 - q'|) \rightarrow 1$.

Если такая возможность реализуется, то прежде всего в критической области. Дальнейшая проверка подтверждает это предположение. Если в качестве функции $\Phi(r)$ ($r = |q_0 - q'|$) взять потенциал Ленарда—Джонса, а $\varphi = 1$, то критерием фазового перехода в окрестности критической точки будет условие:

$$1 + \frac{16\pi\varepsilon}{3\Theta v} \left(\frac{\sigma^{12}}{3r_0^9} - \frac{\sigma^6}{r_0^3} \right) = 0. \quad (10)$$

В табл. 1 приведены результаты проверки формулы (10) при $T = T_{кр}$. Как и следовало ожидать, расхождение возрастает с удалением от

Таблица 1

Вещество	Ar	Ne	Xe	O ₂	N ₂	Cl ₂	CH ₄	CO ₂
$\frac{r_0 \text{ выч.}}{r_0 \text{ эксп.}} \quad 100\%$	94	93,5	97,5	95	96	96	96,5	102

Примечание. Значения параметров потенциала $\frac{\varepsilon}{\kappa}$ и σ взяты из монографии [3].

критической точки (табл. 2). Если бы уравнение (10) было справедливо в широком интервале температур, вообще говоря от 0 до $T_{кр}$, то минимальное значение r_0 равнялось бы $\frac{\sigma}{\sqrt[6]{3}}$. Это значение остается

Таблица 2

Вещество	Ar	Ar	Ne	CH ₄	O ₂
$T_{кр} - T$	2,72	60,72	13,56	34,75	21,38
$\frac{r_0 \text{ выч.}}{r_0 \text{ эксп.}}$ 100%	106	125	120	120	118,5

Таблица 3

Вещество	He	Ne	H ₂	Ar	Kr	Xe	O ₂	Cl ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂
$\Delta = r_0 \text{ кр.} - \frac{\sigma}{\sqrt[6]{3}} \text{ (Å)}$	0,04	0,06	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,10

Таблица 4

Вещество	$T_{кр.}$ вычисл. по (11)	$T_{кр.}$ эксп.	Вещество	$T_{кр.}$ вычисл. по (11)	$T_{кр.}$ эксп.
H ₂	37,3	33,28	O ₂	146	152,76
He	9,28	5,25	Cl ₂	418	417,18
Ne	54,3	44,46	N ₂	117	126,08
Ar	159,5	150,72	CO ₂	274	314,28
Kr	193	208,22	CH ₄	172	190,91
Xe	301	289,86	CO	133	134,18
—	—	—	C ₂ H ₂	279	309,18
—	—	—	C ₂ H ₄	282	282,88
—	—	—	C ₂ H ₆	287	305,28

очень близким к значению r_0 в критическом состоянии (табл. 3). Принимая для Δ значение 0,08, получим следующее выражение для температуры критической точки

$$T_{кр} \cong \frac{29 \frac{\varepsilon}{\kappa} \sigma^6}{v(\sigma + 0,096)^3} \left[1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{0,096}{\sigma} \right)^6} \right]. \quad (11)$$

ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. А. Ротт. ЖФХ, 31, 1468, 1957; 32, 1425, 1958; 32, 2346, 1958. [2] Л. А. Ротт. ДАН БССР, 2, 58, 1958. [3] R. Reid, T. Sherwood. The Properties of Gases and Liquids, Mc Graw-Hill Book Company, 1958.

Белорусский технологический институт
имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию
8 марта 1962 г.