

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ТЕОРИИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

И. де-Бур *)

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящего обзора теорий жидкого состояния является критическое сравнение теорий, предложенных различными авторами **) и, в частности, рассмотрение вопроса о том, какие из них способны в терминах межмолекулярных сил дать количественное объяснение хорошо известным термодинамическим свойствам жидкостей. Поэтому многие интересные попытки установить связи между различными свойствами жидкостей, обходящие, однако, объяснение этих свойств в терминах межмолекулярных сил, как, например, некоторые исследования по «дырочной теории» жидкостей (см.²), не будут рассматриваться в настоящей статье.

Наше рассмотрение будет ограничено простейшим случаем однородных жидкостей неметаллического типа, для которых предположение о центральном характере межмолекулярных сил может служить хорошим приближением. Кроме того, мы не будем касаться в этой статье квантовых эффектов, так как их влияние на свойства жидкостей рассматривалось в другом месте^{3, 4}. Поэтому экспериментальный материал, который может быть использован для сравнения теории с экспериментом, ограничен тяжёлыми благородными газами Ne, Ar, Kr, Xe и Rn, из которых Ne уже обнаруживает слабые квантовые эффекты.

Строгие теории жидкого состояния основываются на оценке интеграла состояний

$$Z = \lambda^{-3N} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta \Phi} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1)$$

где $\beta = 1/kT$. Первый множитель λ^{-3N} , с $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$, появляется

*) J. de Boer, Proceedings of the Royal Society, A 1120, 4 (1952).
Перевод И. З. Фишера.

**) См., в частности, превосходный обзор решёточных теорий жидкого состояния¹.

в результате интегрирования по кинетической энергии в классической теории. Множитель $1/N!$ введён из-за того, что при интегрировании по всем возможным конфигурациям с потенциальной энергией $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, конфигурации, различающиеся только перестановками молекул, рассматриваются как различные «состояния», в то время как в интеграле состояний они должны рассматриваться как тождественные.

Теоретическое рассмотрение жидкого состояния обычно строится на следующих предположениях относительно функции $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$:

1. Между каждыми двумя молекулами, находящимися на расстоянии r друг от друга, действует одинаковая центральная сила, определяемая межмолекулярным потенциалом $\varphi(r)$.

2. Полная потенциальная энергия $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ аддитивно складывается из энергий взаимодействия всех пар молекул, так что $\Phi = \sum_{i > j} \varphi(r_{ij})$.

Далее предполагается, что потенциал $\varphi(r)$ имеет вид

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где ε и σ — две величины (размерности энергии и длины соответственно), определяющие величину межмолекулярной силы и меняющиеся от вещества к веществу.

Эти величины ε и σ могут быть использованы для введения «молекулярных единиц» для молярного объёма ($N\varepsilon$), энергии ($N\varepsilon$), температуры ($N/R = \varepsilon k$) и давления ($N\varepsilon/N\varepsilon^3 = \varepsilon/\sigma^3$), где N — число Авогадро. Из того обстоятельства, что в классической теории не могут встретиться константы, которые были бы размерно независимы от массы молекулы m и величин ε и σ , вытекает, что такие безразмерные величины, как $p^* (= p\sigma^3/\varepsilon)$ и $U^* (= U/N\varepsilon)$, могут быть функциями только от двух других безразмерных величин $V^* (= V/N\sigma^3)$ и $T^* (= T\varepsilon/k)$. Построить безразмерную величину из одних лишь констант m , ε и σ невозможно. Поэтому в классической теории

$$p^* = p^*(V^*, T^*), \quad U^* = U^*(V^*, T^*). \quad (3)$$

Хотя мы здесь не собираемся рассматривать квантовые эффекты, можно все же отметить, что указанное положение уже не имеет места в квантовой теории, где из новой константы h вместе с m ,

ε и σ можно образовать безразмерную величину $\lambda^* = h/\sigma(m\varepsilon)^{1/2}$. Следовательно, в квантовой теории уравнения (3) должны быть исправлены: $p^* = p^*(V^*, T^*, \lambda^*)$ и $U^* = U^*(V^*, T^*, \lambda^*)$. Для тяжёлых веществ, однако, величина λ^* очень мала по сравнению с единицей, и зависимость p^* и U^* от λ^* можно пренебречь.

Таким образом, в классической теории существует принцип соответственных состояний между «приведёнными» термодинамическими

величинами, т. е. термодинамическими величинами, выраженными в молекулярных единицах. Такое положение вещей сильно облегчает сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными, поскольку теоретические результаты, выраженные в форме соотношений типа (3), могут быть непосредственно сопоставимы с экспериментальными данными для тяжёлых благородных газов, если их выразить в форме (3) по известным значениям молекулярных единиц. Поскольку средние наблюдаемые значения различных приведённых термодинамических величин жидкостей, повидимому, малоизвестны, в следующем параграфе будет дана сводка экспериментальных данных.

Сравнение экспериментальных данных с теоретическими будет сделано в §§ 3—8. Имеются двух типов теории, которые в принципе допускают оценку свойств жидкостей в терминах межмолекулярных сил: так называемая «теория свободного объёма» и теории, построенные на изучении радиальной функции распределения. Эти теории будут обсуждены и сравнены с экспериментальными данными в §§ 3—6 и § 8 соответственно.

§ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ, ВЫРАЖЕННЫЕ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЕДИНИЦАХ

Использованные ниже значения молекулярных единиц получены или из поведения второго вириального коэффициента, или из данных для критической точки^{3, 5, 6}. Эти данные сведены в таблицу I. Для полноты здесь приведены данные также и для He, H₂, D₂ и N₂, хотя эти вещества не будут рассматриваться в нашей статье.

Таблица I

Молекулярные единицы благородных газов

Вещество	$N\sigma^3$ (см ³ /моль)	$N\epsilon$ (кал/моль)	ϵ/k (°K)	ϵ/σ^3 (атм)
He	10,06	20,31	10,22	83,40
Ne	12,51	70,74	35,60	233,6
Ar	23,70	233,0	119,8	413,2
Kr	29,35	330,1	166,1	464,4
Xe	36,74	456,6	229,8	513,2
H ₂ , D ₂	15,12	73,52	37,00	200,8
N ₂	31,27	191,9	96,57	253,5

Жидкое состояние простирается от тройной точки с приведённой температурой $T_{пл}^* \approx T_{тр}^* = 0,7$ до критической точки с температурой $T_{кр}^* = 1,26$. Приведённые экспериментальные данные для

Таблица II

Тройная и критическая точки

	$T_{тр}^*$	$p_{тр}^* \times 10^3$	$V_{тр}^*$	$T_{кр}^*$	$p_{кр}^*$	$V_{кр}^*$
Ne	0,690	1,882	1,292	1,247	0,1150	3,333
A	0,699	1,646	1,182	1,258	0,1162	3,164
Kr	0,698	1,556	1,161	(1,26)	0,1167	3,163
Xe	0,702	1,570	1,162	(1,26)	0,1134	3,095
Среднее	0,70	1,56	1,16	1,26	0,117	3,16

тройной и критической точек ^{3, 5} даны в таблице II, где указаны также средние значения.

На рис. 1 изображены приведённые молярные объёмы для жидкости между тройной и критической точками в функции от приведённой температуры. На рис. 2 показаны «плотности» $1/V_{ж}^*$ и $1/V_{г}^*$ жидкости и газа и «прямолинейный диаметр». На рис. 3 изображены

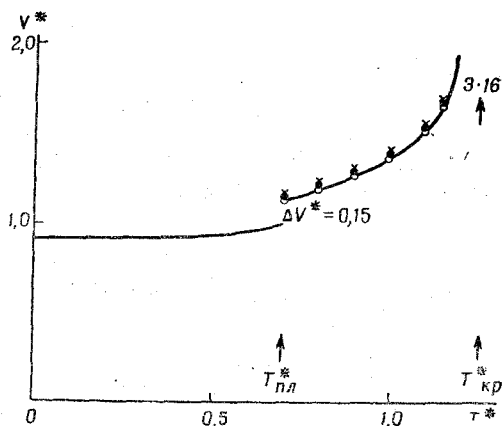


Рис. 1. Приведённые экспериментальные значения объёма жидкости $V_{ж}^*$.
 $\times$ — A; $\bullet$ — Kr; $\circ$ — Xe.

кривые плавления для Ne и A, и, наконец, на рис. 4 — логарифмы приведённого давления насыщенных паров в функции от $1/T^*$.

Теплота и энтропия испарения термодинамически связаны с разностью объёмов $V_{г}^* - V_{ж}^*$ газа и жидкости и давлением паров $p^* = f(T^*)$ в точке конденсации. Поэтому эти калорические данные не могут рассматриваться как независимые экспериментальные величины, подлежащие сравнению с теорией.

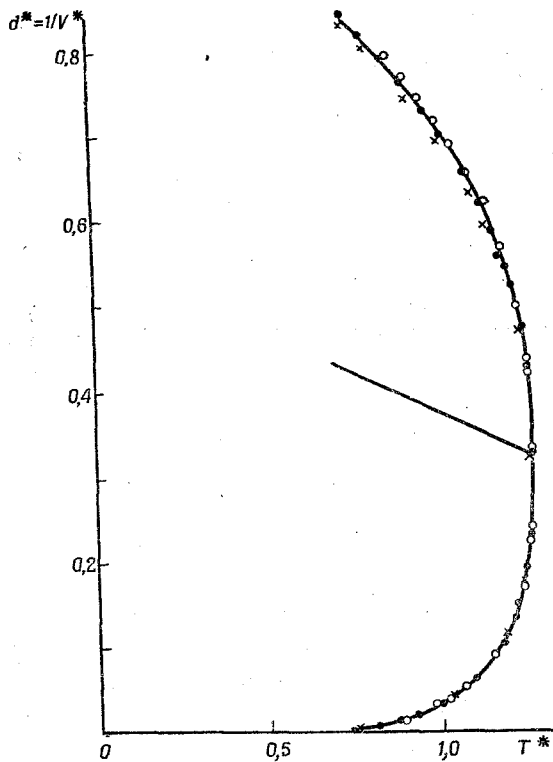


Рис. 2. Приведённые экспериментальные значения плотностей газа и жидкости $1/V_g^*$, $1/V_{ж}^*$, выраженные в молекулярных единицах. $\times$ — А; $\bullet$ — Kr; $\circ$ — Xe.

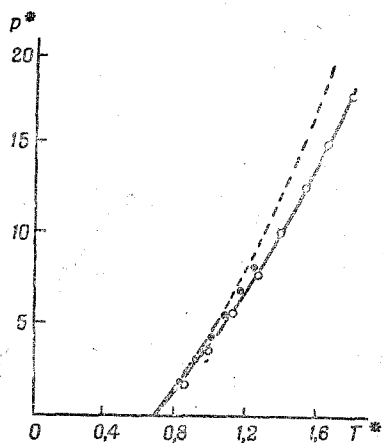


Рис. 3. Приведённая экспериментальная кривая плавления в молекулярных единицах и теоретическая кривая (§ 7). $\circ$ — Ne; $\bullet$ — Ar.

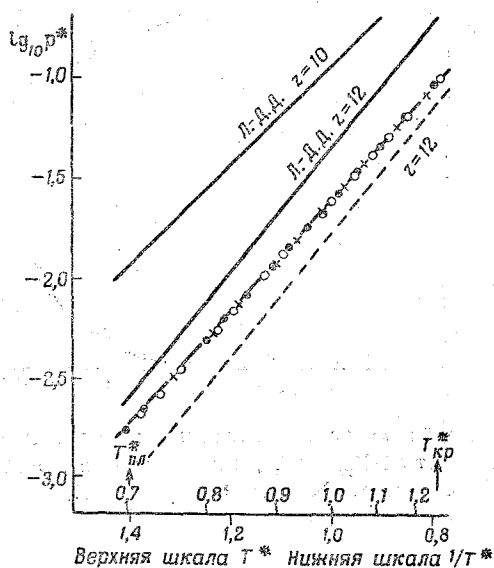


Рис. 4. Приведённое экспериментальное давление паров в молекулярных единицах. Теоретические кривые рассчитаны по первоначальной теории Ленард-Джонса и Девоншайра ($z = 12$) и с помощью уменьшённого координационного числа $z' = 10$ (§ 4). Значение пунктирной линии дано в § 5. $\times$ — Ar; $\bullet$ — Kr; $\circ$ — Xe.

§ 3. ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ЖИДКОСТЕЙ ЛЕНАРД-ДЖОНСА И ДЕВОНШАЙРА

Первая попытка дать описание жидкостей, исходя из концепции «свободного объема», была сделана Эйрингом⁷ и Эйрингом и Гиршфельдером⁸. Однако они использовали теорию свободного объема для установления связи между различными наблюдаемыми свойствами жидкостей. С другой стороны, Ленард-Джонс и Девоншайр использовали концепцию свободного объема, чтобы выразить свойства жидкостей в терминах межмолекулярных сил^{9, 10}.

Каждая молекула вынуждена двигаться в ячейке возле узла виртуальной гранецентрированной кубической решетки с полным числом узлов, равным числу молекул N . Объем ячейки равен $v = V/N$. Поле $\psi^* = \psi/\varepsilon$, в котором движется молекула в её ячейке, есть молекулярное поле окружающих молекул (2), усредненное по направлениям:

$$z\psi^*(r^*) = z \left\{ \frac{l(r^*/a^*)}{v^{*4}} - \frac{2m(r^*/a^*)}{v^{*2}} \right\}, \quad (4)$$

где $z (=12)$ — координационное число решетки, $r^* = r/\sigma$, $v^* = v/\sigma^3$, $a^* = a/\sigma$ — расстояние до ближайшей соседней молекулы ($a^3 = v\sqrt{2}$) и функции l и m заданы выражениями:

$$\left. \begin{aligned} l(\rho) &= (1 + 12\rho^2 + 25,2\rho^4 + 12\rho^6 + \rho^8) (1 - \rho^2)^{-10} - 1, \\ m(\rho) &= (1 + \rho^2) (1 - \rho^2)^{-4} - 1. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Потенциальная энергия жидкости, когда все молекулы находятся точно в центрах своих ячеек, равна

$$\frac{z}{2} N\varphi_0^* = \frac{z}{2} N\varphi^*(a^*) = \frac{z}{2} N (v^{*-4} - 2v^{*-2}), \quad (6)$$

где коэффициенты 1 и 2 должны быть заменены на 1,011 и 2,409, если учитывать взаимодействие не только ближайших, но и более далёких молекул.

Так как полная энергия жидкости может быть записана как

$$E = \frac{z}{2} N\varphi_0 + \sum_{i=1}^N z\psi(r_i), \quad (7)$$

то интеграл состояний равен

$$Z = \lambda^{-3N} \exp \left(-\frac{1}{2} z \beta N \varphi_0 \right) v_f^N, \quad (8)$$

где $\beta = 1/kT$, $\lambda = h/(2m\pi kT)^{1/2}$ и где «свободный объем» v_f равен

$$v_f(v, T) = \int_0^{r_{\max}} e^{-\beta z\psi(r)} 4\pi r^2 dr. \quad (9)$$

Максимальное значение r определено условием $(4\pi/3)r_{\text{макс}}^3 = v = a^3/\sqrt{2}$, или $\rho_{\text{макс}} = r_{\text{макс}}/a = (3/4\pi\sqrt{2})^{1/3}$. Если обозначить $v_f = 2\pi a^3 g$, то интеграл для g

$$g = \int_0^{\rho_{\text{макс}}} e^{-\beta z \phi(\rho)} 2\rho^2 a\rho \quad (10)$$

не содержит никаких констант и зависит только от v и T . Таблицы этого интеграла содержатся в оригинальной работе⁹. Обширные таблицы были недавно опубликованы в работе¹¹.

Предельный случай малых плотностей

Типичное затруднение возникает, если рассмотреть предельное значение интеграла состояний для малых плотностей ($V \rightarrow \infty$). Тогда

$$Z \rightarrow \lambda^{-3N} v^N = \lambda^{-3N} V^N / N^N, \quad (11)$$

в то время как для идеального газа должно быть

$$Z_{\text{ид. газ}} = \lambda^{-3N} V^N / N! \quad (12)$$

Множитель $N!$ появляется вследствие того, что в интеграле состояний все состояния, получающиеся друг из друга перестановкой тождественных частиц, сами должны рассматриваться как тождественные (счёт должен вестись по «фазам рода», а не по «фазам вида» *). Несмотря на то, что при выводе выражения (11) тождественность частиц учитывалась, правильное выражение (12) не получается. Так как $1/N! \sim e^N/N^N$, то Ленард-Джонс и Девоншайр вынуждены добавочно ввести в интеграл состояний их теории множитель e^N , делающий в пределе $V \rightarrow \infty$ выражение (11) равным (12). Но поскольку для такой процедуры нет достаточного основания, кроме, возможно, как ниже увидим, эмпирического факта, что вычисленная по (8) энтропия жидкости слишком мала, мы этот множитель опустим, чтобы не запутывать теорию.

Уравнение состояния

Уравнение состояния можно получить из интеграла состояний, используя соотношение для свободной энергии $F = U - TS = -kT \ln Z$:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \quad (13)$$

*) См. Дж. В. Гиббс, Основные принципы статистической механики, перевод К. В. Никольского, Гостехиздат, М. — Л., 1946. (Примечание переводчика.)

что даёт нам

$$\frac{pV}{RT} = -\frac{z}{2kT} v \frac{\partial \varphi_0}{\partial v} + v \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v} \right)_T. \quad (14)$$

Первый член здесь пропорционален «потенциальной части давления», соответствующей потенциальной энергии системы молекул, расположенных строго по узлам решётки, а вторая часть есть «термическое давление», вытекающее из движения молекул в своих ячейках.

Прямую проверку теории доставляет расчёт объёма жидкости под давлением её насыщенного пара, что приближённо может быть получено из (14), если положить $p=0$, так как очень малым давлением паров можно пренебречь. Изотерма (14) между $T^*=0,7$

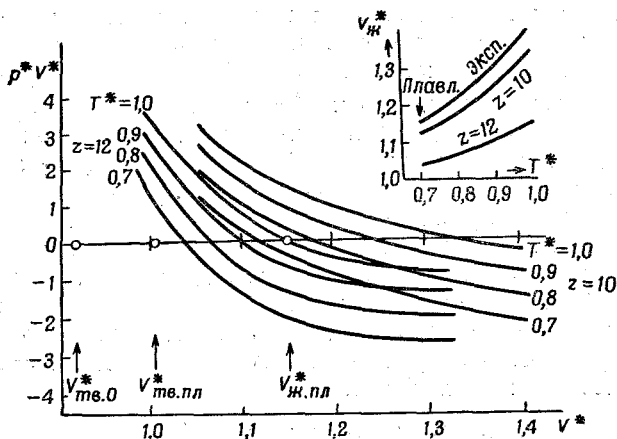


Рис. 5. Изотермы жидкого состояния по первоначальной теории Ленард-Джонса и Devonshire ($z=12$) и для уменьшенного координационного числа ($z'=10$). $V_{\text{тв.о}}^*$, $V_{\text{тв.пл}}^*$, $V_{\text{ж.пл}}^*$ означают объём твёрдого тела при $T=0$, объём твёрдого тела в тройной точке и объём жидкости в тройной точке соответственно.

($\sim$ точка плавления) и $T^*=1,0$ изображена на рис. 5, откуда видно, что объём жидкости, найденный таким образом, занижен на $10 \div 20\%$.

Для больших объёмов $p-V$ изотерма обнаруживает S-образный изгиб, аналогичный изгибу ван-дер-ваальсовых изотерм, что изображает переход из жидкого состояния в газообразное. Данные для критической точки приведены в таблице III. Также и здесь критический объём слишком мал, хотя критическая температура оказывается приблизительно правильной.

Таблица III

Критические данные по Ленард-Джонсу и Девоншайру

	$T_{кр}^*$	$V_{кр}^*$	$p_{кр}^*$	$p_{кр}^* V_{кр}^* / T_{кр}^*$
Теория	1,30	1,77	0,434	0,591
Эксперимент	1,26	3,16	0,117	0,294

§ 4. УМЕНЬШЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА

Положение может быть заметно улучшено, если допустить, что координационное число в жидком состоянии $z' = \xi z$ меньше, чем в твёрдом теле. Но при этом возникает трудность из-за того обстоятельства, что уменьшение координационного числа повлияет на связь между a и v , которая при $z=12$ (кубическая гранецентрированная решётка) сводилась к $a^3 = v \sqrt{2}$. Теперь $a^3 = \gamma v$, и одна из возможностей определения величины γ для меньших значений координационного числа заключается в интерполяции между значениями для кубической гранецентрированной, кубической объёмно-центрированной и простой кубической решётками (см. таблицу IV). Значения γ , полученные интерполяцией, будут лишь верхним пределом, так как присущая системе неупорядоченность, например при $8 < z' < 12$, несомненно приведёт к ещё меньшим значениям γ .

Значения φ_0 и v_f для приведённого координационного числа z' можно определить непосредственно из значений для $z=12$ с помощью очевидных соотношений

$$\varphi_0(v; z') = \varphi_0(v'; z) \equiv \varphi'_0, \quad (15)$$

$$v_f(v, T; z') = v_f(v', T'; z) \equiv v'_f, \quad (16)$$

где φ'_0 и v'_f — значения этих функций для $z=12$, но вычисленных для v' и T' определёнными выражениями

$$v' = (\gamma_{z'} / \gamma_z) v, \quad T' = T / \xi. \quad (17)$$

Это ведёт к уравнению состояния

$$\frac{pV}{RT} = -\frac{z}{2kT'} v' \frac{\partial \varphi'_0}{\partial v'} + v' \left(\frac{\partial \ln v'_f}{\partial v'} \right)_{T'}. \quad (18)$$

Отсюда видно, что для меньших координационных чисел $z' = \xi z$ с $\xi < 1$ и заданных V и T отношение pV/RT такое же, как при $z' = z$ ($\xi = 1$), но для значений $V' = (\gamma_{z'} / \gamma_z) V$ и $T' = T / \xi$.

Используя «интерполяционное» определение γ , получим кривые для $z' = 10$ ($\xi = 0,834$), приведённые на рис. 5. Из рисунка видно, что так рассчитанные объёмы жидкости находятся в лучшем согласии с экспериментом, чем при $z = 12$. Но необходимо отметить, что координационное число z' является функцией температуры и плотности, что делает очень трудной задачу его определения вблизи критической точки.

Таблица IV
Определение $\gamma = a^3/v$

ξ	$z' = \xi z$	$\gamma z'$ (интерполяция)
1	12	$\sqrt{2} = 1,414$
0,834	10	$\approx 1,35$
0,666	8	$\frac{3}{4}\sqrt{3} = 1,299$
0,500	6	1,000

Необходимо также отметить, что представление об убывающем от 12 до 10 или 9 координационном числе введено в теорию произвольно, с целью лучшего согласия с опытом. Единственное заключение, которое можно сделать, это то, что убывающее координационное число улучшает это согласие, но величина убывания должна, разумеется, вытекать из теории. Ниже мы увидим, что новая интерпретация убывания координационного числа предусмотрена в обобщённой теории свободного объёма, которая будет рассмотрена в § 6.

§ 5. ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ. ПРАВИЛО ТРАУТОНА

Давление насыщенного пара может быть получено приравнянием химических потенциалов жидкости и пара. Пренебрегая в случае жидкости величиной pV , мало меняющей химический потенциал, имеем:

$$p_{\text{ж}} = -\frac{kT}{N} \ln Z = \frac{3}{2} kT \ln \lambda + \frac{z}{2} \varphi_0 - kT \ln \varphi_f, \quad (19)$$

тогда как для пара, считая его идеальным газом (что верно для температур, не слишком близких к критической) —

$$p_{\text{г}} = -\frac{kT}{N} \ln Z + kT = \frac{3}{2} kT \ln \lambda + kT \ln p - kT \ln kT. \quad (20)$$

Уравнение $p_{\text{ж}} = p_{\text{г}}$ тогда даёт:

$$\ln p = \ln kT - \ln \varphi_f + \frac{z \cdot \varphi_0}{2kT}. \quad (21)$$

Результаты вычислений изображены на рис. 4. Теоретическая кривая ($z=12$) слишком высока (примерно на 0,40 единицы по оси $\ln p$). Это расхождение ещё более возрастает (до 1,6), если для расчётов принять, в соответствии с предыдущим, меньшее значение координатного числа $z'=10$, которое существенно необходимо для объяснения наблюдаемого объёма жидкости. Это противоречие может быть несколько сглажено, если приписать жидкости больший статистический вес, т. е. увеличивая энтропию жидкости и соответственно уменьшая её химический потенциал.

Добавочный множитель к интегралу состояний, необходимый для этого, равен примерно 5^N , что даёт добавочную энтропию $S_{\text{неуп}} \sim R \ln 5 \sim 1,6R$. Это показывает, что принятая модель недостаточно учитывает неупорядоченность жидкости, и главным образом по этой причине, как уже упоминалось, Ленард-Джонс и Девоншайр были вынуждены ввести в интеграл состояний множитель $e^N = (2,718)^N$. Результат включения множителя e^N изображён пунктирной кривой на рис. 4.

Однако наше рассмотрение показывает, что для удовлетворительного описания жидкого состояния необходимо было бы изменить интеграл состояний на множитель, больший чем $e (=2,718)$.

Этот добавочный статистический вес, который необходимо ввести в теорию, несомненно можно отнести за счёт неупорядоченности жидкого состояния, заключающейся в смещениях центров ячеек, возле которых колеблются молекулы, от узлов кристаллической решётки. Представление о кристаллической решётке было введено в теорию жидкого состояния интуитивно, как произвольное допущение ввиду большого сходства жидкого и твёрдого состояний. То обстоятельство, что это есть всего лишь грубое приближение, повидимому, не влияет заметно на уравнение состояния. Но не удивительно, что это сильно повлияло на величину давления паров, так как последнее очень чувствительно к содержащейся в модели степени неупорядоченности вследствие того, что в соответствующих расчётах энтропия играет главную роль. То, что время от времени более чем одна молекула может занимать одну из ячеек, могло бы, казалось, привести к объяснению роста энтропии. Однако недавние расчёты¹² показывают, что эти состояния приносят пренебрежимо малый вклад в интеграл состояний жидкости.

Правило Траутона состоит в утверждении, что молярная теплота испарения $Q_{\text{исп}}$ при температуре кипения $T_{\text{кип}}$, деленная на эту температуру, т. е. энтропия испарения $(\Delta S)_{\text{исп}}$, примерно одинакова для всех жидкостей.

Энтропия испарения может быть легко представлена в виде

$$(22) \quad \frac{(\Delta S)_{\text{исп}}}{R} \approx \frac{d \ln p}{d \ln T} = - \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial \ln T} \right)_v - \frac{z \varphi_0}{2kT},$$

или в приведённой форме —

$$(\Delta S^*)_{\text{исп}} \approx \frac{d \ln p^*}{d \ln T^*} = - \left(\frac{\partial \ln v_f^*}{\partial \ln T^*} \right)_{v^*} - \frac{z_{f0}^*}{2T^*}. \quad (23)$$

В тройной точке (или приближённо в точке плавления) $T_{\text{тр}}^* = 0,7$, что в этой точке даёт $(\Delta S^*)_{\text{тр}} = 9,35$. Но точка кипения не является характеристической температурой жидкости и соответственно этому её приведённое значение не является константой, как это имеет место для критической или тройной точек. Но из-за малого различия молекулярной единицы давления у тяжёлых веществ приведённое значение давления в точке кипения (при 1 атм) также изменяется мало, и вследствие этого разница между $(\Delta S^*)_{\text{тр}}$ и $(\Delta S^*)_{\text{исп}}$ очень мала. Малость упоминавшегося изменения молекулярной единицы давления ε/σ^3 следует из того, что в случае больших молекул с возрастанием их диаметров энергия притяжения молекул ε также возрастает, будучи примерно пропорциональной объёму (поляризуемости) молекулы. Таблица V показывает, что $(\Delta S^*)_{\text{исп}} (= (\Delta S^*)_{\text{исп}}/R)$

Таблица V

Справедливость правила Траутона

Вещество	ε/σ^3 (атм)	Приведённые значения точки кипения		
		p^*	T^*	$(\Delta S^*)_{\text{исп}}$
A	413	0,00242	0,726	9,20
Kr	465	0,00215	0,722	9,22
Xe	513	0,00195	0,716	9,26
Тройная точка . .	—	0,00160	0,700	9,35

в самом деле мало меняется, будучи несколько больше для тяжёлых веществ, таких, как Xe. Поэтому необходимо заключить, что хотя отклонения от правила Траутона должны существовать, но они непременно будут малые.

§ 6. ОБОБЩЕНИЕ ТЕОРИИ СВОБОДНОГО ОБЪЁМА

Следуя идее, впервые высказанной Цернунши и Эйрингом¹³, теория Ленард-Джонса была в последние годы обобщена так, чтобы включить в неё возможность появления пустых узлов решётки в жидком состоянии^{14, 15, 1}. В работе¹ содержится, в частности, полное и систематическое обсуждение такого обобщения теории Ленард-Джонса.

Объём V жидкости, состоящей из N молекул, делится на L ячеек (причём $L > N$), образующих виртуальную гранецентрированную кубическую структуру. Размеры ячеек предполагаются настолько большими, что взаимодействием молекул в несмежных ячейках можно пренебречь. Доля $x = N/L$ занятых ячеек является функцией температуры и плотности.

Объём, приходящийся на молекулу, $v = V/N$ теперь больше объёма ячейки $\omega = V/L = xv$. Поскольку некоторые из ячеек, окружающих определённую i -ю молекулу, могут оказаться незанятыми, то координационное число z_i этой молекулы будет, вообще говоря, меньше координационного числа кубической гранецентрированной структуры с $z = 12$: $z_i = \xi_i z$ ($\xi_i \leq 1$). Мы определяем $\xi = \sum_i \xi_i / N$. Поскольку расстояние a между центрами соседних ячеек полностью определяется объёмом на ячейку решётки ω с помощью соотношения $a^3 = \omega \sqrt{2}$, то взаимодействие между ближайшими соседними молекулами в их положениях равновесия зависит от ω , а потенциальная энергия молекулы в ячейке на расстоянии r от её центра $\psi(r)$ зависит от ω и r/a . Следовательно, энергия системы теперь равна

$$E = \frac{\xi z}{2} N \varphi_0 + \sum_{i=1}^N \xi_i z \psi(r_i), \quad (24)$$

где φ_0 и $\psi(r)$ связаны с ω (объёмом ячейки) соотношениями, аналогичными (4), (5), (6):

$$\varphi_0^* = \varphi_0^*(a) = \frac{1}{\omega^{*4}} - \frac{2}{\omega^{*2}}, \quad (25)$$

$$\psi^*(r^*) = \frac{1(r^*/a^*)}{\omega^{*4}} - \frac{2m(r^*/a^*)}{\omega^{*2}}. \quad (26)$$

Свободный объём, т. е. потенциальная часть интеграла состояний, приходящаяся на одну молекулу, теперь зависит от числа соседних молекул

$$v_f(v, T; x, \xi) = \int_0^{r_{\max}} e^{-\xi z \psi(r)} dr, \quad (27)$$

где $r_{\max}$ определяется из соотношения $(4\pi/3) r_{\max}^3 = \omega = xv$.

Из сравнения уравнения (27) для v_f с (9) очевидно, что

$$v_f(v, T; x, \xi) = v_f(\omega, T'), \quad (28)$$

где $v_f(\omega, T')$ есть значение свободного объёма, определённого по (9), но взятого для «объёма» $\omega = xv$ и «температуры» $T' = T/\xi$.

Для последующего применения методов статистической механики необходимо иметь аналитическое выражение для зависимости v_f от

ξ при постоянных ω ($=xv$) и T . Мы используем для этого линейное выражение

$$\ln v_f(\omega, T; \xi) = \ln v_f^0 + \gamma(1 - \xi) \quad (29)$$

или

$$v_f(\omega, T; \xi) = v_f^0 e^{\gamma(1-\xi)}. \quad (30)$$

Различные приближения, введённые до сих пор разными авторами для зависимости v_f от ξ , сводятся к выбору значений для v_f^0 и γ . Было предложено:

Цернуши и Эйринг¹³

$$v_f^0 = v_f(\xi=0) = v_f(\omega, T), \quad \gamma=0;$$

Оно¹⁴

$$v_f^0 = v_f(\omega, T), \quad \gamma = \ln[v_f(\xi=0)/v_f(\xi=1)];$$

Пик и Хилл¹⁵

$$v_f^0 = v_f(\xi=\bar{\xi}) = v_f(\omega, T'), \quad \gamma=0;$$

Ровлинсон и Куртисс¹

$$v_f^0 = v_f(\omega, T') \exp(1 - \bar{\xi})\gamma, \quad \gamma = \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial \xi} \right)_{\xi=\bar{\xi}}.$$

Два первых случая слишком простые, так как в них v_f^0 и γ не зависят от ξ . Так как $\ln v_f(\xi)$, представленный как функция от ξ , оказывается приближённо постоянным между $\xi=1$ и $\xi=0,5$, то удобно заменить предположение Ровлинсона и Куртисса таким:

$$v_f^0 = v_f(\xi=1) = v_f(\omega, T); \quad \gamma = \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial \xi} \right)_{\xi=1}; \quad (31)$$

последнее имеет то преимущество, что ни v_f^0 ни γ опять не зависят от ξ . Для жидкого объёма $\gamma \approx 1$.

Следовательно, интеграл состояний, соответствующий определённому значению $x = \omega/v$, оказывается равным

$$Z(x) = \lambda^{-3N} e^{-\frac{1}{2}\beta z N \varphi_0} v_f^{0N} \sum_{\xi} g(x, \xi) e^{\frac{1}{2}\beta z N \gamma (1-\xi)}, \quad (32)$$

где $g(x, \xi)$ есть число распределений, соответствующее заданным значениям x и ξ , и

$$\zeta = \varphi_0 + \frac{2\gamma}{z} kT. \quad (33)$$

Фигурирующая в (32) сумма может быть преобразована по методу Бете, или, как это было сделано в работах^{1, 15}, с помощью квазихимического метода Гуггенгейма, который в конечном итоге приводит к тому же, что и метод Бете. Раньше всего среднее значение ξ определяется из уравнения

$$\frac{2\bar{N}_{aa} \cdot 2\bar{N}_{hh}}{(\bar{N}_{ah})^2} = \frac{\bar{\xi}(1-2x+x\bar{\xi})}{x(1-\xi)^2} = e^{-\beta\zeta}, \quad (34)$$

где N_{aa} и N_{hh} суть числа пар соседних ячеек, одновременно занятых или же пустых соответственно, и N_{ah} — число пар соседних ячеек, из которых только одна занята. Это уравнение есть условие химического равновесия между пустыми и занятыми узлами. ζ есть энергия, необходимая для создания пары дырка — молекула. Решение этого уравнения есть

$$1 - \bar{\xi} = \frac{[1 + 4x(1-x)(e^{-\beta\zeta} - 1)]^{1/2} - 1}{2x(e^{-\beta\zeta} - 1)}, \quad (35)$$

что определяет $\bar{\xi}$ как функцию от x и ζ/kT . Гуггенгейм показал, что интеграл состояний (32) может быть аппроксимирован с помощью выражения

$$Z(x) = \lambda^{-3N} e^{-\frac{1}{2}\beta z N \varphi_0} v_f^{0N} g(x) e^{\frac{1}{2}\beta z N \bar{\xi}(1-\bar{\xi})}, \quad (36)$$

или

$$Z(x) = \lambda^{-3N} e^{-\frac{1}{2}\beta z \bar{\xi} N \varphi_0} g(x) v_f(\omega, T)^N, \quad (37)$$

где

$$T' = T/\bar{\xi}, \quad g(x) = \sum_{\xi} g(x, \xi) = L! / N! (L - N)!$$

и $\bar{\xi}$ определено уравнением

$$1 - \bar{\xi} = \frac{kT}{\zeta x} \left\{ x \ln \frac{x}{\alpha - 1 + 2x} + \right. \\ \left. + (1-x) \ln \frac{1-x}{\alpha + 1 - 2x} + \ln(1+\alpha) \right\}, \quad (38)$$

где α есть сокращённое обозначение квадратного корня.

$$\alpha = \{ 1 + 4x(1-x)(e^{-\beta\zeta} - 1) \}^{1/2}. \quad (39)$$

Уравнение (38) определяет эффективное значение $\bar{\xi}$ как функцию от ζ/kT . Предположение (30) делает $\bar{\xi}$ независимым от ξ , что даёт возможность легко найти решение (38).

Предельный случай малых плотностей

Раньше всего необходимо отметить, что в предельном случае малых плотностей (с $N \ll L$, $x \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$, $v_f \rightarrow \omega$) имеем:

$$Z \rightarrow \lambda^{-3N} \omega^N \left(\frac{N}{N!} \right) = \lambda^{-3N} \frac{L^N \omega^N}{N!} = \lambda^{-3N} V^N / N!, \quad (40)$$

что точно совпадает с интегралом состояний идеального газа. Таким образом, обобщенная теория свободного объема в принципе способна дать интеграл состояний, одинаково годный как для жидкого, так и для газового состояний.

Второе улучшение в случае малых плотностей заключается в том, что в этой теории для уравнения состояния и энергии получаются члены, стремящиеся к нулю как первые степени плотности, а не как квадраты плотности, как это было в первоначальной теории Ленард-Джонса. Второй вириальный коэффициент, рассчитанный по настоящей модели, равен

$$B = \frac{N\omega}{2} \{ 1 - 2 [\exp(-\varphi_0/kT) - 1] \}. \quad (41)$$

Для значений $\omega^* = 1$ до 2 получаются приемлемые значения, в согласии со строгими значениями второго вириального коэффициента¹.

Уравнение состояния

Интеграл состояний Z есть функция от T , x и ω , причём $v = \omega/x$. Уравнение состояния можно получить, дифференцируя свободную энергию по v .

В первом приближении будем рассматривать ω как константу, не зависящую от v ¹³. Изменение v тогда означает изменение $1/x$. Следовательно,

$$pV = -v \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_T, \quad (42)$$

что даёт нам

$$\frac{pV}{RT} = \frac{z-2}{2x} \ln(1-x) - \frac{z}{2x} \ln \frac{\alpha+1-2x}{\alpha+1}, \quad (43)$$

причём надо иметь в виду, что $x = \omega/v$ есть мера плотности. Получающиеся отсюда изотермы S -образны для значений α , меньших $\alpha_{кр} = z/z-2$, что при $z=12$ и $\gamma \approx 1$ даёт

$$-\zeta/kT_{кр} = 2 \ln \frac{z}{z-2} = 0,364; \quad kT_{кр} = -0,530/\varphi_0. \quad (44)$$

Эти уравнения определяют критическую температуру.

Для температур, меньших критической, точка конденсации может быть получена из двух совместных уравнений $p_{ж} = p_{г}$ и $\mu_{ж} = \mu_{г}$.

что приводит к уравнениям

$$x_{ж} = 1 - x_{г}, \quad (45)$$

$$\ln \frac{1 - x_{ж}}{x_{ж}} = \frac{z-2}{z} \ln \frac{\alpha + 1 - 2x_{ж}}{\alpha - 1 + 2x_{ж}}. \quad (46)$$

Отсюда «плотности» $1/V^*$ насыщенного пара и жидкости в точке сосуществования, отложенные как функции от T , изображают собой две симметричные относительно линии $x=1/2$ кривые (рис. 6).

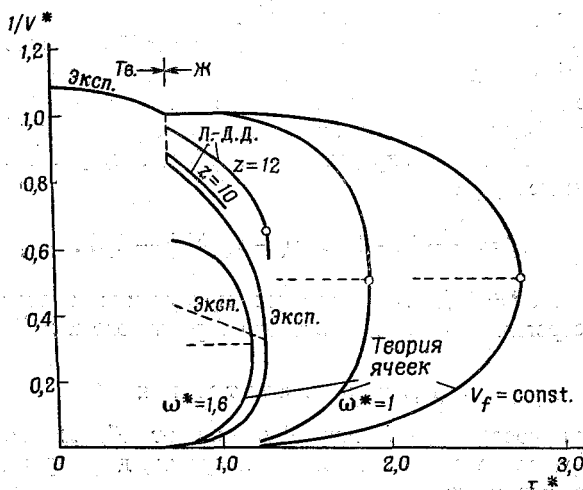


Рис. 6. Экспериментальная и теоретические кривые плотностей сосуществующих жидкости и пара. Теоретические кривые проведены по теории Ленард-Джонса для $z=12$ и $z'=10$ и по обобщенной теории свободного объема для $\gamma \approx 1$, $\omega^* = 1$; $\gamma \approx 1$, $\omega^* = 1,6$ и для $v_f = \text{const}$, $\gamma \approx 0$.

Критическая плотность есть $x=0,5$. Численные значения плотностей зависят от выбора значения для ω , как видно из таблицы VI.

Таблица VI

Критические данные при $\omega = \text{const}$

	$T_{кр}^*$	$V_{кр}^*$	$P_{кр}^*$	$P_{кр}^* V_{кр}^* / T_{кр}^*$
$\omega^* = 1$	1,89	2,00	0,322	0,342
$= 1,18$	1,18	3,20	0,126	0,342
$= 1,6$	0,82	4,00	0,070	0,342
$= 2$				
Эксперимент	1,26	3,16	0,117	0,294

Таблица VII

Критические данные при $\gamma = 0$ (по ¹³)

	$T_{кр}^*$	$V_{кр}^*$	$P_{кр}^*$	$P_{кр}^* V_{кр}^* / T_{кр}^*$
$\omega^* = 1$	2,75	2,00	0,470	0,342
$= 1,6$	1,72	3,20	0,184	0,342
$= 2$	1,20	4,00	0,103	0,342
Эксперимент	1,26	3,16	0,117	0,294

Следовательно, удовлетворительное согласие с экспериментом получается при выборе ω^* , равном примерно 1,6. На рис. 7 изображены критические изотермы, рассчитанные при $\omega^* = 1$ и $\omega^* = 1,6$. Здесь же приводится экспериментальная критическая изотерма и из их

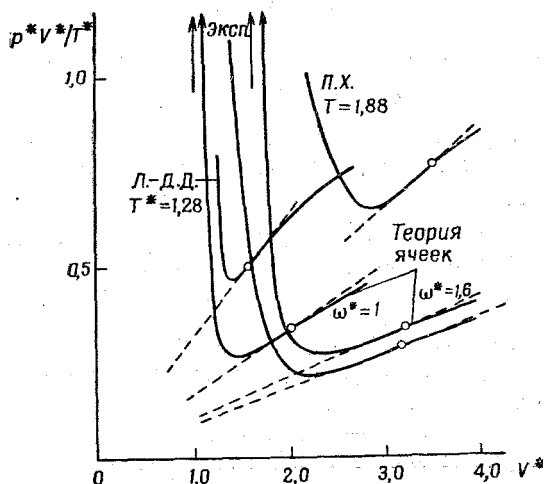


Рис. 7. Экспериментальная и теоретические критические изотермы по уравнению (43) с $\omega^* = 1$ и $\omega^* = 1,6$, по первоначальной теории Ленард-Джонса и по работе ¹⁵.

сравнения видно, что имеет место довольно удовлетворительное согласие теории (при $\omega^* = 1,6$) с опытом.

Приведённые здесь расчёты отличаются от оригинальных расчётов в работе ¹³ тем, что мы учли зависимость свободного объёма v_f от ξ . Введение в расчёты изменения v_f с ξ соответственно (31) есть усовершенствование, позволяющее получить согласие с экспериментальными данными, в то время как по теории Цернуши и Эйринга, как видно из таблицы VII, выбор ω^* не мог быть сделан.

Во втором приближении, более удовлетворительном с теоретической точки зрения, определение нужных значений ω (или x) при заданных v и T производится не подбором, как выше, а из условия минимума свободной энергии. Это приводит к уравнению

$$x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{V, T} = x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{V, T, \omega} + \omega \left(\frac{\partial F}{\partial \omega} \right)_{V, T, x} = 0 \quad (47)$$

и тогда уравнение состояния будет

$$pV = -v \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = -\omega \left(\frac{\partial F}{\partial \omega} \right)_{T, x} = x \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{T, \omega}, \quad (48)$$

что даёт нам

$$\begin{aligned} \frac{pV}{RT} &= \frac{z-2}{2x} \ln(1-x) - \frac{z}{2x} \ln \frac{\alpha+1-2x}{\alpha+1} = \\ &= \omega \left(\frac{\partial \ln v'_f}{\partial \omega} \right)_{T'} - \frac{z}{2kT'} \omega \frac{\partial \varphi_0}{\partial \omega}. \end{aligned} \quad (49)$$

Здесь v'_f есть свободный объём при ω и T' , причём

$$\omega = vx, \quad T' = T/\xi. \quad (50)$$

В первой форме записи уравнение состояния совпадает с уравнением состояния, получающимся при $\omega = \text{const}$. Во второй форме — совпадает с уравнением состояния Ленард-Джонса для меньшего координационного числа $z' = \bar{\xi}z$ и объёма $\omega = vx$. Здесь $\bar{\xi}$ определено как функция от x уравнениями (38), (39), а значение x определено из условия минимума свободной энергии уравнением (47).

Это показывает, что концепция меньшего координационного числа вытекает из теории обобщённого свободного объёма жидкости.

Определение x в функции от V и T оказывается довольно трудным. Но таблица VIII показывает, что для жидкого объёма получаются значения $\xi = 0,8-0,9$, что соответствует представлению о меньшем координационном числе, введённом ad hoc в § 4.

Таблица VIII
Равновесные значения x и ξ

V^*	$T^* = 0,7$			$T^* = 1,0$		
	ξ	x	ω^*	ξ	x	ω^*
1,0	0,998	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999
1,2	0,94	0,93	1,12	0,97	0,97	1,17
1,4	0,90	0,88	1,23	0,96	0,95	1,34
1,6	0,86	0,83	1,33	0,94	0,94	1,50
1,8	0,82	0,78	1,41	0,92	0,92	1,65

В итоге можно констатировать, что в случае жидкости при не очень высокой температуре обобщенная теория свободного объема даёт удовлетворительное расширение первоначальной теории Ленард-Джонса и Девоншайра, объясняя уменьшение координационного числа как особенность, необходимую присущую жидкому состоянию.

Однако на этом пути невозможно объяснить добавочную энтропию, появляющуюся у жидкости по сравнению с твердым телом; она могла бы быть объяснена только наличием гораздо большей степени неупорядоченности, чем это содержится в «решеточной» теории жидкого состояния.

§ 7. ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ *)

В теории жидкого состояния, основывающейся на решеточной модели, интересно обсудить более детально процесс перехода твердого тела в жидкость, т. е. плавление.

Первая попытка интерпретации процесса плавления в терминах межмолекулярных сил была сделана Герцфельдом и Гепперт-Майер¹⁶ и Борном¹⁷. Обе эти теории основываются на исследовании свойств только лишь твердого тела. В работе Герцфельда и Гепперт-Майер исследована область устойчивости твердого тела по отношению к всестороннему сжатию или растяжению. Предел устойчивости, где $(\partial p / \partial V)_T = 0$, для кристалла с кубической решеткой достигается при значениях постоянных упругости, удовлетворяющих соотношению $c_{11} + 2c_{12} = 0$. С другой стороны, Борн исследовал устойчивость по отношению к напряжениям сдвига и нашёл, что предел устойчивости соответствует условию $c_{44} = 0$ **).

Значения коэффициентов c_{11} , c_{12} , c_{44} можно выразить в терминах межмолекулярных сил, и оба принципа устойчивости приводят к температуре плавления, очень близкой к экспериментальному значению $T^* = 0,7$.

Однако эти исследования пределов устойчивости кристаллической решетки могут дать лишь верхний предел для температуры и объема плавления. Точная теория процесса плавления должна основываться на вычислении интеграла состояний для обоих — твердого и жидкого — состояний. Поэтому в настоящей статье эти две теории не будут рассматриваться.

Более обнадеживающим с интересующей нас точки зрения является приближение, предложенное Ленард-Джонсом и Девон-

*) Смотри также Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, М.—Л., 1946. (Примечание переводчика).

**) Одной из первых работ этого направления была работа Я. И. Френкеля, *Акта Physicochim.* 3, 633 (1935). Смотри также работы В. А. Жданова и В. Ф. Конусова, *ЖЭТФ* 17, 977 (1947); 20, 3 (1950). (Примечание переводчика.)

найром^{18, 19}, попытавшимися интерпретировать плавление как процесс разупорядочения. Простейший вид неупорядоченности, который можно ввести в твёрдом кристаллическом состоянии, есть переход молекул из своих положений равновесия в междуузельные положения. Приняв для упорядоченного кристалла модель кубической гранецентрированной решётки, мы для совокупности всех междуузельных положений получаем вторую, также кубическую гранецентрированную решётку. Эти две решётки соотносятся между собой, как Na- и Cl-решётки в кристалле NaCl. При низких температурах только одна из этих двух решёток полностью заполнена, но при более высоких температурах молекулы распределены по обеим решёткам.

Степень дальнего порядка s вводится следующим образом. Обозначим через N_0 число молекул в узлах кристаллической решётки и через N_1 — число молекул в междуузлиях. Тогда

$$N_0 = \frac{1}{2} N(1+s), \quad N_1 = \frac{1}{2} N(1-s). \quad (51)$$

При $s=1$ заняты только узлы кристаллической решётки, при $s=0$ обе решётки заполнены с одинаковыми вероятностями.

Каждый узел кристаллической решётки окружён $z_0 (=12)$ узлами на расстоянии $a_0 = a/\sqrt{2}$ и $z_1 (=6)$ междуузлиями на расстоянии $a_1 = a_0/\sqrt{2}$. Наоборот, каждое междуузлие окружено z_1 кристаллическими узлами на расстоянии a_1 и z_0 междуузлиями на расстоянии a_0 .

Полная энергия системы теперь равна

$$E = \frac{1}{2} z_0 N \varphi_0 + \frac{1}{4} N(1-s^2) \chi + \sum_i \{z_{0i} \varphi_0(r_i) + z_{1i} \varphi_1(r_i)\}, \quad (52)$$

где $\chi = z_1 \varphi_1 - z_0 \varphi_0$ и $\varphi_0(r_i)$ и $\varphi_1(r_i)$ суть средние потенциалы в окрестности узла кристаллической решётки, обуславливаемые действующей молекулой на расстоянии a_0 или a_1 от узла соответственно.

Ленард-Джонс и Девоншайр не учитывали различие между свободными объёмами молекулы возле узла решётки и в междуузлии. Но теория может быть легко обобщена так, чтобы в v_f учитывался вклад окружающих молекул как вблизи узла, так и в междуузлии. Поскольку считается, что при заданном s распределение соседних молекул по возможным положениям совершенно произвольно, то для свободного объёма молекулы вблизи узла решётки мы запишем:

$$v_{f_0}(s) = \int e^{-\frac{1}{2} \beta z_0 (1+s) \varphi_0(r) - \frac{1}{2} \beta z_1 (1-s) \varphi_1(r)} dr \approx \approx v_{f_0}^{\frac{1}{2}(1+s)} v_{f_1}^{\frac{1}{2}(1-s)} \quad (53)$$

и для молекулы в междоузлии

$$v_{f_1}(s) = \int e^{-\frac{1}{2} \beta z_0 (1-s) \psi_0(r) - \frac{1}{2} \beta z_1 (1+s) \psi_1(r)} dr \approx \\ \approx v_{f_0}^{\frac{1}{2}(1-s)} v_{f_1}^{\frac{1}{2}(1+s)}, \quad (54)$$

где

$$v_{f_0} = \int e^{-\beta z_0 \psi_0(r)} dr, \quad v_{f_1} = \int e^{-\beta z_1 \psi_1(r)} dr. \quad (55)$$

Интеграл состояний теперь равен

$$Z = \lambda^{-N} e^{-\frac{1}{2} \beta N z_0 \varphi_0} v_{f_0}^N g(s) e^{-\frac{1}{4} \beta N \zeta (1-s^2)}, \quad (56)$$

где

$$\zeta = z_1 \varphi_1 - z_0 \varphi_0 + 2kT \ln(v_{f_0}/v_{f_1}) \quad (57)$$

и

$$g(s) = \left(\frac{N!}{N_0! N_1!} \right)^2. \quad (58)$$

Уравнение состояния можно теперь получить из Z , используя $F = -kT \ln Z$ и $p = -(\partial F / \partial V)_T$, что даёт:

$$p = -\frac{1}{2} z_0 N \frac{\partial \varphi_0}{\partial v} + kT \frac{\partial \ln v f}{\partial v} + (1-s^2) \frac{N}{4} \frac{\partial \zeta}{\partial v}. \quad (59)$$

Первый и второй члены в этом выражении изображают потенциальный и термический вклад в общее давление соответственно, а третий член даёт давление, обязанное неупорядоченности. Это давление наибольшее при $s=0$, т. е. в состоянии полной неупорядоченности, и исчезает во вполне упорядоченном состоянии при $T=0$.

Значение параметра неупорядоченности s определяется из условия минимума свободной энергии $F = -kT \ln Z$, что даёт

$$(\partial F / \partial s) = 0, \quad \ln \frac{1+s}{1-s} = \frac{1}{2} \beta \zeta s. \quad (60)$$

Для значений $\zeta/2kT$, больших 2, значение s отлично от нуля, будучи равно $s=1$ при $T=0$, поскольку ζ положительно. Когда температура или объём возрастают, $\zeta/2kT$ убывает (ζ есть функция от T) и, следовательно, s также убывает и достигает значения $s=0$ при значении $\zeta/2kT=2$. При ещё меньших значениях $\zeta/2kT$ мы имеем совершенно неупорядоченную систему.

Прежде чем обсуждать переход кристалл — жидкость более подробно, важно рассмотреть интеграл состояний выше точки перехода в состояние полного неупорядочения, которое мы отожде-

ствляем с жидким состоянием. Здесь интеграл состояний равен

$$Z = \lambda^{-3N} 4^N \exp \left\{ -\beta \frac{N}{4} (z_0 \varphi_0 + z_1 \varphi_1) \right\} v_{f_0}^{\frac{1}{2} N} v_{f_1}^{\frac{1}{2} N}. \quad (61)$$

Молекулы распределены по обеим решёткам с одинаковыми вероятностями. Но теперь $(v_{f_0} \cdot v_{f_1})^{1/2}$ есть свободный объём $v_{f_0}(s=0)$ или $v_{f_0}(s=0)$ молекулы возле узла простой кубической решётки с лишь наполовину занятыми узлами. Следовательно, интеграл состояний жидкости в этой модели тождествен с интегралом состояний жидкости, обладающей виртуальной простой кубической решёткой с числом узлов (занятых лишь наполовину), равным удвоенному числу узлов исходной решётки. Это решительный шаг, заключающийся в предположении о том, что при разупорядочивании меняется тип решётки с изменением объёма на ячейку на множитель $2\sqrt{2}$, хотя расстояние между ближайшими соседними молекулами, грубо говоря, не меняется (множитель $\sqrt{2}$ — из-за неплотной упаковки простой кубической решётки, множитель 2 — из-за того, что лишь половина узлов занята).

Чтобы применить эту модель к действительному положению вещей, Ленард-Джонс и Девоншайр допустили, что локальные нарушения порядка существенно меняют картину разбиения на ячейки. Можно предположить, например, что локальные параметры a_0 и a_1 объёма ячеек возле узлов и в междузлиях связаны так, что локальные давления одинаковы в ячейках обоих типов. Для нулевого давления надо положить $a_0 \approx a_1 \approx a$. Для больших давлений a_1 будет несколько меньше, чем a_0 . Однако при этом $\varphi_0 = \varphi_1$ и $v_{f_0} = v_f(a, z=12)$, $v_{f_1} = v_f(a, z=6)$.

Используя то, что

$$(v_{f_0} \cdot v_{f_1})^{1/2} \approx v_{f_0}(s=0) \approx v_{f_1}(s=0), \quad (62)$$

для интеграла состояний при полной неупорядоченности получаем:

$$Z = \lambda^{-3N} 4^N e^{-\frac{1}{2} \beta N \bar{z} \varphi(a)} v_f(a, \bar{z})^N, \quad (63)$$

где $\bar{z} = \frac{1}{2} (z_0 + z_1) = 9$ и где объём на молекулу v связан с a условием, что он есть среднегеометрическое от объёма на молекулу в кубической гранецентрированной структуре a^3/γ_{12} ($\gamma_{12} = \sqrt{2}$) и объёма на молекулу в простой кубической структуре a^3/γ_6 ($\gamma_6 = 1$). Это даёт $\gamma = (\gamma_{12} \cdot \gamma_6)^{1/2} \approx 1,19$.

Уравнение состояния тогда приобретает вид

$$p = -\frac{1}{2} \bar{z} N \frac{\partial \varphi(a)}{\partial v} + kT \frac{\partial \ln v_f(a, \bar{z})}{\partial v}, \quad (64)$$

и оно опять имеет простую форму уравнения состояния Ленард-Джонса для жидкости.

Но это — интеграл состояний и уравнение состояния для жидкости с координационным числом $z=9$ и с объёмом v , связанным с a соотношением $v = \gamma a^3$. В § 2 было показано, что уменьшение координационного числа от $z=12$ до $z=10$ или 9 улучшает численные значения объёма жидкости при нулевом давлении. Нужно также отметить, что интеграл состояний (63) содержит множитель 4^N , который больше первоначально введённого множителя e^N и который ближе подходит к требуемому значению 5^N , как мы это видели в § 5.

Рассмотрение вполне неупорядоченной двухрешётчатой структуры в качестве «жидкого состояния» показывает, что эта модель не должна приниматься слишком буквально. В действительной жидкости, вероятнее всего, локальные нарушения порядка вовсе уничтожают решётку, положенную в основу нашего рассмотрения. Поэтому нет смысла более подробно останавливаться на следствиях, вытекающих из требуемой согласно (57) зависимости ζ от температуры и объёма.

Более уместно следовать за Ленард-Джонсом и Девоншайром, которые на этом этапе исследования вводят аппроксимацию $\zeta^* = 5,54 \cdot v^{*-1}$, приводящую к правильному значению температуры тройной точки $T_{тр}^* = 0,70$. На рис. 8 изображены $p-V$ изотермы, полученные при использовании такой аппроксимации для ζ^* . Методом приравнивания площадей, как хорошо известно, можно для каждой температуры вычислить давление перехода. Интересно, что при этом, как впервые упоминалось в¹⁸, для температур выше $T^* \approx 1,1$ в точке перехода нет разрыва объёма. Переход превращается из фазового перехода 1-го рода в фазовый переход 2-го рода. Это означает, что должна существовать критическая точка на кривой плавления, в которой плавление как переход 1-го рода превращается в переход 2-го рода. Очень трудно су-

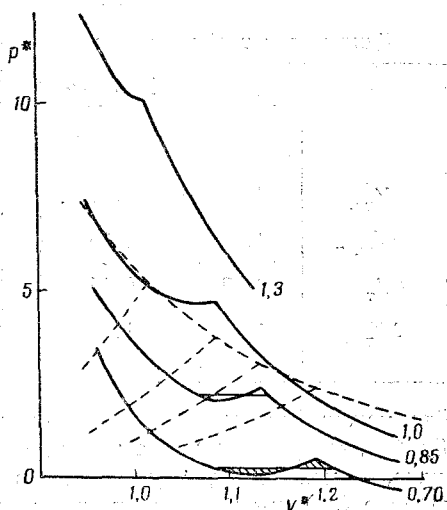


Рис. 8. Изотермы твёрдого и жидкого состояний и переход, соответствующий плавлению, по теории Ленард-Джонса и Девоншайра.

доть, является ли этот эффект действительным или же он появляется в результате грубых приближений, введённых для вычисления кривой плавления. Но важно подчеркнуть, что такая критическая точка не означает, что при определённой температуре переход исчезает, как это имеет место с переходом жидкость — газ, но означает лишь точку изменения термодинамического типа перехода.

На рис. 3 изображено давление в точке плавления как функция температуры. Рисунок показывает, что здесь имеется очень хорошее согласие теории с экспериментом.

Наконец, в таблице IX дано сравнение с экспериментом остальных данных для точки плавления (т. е. скачки объёма и энтропии). Это сравнение показывает, что хотя при определении $\zeta(v)$ было

Таблица IX

Данные для тройной точки

	Теория	Эксперимент
$V_{\text{тв. тр}}^*$	1,08	1,01
$V_{\text{ж. тр}}^*$	1,21	1,16
$\Delta V_{\text{тр}}^*$	0,13	0,15
$\Delta S_{\text{тр}}^*$	1,7	1,7

использовано значение температуры тройной точки, удовлетворительное согласие кривой плавления и значений ΔV и ΔS с экспериментом делает весьма вероятным утверждение, что эта теория даёт корректную интерпретацию процесса плавления.

Интересно отметить, что излагаемая теория в состоянии дать разъяснение формулы Симона для кривой плавления*):

$$p = a + bT^c. \quad (65)$$

Это может быть сделано, если отождествить, как это предложил Домб²⁰, точку плавления с точкой разрыва, где s становится равным нулю, и написать все уравнения в безразмерной форме. Соответственно (59) уравнение состояния в приведённой форме есть

$$p^* = p_{\text{пот}}^* + p_{\text{терм}}^* + p_{\text{неуп}}^* \quad (66)$$

Первый член $p_{\text{пот}}^* = -\frac{1}{2} z_0 (\partial \Phi_0^* / \partial v^*)$ приблизительно постоянный при тех объёмах, при которых происходит плавление. Второй член $p_{\text{терм}}^*$, равный $p_{\text{терм}}^* = \left(\frac{\partial \ln v_f^*}{\partial \ln v^*} \right)_{T^*} \cdot \frac{T^*}{v^*}$, порядка $\alpha T^* / v^*$, причём α , определённое как $(\partial \ln v_f^* / \partial \ln v^*)_{T^*}$, приблизительно постоянно ($\alpha \approx 8$).

*) См., например, П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, перевод Л. Ф. Верещагина, изд. ИЛ, М., 1948. (Примечание переводчика.)

Давление неупорядоченности $p_{\text{неуп}}^*$ в точке перехода $s=0$ равно $\zeta^*/v^* = \beta v^{*-5}$ (где $\beta = 5,56$). Объём жидкости $v_{\text{пер}}$ в точке перехода задаётся условием $\chi^*/T^* = 4$, что приводит к $\beta = 4v_{\text{пер}}^{*4} T^*$. Следовательно, комбинируя второй и третий члены, можно в точке разрыва написать:

$$p_{\text{пер}}^* = p_{\text{пот}}^* + a \frac{T^*}{v^*} + \frac{\beta}{v^{*5}} = p_{\text{пот}}^* + \frac{(a+4)\sqrt{2}}{\beta^{1/4}} T^{*3/4}. \quad (67)$$

При подстановке постоянных это даёт формулу $p_{\text{пер}}^* \approx -7 + 11 T^{*3/4}$, изображающую кривую плавления. Переходя от приведённых величин к обыкновенным, мы для постоянных формулы Симона находим:

$$a = -p_{\text{пот}}; \quad b = \frac{(a+4)\sqrt{2} k^{5/4}}{\sigma^3 (\beta \varepsilon)^{1/4}}; \quad c = 1,25. \quad (68)$$

Интерпретация величины a как давления, соответствующего потенциальной энергии (часто ошибочно называемого «внутренним давлением»), было предложено ещё Симоном.

§ 8. РАДИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Совершенно иной подход к уравнению состояния жидкости основывается на изучении так называемых молекулярных функций распределения. Эти молекулярные функции определены согласно уравнениям (см. ²¹)*:

$$n_h(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_h) = \frac{N!}{(N-h)!} \frac{\int e^{-\beta \Phi} d\mathbf{r}_{h+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta \Phi} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N}. \quad (69)$$

Следовательно, $n_h(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_h)$ есть плотность вероятности нахождения произвольно выбранного множества h молекул в конфигурации $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_h$.

Важность этих молекулярных функций распределения, в особенности $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2) = n_2(\mathbf{r}_{12})$, которая для газа или для жидкости есть функция только от расстояния между молекулами, заключается в том, что уравнение состояния и внутренняя энергия полностью определены бинарной функцией распределения $n_2(\mathbf{r}_{12})$ соответственно уравнениям ²¹

$$U = \frac{3}{2} RT + \frac{1}{2} \iint n_2(\mathbf{r}_{12}) \varphi(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (70)$$

$$pV = RT - \frac{1}{6} \iint n_2(\mathbf{r}_{12}) \mathbf{r}_{12} \frac{d\varphi}{dr_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (71)$$

*) Более подробно см. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М.—Л., 1946.

так что знание $n_2(r_{12})$ непосредственно приводит к знанию термического и калорического уравнений состояния.

Функция $n(r_{12})$ может быть определена экспериментально исследованием рассеяния рентгеновских лучей жидкостями. «Радиальная функция распределения» $g(r)$ равна $g(r) = n_2(r)/n^2$. Однако экспериментальное определение $g(r)$ не даёт той точности, которая требуется для установления уравнения состояния.

Молекулярные функции распределения $n_h(r_1, \dots, r_h)$ непосредственно связаны с так называемым потенциалом средней силы $\psi(r_1, \dots, r_h)$:

$$n_2(r_1, r_2) = n^2 e^{-\beta\psi(r_1, r_2)} = \frac{N^2}{Q_N} \int e^{-\beta\Phi} dr_3 \dots dr_N, \quad (72)$$

$$n_3(r_1, r_2, r_3) = n^3 e^{-\beta\psi(r_1, r_2, r_3)} = \frac{N^3}{Q_N} \int e^{-\beta\Phi} dr_4 \dots dr_N \quad (73)$$

и т. д., где

$$Q_N = \int e^{-\beta\Phi} dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (74)$$

$\psi(r_1, \dots, r_h)$ есть потенциал средней силы, действующей между молекулами 1, 2, ..., h, усреднённой по всем возможным положениям остальных $N - h$ молекул. Очевидно, что прямое вычисление $n_2(r_{12})$ встречает те же трудности, что и вычисление самого интеграла состояний. Поэтому Кирквуд^{22, 23}, а также Борн и Грин²⁴ пошли обходным путём в надежде получить пригодное приближённое выражение для $n_2(r)$ *).

(36) Уравнение Борна и Грина можно получить, если учесть, что

$$\Phi(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i > k} \varphi(r_{ik}), \quad (75)$$

и продифференцировать величину $\ln n_2(r_{12})$ (пропорциональную $\psi(r_{12})$) по r_1 . Это даёт

$$-kT \frac{\partial \ln n_2(r_{12})}{\partial r_1} = \frac{\partial \varphi_{12}}{\partial r_1} + \int \frac{\partial \varphi_{13}}{\partial r_1} \cdot \frac{n_3(r_1, r_2, r_3)}{n_1(r_1, r_2)} dr_3. \quad (76)$$

Кирквуд рассмотрел систему из N молекул, в которой молекула 1 связана с остальными выделённым образом, а именно:

$$(37) \quad \Phi(r_1, \dots, r_N) = \xi \sum_{i=2}^N \varphi(r_1, r_i) + \sum_{i > k \geq 2}^N \sum \varphi(r_{jk}),$$

$$(38) \quad \dots$$

*) См. особенно уже упоминавшуюся работу Н. Н. Боголюбова, где те же уравнения получены независимо более строгими методами. (Примечание переводчика.)

причём $\xi \ll 1$. Тогда можно написать:

$$-kT \frac{\partial \ln n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi)}{\partial \xi} = \varphi_{12} + \int \varphi_{13} \left\{ \frac{n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \xi)}{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \xi)} - \frac{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi)}{n} \right\} d\mathbf{r}_3. \quad (77)$$

В обоих уравнениях производные от $n_2(\mathbf{r}_1)$ выражены через n_3 . Подобным же образом можно выразить n_3 через n_4 и т. д. Следовательно, интегральное уравнение для определения n_2 можно будет получить только в том случае, если суметь выразить n_3 через n_2 . В этом состоит цель так называемого суперпозиционного приближения, которое может быть получено следующим образом. Значения $\psi(\mathbf{r}_1)$, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ и т. д. можно представить в виде рядов по степеням плотности

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(r_{12}) + O(n). \quad (78)$$

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \varphi(r_{12}) + \varphi(r_{23}) + \varphi(r_{31}) + O(n) \quad (79)$$

и т. д. Следовательно, пренебрегая членами, пропорциональными плотности, можно написать:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \varphi(r_{12}) + \varphi(r_{23}) + \varphi(r_{31}), \quad (80)$$

откуда непосредственно следует, что

$$n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = n_2(r_{12}) \cdot n_2(r_{23}) \cdot n_2(r_{31}) / n^3. \quad (81)$$

Кирквуд допускает, что уравнение (81) справедливо не только при малых плотностях, но что оно является хорошим приближением также и для всех плотностей. Это так называемое суперпозиционное приближение позволяет исключить n_3 из уравнений Кирквуда или Борна и Грина, и в итоге мы приходим к интегральному уравнению для одной только функции n_2 .

Прежде чем обсуждать результаты, полученные с помощью такого интегрального уравнения, важно обсудить справедливость суперпозиционного приближения. Нейбур и ван-Гове²⁵ вычислили $\psi(r_{12})$ для случая твёрдых шариков с точностью до членов, квадратичных по плотности, строго и, с другой стороны, используя интегральное уравнение Борна и Грина. Сравнение показывает, что члены в $\psi(r_{12})$, пропорциональные плотности n , равны при обоих методах расчёта, но члены, пропорциональные n^2 , уже различаются. Это указывает на то, что невозможно судить, насколько суперпозиционное приближение может оказаться пригодным при столь больших плотностях, как в жидкости. Подобный же результат получен в работе²⁶, где показано, что для случая твёрдых шариков уравнения Борна и Грина дают правильные значения второго и третьего вириальных коэффициентов, но четвёртый вириальный коэффициент уже неверен.

Вычисления, основанные на этих уравнениях, производились Грином, а также Родригесом²⁷ и они показывают необходимость введения

в теорию различных приближений, справедливость которых нелегко усмотреть. Поэтому нам представляется, что в методе радиальных функций распределения в настоящее время встречается много больше затруднений в получении практических результатов, чем в теории свободного объема.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Rowlinson, C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **19**, 1519 (1951).
2. R. Fürth, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **37**, 252, 276, 281 (1941).
3. J. de Boer, *Physica* **14**, 139 (1948).
4. J. de Boer, R. J. Lunbeck, *Physica* **14**, 510, 520 (1948).
5. J. de Boer, A. Michels, *Physica* **5**, 945 (1938).
6. R. J. Lunbeck, Thesis, Amsterdam, 1950.
7. H. Eyring, *J. chem. Phys.* **4**, 283 (1936).
8. H. Eyring, J. Hirschfelder, *J. chem. Phys.* **5**, 249 (1937).
9. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A-163*, 63 (1937).
10. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A-164*, 1 (1938).
11. R. H. Wentorf, R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, *J. chem. Phys.* **18**, 1484 (1950).
12. J. A. Pople, *Phil. Mag.* **42**, 459 (1951).
13. F. Cernuschi, H. Eyring, *J. chem. Phys.* **7**, 547 (1939).
14. S. Ono, *Mem. Fac. Eng. Kynsha* **10**, 190 (1947).
15. H. M. Peek, F. L. Hil, *J. chem. Phys.* **18**, 1252 (1950).
16. J. F. Herzfeld, M. Goepfert-Mayer, *Phys. Rev.* **46**, 995 (1934).
17. M. Born, *J. chem. Phys.* **7**, 591 (1939).
18. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A-169*, 317 (1939).
19. J. E. Lennard-Jones, A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A-170*, 464 (1939).
20. C. Domb, *Phil. Mag.* **42**, 1316 (1951).
21. J. de Boer, *Rep. Progr. Phys.* **12**, 305 (1949).
22. J. G. Kirkwood, E. M. Boggs, *J. chem. Phys.* **10**, 394 (1942).
23. J. G. Kirkwood, E. K. Mann, B. J. Alder, *J. chem. Phys.* **18**, 1040 (1950).
24. M. Born, H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. A-188*, 10 (1946).
25. B. R. Nijboer, L. van Hove, *Proc. Acad. Sci. Amst. B-54*, 256 (1951).
26. G. S. Rushbrooke, H. J. Scoins, *Phil. Mag.* **42**, 582 (1951).
27. A. E. Rodriguez, *Proc. Roy. Soc. A-195*, 73 (1949).