Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, Математическое разрешение парадокса Гиббса, *Матем. заметки*, 2011, том 89, выпуск 2, 272–284

DOI: <https://doi.org/10.4213/mzm8936>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.237.59.107

26 апреля 2023 г., 17:09:24

Математическое разрешение парадокса Гиббса

В. П. Маслов

В работе построено новое распределение, отвечающее реальному благородному газу, а также уравнение состояний для него.

Библиография: 11 названий.

Поскольку все работы автора по этой проблеме¹ были опубликованы по-английски, в данной работе дается их краткий обзор на русском языке.

Парадокс Гиббса был камнем преткновения для многих физиков, в том числе для таких как Эйнштейн, Гиббс, Планк, Ферми и др. (15 физиков-нобелевских лауреатов занимались этой проблемой), а также для двух великих математиков – фон Неймана и Пуанкаре. Не получив математического решения, Пуанкаре пришел к попытке решить проблему на общеполитическом уровне².

Свою философию Пуанкаре строит так, чтобы оправдать противоречие двух физических теорий. Он пишет, в частности: “Если физик констатирует противоречие между двумя теориями, одинаково дорогими ему, он иногда говорит: не станем об этом беспокоиться; пусть промежуточные звенья цепи скрыты от нас – мы будем крепко держать ее концы Может случиться, что и та и другая теория выражают действительные отношения, а противоречие лежит лишь в символах, в которые мы обрядили реальность” [2; с. 104].

Подобно тому, как правила арифметики используются в математике, феноменологическая термодинамика используется в гидродинамике, химии, биологии. Чтобы понять математикам, что означает парадокс Гиббса, нужно представить себе ситуацию, когда в результате строгих математических вычислений получилось бы, что $5 = 2$. Поэтому это противоречие в вычислении энтропии, которое получил Гиббс, являлось столь существенным, что сам Пуанкаре “впал в ересь” с точки зрения идеологии материализма В. И. Ленина.

Если не искать символы, в которые мы обрядили реальность, то для того, чтобы дать окончательное решение этой проблемы, необходимо привести новое однозначное распределение вместо распределения Максвелла–Больцмана, такое, чтобы оно совпадало с распределением Максвелла–Больцмана при некоторых значениях параметров и давало бы не только те результаты натуральных экспериментов, которые

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-01-12063-офи_м).

¹Эти работы были опубликованы в английской версии журнала “Математические заметки” в номерах 85:5–88:6.

²Существование парадокса Гиббса в модели идеального газа Пуанкаре доказал Козлов [1].

проводились во времена Пуанкаре, но и соответствовали новейшим наблюдениям, тем более что сегодня все эксперименты можно провести в состоянии невесомости.

В действительности, новое распределение, приводимое автором в данной работе, дает не только все феноменологические законы, которые были открыты великими физиками, но и перекликается с современными попытками объяснить некоторые фрагменты фазовых переходов: фрактальной размерностью, перколяцией, димерами, кластерами. До сих пор эти новые теоретические соображения не очень увязывались со старыми концепциями классиков. Новое распределение полностью устраняет эти расхождения: в нем присутствуют и дробные (фрактальные) размерности, и димеры, и, самое главное, присутствуют метастабильные состояния, которые принципиально отвергались старой термодинамической концепцией, хотя в эмпирической формуле Ван-дер-Ваальса они присутствовали, правда, были далеки от натуральных данных. Впоследствии были предприняты многочисленные попытки эмпирического улучшения этих формул (подгонки под отдельные эксперименты).

Как говорил Дирак, надо понять решение центральной – основной проблемы данной науки, а остальные проблемы решатся сами собой – это общее свойство физики.

Приводимое ниже распределение зависит от заданного заранее потенциала взаимодействия между частицами. Численные результаты, которые мы приводим, относятся к самому распространенному взаимодействию, отвечающему потенциалу Леннарда–Джонса. Но если брать другой потенциал взаимодействия, то все равно и схема определения критических констант ($T_{\text{сг}}$, $Z_{\text{сг}}$, $\rho_{\text{сг}}$ и T_B , ρ_B) останется прежней, и основные положения теории распределения целых чисел не изменятся.

Все данные, которые приводит автор, совпадают с данными для благородных газов настолько, насколько благородные газы согласно закону соответственных состояний совпадают между собой.

Конструкция распределения состоит из двух частей. Первая – это теория чисел и распределения теории чисел для дробных (“фрактальных”) размерностей³, меняющихся между 3 и 2. Эта часть общая для любого взаимодействия. Она разбивается на две альтернативы (немедленный останов – аналог бозе-конденсата и медленный спуск как альтернатива бозе-конденсата). Вторая – это классическая статистика для рассеяния пар частиц, отвечающего потенциалу Леннарда–Джонса. Эта часть разбивается еще на две части: 2а) без учета “одетого” взаимодействия, т.е. учитывается взаимодействие только двух частиц, когда взаимодействие с остальными частицами пренебрежимо мало (находится $T_{\text{сг}}$ и T_B); 2б) с учетом взаимодействия всех частиц. Последнее позволяет найти константы $Z_{\text{сг}}$, T_B , ρ_B и так называемую Zeno line. Из 1) следует, что в этих точках фокус столь велик, что эти величины сохраняются и в статистике теории чисел дробной размерности. А линия $Z = 1$ (Zeno line) уже означает переход в классическую статистику Больцмана.

1. Теория чисел

1.1. Знаменитая задача теории чисел. Задача разбиения целых чисел на слагаемые восходит к древности. Уже в обзоре Л. Эйлера “Введение в анализ бесконечных” (Introductio in analysin infinitorum), опубликованной в 1748 г., есть целая глава, посвященная *partitio numerorum* (разбиению чисел на слагаемые).

³Мы не доказываем здесь совпадение дробных размерностей, приведенных автором, с размерностями Хаусдорфа, а следуем определению Вершика [3] и Манина [4].

Автор неоднократно разбирает пример “фокуса” Коровьева – одного из героев романа М. А. Булгакова “Мастер и Маргарита”. Коровьев разбрасывал купюры над зрителями в варьете. Число зрителей в этом примере соответствует числу частиц N , а количество купюр $\mathcal{E}$ с точностью до некоторой единичной энергии соответствует энергии.

Коровьев раскидывал $\mathcal{E}$ купюр-червонцев по N зрителям, и он должен был определить вероятность того, сколько зрителей получат хотя бы по одному червонцу, а сколько не получат ни одного, если бы все было по-честному. Вопрос о вероятности с точки зрения философии и математической логики в принципе достаточно сложный. Великий математик Пуанкаре, который с 32-х летнего возраста заведовал кафедрой теории вероятностей и матфизики в Парижском университете, посвятил гл. XI книги “О науке” [2] исчислению вероятностей. Он дает стандартное определение вероятности как отношения числа случаев, благоприятствующих данному событию, к полному числу возможных случаев и приводит контрпример к такому определению вероятности. Это определение нужно дополнить, пишет Пуанкаре, фразой “при условии, чтобы эти случаи были равновероятны” [2; с. 116], и отмечает, что мы вернулись на круги своя: определили вероятность через вероятность.

Так что задача прежде всего состоит в том, чтобы определить, какие случаи наиболее естественно считать равновероятными. “Нам надо искать” – пишет Пуанкаре – “математическую мысль там, где она осталась чистой, т.е. в арифметике” [2; с. 13]. Мы так и поступили.

Знаменитая задача арифметики (теории чисел) “partitio numerorum” – это разложение целого числа $\mathcal{E}$ на сумму слагаемых, например,

$$5 = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 = 2 + 1 + 1 + 1 = 2 + 2 + 1 = 2 + 3 = 3 + 1 + 1 = 4 + 1 = 5, \quad (1)$$

всего 7 возможностей, если от перестановки слагаемых сумма не зависит. Если разложение случайно (см. [2; гл. IV “Случайность”]), то все варианты равновозможны, и естественно именно их и считать равновероятными: вероятность любого варианта равна $1/7$.

Мы возвращаемся к самым “чистым” истокам.

Общеизвестное исходное тождество для приведенной задачи в теории чисел имеет вид диофантова уравнения для неизвестных целых N_i :

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N, \quad \sum_{i=0}^{\infty} i N_i = \mathcal{E}. \quad (2)$$

Если зрителей не более N (у нас в варьете имеется N кресел, но возможно, не на всех сидят зрители), то в зависимости от соотношения $\mathcal{E}$ и N в вероятности происходит скачок – фазовый переход.

Действительно, при $N = 1$ и $N = \mathcal{E}$, каковы бы ни были N и $\mathcal{E}$, случай (вариант) только один – его вероятность при большом $\mathcal{E}$ очень мала. Значит, существует такое N_{cr} (необязательно единственное), при котором число случаев (вариантов) разложения $\mathcal{E}$ на N_{cr} слагаемых максимальны.

Это число N_{cr} было вычислено Эрдемем в работе [5]. Оно равно

$$N_{\text{cr}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\mathcal{E}}}{\sqrt{\pi^2/6}} \ln \mathcal{E} (1 + o(1)). \quad (3)$$

Мы ставим исходную математическую задачу по-другому. Заданы $\mathcal{E}$, и $N \leq \tilde{N}$, где $\tilde{N}$ – некоторое наперед заданное число. Нужно найти $N < \tilde{N}$, при котором число решений диофантова неравенства

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i \leq \tilde{N}, \quad \sum_{i=0}^{\infty} iN_i = \mathcal{E}$$

максимально (а значит, более вероятно, чем любые другие). Если обозначить число решений через L , то это значит, что энтропия Хартли $S = \log_2 L$ должна быть максимальной.

Ответ в этой постановке следующий. Если $\tilde{N} < N_{\text{cr}}$, то наибольшей будет энтропия, когда имеет место равенство

$$\sum N_i = \tilde{N} \quad (4)$$

(все кресла заняты зрителями).

Если же число $\tilde{N} > N_{\text{cr}}$, то максимальной энтропия будет в том случае, когда

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_{\text{cr}}, \quad \sum_{i=0}^{\infty} iN_i = \mathcal{E}. \quad (5)$$

Иначе говоря, происходит скачок энтропии при переходе через N_{cr} .

Итак, если $N < N_{\text{cr}}$, то максимальная вероятность получения зрителем хотя бы одной купюры при честном распределении теории чисел будет в том случае, когда все N кресел в варьете заполнены зрителями. При $N > N_{\text{cr}}$ максимальная вероятность будет равна N_{cr} .

Значит, более вероятно, что зрители сверх числа N_{cr} получают ноль купюр. Заметим, что ноль отсутствовал в исходном разложении (1).

Поскольку число купюр $\mathcal{E}$ у Коровьева осталось прежним, то если N превышает N_{cr} , но не влияет на $\mathcal{E}$, $N - N_{\text{cr}}$ может сохранить равенства в (2) за счет увеличения N_0 на величину $N - N_{\text{cr}}$, поскольку значение N_0 не сказывается на величине $\mathcal{E}$.

ПРИМЕР 1. Предположим, что у Коровьева есть $\mathcal{E} = 1000000$ купюр и в зале находятся $N = 10000$ зрителей. Согласно теории чисел и вышеприведенным соотношениям, только 1 тысяча зрителей получит купюры в том или ином количестве. Остальные 9 тысяч зрителей не получают ни одной купюры и допустим, умрут от голода. И это в лучшем случае честного разложения, когда все варианты разложения равновероятны.

Мы получили аналог бозе-конденсата, потому что энергия $\mathcal{E}$ в соотношении (2) не меняется, а число частиц увеличивается за счет увеличения числа N_0 , которое не влияет на $\mathcal{E}$, так как в формуле (2) умножается на $i = 0$.

1.2. Переход к дробной размерности. Следующее замечание позволяет перенести результаты на дробные размерности⁴. Это является важнейшим обобщением для всей последующей концепции.

Рассмотрим прямую и плоскость. На прямой мы отложим точки $i = 0, 1, 2, \dots$, на осях координат x, y плоскости точки $x = i = 0, 1, 2, \dots$, $y = j = 0, 1, 2, \dots$.

⁴Впервые дробные размерности в бозе-газе рассмотрел А. М. Вершик.

Мы сопоставим этому множеству точек (i, j) точки на прямой – натуральный ряд $l = 1, 2, \dots$.

Сопоставим каждой точке пару точек i и j по правилу $i + j = l$. Число таких точек n_l равно $l + 1$. Это двумерный случай.

Рассмотрим 3-х мерный случай. Положим на оси $z = k = 0, 1, 2, \dots$, т.е. положим $i + j + k = l$. В этом случае число точек n_l будет равно

$$n_l = \frac{(l+1)(l+2)}{2}.$$

Нетрудно проверить для d -мерного случая, что последовательность весов (кратностей) числа вариантов $i = \sum_{k=1}^d m_k$, где m_k любые натуральные числа, имеет вид:

$$q_i(d) = \frac{(i+d-2)!}{(i-1)!(d-1)!}. \quad (6)$$

(Здесь d – топологическая размерность). Следовательно,

$$\sum_{i=0}^{\infty} q_i(d) N_i = \mathcal{E}, \quad \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N. \quad (7)$$

В той теории, которую мы строим, разность энтропий этих двух задач отличается не более, чем на $\sqrt{N \ln N}$, а это и означает, что разность “удельных” энтропий этих двух задач мала при $N \rightarrow \infty$.

Естественно вместо числа вариантов (решений) соотношений (2) и (7) рассматривать их логарифм по основанию 2 (энтропия Хартли). Тогда оказывается, что логарифмы числа решений задач (2) и (7) и соответственно задач

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} N_i &= N, & \sum_{i=0}^{\infty} N_i q_i(d) &= \mathcal{E}, \\ \sum_{i=0}^{\infty} N_i &= N, & \sum_{i=0}^{\infty} N_i q_i(d) &\leq \mathcal{E}, \end{aligned} \quad (8)$$

совпадают по модулю указанной точности.

Это соображение позволяет обобщить приведенную теорию чисел на нецелые размерности. Мы рассмотрим выражения вида

$$\sum_0^{\infty} \frac{\Gamma(d+i-1)}{\Gamma(i+1)\Gamma(d)} N_i \leq \mathcal{E}, \quad (9)$$

$$\sum_0^{\infty} N_i = N \quad (10)$$

и число решений, удовлетворяющих неравенству (9) и равенству (10) при нецелом d (“фрактальная размерность”), $\Gamma(d)$ – гамма-функция.

Совпадение неразличимых вариантов типа $(4+1, 1+4)$ с полностью различными, таких как в статистике Больцмана, теории информации Шеннона, теории колмогоровской сложности и в гиббсовском ансамбле, имеет место лишь при $N = 1$ и $N = \mathcal{E}$.

1.3. Альтернатива бозе-конденсата, объединение и уменьшение степеней свободы. В примере 1, отвечающем бозе-конденсату, 9 тысяч зрителей умерло. Однако, если бы они объединились в группы по 10 человек, то каждой группе с огромной вероятностью достались бы купоры, и поделив их между собой, они не умерли бы с голода. Это, правда, уменьшило бы “число их степеней свободы”, т.е. уменьшило бы “фрактальную размерность”. Но никто бы не умер. Это и есть альтернатива бозе-конденсата. Как объединиться наиболее выгодным способом – об этом данный пункт.

Определим параметры β и $\mu < 0$ из системы уравнений ($\beta = 1/T$)

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{q_j}{e^{\beta j - \mu} - 1} = N, \quad \sum_{j=0}^{\infty} \frac{j q_j}{e^{\beta j - \mu} - 1} = M. \quad (11)$$

ТЕОРЕМА 1. Для произвольного целого числа $l \geq 0$ имеет место неравенство

$$\mathbf{P}_M \left(\left| \sum_{j=l}^{\infty} N_j - \sum_{j=l}^{\infty} \frac{q_j}{e^{\beta j - \mu} - 1} \right| > \Delta \right) \leq C_s N^{-s}, \quad s = 1, 2, \dots, \quad (12)$$

где $\Delta = N^{2/d} \ln^2 N$, а $\mathbf{P}_M$ есть отношение числа вариантов, удовлетворяющих условию (12), к общему числу решений диофантовых неравенств (9) и (10)⁵.

Переходя от сумм во втором члене под знаком модуля к интегралам, согласно формулам Эйлера–Маклорена, получим выражение через полилогарифмы.

Если считать, что параметры β , μ , $\kappa = \mu\beta$, $\beta = 1/T$, и γ связаны между собой таким условием, чтобы число вариантов L решения диофантовых уравнений для $\mathcal{E}$ и N максимально возрастало, то это значит, что “удельная энтропия” S , т.е. энтропия теории чисел [6], [7], принимает максимальные значения

$$S_\gamma = N(\text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa) - \kappa \text{Li}_\gamma(e^\kappa) + 1(e^\kappa)) \rightarrow \max, \quad (13)$$

где Li – полилогарифм, $\kappa < 0$, при условии⁶ [9]

$$\mu dN = 0. \quad (14)$$

Напишем уравнение согласно методу максимального градиентного спуска.

Имеем

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial S}{\partial \gamma} = \frac{\partial \text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)}{\partial \gamma} - \kappa \frac{\partial \text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)}{\partial \gamma}, \quad \dot{\kappa} = \frac{\partial S}{\partial \kappa} = -\kappa \text{Li}_\gamma(e^\kappa). \quad (15)$$

Это приводит в пределе к соотношению $\text{Li}_{\gamma+1}(\xi) = \text{const}$, т.е. $dN = 0$.

Здесь возникает затруднение вблизи точки $\kappa = 0$, так как производная по κ от $\text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)$ понижает размерность на единицу, а в точке $\kappa = 0$ существует особенность, регуляризация которой проделана автором в работе [8]. Окрестность этой точки при $T < T_{\text{cr}}$ не столь важна, так как она находится в “далекой” метастабильной области.

После того, как мы построили Zeno line, каждая точка которой выше $\gamma = \gamma_0$ соответствует своему γ , и в силу уравнений, которые определяют Zeno line, каждому γ отвечает свое значение $\kappa(\gamma)$. Мы можем поставить начальные условия для

⁵Более точные оценки см. в [6].

⁶Условие химического равновесия.

приведенного уравнения на той точке Zeno line, которая отвечает данной изотерме $T > T_1$, согласно формуле

$$P_1 = \rho_B T_1 \left(1 - \frac{T_1}{T_B} \right), \quad (16)$$

найдя γ и $\kappa(\gamma)$ для этой точки.

Однако интересно остаться в рамках теории чисел без учета взаимодействия. Решение этой задачи позволит производить сравнение с экспериментальными кривыми в более широкой области исключительно в рамках теории чисел (см. [9]).

2. Статистика и ловушки сталкивающихся молекул. Образование димеров

2.1. Критическая температура и температура Бойля. Итак, альтернативой бозе-конденсата является объединение частиц. Оно начинается с образования димера – ассоциации в пару частиц.

В газе навстречу друг другу с бесконечно большого расстояния с начальной энергией, равной разности начальных скоростей в квадрате, деленной на $2m$, летят пары частиц. Потенциал взаимодействия между ними обозначим $\Phi(r_1 - r_2)$. В случае, если малой вязкости нет, они разлетятся по законам стандартной задачи рассеяния. Если же есть притягивающая часть взаимодействия и малая вязкость, то именно она может способствовать образованию димера.

Чтобы увязать образование димера с задачей рассеяния, необходимо задачу вращения двух частиц друг относительно друга по эллипсу увязать с начальными данными рассеивающихся частиц. Прежде всего мы рассмотрим, как это принято в молекулярной физике, изотропию газа: сколько частиц газа летят друг на друга.

Обычное рассуждение в молекулярной физике заключается в предположении симметрии среднего движения молекул по всем шести направлениям. Следовательно, друг другу навстречу движется $1/12$ часть всех частиц. Таких осей три, поэтому сталкивается $1/4$ часть всех молекул.

Как известно, в радиально-симметричном случае

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{M^2}{2mr^2} + \Phi(r) = E. \quad (17)$$

В исходных рассеивающихся частицах задается энергия E и прицельный параметр B . Момент M , как и энергия E , сохраняется. Как известно, в задаче рассеяния

$$M^2 = B^2 E. \quad (18)$$

Выразив энергию E , получим для притяжения

$$E = \frac{(mv^2)/2 + \Phi(r)}{1 - B^2/2mr^2} \quad (19)$$

в области, где $r \leq B$.

Мы ниже получим аналитические формулы для Zeno line и бинодали в зависимости от потенциала.

В задаче рассеяния в качестве потенциала взаимодействия рассматривают потенциал Леннарда-Джонса

$$\Phi(r', r'') = 4\varepsilon \left(\frac{a^{12}}{\|r' - r''\|^{12}} - \frac{a^6}{\|r' - r''\|^6} \right), \quad r = r' - r'', \quad (20)$$

где ε – энергия глубины ямы, a – эффективный радиус, $\|r' - r''\|$ – расстояние между двумя частицами с радиус-векторами r' , r'' . В двухчастичной задаче при отсутствии внешнего потенциала задача приводится к одномерной радиально-симметричной.

В задаче (19) при различных значениях B возникают другие барьеры и ямки. В точках покоя $E_{\min}$ и $E_{\max}$ скорость равна нулю, поэтому они могут быть рассчитаны только по потенциальному члену.

Речь теперь идет не об одной частице, а о паре частиц с центром масс, который попадает в ловушку. Поэтому разность $E_{\max} - E_{\min}$ – та энергия, с которой можно выбить эту пару (димер) из ловушки.

На эксперименте может быть подсчитан процент димеров в газе. Видно, как димеры рождаются и разбиваются мономерами. Затем подсчитывается их среднее число. Чем выше температура, тем больше средняя энергия мономеров и тем меньше число димеров.

Главное, что при таком подходе у нас остается в скелете задачи рассеяния только две величины $E_{\max}$ и $E_{\min}$. Когда $E_{\max} = E_{\min}$, то ямка исчезает. Для притягивающей части потенциала Леннарда-Джонса эта энергия равна 0.8ε . С учетом вышеприведенной изотропии получаем, что средняя энергия частиц равна $(16/5)\varepsilon$. Средняя энергия – это температура $T = (16/5)(\varepsilon/k)$. Выше этой температуры ямка отсутствует. В термодинамике по физическому смыслу это так называемая температура Бойля T_B . Согласно таблице для ε по этой формуле температура Бойля для аргона (Ar) $T_B = 382$, для криптона (Kr) $T_B = 547$; по экспериментальным таблицам работы [10] для аргона $T_B = 392$, для криптона $T_B = 538$. Расхождение теоретических значений с экспериментальными составляет 2–3%.

Критическая температура $E_{\max}$ должна отвечать самой глубокой ямке – максимальному значению разности $E_{\max} - E_{\min}$ для всех прицельных параметров B . Эта разность определяет, насколько упала энергия димера после его захвата “ловушкой”, и тем самым, какую энергию нужно иметь мономеру, чтобы димер выскочил из ямы (т.е. распался).

Высота барьера “защищает” возникшую пару, приведенная масса которой попала в ловушку “димера” и кластеров, от “ударов” мономеров. При уменьшении температуры $T < T_{\text{cr}}$ высота барьера уменьшается, и кластеры, чтобы выжить, должны создать собственный барьер в виде микроаналога поверхностной пленки. Значит, должен появиться “домен” – трехмерный кластер (так называемый элементарный кластер), у которого существует хотя бы одна частица, защищенная другими частицами.

Вычисления дают $E_{\max} = 0.286\varepsilon/k$ в точке $\max_B(E_{\max} - E_{\min})$. Прицельный параметр в этой точке равен $B = 2.436$. В таблице приведем сравнительные данные.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Определение критической температуры и температуры Бойля через глубину ямы потенциала взаимодействия ε носит весьма неточный характер, и в разных справочниках приводятся разные данные. Поэтому мы в дальнейшем бу-

ТАБЛИЦА

Вещество	ε , К	$T_{\text{cr}}/4$	$E_{\text{cr}} \cdot \varepsilon/k$
Ne	36.3	11	10.5
Ar	119.3	37	35
Kr	171	52	50
N ₂	95,9	31	28
CH ₄	148.2	47	43
C ₂ H ₆	243.0	76	70
C ₄ H ₁₀	313.0	106	98
AsH ₃	281	93	82
GeH ₄	237	77	59
H ₂ S	301	93	87
H ₂ Se	320	102	93
NH ₃	300	101	87
PH ₃	251.5	81	73

дем рассматривать безразмерную величину

$$\frac{T_B}{T_{\text{cr}}} = 2.79,$$

что лучше согласуется с экспериментальными данными (для аргона это значение равно 2.73).

Единственная безразмерная величина в нашей усущенной до скелета задаче является $E_{\text{min}}/E_{\text{max}}$, т.е. задача, в которой мы оставили только ее скелет – две точки покоя.

Поскольку $E_{\text{min}}/E_{\text{max}}$ – безразмерная величина, а E_{max} как среднюю энергию мы связываем с температурой (умноженной на плотность ρ), то безразмерной величиной в термодинамике является так называемый фактор сжимаемости, обозначаемый буквой Z : $Z = PV/T$, если T измеряется в энергетических величинах [7].

2.2. Определение Z_{cr} и Zeno line. Одетый или “термический” потенциал $\Psi(r)$ является притягивающим. Кроме того, поскольку объем V является большим параметром, то если

$$\Psi(r) = \Psi\left(\frac{ar^2}{V}\right),$$

где a – эффективный радиус, разложить по $1/V$, то

$$\Psi\left(\frac{ar^2}{V}\right) = C_1 + \frac{C_2 ar^2}{V} + O\left(\frac{1}{V^2}\right). \tag{21}$$

Разлагая

$$r^2 = r_1^2 + r_2^2 = \frac{(r_1 - r_2)^2}{2} + \frac{(r_1 + r_2)^2}{2}, \tag{22}$$

мы можем произвести разделение переменных в двухчастичной задаче к задаче рассеяния для пары частиц и к задаче их совместного для $r_1 + r_2$ движения.

Тогда в задаче рассеяния к потенциалу взаимодействия Леннарда–Джонса добавится притягивающий квадратичный потенциал (перевернутая парабола), т.е.

$$E = \frac{(mv^2)/2 + \Phi(r) - \rho r^2}{1 - B^2/2mr^2}, \quad (23)$$

где $\rho = C_2 a/2V$ (константу при $1/V$ мы не будем учитывать, поскольку перейдем в дальнейшем к безразмерной величине). Эта добавка отвечает идеологии добавления третьего вириального коэффициента.

Минимальное значение фактора сжимаемости Z для данного ρ равно

$$Z_{\min}(\rho) = \frac{E_{\min}}{E_{\max}} \Big|_{B \rightarrow \infty}. \quad (24)$$

Очевидно, что включение термического потенциала должно быть согласовано с тем, что сказано выше о максимальном прицельном параметре до его включения. В этом включении содержится некоторая “негладкость” перехода от формулы (19) к формуле (23).

Кривая $E_{\min} = E_{\max}$ называется Zeno line. Она оказывается отрезком наклонной на графике T, ρ , соединяющей точку $T = T_B$ с точкой $\rho = \rho_B$.

Исследуем кривую $1 - Z_{\min}$ на ее критические точки. Первая критическая точка – это точка, в которой производная вдоль направления прямой, соединяющей точки начала и конца этой кривой, обращается в нуль. Значение Z в этой точке обозначим через Z_{cr} . Значение ρ в этой точке обозначим ρ_{cr} . Окончание этой кривой на оси ρ обозначим ρ_B . В работе [11] эту точку называли гипотетической точкой ρ_B (Бойля).

Вычисляя значение Z_{cr} получаем $Z_{\text{cr}} = 0.296$, что с точностью до тысячных совпадает со значениями Z_{cr} для благородных газов. Отношение ρ_{cr}/ρ_B также совпадает со значениями этой величины для благородных газов.

Значение Z_{cr} очень точно считается на эксперименте, и оно равно 0.29 для благородных газов, азота, кислорода, пропана.

Значение ρ_{cr}/ρ_B (отношение ρ критического к ρ_B , т.е. ко всей длине отрезка по ρ , где Zeno-line “отрезает” ось абсцисс в приведенных автором формулах (24)) совпадает с соответствующими значениями для воды, аргона, ксенона, криптона, этилена и ряда других газов.

3. Распределение для неидеального газа

Прежде всего опишем распределение для $Z \leq Z_{\text{cr}}$.

Аналог потенциала Ω_γ для распределения теории чисел при $\gamma = (d/2 - 1)/2$, где d – “фрактальная” нецелая размерность, имеет вид

$$\Omega_\gamma^{\text{id}} = \left(\frac{\pi^{1+\gamma} T^{2+\gamma}}{\Gamma(2+\gamma)} \int_0^\infty \xi^{1+\gamma} \left\{ \frac{1}{e^{(\xi-\kappa)} - 1} \right\} d\xi \right), \quad \kappa = \frac{\mu}{T}, \quad T = \frac{1}{\beta}. \quad (25)$$

Если значение $\gamma = \gamma_0$ отвечает Z_{cr} , в нашем распределении происходит умножение на функцию от V , т.е. замена в распределении Бозе–Эйнштейна:

$$V \rightarrow \varphi_\gamma(V), \quad \frac{\varphi_\gamma(V)}{V} \rightarrow \text{const} \quad \text{при} \quad V \rightarrow \infty. \quad (26)$$

Константа определена в [9] и согласована с решением уравнений (13)–(14). Эта функция постоянна при $\gamma \geq \gamma_0$, где $\gamma_0 = 0.2$ есть критическая размерность, отвечающая $Z_{\text{cr}} = 0.29$. Поэтому Z_{min} , получаемое при $\mu = 0$, имеет вид

$$\tilde{Z}_{\text{min}} = \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \cdot \frac{\zeta(\gamma_0 + 2)}{\zeta(\gamma_0 + 1)} = 0.29, \quad (27)$$

где ζ – функция Римана.

Для любого $Z < 1$ имеем

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \cdot \frac{\Gamma(\gamma_0 + 1)}{\Gamma(\gamma_0 + 2)} \cdot \left(\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma_0+1} d\varepsilon}{e^{\xi-\kappa} - 1} \right) \left(\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma_0} d\varepsilon}{e^{\xi-\kappa} - 1} \right)^{-1} \\ &= \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \Psi(\kappa), \quad \kappa = \frac{\mu}{T}, \quad \varphi'_{\gamma_0}(V) = \frac{\partial \varphi}{\partial V}, \end{aligned} \quad (28)$$

где $\Gamma(\cdot)$ – гамма-функция. При $\kappa = 0$ получаем (27). Далее мы находим $\mu(T, V)$ как функцию от V из условия $Z = 1$:

$$\frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \Psi(\kappa) = 1, \quad \kappa = \kappa(V). \quad (29)$$

С другой стороны, на $Z = 1$ выполняется условие на Zeno line, следующее из ее наклона,

$$P = \rho_B T \left(1 - \frac{T}{T_B} \right) \quad (30)$$

или

$$P = T_B \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_B} \right), \quad (31)$$

а также

$$T = T_B \left(1 - \frac{\rho}{\rho_B} \right). \quad (32)$$

Следовательно, зависимости $P(T)$, $T(\rho)$, $P(\rho)$ известны: $P(T)$ – парабола Бачинского, $T(\rho)$ – прямая, $P(\rho)$ – парабола.

Найдем P согласно распределению Бозе–Эйнштейна, где V заменено на $\varphi_{\gamma_0}(V)$

$$\begin{aligned} P &= \frac{\varphi'_{\gamma_0}(V) T^{\gamma_0+2}}{\Gamma(\gamma_0 + 2)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma_0+1} d\varepsilon}{e^{-\kappa} e^\varepsilon - 1} = 1, \\ \varphi'_{\gamma_0}(V) \text{Li}_{\gamma_0+2}(y) &= \frac{\rho}{T_B^{\gamma_0+1} (1 - \rho/\rho_B)^{\gamma_0+1}}, \quad \rho = \frac{1}{V}, \\ \frac{V\varphi'_{\gamma_0}(V)}{\varphi_{\gamma_0}(V)} \frac{\text{Li}_{\gamma_0+2}(y)}{\text{Li}_{\gamma_0+1}(y)} &= 1. \end{aligned} \quad (33)$$

ПРИМЕР 2. Кривая $T_r = 1$ для идеального и неидеального бозе-газа в Z, P координатах.

Формула идеального газа

$$\frac{Z}{P} \text{Li}_{\gamma_0+1}(a) = \zeta(\gamma_0 + 2),$$

где $a = a(P)$ находится из уравнения

$$\frac{\text{Li}_{\gamma_0+2}(a(P))}{\zeta(\gamma_0 + 2)} = P.$$

Формула неидеального газа

$$f\left(\frac{Z}{P}\right) \text{Li}_{\gamma_0+1}(a) = \zeta(\gamma_0 + 2),$$

где $a = a(Z, P)$ находится из уравнения

$$\frac{\text{Li}_{\gamma_0+2}(a)}{\varphi'_{\gamma_0}(V_{\text{cr}})\zeta(\gamma_0 + 2)} = \frac{P}{\varphi'_{\gamma_0}(Z/P)}.$$

Вычисления по последней формуле совпадают с экспериментальным графиком для $T_r = 1$ вплоть до точки $Z = 0.29$.

Фактор сжимаемости Z в этом распределении определяется как следующее соотношение:

$$Z = \frac{P_r V}{T_r}, \quad (34)$$

где $P_r = P/P_{\text{cr}}$, $T_r = T/T_{\text{cr}}$. Таким образом, фрактальная размерность d однозначно определена для $Z = Z_{\text{cr}} = V_{\text{cr}}$.

Уравнение для $\varphi_\gamma(V)$ при $\gamma < \gamma_0$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\varphi'_\gamma(V) \text{Li}_{\gamma+2}(y)}{P_{\text{cr}}} &= \frac{\rho}{T_B^{\gamma+1}(1 - \rho/\rho_B)^{\gamma+1}}, \quad \rho = \frac{1}{V}, \quad \gamma \leq 0.2, \\ \frac{V \varphi'_\gamma(V) \text{Li}_{\gamma+2}(y)}{\varphi_\gamma(V) \text{Li}_{\gamma+1}(y)} &= 1. \end{aligned} \quad (35)$$

Переменная y исключается из этих уравнений.

Начальное условие при $V = V_{\text{cr}}$ равно значению $\varphi_{\gamma_0}(V_{\text{cr}})$ (при $\gamma_0 = 0.2$).

Уравнение для $\gamma(\mu)$ при $\mu \leq 0$ [9] следует из (13) с начальными условиями на Zeno line, отвечающей (35).

Можно получить в Z, P координатах кривую $T = \text{const}$ (см. [6], [8]), если

$$P = \frac{\varphi'_\gamma(V) T^{(\gamma+2)/(\gamma+1)} \text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)}{\varphi'_{\gamma_0}(V_{\text{cr}})\zeta(\gamma + 2)}, \quad V = \frac{Z T_r}{P_r},$$

где $\zeta(\gamma + 2) = \text{Li}_{\gamma+2}(1)$, $V_{\text{cr}} = 0.29$, $\gamma = \gamma(\mu)$ при $\gamma < 0.2$ в силу условия $\mu \rightarrow \min$, и

$$Z = \frac{V \varphi'_\gamma(V) \text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)}{\varphi'_\gamma(V) \text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)}, \quad V = \frac{Z T_r}{P_r}.$$

Здесь T_{cr} выбирается таким, чтобы при $\gamma < \gamma_0$ и при $T = T_{\text{cr}}$ точка спинодали⁷ отсутствовала, а при $T < T_{\text{cr}}$ появлялась.

Условие связи (13) между μ и γ полностью дает кривую $T_r = 1$, совпадающую с экспериментальными данными. Аналогично для кривых $T_r = \text{const} > 1$. При

⁷То есть точка, ограничивающая область неустойчивости.

$T < T_{\text{cr}}$ получаются также неустойчивые отрезки кривых, которые на эксперименте не наблюдаются.

Соединив изотермы $T < T_{\text{cr}}$, $T = \text{const}$, газовой фазы при $\gamma \geq \gamma_0$ согласно условию (13) и жидкой фазы при $\gamma \leq \gamma_0$ согласно формулам (35) при одном и том же значении $\mu \rightarrow \min$, мы получим диаграмму фазового перехода “газ–жидкость” на плоскости P, Z ($P - Z$ – бинодаль), которой при пересчете отвечает бинодаль в ρ, T плоскости.

В теории чисел величина T_{cr} очень велика. Поэтому значение P очень велико. После нормировки T/T_{cr} изменяется и P . Для того, чтобы использовать новое значение P на плоскости P, Z , нужно точке T/T_{cr} сопоставить на Zeno line точку P и согласно соотношению (13) перенести ее значение вдоль кривой $\gamma(\mu)$.

Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту И. В. Мелихову, проф. В. С. Воробьеву и проф. Г. А. Мартынову за ценные дискуссии.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. В. Козлов, “Кинетика бесстолкновительного газа: выравнивание температуры, возрастание грубой энтропии и парадокс Гиббса”, *Нелинейная динамика*, **5**:3 (2009), 377–383.
- [2] А. Пукаре, *О науке*, М., Наука, 1983.
- [3] А. М. Вершик, “Статистическая механика комбинаторных разбиений и их предельные конфигурации”, *Функц. анализ и его прил.*, **30**:2 (1996), 19–39.
- [4] Yu. I. Manin, *The notion of dimension in geometry and algebra*, arXiv:math.AG/0502016.
- [5] P. Erdős, “On some asymptotic formulas in the theory of partitions”, *Bull. Amer. Math. Soc.*, **52** (1946), 185–188.
- [6] В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, “О распределении целочисленных случайных величин, связанных двумя линейными соотношениями”, *Матем. заметки*, **84**:1 (2008), 69–98.
- [7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*. т. 5: *Статистическая физика*, Наука, М., 1964.
- [8] V. P. Maslov, “Threshold levels in economics and time series”, *Math. Notes*, **85**:3-4 (2009), 305–321.
- [9] V. P. Maslov, “Bose distribution without Bose condensate. Dependence of the chemical potential on the fractal dimension”, *Math. Notes*, **89**:1 (2011), 93–97.
- [10] E. M. Apfelbaum, V. S. Vorob'ev, “Correspondence between the critical and the Zeno-line parameters for classical and quantum liquids”, *J. Phys. Chem. B*, **113**:11 (2009), 3521–3526.
- [11] E. M. Apfelbaum, V. S. Vorob'ev, G. A. Martynov, “Triangle of liquid-gas states”, *J. Phys. Chem. B*, **110**:16 (2006), 8474–8480.

В. П. Маслов

Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова

E-mail: v.p.maslov@mail.ru

Поступило

11.10.2010