Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, О гомогенной смеси газов, *ТМФ*, 2011, том 168, номер 2, 358–368

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf6685>

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: 54.92.164.108

26 апреля 2023 г., 15:30:52

© 2011 г.

В. П. Маслов*

О ГОМОГЕННОЙ СМЕСИ ГАЗОВ

Получены соотношения для критических значений смеси новых идеальных газов и написаны дифференциальные уравнения для смеси реальных газов.

Ключевые слова: распределение Бозе, бозе-конденсат, фрактальная размерность, реальный газ, идеальный газ, однородная смесь, аэрозоли.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Для дискретного времени хаосом будем называть такой процесс с участием N объектов, когда невозможно сопоставить нумерацию объектов в каждый данный момент времени с нумерацией в предыдущий момент [1]. Хаос имеет размерность $\gamma > -1$ (см. [2]). Смесь хаосов разной размерности приводит к некоторой средней размерности, о чем мы будем говорить ниже при рассмотрении смеси газов.

Основной принцип конечной математики – понятие числа, хотя и восходит к Пифагору, но настолько очевиден, что был, по-видимому, точно сформулирован лишь известным швейцарским психологом Ж. Пиаже, занимавшимся изучением умственного развития ребенка. Пиаже заметил, что этот принцип неочевиден для детей младшего возраста. Для них оказывается удивительным, что подсчеты, например, числа игрушек, производимые при разной нумерации этих игрушек, дают одно и то же число: “Легко обнаружить, что ребенок сравнительно рано связывает название чисел с небольшими множествами, но сами эти множества не выступают для ребенка в качестве констант и кажутся изменяющимися в зависимости от пространственного расположения. ...Только на стадии операционального мышления (от 8 до 11 лет – В.М.) ребенок вновь открывает, но уже на совершенно иной основе, числовую инвариантность множеств” [3] (с. 289–290).

Мы сформулируем здесь этот принцип, чтобы было понятно, в чем заключаются расхождения между автором и некоторыми физиками-теоретиками в решении парадокса Гиббса.

Основной принцип конечной математики. *Число объектов N не зависит от способа нумерации объектов.*

СЛЕДСТВИЕ 1. *Объекты неразличимы с точки зрения формирования их общего числа.*

СЛЕДСТВИЕ 2. Если объекты неразличимы для соотношения

$$N = \sum_{i=0}^{\infty} N_i, \quad (1)$$

то они неразличимы и для второго соотношения

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

Физики давно догадались, что парадокс Гиббса заключается в неразличимости частиц, поэтому, пронумеровав частицы (статистика Больцмана), они разделили распределение Больцмана на величину $N!$ – число возможных перестановок при разных способах нумерации. Но это отнюдь не совпадает с числом решений системы уравнений (1), (2) и не затрагивает свойство, которое в теории бозе-газа называется *температурой вырождения*.

Рассуждения, что, с одной стороны, частицы различимы (используется статистика Больцмана), с другой стороны, неразличимы (делим на $N!$), физики воспринимают легче. Это типичный вариант психологии “двоеверия” [4]. Но они не могут принять концепцию о том, что если экспериментатор считает число частиц в единице объема в смеси газов, то это означает, что он не различает частицы с разными массами, и мы вновь должны обратиться к распределению теории чисел.

Применительно к случаю купюр с различными номерами или плотности людей в городе физик с такой концепцией согласится, но применительно к смеси газов эту концепцию почему-то не воспринимает. Вдобавок если для частиц “чистого” газа с одинаковыми массами физики с трудом, но могут принять аналогию с бозе-газом, то для смеси газов уже такой аналогии нет, и мы имеем дело только с теорией чисел.

Размерность γ , введенная автором, отвечает частоте спектра. Например, при $\gamma = 0$ в ячейке Эйнштейна находится только один уровень энергии (одно собственное значение). Есть определенная аналогия с так называемым *законом равномерного распределения*¹⁾ по числу атомов и степеней свободы. В этом законе энергия также не зависит от массы. Имеется некоторая аналогия и с частотой спектра и, следовательно, с дробной размерностью γ .

В опытах 1908 года Перрена–Сведберга (Нобелевская премия 1926 г.), проведенных с помощью ультрамикроскопа Зигбана (Нобелевская премия 1924 г.), считалось число аэрозолей (частиц) разных масс в заданном объеме. В этом случае можно также ввести понятие внутренней NT-энергии²⁾, которая совпадает с числом $\mathcal{E}$, разлагаемым на сумму N слагаемых. Эта внутренняя NT-энергия совпадает с внутренней энергией смеси бозе-газов, если положить все массы равными единице. Тем не менее в теории смесей она играет важнейшую роль как для определения нового идеального газа смеси, так и при расчете Zeno line (“идеальной кривой” смеси).

Более общий способ определения числа частиц разной массы может осуществляться с помощью сцинтилляции.

¹⁾ Одна из тех “теорем” в физике, которую автор опроверг, подобно “теореме об отсутствии в двумерном случае бозе-кондсата”.

²⁾ Энергия теории чисел (Number Theory).

Понятие внутренней энергии для броуновских частиц (аэрозолей) в теории Эйнштейна–Смолуховского точно так же не зависит от их масс: она составляет, как известно, $kT/2$ на каждую степень свободы, т.е. в трехмерном случае она равна $3kT$ и не зависит от величины массы.

ЗАМЕЧАНИЕ 1. При вычислении средней скорости уже учитывается масса частицы.

Поэтому внутренняя NT-энергия согласуется с вышеприведенным вычислением средней энергии аэрозолей. Ее можно называть также аэрозольной внутренней энергией.

Решение проблемы парадокса Гиббса с указанных здесь позиций приводит к разрешению и других нестыковок в физической термодинамике, в том числе:

- 1) принципиальной нестыковки с гипотезой скейлинга Уидома;
- 2) нестыковки с теорией перколяции;
- 3) принципиальной нестыковки спинодали для уравнения Ван-дер-Ваальса в области отрицательного давления с экспериментальными данными и данными молекулярной динамики;
- 4) нестыковки с теорией димеров и кластеров;
- 5) нестыковки с броуновскими частицами и их энергией;
- 6) переход газа–жидкости (флюидов) при высоких температурах и очень высоких давлениях в твердое тело без фазового скачка (jamming эффект);
- 7) фазовый переход жидкость–газ тем более отличается от правила Максвелла, чем меньше фактор сжимаемости жидкой фазы. Для отрицательного фактора сжимаемости и отрицательного давления метастабильное состояние длится миллиард лет, т.е. практически переход в газ не осуществляется.

Самый неожиданный результат относится к гомогенной смеси: прежде всего смесь в равновесной термодинамике почти не отличается от чистых газов. Однако Zeno line у нее близка к прямой линии лишь на интервале от γ_0 до γ_1 (см. [5]). В термодинамическом смысле, без участия внешних сил разложить смесь на компоненты невозможно (исключение – вода и ртуть). При понижении температуры ниже температуры кипения кислорода (-189°C) кислород не станет жидким. Кислород станет жидким только совместно с азотом (при температуре -194°C). “Выпарить” через возгонку азот (температура кипения азота -196°C) можно только с помощью внешних сил (например, силы притяжения Земли). На спутнике возгонка при равновесном процессе невозможна. Для смеси имеет место закон соответственных состояний Ван-дер-Ваальса.

1.2. Аналогичное противоречие с привычным для физиков понятием имеет место и в случае с Ω -потенциалом. После того как для чистого газа мы ввели функцию $\varphi_\gamma(V)$ вместо функции $\varphi(V) = V$ в распределение Бозе, энтропия будет не равна $\partial\Omega/\partial T$. Энтропия останется той же, что и при $\varphi_\gamma(V) = V$.

Классическая термодинамика заключается в построении двумерного лагранжева многообразия в четырехмерном фазовом пространстве $(P, V, T, -S)$, где величины P, T играют роль координат, а величины $V, -S$ – роль импульсов. Физики предполагают, что это многообразие проецируется однозначно на одну импульсную плоскость $(V, -S)$, или, по крайней мере, многообразие Λ может быть покрыто одной картой. В частности, вводится потенциал Ω , зависящий от параметров V, T, μ ,

такой, что производные от него позволяют полностью описать Λ . Покрытие же всего многообразия одной картой – это достаточно редкая ситуация для топологии и, разумеется, не диктуется никакими термодинамическими “законами”. Тем не менее если конструкция реального лагранжева многообразия Λ не удовлетворяет этому требованию (покрытию одной картой), то это ставит физиков в тупик, поскольку это для них непривычно. Конструкция, решающая парадокс Гиббса, предложенная автором, хотя и объясняет целый ряд недавно открытых экспериментальных эффектов (jamming эффект, поворот жидкой спинодали в области отрицательных давлений и др.), тем не менее с трудом воспринимается физиками, привыкшими описывать термодинамику с помощью Ω -потенциала.

1.3. Экспериментатор, наблюдающий частицы газа в каждый сфотографированный им момент времени, может их пронумеровать и убедиться, например, что число частиц в данном объеме (плотность) сохранилось. Однако увязать нумерацию во всех сфотографированных картинках экспериментатор не в состоянии. Поэтому (а также ввиду слабой необратимости процесса – наличия диффузии или вязкости) он может считать частицы не зависящими от способа нумерации и, значит, неразличимыми. Эта неразличимость увязана автором однозначно с неразличимостью в арифметике – независимостью суммы от перестановки слагаемых.

Точно такая же ситуация имеет место для смеси газов. Если мы считаем число частиц смеси для разных моментальных фотографий, то оно не меняется, в то время как каждый раз используется разный способ нумерации. Процентное отношение частиц разных газов остается при этом неизменным.

Приведем пример “двоеверия” у Больцмана. Когда-то на возражение о том, что если у каждой молекулы изменить скорость на противоположную, то она должна вернуться в исходное состояние, Больцман ответил: “Пойдите, поверните их!” Точно так же можно было возразить и Больцману на его статистику: “Пойдите, пронумеруйте их!”

В приводимом автором в предыдущих работах примере с разбрасыванием купюр Коровьевым в варьете разница между разбрасыванием сразу миллиона купюр и разбрасыванием их по очереди с временным интервалом очевидна. Зрители размахивали руками, создавая хаос. Инвариантами было число зрителей (соответствующее число частиц) и число купюр у Коровьева. При этом необратимость процесса также наблюдалась – в дальнейшем купюры превратились в бутылочные наклейки.

Этот пример относится скорее к экономике, чем к физике, но зато показывает общность и инвариантность не только понятия числа (частиц), но и NT-энергии относительно хаоса.

2. НОВЫЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ В АСПЕКТЕ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

Как известно, область гомогенности у смесей, содержащих воду, и у смесей, содержащих ртуть, мала. При уменьшении температуры воздуха и водяного пара возникает роса. Точно так же при уменьшении температуры смеси с парами ртути выделяются капли почти чистой ртути. Возможно, Na, K, Li и другие металлы обладают таким же свойством “образовывать росу”. Тогда они также выпадают из

нашей классификации. Поэтому классификацию и нормировку относительно критической температуры ртути, приведенную в статье [6], когда мы оставляем нормировку Ван-дер-Ваальса для давления $P_{\text{red}} = P/P_{\text{cr}}$ для каждого газа, но изменяем нормировку Ван-дер-Ваальса $T_{\text{red}} = T/T_{\text{cr}}$ на

$$T_{\text{red}} = \frac{T}{T_{\text{cr}}^{\text{ртут}}},$$

для смесей газов удобнее проводить на газ, у которого самое большое значение Z_{cr} после ртути. Таким газом является ^3He ($Z_{\text{cr}} = 0.32$, $\gamma_{\text{cr}} = 0.25$). При этом зависимость Z_1 жидкости нового идеального газа от значения Z_{cr} остается почти прямой. При нормировке на ^3He имеет место соотношение

$$Z_1(Z) = 0.0258 + 0.5004Z$$

при $Z = 0.29$, $Z_1 = 0.1709$ (ср. рис. 3 работы [7]).

Тот факт, что при $Z < Z_{\text{cr}}$ меняется и значение $\gamma < \gamma_{\text{cr}}$, позволяет изохорам–изодемам “прижиматься” к изотерме–изохоре, отвечающей Z_1 , и образовывать сгущение – фокус, который виден на экспериментальном рис. 3 работы [7] и не имеет места в уравнении Ван-дер-Ваальса. Именно этот факт, как сказано в работе [6], приводит к обоснованию гипотезы скейлинга и вычислению критических показателей экспонент. При этом Zeno line не меняется, а значения $\gamma < \gamma_{\text{cr}}$ зависят от объема V .

3. СМЕСИ ГАЗОВ

3.1. Смесии идеальных газов. Если величины $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$, разлагаемые на суммы N_1 и N_2 слагаемых соответственно, отвечают дробным размерностям γ_1 и γ_2 соответственно, а значения пар $\{\mathcal{E}_1, N_1\}$ и $\{\mathcal{E}_2, N_2\}$ находятся на “грани вырождения”, т.е. прибавление лишнего числа к N_1 и к N_2 приводит к “выпадению в бозе-конденсат”, то для сумм $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ и $N_1 + N_2$ добавление лишнего числа к $N_1 + N_2$ также приводит к “выпадению в бозе-конденсат”.

Пусть ρ_1^{cr} и ρ_2^{cr} – критические плотности (в г/см³), а m_1 и m_2 – массы молекул соответствующих газов. N_1 и N_2 пропорциональны молярным концентрациям:

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N_1 + N_2} &= \alpha, \\ \frac{N_2}{N_1 + N_2} &= \beta, \\ N &= N_1 + N_2, \quad \alpha + \beta = 1. \end{aligned} \tag{3}$$

Тогда для полной NT-энергии получаем равенство

$$(\gamma^{\text{cr}} + 1)Z^{\text{cr}}T^{\text{cr}} = \alpha(\gamma_1^{\text{cr}} + 1)Z_1^{\text{cr}}T_1^{\text{cr}} + \beta(\gamma_2^{\text{cr}} + 1)Z_2^{\text{cr}}T_2^{\text{cr}}, \tag{4}$$

где $Z^{\text{cr}} = \zeta(\gamma + 2)/\zeta(\gamma + 1)$, а из аддитивности энтропии при $\mu = 0$ получаем

$$Z^{\text{cr}}(\gamma^{\text{cr}} + 2) = \alpha(\gamma_1^{\text{cr}} + 2)Z_1^{\text{cr}} + \beta(\gamma_2^{\text{cr}} + 2)Z_2^{\text{cr}}. \tag{5}$$

Из двух приведенных соотношений видно, что γ_{sum} почти линейно зависит от α и $T_{\text{cr}}^{\text{sum}}$. Для воздуха $T_{\text{cr}}^{\text{sum}} = 232$ К, в то время как для кислорода $T_{\text{cr}} = 255$ К (20 %

в воздухе), а для азота $T_{\text{cr}} = 226 \text{ K}$ (80 % в воздухе). Значение $T_{\text{cr}}^{\text{sum}}$ совпадает со значением этой величины, вычисленным по приведенным формулам, с точностью 0.5 %.

Эти соотношения приводят к “почти” линейному закону для соотношения между величинами T_{cr} для составляющих смесь газов (правило Кея).

3.2. Смеси реальных газов. Теперь перейдем к смеси реальных газов. Нас будут интересовать только те значения μ_1 и μ_2 , которые отвечают Zeno line каждого из газов (см. соотношение (49) работы [8]).

Из формул (3) мы получаем уравнение для суммы энтропий

$$(\gamma + 2)Z_{\gamma+2}(e^\kappa) - \kappa = \alpha\{(\gamma_1 + 2)Z_{\gamma_1+2}(e^{\kappa_1}) - \kappa_1\} + \beta\{(\gamma_2 + 2)Z_{\gamma_2+2}(e^{\kappa_2}) - \kappa_2\}, \quad (6)$$

где $\kappa = \mu/T$, $Z_{\gamma+2}$ равно отношению $\text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)/\text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)$.

Напомним, что значения κ_1 и κ_2 выбираются согласно Zeno line первого и второго газа соответственно. Отсюда для заданных γ , γ_1 , γ_2 , полученных из (5), мы можем вычислить κ_{sum} , что определяет согласно соотношению (49) работы [8] функцию $\varphi_\gamma(V)$.

Если мы вычислили для каждого газа y_1 и y_2 для Zeno line двух газов, то получаем из (6) значение y_{sum} . Этого достаточно, чтобы вычислить по формулам п. 3.3 функцию $\varphi_{\gamma_{\text{sum}}}(V)$ и тем самым получить все соотношения для неидеального газа.

ЗАМЕЧАНИЕ 2. Отметим, что в работах автора строго не доказано, что каждому “чистому” газу отвечает Zeno line. Известно, например, что для воды при низких плотностях идеальная кривая существенно искривляется. Zeno line строго получена нами лишь для потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса. Это же доказательство может быть проведено и для других потенциалов взаимодействия. Поэтому можно согласиться с тем, что для чистых газов, взаимодействующих по одному и тому же потенциалу, Zeno line приблизительно является отрезком прямой (в задаче (25)–(30) работы [9] этот отрезок не совсем прямой).

3.3. Вычисление функции $\varphi_\gamma(V)$ для смеси. В силу изложенной в работе [10] концепции каждому Z_{cr} можно сопоставить $Z_{\text{cr}}^{\text{id}}$ и, следовательно, размерность γ . Для $T > T_{\text{cr}}$ мы рассматривали изодимы–изохоры, т.е. изохоры с постоянной размерностью. При этом существенную роль играла функция $\varphi_\gamma(V)$, которая позволяла построить изохору реального газа и отвечала Zeno line.

Важную роль при вычислении функции $\varphi_\gamma(V)$ играло значение величины $\kappa_\gamma = \mu_\gamma/T_\gamma$ в точке окончания изодимы идеального газа. Это та конечная точка изодимы, которая после преобразования P, Z , отвечающего функции $\varphi_\gamma(V)$, попадала на Zeno line. Точки идеальной изодимы при $\kappa < \kappa_\gamma$ вообще не рассматривались.

Пусть теперь $\kappa_{\gamma_0^{(1)}}$ есть значение $\kappa_{\gamma_0^{(1)}}$ для первого газа в точке $\gamma = \gamma_0^{(1)}$, а $\kappa_{\gamma_0^{(2)}}$ – значение $\kappa_{\gamma_0^{(2)}}$ для второго газа в точке $\gamma = \gamma_0^{(2)}$.

В силу изложенного для смеси двух чистых газов значение γ^{sum} определяется из соотношения (5).

Далее в силу аддитивности энтропии при $\mu \neq 0$ мы получаем соотношение (6).

Напомним, что эти точки определялись следующими соотношениями на Zeno line.

Согласно введенной ранее в работе [7] замене $V \rightarrow \varphi(V)$ в распределении Бозе–Эйнштейна имеем

$$\rho = \frac{\varphi_\gamma(V)}{V} \frac{T^{\gamma+1} \text{Li}_{\gamma+1}(a)}{\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) \zeta(\gamma+2)}, \quad P = \frac{\varphi'_\gamma(V) T^{\gamma+2} \text{Li}_{\gamma+2}(a)}{\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) \zeta(\gamma+2)}, \quad (7)$$

где $a = e^{\mu/T}$ – активность. На Zeno line имеем

$$\frac{T}{T_B} + \frac{\rho}{\rho_B} = 1, \quad (8)$$

где T_B и ρ_B – температура Бойля и плотность Бойля для данного газа. Отсюда

$$T = T(\rho, T_B, \rho_B).$$

Следовательно,

$$\rho = \frac{\varphi_\gamma(V)}{V} \frac{T^{\gamma+1}(\rho, T_B, \rho_B) \text{Li}_{\gamma+1}(y)}{\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) \zeta(\gamma+2)}, \quad (9)$$

$$P = \frac{\varphi'_\gamma(V) T^{\gamma+2}(\rho, T_B, \rho_B) \text{Li}_{\gamma+2}(y)}{\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) \zeta(\gamma+2)}. \quad (10)$$

Отсюда на Zeno line

$$P = \rho T = \rho T(\rho, T_B, \rho_B).$$

Находим y из соотношения (9). Тогда уравнение для $\varphi_\gamma(V)$ имеет вид

$$Z = \frac{\varphi'_\gamma(V) V \text{Li}_{\gamma+2}(y)}{\varphi_\gamma(V) \text{Li}_{\gamma+1}(y)} = 1. \quad (11)$$

ПРИМЕР. При достаточно малом y имеем

$$\begin{aligned} \text{Li}_{\gamma+2}(y) &= y + \frac{y^2}{2^{\gamma+2}} + O(y^3), \\ \text{Li}_{\gamma+1}(y) &= y + \frac{y^2}{2^{\gamma+1}} + O(y^3). \end{aligned} \quad (12)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{Li}_{\gamma+2}(y) &= \text{Li}_{\gamma+1}(y) + \frac{y^2}{2^{\gamma+2}} - \frac{y^2}{2^{\gamma+1}} = \text{Li}_{\gamma+1}(y) - \frac{y^2}{2^{\gamma+2}} = \\ &= \text{Li}_{\gamma+1}(y) - \frac{\text{Li}_{\gamma+1}^2(y)}{2^{\gamma+2}} + O(y^3), \end{aligned} \quad (13)$$

откуда получаем

$$\frac{\text{Li}_{\gamma+2}(y)}{\text{Li}_{\gamma+1}(y)} = 1 - \frac{\text{Li}_{\gamma+1}(y)}{2^{\gamma+1}} + O(y^3),$$

и уравнение (11) с точностью до $O(y^3)$ принимает вид

$$\frac{\varphi'_\gamma(V) V}{\varphi_\gamma(V)} \left(1 - \frac{\text{Li}_{\gamma+1}(y)}{2^{\gamma+2}} \right) = 1. \quad (14)$$

Используя (9), получаем

$$\varphi'_\gamma(V) \left(\frac{V}{\varphi_\gamma(V)} - \left[\frac{V}{\varphi_\gamma(V)} \right]^2 \frac{\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) \zeta(\gamma+2) \rho}{2^{\gamma+2} T_B^{\gamma+1} (1 - \rho/\rho_B)^{\gamma+1}} \right) = 1. \quad (15)$$

Из (9) следует $\rho = r/V$. Положим в уравнении (15) при $V = V_{\text{cr}} = 3Z_{\text{cr}}/2$ начальное условие $\varphi_\gamma(Z_{\text{cr}}) = C$. Из (15) получаем следующую связь между $\varphi_\gamma(V_{\text{cr}})$ и $\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}})$:

$$\frac{(\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}))^2 \zeta(\gamma+2) \rho}{2^{\gamma+2} T_B^{\gamma+1} (1 - \rho/\rho_B)^{\gamma+1}} - \frac{\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) \varphi_\gamma(V_{\text{cr}})}{V_{\text{cr}}} + \frac{\varphi_\gamma^2(V_{\text{cr}})}{V_{\text{cr}}^2} = 0. \quad (16)$$

Дискриминант D квадратного уравнения относительно $\varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) V_{\text{cr}} / \varphi_\gamma(V_{\text{cr}})$ равен

$$D = \left(1 - \frac{\zeta(\gamma+2) \rho}{2^\gamma T_B^{\gamma+1} (1 - \rho/\rho_B)^{\gamma+1}} \right) \frac{\varphi_\gamma^2(V_{\text{cr}})}{(V_{\text{cr}})^2}. \quad (17)$$

В соотношениях (7), (8) при $Z = 0.296$, $\gamma = 0.39$ (т. е. при γ , отвечающем значению $\tilde{Z} = 0.444 = 3Z_{\text{cr}}/2$) дискриминант D относительно $A = \varphi'_\gamma(V_{\text{cr}}) V_{\text{cr}} / \varphi_\gamma(V_{\text{cr}})$ отличен от нуля. Из двух корней уравнения относительно A выберем тот, в котором значение A минимально. Мы, таким образом, определяем A как функцию от γ и V_{cr} .

При более точном приближении $\text{Li}_{\gamma+1}(y)$ процедура нахождения параметра A такая же.

После этого, положив $\rho = \text{const}$, из первого равенства в (7) получаем зависимость T от активности a и строим изохору $\rho = \text{const}$.

Значение V_{cr} , согласно нашей идеологии, при получении Zeno line (см. раздел 4 работы [7]) должно быть равно $3V_{\text{cr}}/2$, что связано с изменением размерности (от 3 до 2) в задаче рассеяния классической молекулярной физики с учетом малой вязкости. Поэтому мы будем полагать всегда $V_{\text{cr}} = 3Z_{\text{cr}}/2$. Это дает совпадение с доступными автору экспериментальными данными с точностью до 3–5 %.

Соображения Клаузиуса в молекулярной физике, на которых основана модель задачи рассеяния с вязкостью, введенная автором в работе [7], как известно, достаточно грубы, поэтому $V_{\text{cr}} = 3Z_{\text{cr}}/2$ – грубое приближение. Однако именно эта модель привела к обоснованию Zeno line и получению правильного значения V_{cr} , отвечающего потенциалу Леннарда-Джонса. Следовательно, поскольку мы используем экспериментальную Zeno line, которая также является некоторым приближением, логично полагать $V_{\text{cr}} = 3Z_{\text{cr}}/2$. Разумеется, формулы (12) нужно вычислять с большей точностью, чем с точностью до $O(y^3)$, что принципиально не меняет ход рассуждения.

При $V > V_{\text{cr}}$ аналогично [9] вначале γ увеличивается вплоть до γ_{cr} при росте давления, а затем, совершая фазовый переход второго рода (см. рис. 3 работы [11]), уменьшается активность a .

Теперь, поскольку для каждого из компонентов смеси кривая Zeno line известна, а следовательно, и значение $a = y_i$, $i = 1, 2$, на каждой из Zeno line известно, из формулы (9) при $V_{\text{cr}} = 3Z_{\text{cr}}/2$ получаем значение активности на “идеальной кривой” смеси (т. е. при $Z = 1$). Отсюда находим $\varphi_{\gamma_{\text{sum}}}(V)$ для смеси и тем самым получаем неидеальный газ смеси.

ЗАМЕЧАНИЕ 3. При $\gamma < \gamma_{\text{cr}}$ размерность γ меняется и отвечает соответствующему значению $Z < 3Z_{\text{cr}}/2$ на плоскости $\{Z, P\}$, но Zeno line остается прежней.

В работе [11] был описан “фазовый переход второго рода” для решения уравнения для $\varphi_\gamma(V)$, т.е. негладкое решение функции $\varphi_\gamma(V)$, которое сшивается однозначно на кривой, на которой происходит разрыв производной. Однако этот разрыв, т.е. как бы “фазовый переход второго рода”, может не наблюдаться на эксперименте, поскольку он сглаживается геометрическим квантованием, в котором роль малого параметра играет вязкость (диффузия) (см. [6]). На кривых, на которых производная $\varphi'_\gamma(V)$ испытывает скачок, решение уравнения для $\varphi_\gamma(V)$ сшивается.

Таких кривых две: одна – это критическая изотерма, вторая – та кривая, в которой мы на изохоре сначала увеличиваем значение γ вплоть до некоторого γ_0 , а затем при фиксированном γ_0 меняем значения T и активность a так, чтобы значение плотности ρ сохранялось. Поскольку уравнение для $\varphi_\gamma(V)$ – это уравнение первого порядка, то сшивание дает однозначный ответ.

При $T < T_{\text{cr}}$ мы рассматриваем газовую ветвь вплоть до точки газовой спинодали и требуем, чтобы функция $\varphi_{\gamma_0}(V)$ не зависела от $\gamma > \gamma_0$, поскольку при замене в распределении Бозе–Эйнштейна умножения на объем V на умножение на функцию $\varphi_\gamma(V)$ при $T \leq T_{\text{cr}}$ естественно, что функция $\varphi_\gamma(V)$ не зависит от остальных переменных. При $T > T_{\text{cr}}$, т.е. во флюидной фазе, это условие уже не выполняется. Поэтому на критической изотерме происходит сшивание решения дифференциального уравнения первого рода. При этом мы подбираем для каждой изохоры свое начальное условие.

При начальном условии для константы C при $C \rightarrow 0$ функции стремятся к линейной функции и тем самым образуют на критической изотерме–изохоре, являющейся в пространстве $\{Z, P\}$ касательной на Zeno line к экспериментальной критической изотерме, фокальную точку, что, как отмечалось в работе [6], отвечает гипотезе скейлинга Уидома.

При увеличении константы C изотерма становится нелинейной и все более крутой (см. рис. 3 работы [7]).

Отсюда возникает сильная фокальная точка вблизи $Z = 1$ – “сгущение” изохор, которое видно на экспериментальном рис. 3 работы [7] и которое отсутствует в уравнении Ван-дер-Ваальса, отвечающем одному γ_{cr} . Изохоры Ван-дер-Ваальса будут пересекать критическую изотерму, а не “сгущаться” около нее и, как отмечено в разделе 6 работы [6], не дадут реализоваться гипотезе скейлинга Уидома.

4. СХЕМА ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СМЕСИ ДВУХ ГАЗОВ В ЖИДКОСТИ

Для жидкой фазы мы будем рассматривать квазиидеальный случай несжимаемой жидкости. В этом случае для суммы энтропий получаем соотношение

$$\begin{aligned} T^{\gamma+1} \{ \text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)(\gamma+2) - \kappa \text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa) \} = \\ = T_1^{\gamma_1+1} \{ \text{Li}_{\gamma_1+2}(e^{\kappa_1})(\gamma_1+2) - \kappa_1 \text{Li}_{\gamma_1+1}(e^{\kappa_1}) \} + \\ + T_2^{\gamma_2+1} \{ \text{Li}_{\gamma_2+2}(e^{\kappa_2})(\gamma_2+2) - \kappa_2 \text{Li}_{\gamma_2+1}(e^{\kappa_2}) \}. \end{aligned} \quad (18)$$

Мы предполагаем, что состояние равновесное, т.е. температура элементов смеси одинаковая. Тогда имеем $T_1 = T_2 = T$. Если предположить сохранение полной

внутренней NT-энергии $\mathcal{E}^{\text{NT}}$ каждого из компонентов, получаем

$$\begin{aligned} S &= \frac{T^{\gamma+2} \text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa)(\gamma+1)}{T} + T^{\gamma+1} \{ \text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa) - \kappa \text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa) \} = \\ &= \frac{\mathcal{E}^{\text{NT}}}{T} + T^{\gamma+1} \{ \text{Li}_{\gamma+2}(e^\kappa) - \kappa \text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa) \}. \end{aligned} \quad (19)$$

Производная по κ от второго члена выражения (19) равна производной от $\text{Li}_{\gamma+1}(e^\kappa)$ по κ . Это значит, что проинтегрировав по всем γ и проварьировав соотношение (18), мы получаем условие химического равновесия

$$\mu \delta N = \mu_1 \delta N_1 + \mu_2 \delta N_2. \quad (20)$$

Отсюда следует связь для химических потенциалов, как в законе действующих масс. Аналогичная формула имеет место и для смеси большого числа компонентов.

Теперь возьмем малую корреляционную сферу для жидкого состояния гомогенной смеси газов (как правило, это 6–8 молекул) и будем рассматривать всевозможные замещения молекул газа 1 и газа 2 в этой сфере. Образует аналог стехиометрических коэффициентов, как если бы это были “химические связи”.

Теперь в силу соотношения для химических потенциалов мы получим систему из необходимого числа уравнений для исходных молекул, как в законе действующих масс для исходных атомов. Это позволяет определить среднюю концентрацию каждого из двух газов в жидкой фазе.

5. ПАРАДОКС ЭЙНШТЕЙНА

Данная статья является продолжением статьи [6]. В этой статье говорилось, что случай разных масс, который приводил Эйнштейн, не согласуется с понятием бозе-газа, отвечающим уравнению Шредингера. В работе [6] были приведены формулы (25) и (26) для энтропий и для закона сохранения масс, которые, казалось бы, решают этот парадокс, со ссылкой, что в следующей статье будет приведен окончательный ответ этой задачи.

В данной статье было показано, что приведенные в [6] формулы (25) и (26) имеют смысл только в том случае, если положить массы m_1 и m_2 равными единице. Таким образом, сам парадокс, поставивший в тупик Эйнштейна, решается только в рамках теории чисел, с учетом принципа независимости числа частиц от способа их нумерации. Решение этого парадокса в рамках, близких к понятию броуновских частиц, введенному Эйнштейном, слишком непривычно для физиков. Завершая эту статью, приведем высказывание И. Френкеля: “К однообразию и постоянству мы легко привыкаем, перестаем его замечать. Привычное кажется нам естественным, понятным, непривычное – неестественным и непонятным. ... В сущности говоря, мы не можем понять, а можем только привыкнуть” ([12], с. 63).

Возможно, такая формулировка более привычна: в решении парадокса Эйнштейна мы переходим от плотности к концентрации.

Когда мы имеем дело с ${}^3\text{He}$ – “фермионным” газом, в смесях мы рассматриваем концентрацию (т.е. число частиц в единице объема), а в силу предположения о хаосе, определенном в начале статьи, эта задача относится к теории чисел, описывающей новый идеальный газ. Этот факт лишний раз подчеркивает, что хотя теория

чисел и описывает идеальный бозе-газ дробной размерности, она не имеет прямого отношения к бозонам, а относится к новому классическому идеальному газу.

Благодарности. Автор выражает благодарность Р. В. Некрасову и А. В. Маслову, которые аккуратно провели все компьютерные вычисления и сравнили результаты вычислений с экспериментальными изохорами при вычислении формул (12) с точностью до $O(y^9)$.

Список литературы

- [1] В. П. Маслов, *Квантование термодинамики и ультравторичное квантование*, Институт компьютерных исследований, М., 2001.
- [2] V. P. Maslov, *Zeno-line, binodal, T - ρ diagram and clusters as a new Bose-condensate bases on new global distributions in number theory*, arXiv: 1007.4182.
- [3] Ж. Пиаже, *Избранные психологические труды*, Междунар. педаг. академия, М., 1994.
- [4] Ю. С. Степанов, *Константы: Словарь русской культуры*, 3-е изд., Академический проект, М., 2004.
- [5] V. P. Maslov, *Math. Notes*, **89**:3–4 (2011), 366–373.
- [6] В. П. Маслов, *ТМФ*, **167**:2 (2011), 295–310.
- [7] В. П. Маслов, *ТМФ*, **165**:3 (2010), 543–567.
- [8] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **18**:1 (2011), 83–101.
- [9] V. P. Maslov, *Russ. J. Math. Phys.*, **17**:3 (2010), 288–306.
- [10] В. П. Маслов, *Матем. заметки*, **89**:2 (2011), 272–284.
- [11] V. P. Maslov, *Math. Notes*, **87**:5–6 (2010), 728–737.
- [12] В. Я. Френкель, *Яков Ильич Френкель*, Наука, М., Л., 1966.

Поступила в редакцию 26.05.2011