

Термодинамические функции классических систем

© А.М. Сарры, М.Ф. Сарры

Российский федеральный ядерный центр–Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Институт теоретической и математической физики, Саров, Нижегородская обл., Россия
E-mail: sarry@vniief.ru

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2010 г.
В окончательной редакции 30 марта 2010 г.)

Вычислены внутренняя энергия, давление, свободная энергия и энтропия классических систем с использованием точного одноосного термодинамического соотношения между энергией и давлением в комбинации с теоремой вириала для классических систем.

1. Введение

Фейнман в своих лекциях по статистической механике [1] приводит замкнутые выражения для полной энергии и давления классических систем

$$E(V, T) = E_{\text{kin}}(T) + E_{\text{pot}}(V, T) \\ = \frac{3}{2}RT + \frac{V}{2} \int U(r)n_2(r)4\pi r^2 dr, \quad (1)$$

$$VP(V, T) = RT - \frac{V}{6} \int rU'(r)n_2(r)4\pi r^2 dr, \quad (2)$$

если потенциал $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ взаимодействия между двумя частицами таких систем можно представить как $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = U(r)$ и то же можно сделать с двухчастичной функцией распределения $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow n_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = n_2(r)$ частиц этих систем.

Таким образом, для построения термодинамики таких систем достаточно знать лишь $U(r)$ и $n_2(r)$. Однако на деле попытка даже приближенного вычисления $n_2(r)$ оказывается весьма сложной задачей статистической физики, требующей, например, решения уравнения Борна–Грина для $n_2(r)$ хотя бы в приближении Кирквуда [1], т. е. когда, например, трехчастичную функцию распределения частиц $n_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$, появляющуюся в уравнениях движения для $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, можно представить в виде произведения $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)n_1(\mathbf{r}_3)$, если точка \mathbf{r}_3 находится далеко от близко лежащих друг к другу точек $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

В теоретическом курсе Ландау–Лифшица [2] приводится решение задачи определения общего вида свободной энергии тела в классической статистике на основе соображений подобия, если потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть однородная функция n -го порядка от их координат. Это решение имеет вид [2]

$$F(V, T) = -3(1/2 + 1/n)NT \ln T + NT\varphi[(V/N)T^{-3/n}], \quad (3)$$

где φ — неизвестная функция одного аргумента $(V/N)T^{-3/n}$ (T в [2] измеряется не в кельвинах, а в энергетических единицах; поэтому если T измерять в кельвинах, то $NT \rightarrow RT$ для моля вещества).

В настоящей работе указан аналитический путь конкретизации функции φ в формуле (3), а с ним и полное решение задачи вычисления термодинамических функций классических систем для случая, когда потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть однородная функция n -го порядка от их координат.

2. Проблема аналитического вычисления энергии и давления тела

Эту проблему можно было бы решить аналитически, если бы точную термодинамическую связь [2]

$$T(\partial P/\partial T)_V = (\partial E/\partial V)_T + P(V, T) \quad (4)$$

удалось дополнить еще одной, независимой от (4) связью между $P(V, T)$ и $E(V, T)$ и извлечь из нее отдельные замкнутые уравнения для давления и энергии. К сожалению, пока не видно, как это сделать в общем случае [3]. Если, однако, рассматривать классические системы, то точное соотношение (4) вполне можно было бы расщепить на два замкнутых уравнения для давления и энергии. Для этих целей следует использовать теорему вириала для классического случая [2] (формула (3))

$$E + (3/n)PV = 3(1/2 + 1/n)NT. \quad (5)$$

Здесь, как и в их формуле (3), предполагается, что потенциальная энергия взаимодействия частиц этой системы является однородной функцией n -го порядка. Из соотношения (5) сразу находятся изотермическая и изохорическая производные

$$(\partial E/\partial V)_T = -(3/n)[P + V(\partial P/\partial V)_T], \quad (6)$$

$$(\partial P/\partial T)_V = (3N/V)(1/2 + 1/n) - (n/3V)(\partial E/\partial T)_V, \quad (7)$$

нужные для замыкания соотношения (4). Теперь подставляя поочередно эти производные в основное термодинамическое соотношение (4), можно получить замкнутые уравнения для давления и энергии соответственно

$$(\partial \ln P/\partial \ln T)_V + (3/n)(\partial \ln P/\partial \ln V)_T = (n-3)/n, \quad (8)$$

$$(\partial \ln E/\partial \ln T)_V + (3/n)(\partial \ln R/\partial \ln V)_T = 1. \quad (9)$$

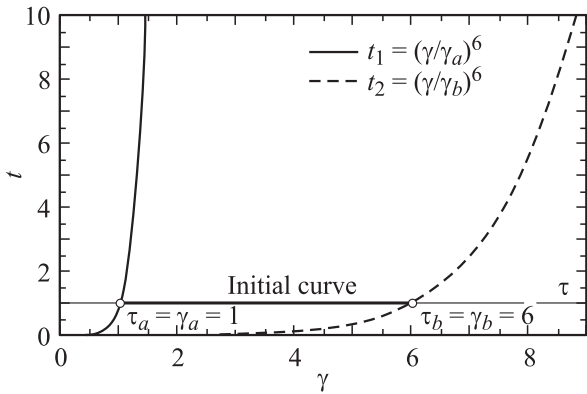


Рис. 1. Проекция изотермы урана при комнатной температуре на плоскость (γ, t) , с концов которой исходят начальная τ_a и конечная τ_b характеристики уравнения (10). Эти три линии ограничивают область однозначных решений (10).

Если ввести новые переменные $(T/T_{\text{room}}) \equiv t$ и $(V/V_{\text{nor-cond}}) \equiv \gamma$, эти уравнения примут вид

$$t(\partial \ln P / \partial t)_{\gamma} + (3/n)\gamma(\partial \ln P / \partial \gamma)_t = (n-3)/n, \quad (10)$$

$$t(\partial \ln E / \partial t)_{\gamma} + (3/n)\gamma(\partial \ln E / \partial \gamma)_t = 1. \quad (11)$$

Это — линейные уравнения в частных производных первого порядка параболического типа во всей области изменения их аргументов, поскольку их дискриминант тождественно равен нулю. Они могут решаться либо методом разделения переменных V и T , либо методом характеристик (и в этом случае переменные V и T перепутываются). Здесь предложены решения, полученные методом характеристик [4]. При этом однозначные решения уравнений (10), (11) строятся путем задания крайних условий типа $P(\gamma, t_0) \equiv f_1(\gamma)$ или $P(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_1(t)$ и аналогично для энергии $E(\gamma, t_0) \equiv f_2(\gamma)$ или $E(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_2(t)$ соответственно.

Общий вид решений, найденных этим методом, можно представить так

$$P(\gamma, t) = f_1[t^{-3/n}\gamma]t^{(n-3)/n}, \quad P(\gamma, t_0) \equiv f_1(\gamma), \quad (12)$$

$$P(\gamma, t) = \tilde{f}_1[t\gamma^{-n/3}]t^{(n-3)/3}, \quad P(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_1(t), \quad (13)$$

$$E(\gamma, t) = f_2[t\gamma^{-n/3}]t^{n/3}, \quad E(\gamma, t_0) \equiv f_2(\gamma), \quad (14)$$

$$E(\gamma, t) = \tilde{f}_2[t^{-3/n}\gamma]t, \quad E(\gamma_0, t) \equiv \tilde{f}_2(t). \quad (15)$$

На рис. 1 показана область однозначных решений уравнения (10) и его начальная τ_a и конечная τ_b характеристики в плоскости (γ, t) , которыми ограничена эта область. Уравнения характеристик (10) имеют вид

$$t(\gamma, \tau) = (\gamma/\tau)^{1/\kappa_1} = (\gamma, \tau)^{1/(1/6)} = (\gamma, \tau)^6; \quad \gamma = \rho/\rho_0.$$

Здесь $\tau = \gamma t^{-\kappa_1}$ — параметр характеристики, $\kappa_1 = -3/n$.

Такой же общий вид имеют и характеристики уравнения (11) для внутренней энергии. В решениях (12) и (15) граничные кривые $f_1(V)$ и $\tilde{f}_2(T)$ берутся из опытов (например, для давления $f_1(V)$ представляет собой экспериментальную изотерму при комнатной температуре в случае статического измерения сжимаемости тела). В разделе 5 приводятся экспериментальная изотерма урана при комнатной температуре по данным работы [5] и ее аналитическое представление, предложенное там же. Мы немного упростили эту форму (с отклонением от предложенного в [5] не более чем на один процент, рис. 2) и по своей формуле в качестве примера построили несколько изотерм урана (рис. 3), выбрав для этого потенциал Леннарда–Джонса (см. далее).

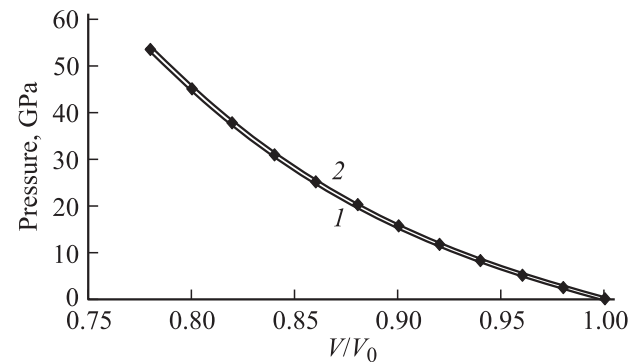


Рис. 2. Аппроксимация экспериментальной изотермы урана при комнатной температуре по формуле (21). Абсолютная (1) и относительная (2) точность аппроксимации практически совпадают. Точки — данные работы [5].

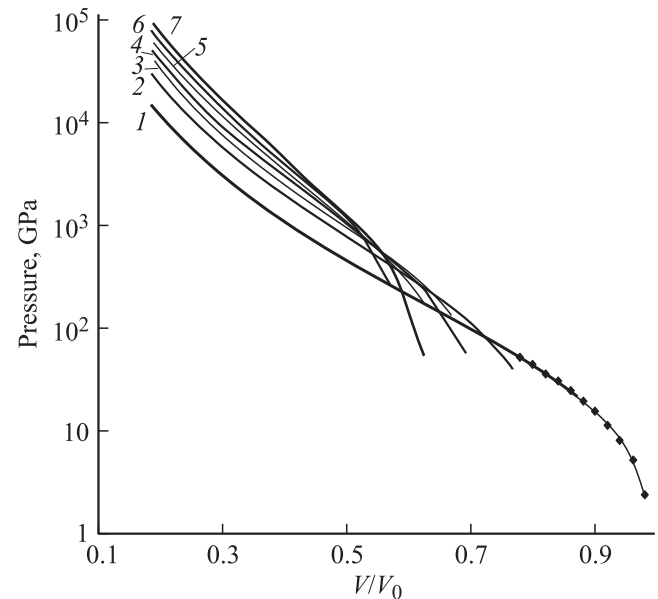


Рис. 3. Изотермы урана, рассчитанные по формуле (22) при $t = 1$ (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4), 10 (5), 15 (6) и 20 (7). Точки — данные работы [5].

3. Определение неизвестного вида функции φ

Теперь интересно сравнить решение (15) с выражением (3) из [2] для свободной энергии — аргументы у функции \tilde{f}_2 из формулы (15) и функции φ из формулы (3) совпадают (решение (15), разумеется, можно из соображений подобия (см. §24 в [2]) записать в виде $\tilde{f}_2 \rightarrow N\tilde{f}_2[t^{-3/n}(\gamma/N)]$), хотя сами эти функции обязательно разные. Поскольку функция \tilde{f}_2 может быть определена из опыта, можно попытаться выразить неизвестную функцию φ через определяемую функцию \tilde{f}_2 (для этого несколько видоизменим второй член в выражении (3): $NT\varphi[(V/N)T^{-3/n}] \rightarrow Nt\varphi[(\gamma/N)t^{-3/n}]$). Теперь, используя известную формулу [2] $E = F - t(\partial F/\partial t)_V$ и выражение (3), можно получить выражение для функции $\varphi(\kappa)$ только через известные функции ($\kappa \equiv \gamma t^{-3/n}/N$; $a \equiv (1/2 + 1/n)$)

$$\varphi(\kappa) = \varphi(\kappa_0) + \frac{n}{3} \int_{\kappa_0}^{\kappa} \tilde{f}_2(\kappa) d\kappa - an \ln(\kappa/\kappa_0), \quad (16)$$

поскольку

$$(\partial\varphi/\partial\kappa) = (E - 3aNt)(n/3Nt\kappa) = (n\tilde{f}_2/3) - (an/\kappa), \quad (17)$$

$$E(\gamma, t) = t\tilde{f}_2[t^{-3/n}\gamma] = Nt\tilde{f}_2[\gamma t^{-3/n}/N] = Nt\tilde{f}_2(\kappa). \quad (18)$$

В выражении (16) имеется одна трудность: если в качестве κ_0 взять его значение при нормальных условиях, то $\varphi(\kappa_0)$ остается неопределенной величиной. Если же значение κ_0 взять при $T = 0$, то $\lim_{T \rightarrow 0} \varphi(\kappa) = \lim_{T \rightarrow 0} \tilde{f}_2(\kappa)$ (это предельное соотношение следует из (3) и (18)), но при этом логарифм в (16) расходится. Однако разность $\lim_{T \rightarrow 0} [\tilde{f}_2(\kappa) - an \ln(\kappa/\kappa_0)]$ вполне может оказаться и конечной величиной — все зависит от конкретного вида функции $\tilde{f}_2(\kappa)$.

К сожалению, сами эти решения, т.е. выражения (12), (15) и (16), мало пригодны для практических целей, поскольку фактически почти не встречаются потенциалы, являющиеся однородными функциями лишь одного заданного порядка однородности — на практике важны потенциалы, которые представляют собой смесь потенциалов разного порядка однородности, и самым простым примером такого потенциала является широко используемый потенциал Леннарда-Джонса [1] $U(r) = A/r^{12} - B/r^6$, где A и $B > 0$. Что же касается, например, потенциала Слэтера [1] $U(r) = \exp(c_1 r) - c_2/r^6$, то он вообще является смесью неоднородной (экспоненциальной) и однородной функций. Теорема же вириала (5) из [2], как и более общая теорема вириала (2) из [2], выведены для самого простого случая монооднородных потенциалов. Далее приведен вид теоремы вириала (2) для случая потенциалов, являющихся смесью разных монооднородных

потенциалов, фактически действующих в твердых телах при их нагружении.

4. Общий вид теоремы вириала

Обычно теорему вириала выводят [1,2] на основе анализа вириала Клаузиуса в предположении однородной функции заданного порядка однородности. В Приложении к работе [3] один из авторов (М.Ф.С.) опубликовал обобщение теоремы вириала на случай центрального потенциала, являющегося смесью отличных от нуля потенциалов разного порядка однородности

$$E(r) = \sum_n U_n(r) - \sum_n A_n/r^n; \quad A_n \neq 0. \quad (19)$$

В этом выражении порядком однородности у $U_n(r)$, разумеется, является не n , а $(-n)$. Это обобщение выполнено не обычным путем, т.е. не через вириал Клаузиуса, а на основе комбинации теории возмущений в форме виртуальной работы с вариационным принципом квантовой механики [6]. Этот путь, как нам представляется, проще и нагляднее традиционного, но принципиально нового он нам ничего не дал.

Точный результат для теоремы вириала, полученной в [3], имеет вид

$$\begin{aligned} 3VP(V, T) &= 3(\gamma - 1)E_{\text{kin}}(V, T) + \sum_n nU_n^{\text{pot}}(V, T) \\ &= 3(\gamma - 1)E_{\text{kin}}(V, T) + \left[\left(\sum_n nU_n^{\text{pot}} \right) / \sum_n n \right] \sum_n n \\ &= 3(\gamma - 1)E_{\text{kin}}(V, T) + U_{\text{pot}}^{\text{aver}}(V, T) \sum_n n \\ &= \left[3(\gamma - 1) - \sum_n n \right] E_{\text{kin}}(V, T) + E(V, T) \sum_n n, \quad (20) \end{aligned}$$

справедливой для любого тела как в классическом случае, так и в квантовом, если потенциальная энергия $U(\mathbf{r})$ взаимодействия структурных единиц тела имеет вид (19). В теореме вириала (20), как и всегда, положено $E = E_{\text{lin}} + U_{\text{pot}}$, а величина $(-\sum_n n) \equiv n_{\text{eff}}$ теперь играет роль эффективного порядка однородности фактического потенциала (19). Фактически же это не совсем так, поскольку усредненная функция $[(\sum_n nU_n^{\text{pot}}) / \sum_n n] \equiv \psi(\mathbf{r})$ не является собственной для оператора Эйлера $\mathbf{r}[\partial\psi(\mathbf{r})/(\partial\mathbf{r})]$ с собственным значением $\sum_n n$. Именно поэтому еще в работе [3], в выражении, аналогичном (20), третий знак строгого равенства заменен на нестрогий „ \approx “ знак, хотя само выражение (20) и там является точным. Прием усреднения в (20) напоминает рассмотрение смешанного состояния квантовой системы в виде некогерентной смеси

Значения параметров, входящих в формулу (21)

Точность	A , GPa	q_1	q_2
Абсолютная	97.1684	-3.0921	-1.9086
Относительная	96.5237	-3.0958	-1.9044

ее чистых состояний со своими статистическими весами. Здесь стоит отметить, что центральный потенциал Леннарда-Джонса [1] имеет эффективный порядок однородности $(-\sum_n^n) = -12 + (-6) = -18$. Поскольку значения n порядка однородности могут лежать в интервале $-\infty < n < +\infty$, в общем случае n_{eff} есть алгебраическая сумма отдельных порядков однородности, и поэтому может случиться, что $n_{\text{eff}} = 0$. Тогда теорема вириала для такой системы будет совпадать с таковой для системы без взаимодействия. Однако отдельные значения n не могут быть нулевыми (для центральных потенциалов), т.е. n_{eff} определяется однозначно.

Теперь остался вопрос с центральными потенциалами экспоненциального вида, которые, однако, всегда можно разложить в быстросходящиеся степенные ряды, с последующим удержанием нескольких первых членов разложения и вычислением эффективного порядка однородности исходного потенциала.

Таким образом, в классической статистике выражения (1)–(3) [2] для свободной энергии и теоремы вириала применимы всегда, если порядок n однородности в этих выражениях заменить на эффективный порядок n_{eff} однородности исходного потенциала. Это следует из способа вывода выражения (3) в [2].

5. Пример использования опытных данных для давления

В работе [5] приводятся экспериментальные данные по статической изотерме урана при комнатной температуре и их аналитическое представление по [5]. Эту довольно громоздкую формулу мы заменили на гораздо более простую (с отклонением от исходной не более чем на один процент).

Наша формула, аппроксимирующая экспериментальные данные работы [5], имеет вид

$$P[(\rho_0/\rho); T_0] \equiv f_1(V) = A[(\rho_0/\rho)^{q_1} - (\rho_0/\rho)^{q_2}]. \quad (21)$$

Параметры, входящие в формулу (21), приведены в таблице.

Аппроксимацию по формуле (21) (рис. 2) по нашей просьбе выполнил В.М. Повышев. Тогда формула (21) для полного давления $P(V, T)$ принимает следующий вид:

$$P[(\rho_0/\rho); (T/T_0) \equiv t] = A[(t^{1/6} \rho_0/\rho)^{q_1} - (t^{1/6} \rho_0/\rho)^{q_2}] t^{7/6}. \quad (22)$$

В этом выражении вместо простого порядка однородности n , фигурирующего в выражении (12), использу-

ется эффективный порядок однородности $n_{\text{eff}} = -\sum_n^n = -18$, имеющий место для потенциала Леннарда-Джонса, являющегося суммой двух простых потенциалов. По этой формуле для полного давления вычислены некоторые изотермы урана, показанные на рис. 3 (эти изотермы тоже вычислил и построил В.М. Повышев).

6. Заключение

Рассматривая изотермы на рис. 3, можно видеть, что уже даже потенциал Леннарда-Джонса достаточно хорошо описывает большие сжатия, хотя малые сжатия он описывает совсем плохо. Эти результаты, полученные с использованием потенциала Леннарда-Джонса, разумеется, имеют лишь иллюстративный характер, их цель — более четко изложить только саму схему получения явного вида неизвестной функции $f_1[(T/T_0)^{-3/n}V]$ в формуле (12) или неизвестной функции $\varphi[(V/N)T^{-3/n}]$ в формуле (3) (в функции f_1 , разумеется, и ее аргумент $[(T/T_0)^{-3/n}V]$ можно по тем же соображениям подобия (см. §24 в [2]) записать в виде $f_1 \rightarrow Nf_1[(T/T_0)^{-3/n}(V/N)]$).

Аналогичным путем можно определить и вид функции $\tilde{f}_2(t)$, которая фигурирует в формуле (15), определяющей функцию $\varphi(\kappa)$. После этого все термодинамические функции классических систем полностью вычисляются.

Список литературы

- [1] Р. Фейнман. Статистическая механика. Мир, М. (1978).
- [2] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 583 с.
- [3] М.Ф. Сарры. ЖТФ **68**, 10, 1 (1998).
- [4] С. Фарлоу. Уравнения с частными производными. Мир, М. (1985). 384 с.
- [5] J. Akella, G. Smith, H. Weed. J. Phys. Chem. Solids **46**, 399 (1985).
- [6] Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. ГИТТЛ, М.–Л. (1949). 736 с.