

УДК 536.71

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В ГИББСОВСКОЙ СИСТЕМЕ

© 2023 г. В. В. Рязанов*

Институт ядерных исследований Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

*E-mail: vryazan19@gmail.com

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

После доработки 24.02.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В рамках гиббсовской статистической теории рассмотрен вопрос распределения размеров частиц, образующих статистическую систему, и моментов этого распределения. Распределение для размеров частиц и моменты этой величины определяются из вероятностных соображений. Размер частиц зависит от взаимодействий в системе, фактора сжимаемости, числа взаимодействующих частиц, объема системы. Полученные соотношения для среднего размера частиц подставляются в выражение для собственного объема частиц в уравнениях состояния, записанных при помощи теории исключенного объема для различных выражений фактора исключения. Полученные таким образом уравнения состояния могут рассматриваться как детализация уравнения состояния для плотных систем, переход на более высокий уровень описания.

DOI: 10.31857/S0040364423010076

ВВЕДЕНИЕ

Уравнение состояния и термодинамические свойства веществ важны в самых различных применениях. Известно большое число уравнений состояния, в основном эмпирических. Строгий вывод такого рода соотношений из статистической физики в научной литературе не так распространен. Уравнение состояния связывает между собой параметры состояния вещества (температуру, давление, плотность, химический состав и пр.). Реальные уравнения состояний реальных веществ могут быть крайне сложными. Уравнение состояния системы не может быть выведено из термодинамики. Оно должно быть взято со стороны (из эксперимента или из модели, созданной в рамках статистической физики). По поводу моделей статистической физики в [1] сказано, что “основная трудность последовательного теоретического расчета уравнения состояния вещества методами статистической физики заключается в необходимости корректного учета сложного по структуре межчастичного взаимодействия...”. В настоящей работе эта задача является основной. Сделаны предположения о парности и аддитивности взаимодействия и использована концепция исключенного объема, конечности размеров частиц, оказавшаяся очень успешной в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Существенным параметром статистической модели служит размер частиц (например, [2–4]). В многочисленных задачах спектроскопии, физической химии, в моделях конденсированного состояния и т.д. возникают вопросы, связанные с

определением конечного размера частиц, образующих исследуемую систему. Так, проблема учета конечного объема частиц в связи с исследованием уравнения состояния ядерной материи обсуждалась в [5]. Эффекты исключенного объема (объема, недоступного для центров частиц из-за наличия собственного конечного объема частиц) оказываются важными в исследованиях многокомпонентного адронного газа [6]. Размер частиц очень важен в уравнении состояния. Так, размер частиц играет решающую роль в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса.

В [7] получено уравнение состояния газов, представляющее собой свернутую форму вириального уравнения состояния, выраженную через экспоненциальные функции вириальных коэффициентов. Вириальные коэффициенты можно связать с размером частиц. В [8] показано, что некоторые термодинамические соотношения, вытекающие из уравнения Ван-дер-Ваальса (зависимость от размера частиц в котором существенна), могут быть применены к реальным веществам и модельным системам, описываемым совершенно другими уравнениями состояния.

Связь теории исключенного объема с уравнениями состояния молекулярных систем обсуждается в [9], где концепция исключения объема или площади (для задач поверхности) называется главной. В [9] получен ряд уравнений состояния, предложен алгоритм их получения, основанный на понятиях исключенного объема, связанного с собственным объемом частиц, образующих систему.

В основу первых уравнений состояния для флюида легли идеи Больцмана и Ван-дер-Ваальса об исключенном объеме.

Собственные объемы частиц играют важную роль в исследовании вязкости дисперсных систем [10]. В [11] отмечено, что небольшие изменения радиуса твердой сердцевины частиц или энергии парного взаимодействия могут приводить к заметным изменениям структуры и плотности жидкости. Для решения вопроса о причине высокой плотности гидроциклопексана следует обратиться к законам статистической физики.

Знание размеров частиц важно и во многих задачах биофизики (например, [12]). Квазихимическая теория [13] также учитывает конечность объема частиц. Распределение занятого объема для системы твердых сфер получено в [14]. Можно найти сходство и различие между результатами [14] и настоящей работы.

Подходы к учету эффектов исключенного объема предложены в работах [15–17]. Авторами ставилась цель моделирования поведения основных термодинамических величин при наличии у частиц собственных размеров. В [18] рассматривались эффекты конечного размера частиц в приближении среднего поля, в [19] задача о плотности вероятности распределения ближайших соседей. В [20] найдено геометрическое условие для предела плотности упаковки в неупорядоченных ансамблях одинаковых жестких выпуклых частиц. В [21] построены аналитические представления модуля всестороннего сжатия, уравнения состояния и удельного логарифма конфигурационного интеграла с учетом наличия у классических частиц эффективного размера (обусловленного отталкиванием на близких расстояниях).

Примером систем с частицами случайного размера могут служить жидкие системы, содержащие ассоциаты (комплексы), определенные как группы молекул жидкой системы, имеющие определенную внутреннюю (пространственную, ориентационную) структуру, обусловленную образованием межмолекулярных связей, время жизни которых как минимум на порядок превышает период межмолекулярных колебаний. Ассоциатами, как в [22], будем называть группы, образованные молекулами одного сорта, комплексами – группы, образованные молекулами разных сортов. В литературе встречается и другая терминология.

Хотя во многих задачах статистической механики частицы считаются точечными, они обладают конечным объемом, который явно присутствует, например, в уравнении Ван-дер-Ваальса. В статистической механике это учитывается аналитическим видом функции потенциала взаимодействия $\varphi(r)$, ее стремлением к бесконечности при $r \rightarrow 0$, введением твердой сердцевины и т.д. [2–4]. Диаметр молекулы принято считать минимальное

расстояние, на которое им позволяют сблизиться силы отталкивания. В настоящей работе приводятся вероятностные соображения, позволяющие связать параметры гиббсовского распределения с собственным или эффективным объемом составляющих систему частиц.

Размер частиц не математическая абстракция, а реально существующая физическая величина. Математической абстракцией является представление о размерах частиц, как шариках фиксированного радиуса. Реальные частицы имеют конечный размер. Известно, например, определение размера элементарной частицы. Это характеристика частицы, отражающая распределение по пространству ее электрического заряда. Обычно говорят о среднеквадратическом радиусе распределения электрического заряда, который также характеризует и распределение массы.

Частицы полагаются не точечными, а обладают неким эффективным объемом, зависящим от статистических параметров системы. Этот эффективный объем – случайная величина, зависящая от динамических переменных (координат и импульсов частиц). Примером такой зависимости может служить химический потенциал частиц во внешнем поле. Аналогичная зависимость справедлива и для эффективного размера частиц.

Определение размера частиц с использованием определения исключенного объема, т.е. недоступного для центров частиц из-за наличия собственного конечного объема частиц (что обуславливает невозможность для двух элементов одновременно занимать в пространстве один и тот же элемент объема), можно сформулировать следующим образом.

Объем частицы – это неотрицательная величина, область пространства, занятая частицей и зависящая от таких термодинамических параметров, как потенциал взаимодействия, давление. Область объема системы, недоступная для центров других частиц.

Частицы тождественны в том смысле, что они описываются одним распределением по размерам. В однородной системе их поведение одинаково. Но в анизотропных и неоднородных системах различные частицы могут иметь разные размеры. Для области пространства, занятой частицей, потенциал взаимодействия стремится к бесконечности при приближении другой частицы, как для модели твердых сфер. Существуют также модели “мягких сфер”.

В настоящей работе проблема собственных размеров частиц решается в общем виде для произвольных гиббсовских систем. Используется квазиравновесное, или локально-равновесное, распределение [23], в котором термодинамические параметры зависят от координат. При этом от обобщенных координат и импульсов зависят параметры ча-

стиц, в том числе и размер частиц. В [24] случайным внутренним термодинамическим параметром называется любая функция динамических переменных, координат и импульсов центров частиц $z = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$. Предполагается существование зависимости размера частиц от динамических переменных и на этом основании можно считать эту величину термодинамическим параметром. Сделанное предположение подтверждается полученными результатами, в которых распределение и средние размеры частиц зависят от параметров, зависящих от динамических переменных. Размер частиц связывается со статистическими и термодинамическими характеристиками системы.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ

Зачем рассматривать случайную величину размера частиц? Размеры или объемы частиц, образующих статистическую систему, присутствуют во многих физических задачах (уравнение Ван-дер-Ваальса, суспензии, ассоциаты и комплексы молекул в жидкостях, частицы сажи и других продуктов горения и дробления, частицы аэрозолей, смеси, многокомпонентные системы, частицы с твердыми сердцевинами и пр.). Во многих случаях изменение размеров частиц вызвано агрегацией (в однокомпонентном случае) или кластеризацией вещества (в многокомпонентном случае) и с изменением типа упаковки частиц при повышении плотности. Практически во всех перечисленных задачах радиус частицы фиксирован и не является случайной величиной. Однако детерминированное описание служит частным случаем описания вероятностного при вырожденном распределении вида δ -функции. Как отмечено во Введении, размер частиц в общем случае зависит от динамических переменных (координат и импульсов частиц системы) и поэтому относится к случайным внутренним термодинамическим параметрам. При этом необходимость вероятностного описания следует из определения таких параметров. Размер агрегатов в жидкостях является случайной величиной. Величину радиуса твердой сердцевины (минимальное значение случайного размера частицы) или радиус частицы в работах [3, 4] надо рассматривать как среднее значение. В уравнении Ван-дер-Ваальса размер твердых сфер фиксирован. Но идея предлагаемого подхода состоит именно в том, чтобы заменить этот фиксированный объем, точнее, размер частиц, минимальным значением которого служит размер твердых сфер, величиной, зависящей от взаимодействия в системе, от термодинамического потенциала, давления. Такой подход даст возможность применить аппарат статистической физики к описанию очень многих практически важных сред: взвеси, жидкие капли и пр.

Для того чтобы найти распределение размеров частиц, используем следующую процедуру.

Плотность вероятности того, что в формализме большого канонического ансамбля в конфигурационном пространстве статистической системы объемом V содержится n частиц, равна (например, [2])

$$D_n(V; z) = \frac{z^n \int \dots \int \exp\{-U_n/k_B T\} dr_1 \dots dr_n}{n! Q(z, V, T)}, \quad (1)$$

$$Z_n(V; T) = \int \dots \int \exp\{-U_n/k_B T\} dr_1 \dots dr_n,$$

где $z \sim \exp\{\mu/(k_B T)\}$ – активность частицы, μ – химический потенциал этой частицы, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, U_n – потенциальная энергия системы из n частиц, $Q(z; V, T)$ – большая статистическая сумма. В отсутствие внешнего поля и в приближении парно-аддитивного взаимодействия

$$U_n = \sum_{i \neq j=1}^n \varphi_{ij}/2, \quad \varphi_{ij} = \varphi(|r_i - r_j|),$$

$$y_{ir} = \exp\{-\varphi_{ir}/k_B T\},$$

где φ_{ij} – потенциал парного взаимодействия между частицами в точках r_i и r_j . Присутствие внешнего поля $U_{\text{ext}}(r)$ можно учесть заменой химического потенциала μ на $\mu + U_{\text{ext}}(r)$ в активности частиц z . Большая статистическая сумма

$$Q(z; V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n Z_n}{n!} = \exp\{p(z)V/k_B T\}, \quad (2)$$

где $p(z)$ – давление в системе с активностью z . Параметрами большого канонического ансамбля служат химический потенциал μ и потенциал взаимодействия φ_{ij} или связанные с ними величины z и y_i , а также температура T и объем системы V .

Обобщим выражение (1), вводя вероятностную меру того, что в системе объемом V содержится n частиц в точках r_1, r_2, \dots, r_n :

$$D_n(r_1, \dots, r_n; z) = \frac{z_1 \dots z_n \exp\{-U_n/k_B T\}}{n! Q(z, V, T)}, \quad (3)$$

$$D_0(V, z \exp\{-U_{\text{ext}}(r)/k_B T\}) = \frac{\exp\{-U_{\text{ext}}(r)/k_B T\}}{Q(z, V, T)},$$

где предполагается, что активности z_i зависят от пространственной координаты. Эту зависимость можно объяснить наличием внешнего поля. Ниже выделяется часть системы, в которой другие частицы этой же системы создают внешнее поле, влияющее на частицы выделенной части. Функции (3) не распределение большого канонического ансамбля (1), но связаны с ним. Вероятностные меры (3) характеризуют не только число частиц в системе, как (1), но и их положение в точках r_1, \dots, r_n . Эти точки считаем точками центров частиц конечного размера. Вероятностные меры (3) ис-

пользовались в выражении для производящего функционала в [25–27]. В [25–27] рассматривалось также обобщение вероятностных мер (3) на случай, когда система состоит не из точечных частиц, а из подсистем конечного объема. Еще одно возможное обобщение — это переход от координатного пространства в производящем функционале к фазовому пространству, включающему и импульсы.

Известны выражения для функций распределения (корреляционных функций) гиббсовской системы [2, 25–27]:

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) = \prod_{k=1}^n z e^{-\frac{U_n}{k_B T}} \frac{Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V\right)}{Q(z, V)}, \quad (4)$$

где $\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) dr_1 \dots dr_n$ — вероятность того, что при наблюдении за системой объемом V , состоящей из N молекул с активностями z , найдется одна молекула (не обязательно молекула I) в элементе объема dr_1 около r_1 , другая молекула в элементе объема dr_2 около r_2 , и, наконец, последняя молекула в элементе объема dr_n около r_n [2]. Введем функции $\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z)$, представляющие собой совместную плотность вероятности того, что в системе находятся n частиц объемом $\Delta_1, \dots, \Delta_n$ с центрами в точках r_1, \dots, r_n . Предположив независимость событий расположения центров частиц в точках r_1, \dots, r_n и того, что частица с центром в точке r_k имеет объем Δ_k , запишем соотношение

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z) &\sim \\ &\sim \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z), \end{aligned} \quad (5)$$

где $P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z)$ — функция распределения размеров частиц в системе объемом V в связанной межмолекулярным взаимодействием группе из n частиц с активностью z .

Событие, состоящее в том, что в системе объемом V находится частица, можно представить, как пересечение двух событий: первое — в системе объемом V находится частица с эффективным объемом $\Delta(r_1)$ с центром тяжести в точке r_1 , второе — в системе объемом $V - \Delta(r_1)$ нет частиц. Одну и ту же частицу (или группу частиц) можно полагать, как принадлежащей исследуемой системе, так и внешней по отношению к системе без этой группы частиц. Эти два события можно считать независимыми. Но в системе объемом $V - \Delta(r_1)$ присутствует внешнее поле системы объема $\Delta(r_1)$, которое создает находящаяся там частица. Такие рассуждения приводят к соотношениям для вероятностной меры (3)

$$\begin{aligned} D_1(r_1; V; z) &= \rho^{(1)}(r_1; \Delta_1; z) D_0(V - \Delta_1; zy_1), \\ D_2(r_1, r_2; V; z) &= 2^{-1} \rho^{(1)}(r_1; \Delta_1; z) D_1(r_2; V - \Delta_1; zy_1) = \\ &= 2^{-1} \rho^{(2)}(r_1, r_2; \Delta_1, \Delta_2; z) D_0(V - \Delta_1 - \Delta_2; zy_1 y_2). \end{aligned} \quad (6)$$

Пространственные зависимости в функциях D_k в большой канонической статистической сумме в (2) и (4) могут вводиться как обобщения большого канонического ансамбля (1) для пространственно неоднородного случая и локально-равновесного распределения [23]. Обозначения $zy_1 y_2 \dots = zy_1 r_1 y_2 r_2 \dots$ в (6) указывают на внешние поля, создаваемые частицами в точках r_1, r_2, \dots , которые находятся вне системы объемом $V - \Delta_1 - \Delta_2 - \dots$.

Таким же образом для группы (кластера) из n взаимодействующих частиц можно связать вероятность того, что в системе объемом V находятся n частиц, и вероятность того, что в системе объемом $V - \Delta_1 - \dots - \Delta_m$ находятся $n - m$ ($n \geq m$) частиц, где Δ_k — эффективный объем одной k -й частицы, соотношениями

$$\begin{aligned} D_n(r_1, \dots, r_n; V; z) &= n^{-1} \rho^{(1)}(r_1; \Delta_1; z) \times \\ &\times D_{n-1}(r_2, \dots, r_n; V - \Delta_1; zy_1) = \\ &= [n(n-1)]^{-1} \rho^{(2)}(r_1, r_2; \Delta_1, \Delta_2; z) \times \\ &\times D_{n-2}(r_3, \dots, r_n; V - \Delta_1 - \Delta_2; zy_1 y_2) = \dots = (n!)^{-1} \times \\ &\times \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; z) D_0\left(V - \sum_{k=1}^n \Delta_k; z \prod_{k=1}^n y_k\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Влияние частиц, исключаящихся из системы, учитывается как внешнее поле, добавки к химическому потенциалу. Это не приближение “само-согласованного поля”, а точный учет взаимодействий в выбранных подсистемах. Множители $(n)^{-1}$, $[n(n-1)]^{-1}, \dots, (n!)^{-1}$ учитывают неразличимость частиц, то, что удаляться может любая из $n, n-1, \dots$ частиц (в D_{n-1} , например, может отсутствовать любая из n частиц, не обязательно n -я).

Подставляя выражения (1), (3) в соотношения (6), (7), получаем (при этом учитывается вытекающее из (1) выражение $D_0(V; z, T) = 1/Q(z; V, T)$):

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z) &= \\ &= \prod_{k=1}^n z e^{-\frac{U_n}{k_B T}} \frac{Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{Q(z; V)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Отметим, что соотношения (8) и (3) можно получить функциональным дифференцированием производящего функционала $F(s) = Q(sz; V)[Q(z; V)]^{-1}$, как в [27], если проводить его не по точечным значениям $s(r_k)$, а по объемным $s(\Delta_k)$, и считать, что оно осуществляется по правилу

$$\frac{\delta^n F(s)}{\delta s(\Delta_1) \dots \delta s(\Delta_n)} = \prod_{k=1}^n z_k e^{-\frac{U_n}{k_B T}} \frac{Q\left(sz \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{Q(z, V)}$$

Тогда

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; \Delta_1, \dots, \Delta_n; V; z) = \frac{\delta^n F(s)}{\delta s(\Delta_1) \dots \delta s(\Delta_n)_{|s=1}},$$

$$n! D_n(r_1, \dots, r_n; V; z) = \frac{\delta^n F(s)}{\delta s(\Delta_1) \dots \delta s(\Delta_n)_{|s=0}},$$

как в [25–27].

Подставляя в выражение (8) соотношения (5) и (4), получаем, что функция распределения размеров частиц в связанной группе из n частиц $P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n)$ пропорциональна статистической сумме с измененными активностями и объемом:

$$P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) \sim Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right) = \exp\left\{\frac{p\left(z \prod_{k=1}^n y_k\right)\left[V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right]}{k_B T}\right\}, \quad (9)$$

где $p(Az) = k_B T \ln Q(Az; V; T)/V$ – давление при активности Az (см. выражение (2)).

Плотность вероятности функции распределения $P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n)$ определяется по (9):

$$p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) = \frac{1}{B^{(n)}} \frac{\partial^n Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{\partial \Delta_1 \dots \partial \Delta_n}, \quad (10)$$

$$B^{(n)} = \int \dots \int \frac{\partial^n Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{\partial \Delta_1 \dots \partial \Delta_n} d\Delta_1 \dots d\Delta_n,$$

где $B^{(n)}$ – нормировочный множитель. Интегрирование в $B^{(n)}$ должно проводиться с учетом того, что величины $\Delta_1, \dots, \Delta_n$ занимают определенный объем, т.е. по правилу

$$\int \dots \int (\dots) d\Delta_1 \dots d\Delta_n = \int_0^V d\Delta_1 \int_0^{V-\Delta_1} d\Delta_2 \dots \int_0^{V-\Delta_1-\dots-\Delta_{n-1}} (\dots) d\Delta_n. \quad (11)$$

При этом

$$\frac{\partial^n Q\left(z \prod_{k=1}^n y_k; V - \sum_{k=1}^n \Delta_k\right)}{\partial \Delta_1 \dots \partial \Delta_n} = (-\alpha_n)^n e^{\alpha_n(V-\Delta_1-\dots-\Delta_n)};$$

$$\alpha_n = p(z y_1 \dots y_n)/k_B T,$$

$$B^{(n)} = \left[\sum_{k=0}^{n-1} (-1)^{n-1-k} \frac{V^k (-\alpha_n)^k}{k!} - (-1)^{n-1} \exp\{\alpha_n V\} \right],$$

$$B^{(n)} = (-1)^{n-1} \left[\sum_{k=0}^{n-1} \frac{V^k \alpha_n^k}{k!} - \exp\{\alpha_n V\} \right].$$

Из (10), (11) получаем, что плотность вероятности $p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n)$ равна

$$p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) = \frac{(-\alpha_n)^n \exp\{\alpha_n(V - \Delta_1 - \dots - \Delta_n)\}}{B^{(n)}}.$$

Интегрирование вида (11) и соответствующая нормировка отличают распределение (при $n = 1, 2, 3, \dots$)

$$p^{(1)}(\Delta_1; V, z) = \frac{\alpha_1 \exp\{-\alpha_1 \Delta_1\}}{1 - \exp\{-\alpha_1 V\}},$$

$$p^{(2)}(\Delta_1, \Delta_2; V, z) = \frac{\alpha_2^2 \exp\{-\alpha_2(\Delta_1 + \Delta_2)\}}{1 - \exp\{-\alpha_1 V\}(1 + \alpha_2 V)}, \dots$$

$$p^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r; V, z) = \frac{\alpha_r^r \exp\{-\alpha_r(\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_r)\}}{1 - \exp\{-\alpha_r V\} \sum_{k=0}^{r-1} \frac{(\alpha_r V)^k}{k!}}, \quad r = 1, 2, \dots \quad (12)$$

от показательного распределения.

Используя формулу для разложения Тейлора [28]

$$e^{\alpha_r V} = \sum_{k=0}^r \frac{(\alpha_r V)^k}{k!} + R_r,$$

$$R_r(\alpha_r V) = \frac{(\alpha_r V)^{r+1}}{(r+1)!} e^{\theta_r \alpha_r V}, \quad 0 < \theta_r < 1,$$

где $R_r(\alpha_r V)$ – остаточный член ряда Маклорена (форма Лагранжа остаточного члена), получаем

$$B^{(n)} = (-1)^n R_{n-1}(\alpha_n V),$$

$$p^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r) = \frac{\alpha_r^r}{R_{r-1}(\alpha_r V)} e^{\alpha_r(V-\Delta_1-\dots-\Delta_r)} = \frac{r!}{V^r} e^{\alpha_r[V(1-\theta_{r-1})-\Delta_1-\dots-\Delta_r]},$$

В [28] остаточный член, когда n – целое число, записан в виде

$$R_n(x) = \int_0^x \frac{e^t}{n!} (x-t)^n dt = \gamma(n+1, x) \frac{e^x}{n!},$$

$$\gamma(n+1, x) = n! \left(1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!}\right), \quad (13)$$

$$R_n(x) = e^x \left(1 - e^{-x} \sum_{k=0}^n \frac{x^k}{k!}\right),$$

где $\gamma(\alpha, x)$ – неполная γ -функция [28]. Интегральная форма остаточного члена (13) приводит к определению остаточного члена. Из (12), (13) получаем, что

$$p^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r; V, z) = \frac{\alpha_r^{r-1} (r-1)!}{\gamma(r, \alpha_r V)} \exp\{-\alpha_r(\Delta_1 + \dots + \Delta_r)\}. \tag{14}$$

Для целых значений n получаем из (13), (14) выражение (12). Выражение (14) может описывать комплексы частиц и в случае дробных значений их числа величины r .

Если определить при помощи выражений (10)–(14) среднее значение объема частицы Δ_1 в группе из n связанных частиц

$$\overline{\Delta_1^{(n)}} = \int \dots \int \Delta_1 p^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n; V, z) d\Delta_1 \dots d\Delta_n,$$

то получим (интегрирование проводится по правилу (11)) величину среднего значения

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_1^{(n)}} &= \frac{1}{\alpha_n} \frac{R_n(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} = \\ &= \frac{1}{\alpha_n} \frac{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^n \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}}{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}} = \frac{V}{n+1} e^{(\theta_n - \theta_{n-1})\alpha_n V} = \\ &= \frac{1}{\alpha_n} \left[1 - \frac{\exp\{-\alpha_n V\} \frac{(\alpha_n V)^n}{n!}}{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}} \right], \tag{15} \end{aligned}$$

$$\overline{\Delta_1^{(n)}} = k_n / (\alpha_0 + c_n), \quad \alpha_0 = p(z) / k_B T, \quad \alpha_n = \alpha_0 + c_n, \\ k_n = R_n(\alpha_n V) / R_{n-1}(\alpha_n V).$$

Кроме выражений вида (15), можно получить другие выражения и для распределения размеров частиц, отличные от (12), и для среднего размера. Выражение (15) сложно использовать в расчетах. В Приложении выражение (15) записано в конечной форме, а не в виде ряда.

Перепишем выражение (15) следующим образом:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_1^{(n)}} &= k_n / \alpha_n, \quad k_n = 1 - \frac{\exp\{-\alpha_n V\} \frac{(\alpha_n V)^n}{n!}}{1 - \exp\{-\alpha_n V\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n V)^k}{k!}}, \\ \alpha_n &= \frac{P(z)}{kT} + \frac{1}{V} \ln \frac{\rho^{(n)}}{z^n \exp\{-U_n/kT\}} = \frac{P(z)}{kT} + c_n, \\ c_n &= -\frac{U_n}{VkT} + \frac{1}{V} \ln \frac{\rho^{(n)}}{z^n}. \end{aligned}$$

При $n = 1$

$$\overline{\Delta_1^{(1)}} = \frac{[1 - (1 + \alpha_1 V) \exp\{-\alpha_1 V\}]}{\alpha_1 (1 - \exp\{-\alpha_1 V\})},$$

$$\overline{\Delta_1^{(n)}} = \frac{V}{(n+1)} e^{-\frac{p(z\gamma_1 \dots \gamma_n) V (\theta_{n-1} - \theta_n)}{k_B T}} = \frac{V}{(n+1)} e^{-\alpha_n V (\theta_{n-1} - \theta_n)}, \tag{16}$$

$$\overline{\Delta_1^{(1)}} = \frac{1}{P_1/k_B T} \frac{(e^{P_1 V/k_B T} - 1 - P_1 V/k_B T)}{(e^{P_1 V/k_B T} - 1)} \approx \frac{k_B T}{P_1}, \\ P_1 = P(z\gamma_1).$$

При объеме системы $V \rightarrow \infty$ $\overline{\Delta_1^{(1)}} = 1/\alpha_1$, для идеального газа $\overline{\Delta_1^{(1)}} = v = V/\bar{N} = 1/\rho$, где \bar{N} – полное среднее число частиц в системе, ρ – средняя плотность. При $V \rightarrow 0$ $\overline{\Delta_1^{(1)}} \rightarrow 0$, что согласуется с физическими представлениями. Также и $\overline{\Delta_1^{(n)}} = 1/\alpha_n$ при $V \rightarrow \infty$, для идеального газа $\overline{\Delta_1^{(n)}} = v = V/\bar{N} = 1/\rho$. При $V \rightarrow 0$ $\overline{\Delta_1^{(n)}} \rightarrow 0$. При $n \rightarrow \infty$, $\overline{\Delta_1^{(n)}} \rightarrow 0$. Если $n \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$, то $\overline{\Delta_1^{(n)}} \rightarrow V/n$. При $\alpha_n \rightarrow 0$ $\overline{\Delta_1^{(n)}} \rightarrow V/(n+1)$, $\alpha_n \rightarrow \infty$ $\overline{\Delta_1^{(n)}} \rightarrow 0$.

Дифференцируя выражение (15) по α_n , получаем, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_n}{\partial V} &= \frac{\alpha_n}{t_R^{-1} \left(\overline{\Delta_1^{(n)}} + \alpha_n \frac{\partial \overline{\Delta_1^{(n)}}}{\partial \alpha_n} \right) - V}; \\ t_R &= \frac{\partial (R_n(x)/R_{n-1}(x))}{\partial x} = \frac{[R_{n-1}^2(x) - R_n(x)R_{n-2}(x)]}{R_{n-1}^2(x)} \Big|_{x=\alpha_n V}. \end{aligned}$$

Фазовый переход происходит при $\frac{\partial p}{\partial v} \geq 0$; $v = \frac{V}{\bar{N}}$.

Если среднее полное число частиц в системе \bar{N} постоянно, то $\frac{\partial \alpha_n}{\partial V} \sim \frac{\partial p}{\partial v}$. Величина $\alpha_n > 0$, и фазовый

переход наступает при $t_R^{-1} \left(\overline{\Delta_1^{(n)}} + \alpha_n \frac{\partial \overline{\Delta_1^{(n)}}}{\partial \alpha_n} \right) - V \geq 0$.

Явная зависимость θ_n и θ_{n-1} от термодинамических параметров не определяется из вида остаточного члена. Поэтому выражение остаточного члена через неполную γ -функцию может быть предпочтительней.

С использованием соотношений (10)–(14) определяется также дисперсия значения $\Delta_1^{(n)}$ в виде

$$\begin{aligned} D_{\Delta}^{(n)} &= \overline{\Delta_1^{(n)2}} - \left(\overline{\Delta_1^{(n)}} \right)^2 = \\ &= \frac{1}{\alpha_n^2} \left[\frac{2R_{n+1}(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} - \left(\frac{R_n(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} \right)^2 \right]. \tag{17} \end{aligned}$$

При $n = 1$

$$D_{\Delta}^{(1)} = \overline{\Delta_1^{(1)2}} - (\overline{\Delta_1^{(1)}})^2 = \frac{e^{2\alpha_1 V} + 1 - (\alpha_1 V)^2 e^{\alpha_1 V} - 2e^{\alpha_1 V}}{\alpha_1^2 (e^{2\alpha_1 V} + 1 - 2e^{\alpha_1 V})} \approx \frac{1}{\alpha_1^2}$$

при больших V . Для величины $\overline{\Delta_1^{(n)2}}$ получаем

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_1^{(n)2}} &= \frac{2 R_{n+1}[\alpha_n V]}{\alpha_n^2 R_{n-1}[\alpha_n V]} = \\ &= \frac{2}{\alpha_n^2} \left(1 - \frac{e^{-x} \frac{x^n}{n!} \left(1 + \frac{x}{n+1}\right)}{1 - e^{-x} \left(1 + x + \dots + \frac{x^{n+1}}{(n+1)!}\right)} \right)_{|x=\alpha_n V} = \\ &= \frac{2V^2}{(n+2)(n+1)} e^{-\alpha_n V(\theta_{n-1} - \theta_{n+1})}. \end{aligned}$$

Из (10)–(17) записывается соотношение $\overline{\Delta_1^{(n)}} + \dots + \overline{\Delta_n^{(n)}} = \overline{\Delta_1^{(n)}} + \dots + \overline{\Delta_n^{(n)}}$, корреляторы вида $\langle \Delta_1^{(n)} \Delta_2^{(n)} \rangle$, а также другие соотношения и функции от объемов частиц $\Delta_1, \dots, \Delta_n$.

Величину $\alpha_n = P(z_{y_1 \dots y_n})/k_B T$ можно связать с корреляционными функциями $\rho^{(n)}$. Из выражений (4), (5), (8), если в соотношении (4) стоит знак равенства, вытекает, что

$$P^{(n)}(\Delta_1, \dots, \Delta_n) = \frac{Q(z_{y_1 \dots y_n}, V - \Delta_1 - \dots - \Delta_n)}{Q(z_{y_1 \dots y_n}, V)} = e^{-\alpha_n(\Delta_1 + \dots + \Delta_n)}.$$

Подставляя данное выражение в (4), (5), (8), получаем, что (этот результат сразу следует из (2), (4); соотношения, связывающие α_n с α_0 , получены также в [2])

$$\begin{aligned} \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V; z) &= \prod_{k=1}^n z_k e^{-U_n/k_B T + (\alpha_n - \alpha_0)V}; \\ \alpha_n &= \alpha_0 + [\ln(\rho^{(n)}/z_1 \dots z_n) + U_n/k_B T]/V; \\ \alpha_0 &= P(z)/k_B T; \end{aligned} \quad (18)$$

$$\overline{\Delta_1^{(n)}} = \frac{V}{n+1} e^{-[PV/k_B T + \ln(\rho^{(n)}/z_1 \dots z_n) + U_n/k_B T](\theta_{n-1} - \theta_n)}.$$

Из (18) видно, что при разных n зависимость собственного объема частиц от давления выглядит по-разному. Выражение для $\overline{\Delta_1^{(n)}}$ записывается также и в другом виде. Можно получить приближенные выражения для величин c_n ((25), Приложение) и α_n . Интеграл от $\rho^{(n)}$ для больших значений объема V в соответствии с [2] равен

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \int_V \dots \int_V \rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n; V, z) dr_1 \dots dr_n = V^n \rho^n. \quad (19)$$

Используем полученное в [2] выражение

$$e^{(p-p^*)V/k_B T} = \sum_{m \geq 0} \frac{(z - z^*)^m}{m!} \left(\frac{1}{z^*}\right)^m \times \int_V \dots \int_V \rho^{(m)}(r_1, \dots, r_m, z^*; V, z) dr_1 \dots dr_m, \quad (20)$$

где $p^* = p(z^*)$, $\rho^* = \rho(z^*)$. Положим $z^* = zy_{f_1} \times \dots \times y_{f_n}$, как в α_n , где f – некоторая точка в объеме системы. Если в (20) подставить выражение (19), то получаем соотношение

$$\begin{aligned} \frac{(p - p^*)}{k_B T} &= \frac{(z - z^*)}{z^*} \rho^*; \\ \frac{p(z^*)}{k_B T} &= \frac{p(z)}{k_B T} + \left(1 - \frac{1}{y_{f_1} \dots y_{f_n}}\right) \rho(z^*). \end{aligned} \quad (21)$$

Еще одно полученное в [2] выражение имеет вид

$$e^{(p-p^*)V/k_B T} \frac{z^*}{z} \rho^{(1)}(r_1, z) = \sum_{m \geq 0} \frac{(z - z^*)^m}{m!} \times \left(\frac{1}{z^*}\right)^m \int_V \dots \int_V \rho^{(m+1)}(r_1, \dots, r_{m+1}, z^*; V, z) dr_2 \dots dr_{m+1}. \quad (22)$$

Интегрируя данное соотношение по r_1 , используя приближение (19) и сопоставляя с (20), получаем

$$\begin{aligned} \rho^*(z^*) &= \rho(z)z^*/z = y_{f_1} \dots y_{f_n} \rho(z), \\ \rho(z) &= \rho^{(1)}(r_f, z). \end{aligned} \quad (23)$$

Выражение (23) можно получить без использования приближения (19) в (20), (22), но в приближении $\rho^{(m+1)} = \rho^{(m)} \rho^{(1)}$. Подстановка выражения (23) в (21) дает

$$\begin{aligned} \frac{p(z^*)}{k_B T} &= \frac{p(z)}{k_B T} + (y_{f_1} \dots y_{f_n} - 1) \rho(z), \\ c_n &= (y_{f_1} \dots y_{f_n} - 1) \rho(z) = c_y \rho, \quad c_y = (y_{f_1} \dots y_{f_n} - 1). \end{aligned} \quad (24)$$

В Приложении получены выражения для c_n, c_y вида

$$\begin{aligned} c_n &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right) \rho(z) = c_y \rho, \\ c_y &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right), \quad \binom{n}{k} = \frac{n!}{(n-k)!k!}, \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \rho(z_{y_1} \dots y_n) &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k \right) \rho(z), \\ \frac{P(z_{y_1} \dots y_n)}{k_B T} &= \frac{P(z)}{k_B T} + \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k \right) \rho(z) - \rho(z). \end{aligned} \quad (26)$$

Записываются также выражения для моментов размеров частиц с жесткой несжимаемой сердцевинной объемом d ($\Delta \geq d$, выше полагалось

$d = 0$). Интегрирование проводится в пределах

$$\int_d^{V-d(n-1)} d\Delta_1 \int_d^{V-d(n-2)-\Delta_1} d\Delta_2 \dots \int_d^{V-\Delta_1-\dots-\Delta_{n-1}} (\dots) d\Delta_n.$$

Тогда

$$\begin{aligned} p_d^{(r)}(\Delta_1, \dots, \Delta_r; V, z) &= \\ &= \frac{\alpha_r^r}{R_{r-1}[\alpha_r(V-rd)]} e^{\alpha_r(V-\Delta_1-\dots-\Delta_r)}, \\ \overline{\Delta_1^{(1)}}_d &= \int_d^V \Delta_1 p_d^{(1)}(\Delta_1; V, z) d\Delta_1 = \\ &= \frac{[e^{-d\alpha_1} - (1 + \alpha_1(V-d))e^{-V\alpha_1}]}{\alpha_1 [e^{-d\alpha_1} - e^{-V\alpha_1}]} \approx d + \frac{1}{\alpha_1}. \end{aligned} \quad (27)$$

В выражении (27) по сравнению с (16) проводится замена $V \rightarrow V-d$. Размер твердой сердцевины рассматривается как минимальный размер частицы.

Для идеального газа $\rho = z$, $\alpha_1 = P/(k_B T) = \alpha_0 = 1/(\overline{\Delta_1^{(1)}}_d - d) = \rho$, $\overline{\Delta_1^{(1)}}_d = d + 1/\rho$. При произвольных n

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_1^{(n)}}_d &= \frac{1}{\alpha_n} \left(\frac{R_n[\alpha_n(V-nd)]}{R_{n-1}[\alpha_n(V-nd)]} + d\alpha_n \right) = \\ &= d + \overline{\Delta_1^{(n)}}(V-nd) = d + \\ &+ \frac{1 - \exp\{-\alpha_n(V-nd)\} \sum_{k=0}^n \frac{(\alpha_n(V-nd))^k}{k!}}{\alpha_n [1 - \exp\{-\alpha_n(V-nd)\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\alpha_n(V-nd))^k}{k!}]} = \\ &= d + \frac{(V-nd)}{n+1} e^{-(\theta_{n-1}-\theta_n)\alpha_n(V-nd)}, \end{aligned} \quad (28)$$

где $\overline{\Delta_1^{(n)}}(V)$ дано в (15). Соотношения (15), (16) получаются из (27), (28) при $d = 0$. Можно связать величину Δ с теорией свободного объема [1] и с решеточными теориями.

Величина $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d$ зависит от n — числа частиц в группе взаимодействующих частиц. При этом отклонение среднего размера частицы от минимального значения $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d \leq 1/\alpha_n$, $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d = K_n/\alpha_n$, $0 \leq K_n = R_n[\alpha_n(V-nd)]/R_{n-1}[\alpha_n(V-nd)] \leq 1$. При $\alpha_n \rightarrow 0$ $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d \rightarrow V/n$ и не зависит от d , при $\alpha_n \rightarrow \infty$ $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d \rightarrow d$. Максимальное значение $n^{\max} = V/d$, так как $dn \leq V$. При $n \rightarrow n^{\max}$ $\alpha_n V(1-nd/V) \rightarrow 0$, $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d \rightarrow d$. Для газов $n \sim 1$, значения n велики для твердого тела и n занимает промежуточные значения для жидкостей. Можно найти значения n , которые соответствовали бы приближениям идеального газа, Ван-дер-Ваальса, аппроксимантам Падэ, модели твердых сфер и т.д. Возможны ситуа-

ции, при которых величина $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$ может расти с ростом α_n . Давление ($\sim \alpha_n \sim P/k_B T$) “сжимает” частицу до минимального значения, равного d .

Более подробно эти вопросы изложены в [29]. При $d \rightarrow 0$ соотношения (28) переходят в (15). В выражениях для частиц с твердой сердцевиной явно присутствует минимальный размер частиц d в отличие от выражений вида (15). Существенна зависимость от объема системы V и числа взаимодействующих частиц n . Можно связать величину Δ с теорией свободного объема [2] и с решеточными теориями.

Величина $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$ в зависимости от n ведет себя, как показано на рис. 1, где $r = \overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$, $a = \alpha_n$.

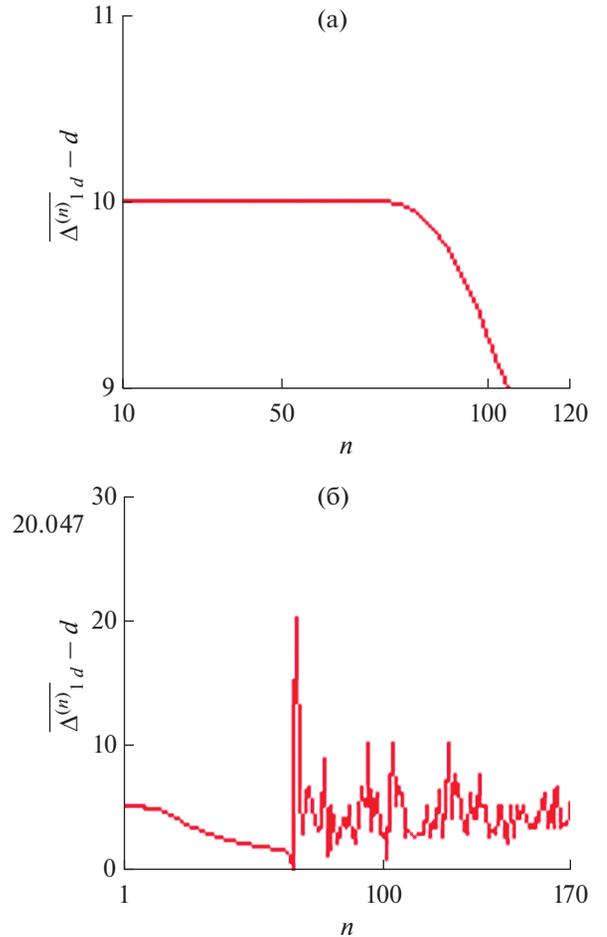


Рис. 1. Зависимости разности $\overline{\Delta_1^{(n)}}_d - d$ числа частиц n в группе взаимодействующих частиц по модели взаимодействия упругих шаров [2]: (а) $\partial \overline{\Delta_1^{(n)}}_d / \partial n \leq 0$, $a = 10^{-1}$, $d = 10^{-5}$, $V = 10^3$, $10 \leq n \leq 120$; (б) при некоторых n ($\partial \overline{\Delta_1^{(n)}}_d / \partial n > 0$), область фазового перехода, $a = 10^{-0.7}$, $d = 10^{-3}$, $V = 10^2$, $1 \leq n \leq 170$.

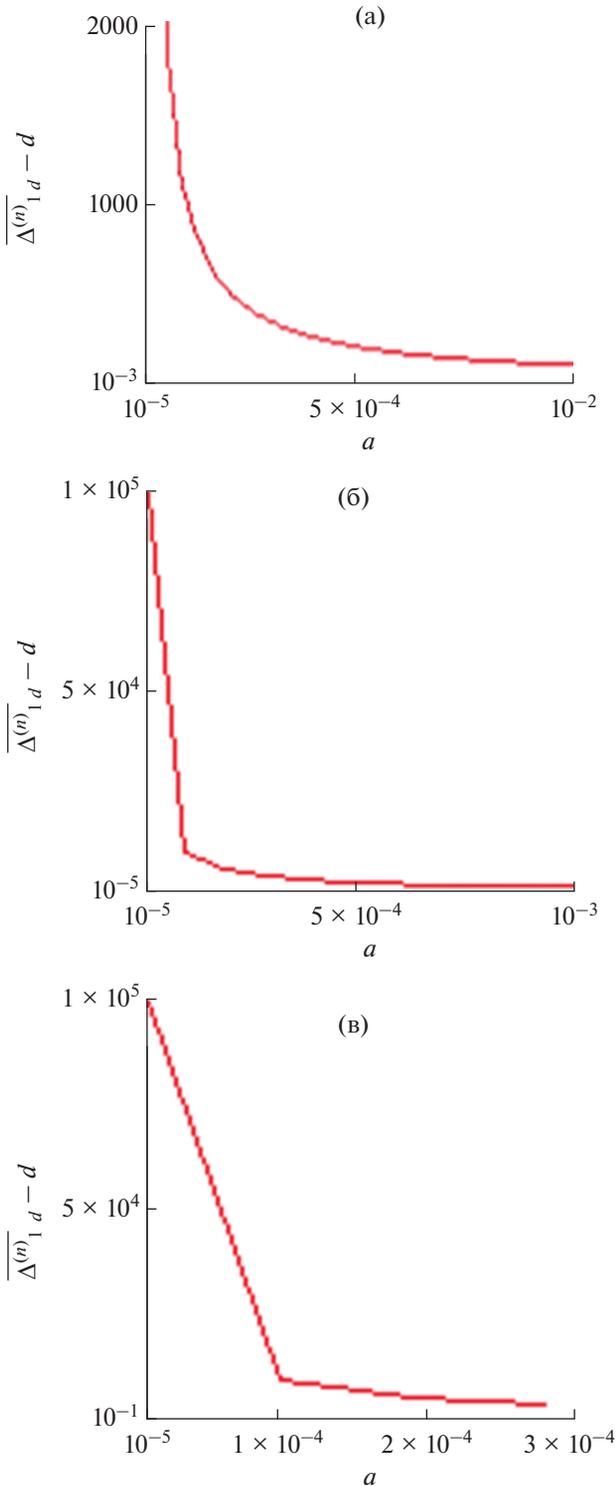


Рис. 2. Зависимости разности $\overline{\Delta_1^d} - d$ от $a = \alpha_n R / (k_B V)$: (а) $10^{-5} \leq a \leq 10^{-2}$, $d = 10^{-7}$, $n = 10$, $V = 10^{17}$; (б) $10^{-5} \leq a \leq 10^{-3}$, $d = 10^{-5}$, $n = 30$, $V = 10^{10}$; (в) $10^{-5} \leq a \leq 3 \times 10^{-4}$, $d = 10^{-1}$, $n = 47$, $V = 10^{10}$; R – универсальная газовая постоянная.

При расчете использовалась модель упругих шаров [3] с потенциалом вида $\Phi(r) = 0, r > r_0; \Phi(r) = \infty, r \leq r_0 \sim d^{1/3}$. Тогда можно не учитывать зависимость α_n от n . При этом $\partial \overline{\Delta_1^d} / \partial n \leq 0$. На рис. 1б показана ситуация, когда при некоторых $n \partial \overline{\Delta_1^d} / \partial n > 0$.

Рассмотрим зависимость $\overline{\Delta_1^d} - d$ от α_n . При $\alpha_n \rightarrow 0 \overline{\Delta_1^d} \rightarrow V/n$, при $\alpha_n \rightarrow \infty \overline{\Delta_1^d} - d \rightarrow 0$. Зависимость $\overline{\Delta_1^d} - d$ от α_n ведет себя, как показано на рис. 2. Так как $\alpha_n \rightarrow 0$ при $\phi_{12} \rightarrow \infty$, а $\alpha_n \rightarrow \alpha_{n=0} = \alpha_0$ при $\phi_{12} \rightarrow 0$, то также (но $\overline{\Delta_1^d} - d$ растет с ростом ϕ_{12}) ведет себя зависимость $\overline{\Delta_1^d} - d$ от y_{12} .

Далее рассматриваются случаи макроскопических систем большого объема (для малых объемов уравнения состояния более сложные) и близкого действия, короткодействующего потенциала взаимодействия, когда значения $n \sim 6$ и не равны полному числу частиц в системе N . В этом случае выражения для k_n (15), равные $R_n(\alpha_n V) / R_{n-1}(\alpha_n V)$, приблизительно равны 1. Даже если величины $n \sim 10^2 - 10^3$, то все равно эти значения много меньше полного числа частиц N в макроскопических системах.

Оценим величину k_n из (15):

$$k_n(x) = \frac{R_n(x)}{R_{n-1}(x)} = \frac{1 - \exp\{-x\} \sum_{k=0}^n \frac{(x)^k}{k!}}{1 - \exp\{-x\} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(x)^k}{k!}} = \frac{1}{1 + \Sigma_1^{-1}},$$

$$x = \alpha_n V, \quad \alpha_n(V - nd);$$

$$\Sigma_1 = \frac{x}{n+1} + \frac{x^2}{(n+2)(n+1)} + \dots + \frac{x^m}{(n+m)\dots(n+1)} + \dots$$

Используем соотношения [24]

$$\sum_{k=0}^n \frac{(x)^k}{k!} = \frac{\Gamma(n+1, x)e^x}{n!}, \quad \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x)^k}{(rk+m)!} = \frac{1}{rx^m} \left[\sum_{k=1}^n \frac{e^{\theta_k x^{1/n}}}{\theta_k^m} - r \sum_{k=1}^{\lfloor m/n \rfloor} \frac{(x)^{(m-rk)/r}}{(m-rk)!} \right],$$

где θ – один из корней степени r из 1: $\theta_k = \sqrt[r]{1} = \cos(2k\pi/r) + i \sin(2k\pi/r)$. Положив в (30) $r = 1$,

$m = n + 1$, получаем $\Sigma_1 = \frac{e^x n!}{x^n} \left[1 - \frac{\Gamma(n+2, x)}{(n+1)!} \right]$.

При больших макроскопических объемах $V x \sim V$, $n \ll N$, $\Gamma(n+2, x) \rightarrow 0$, $\Sigma_1 \rightarrow \infty$, $k_n(x) \cong \cong 1 - \Sigma_1^{-1} \approx 1$. Этот результат следует из конечного выражения в Приложении.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Исследование уравнения состояния имеет давнюю историю [1] и сталкивается с рядом сложных проблем. Оригинальный подход к изучению уравнения состояния предложен в [9], где использование концепции фактора исключения называется главным аспектом уравнения состояния. В [9] записывается производящее уравнение, генерирующее уравнения состояния. Решение этого уравнения зависит от фактора исключения (приведенного исключенного объема). Однако в полученные уравнения состояния, например уравнение Ван-дер-Ваальса, входит собственный объем частиц – параметр, как правило, не очень точно определенный. В настоящей работе в качестве данного параметра рассматривается среднее значение случайной величины размера частиц, полученное в предыдущем разделе. Среднее значение размера частиц выражено через термодинамические параметры системы, и его подстановка в уравнения, записанные в [9], приводит к новым уравнениям. Эту подстановку явного вида в выражения для среднего размера частиц можно рассматривать как детализацию уравнения состояния, более высокий уровень описания. Знание выражений для размера частиц системы позволяет осуществить новый подход к уравнениям состояния.

Для простоты рассмотрим однокомпонентный случай. Можно провести обобщение на многокомпонентную систему. В [9] фактор исключения $f = v^{\text{ex}}/v_0$ – отношение среднего исключенного объема v^{ex} к среднему значению собственного объема частиц в системе v_0 записывается в виде функции от общей объемной доли всех компонентов $\phi = \rho v_0$, ρ – плотность числа частиц. В качестве v_0 рассматриваются полученные средние значения размеров частиц из (15) или (28). При задании различных значений фактора исключения f в [9] получены различные уравнения состояния. Там же изменение фактора исключения связывается с кластеризацией вещества и с изменением типа упаковки частиц при повышении плотности. Но изменение фактора исключения можно рассматривать так же, как учет случайности в собственных размерах частиц, составляющих систему. И в [9] при помощи задания различного вида фактора исключения проводится дискретное задание случайного размера частиц. Эти изменения размеров частиц вызваны теми же причинами, но в предыдущем разделе они учитываются более строго при помощи общих соотношений гиббсовской статистической механики. Производящее уравнение записано в [9] в виде

$$\tilde{p} = \frac{p v_0}{k_B T} = \int_0^{\phi} \frac{d\phi}{1 - f\phi} - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}, \quad (31)$$

где $\phi = \rho v_0$, ρ – плотность числа частиц α – постоянная сил притяжения частиц для сил Ван-дер-Ваальса, v_0 – собственный объем частиц.

Наиболее грубым (нулевым) приближением для производящего уравнения (31) в [9] служит предположение о постоянстве фактора исключения, когда для неионизированного однокомпонентного одноатомного газа $f = f_0 = 8$. Тогда уравнение состояния принимает вид уравнения Планка [9]

$$\tilde{p} = \frac{p v_0}{k_B T} = -\frac{1}{8} \ln(1 - 8\rho v_0) - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}. \quad (32)$$

Приравняем величину собственного объема частиц v_0 к полученному в (15) среднему размеру частиц и в соответствии с выражениями (15), (24), (25) запишем

$$\begin{aligned} v_0 &= \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n}, \quad \alpha_0 = \frac{p}{k_B T}, \quad c_n = -\frac{U_n}{V k_B T} + \\ &+ \frac{1}{V} \ln \frac{\rho^{(n)}}{z^n}, \quad k_n = \frac{R_n(\alpha_n V)}{R_{n-1}(\alpha_n V)} \cong 1, \\ \alpha_n &= \alpha_0 + c_n, \quad c_n \cong (y_{f_1} \dots y_{f_n} - 1) \rho(z), \\ c_n &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right) \rho(z) = c_y \rho, \\ c_y &= \left(\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (2b_2)^k - 1 \right), \quad \binom{n}{k} = \frac{n!}{(n-k)! k!}. \end{aligned} \quad (33)$$

Подстановка выражения (33) в (32) приводит к трансцендентному уравнению для α_0 вида

$$\frac{\alpha_0 k_n}{\alpha_0 + c_n} = -\frac{1}{8} \ln \left(1 - 8\rho \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n} \right) - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n}. \quad (34)$$

Если логарифм в (34) разложить до квадратичного члена, то получаем квадратное уравнение для $\alpha_0 = \frac{p}{k_B T}$ с решением

$$\begin{aligned} \alpha_0 &\approx \frac{1}{2} \left(\rho - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} - c_n \right) \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \left(\rho - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} + c_n \right) \sqrt{1 - \frac{16\rho^2 k_n}{\left(\rho - \frac{\alpha \rho^2}{k_B T} + c_n \right)^2}}. \end{aligned} \quad (35)$$

Однако это еще не окончательное выражение, так как от α_n зависит величина k_n (29). Решать такого рода уравнения можно при различных приближениях, вид которых зависит от физической ситуации, исследуемой системы и пр. Для больших объемов $k_n \rightarrow 1$. Можно использовать для c_n приближение, приведенное в Приложении. Для частиц с твердой сердцевиной из (28), (29), (32) и (33), (34) получаем

$$\begin{aligned} \alpha_0 \left(d + \frac{k_{nd}}{(\alpha_0 + c_n)} \right) &= \\ &= -\frac{1}{8} \ln \left(1 - 8\rho \left(d + \frac{k_{nd}}{(\alpha_0 + c_n)} \right) \right) - \\ &- \frac{\alpha\rho^2}{k_B T} \left(d + \frac{k_{nd}}{(\alpha_0 + c_n)} \right), \quad k_{nd} = k_n(V \rightarrow V - nd), \\ &k_{nd} = R_n[\alpha_n(V - nd)/R_{n-1}[\alpha_n(V - nd)]]. \end{aligned} \quad (36)$$

Величины c_n и $\alpha_0 = p(z)/kT$ зависят от координат r_1, \dots, r_n всех взаимодействующих частиц. От этой зависимости можно избавиться, предположив, что в равновесии система однородная, плотности ρ^* ($zy_{f1} \dots y_{fn}$) и ρ не зависят от координат r_1, \dots, r_n , проинтегрировать выражения вида (23), (28) по r_1, \dots, r_n и заменить c_y на $c_{\bar{y}} \equiv \int_V \dots \int_V (y_{f1} \dots y_{fn} - 1) dr_1 \dots dr_n / V^n$. Выражение для этой величины через вторые вириальные коэффициенты в однородном случае без зависимости от координат записано также в Приложении.

В первом приближении в [9] предполагается, что фактор исключения линейно уменьшается с увеличением плотности

$$\begin{aligned} f(\varphi) &= f_0 - k_1 \rho v_0, \quad k_1 = (f_0/2)^2, \\ \varphi &= \rho v_0, \quad f_0 = 8. \end{aligned}$$

Тогда в [9] из производящего уравнения (31) получено уравнение Ван-дер-Ваальса, которое можно переписать в виде

$$\alpha_0 = \frac{P}{k_B T} = \frac{\rho}{1 - 4\rho v_0} - \frac{\alpha\rho^2}{k_B T}. \quad (37)$$

Подставляя сюда значение v_0 из (33), получаем квадратное уравнение для α_0 с решением

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{2} D_1 \pm \\ &\pm \sqrt{\left(\frac{1}{2} D_1 \right)^2 + \rho c_n + \frac{\alpha\rho^2}{k_B T} (4\rho k_n - c_n)}, \quad (38) \\ D_1 &= \rho - \alpha\rho^2/k_B T + 4\rho k_n - c_n. \end{aligned}$$

В (38) входит параметр k_n из (15), куда включена и величина $\alpha_0 = \frac{P}{k_B T}$. Для частиц с твердой сердцевинкой объемом d

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{P}{k_B T} = \frac{1}{2} D_d \pm \\ &\pm \sqrt{\left(\frac{1}{2} D_d \right)^2 + \frac{\rho[c_n + 4k_{nd}(\alpha\rho^2/kT)]}{1 - 4\rho d} - c_n \frac{\alpha\rho^2}{kT}}, \quad (39) \\ D_d &= \frac{\rho(1 + 4k_{nd})}{(1 - 4\rho d)} - \frac{\alpha\rho^2}{kT} - c_n. \end{aligned}$$

При выборе знака плюс в (38), (39), как и в (34), получаем при $c_y \rightarrow 0$, $k_n \rightarrow 1$ из (37)–(39) уравнение состояния вида $\alpha_0 \rightarrow 1/v_0$. При равном нулю взаимодействию, когда потенциал взаимодействия $\varphi_{ij} \rightarrow 0$, не выполняется уравнение

$$a\bar{\Delta}_1^{(n)2} + b\bar{\Delta}_1^{(n)} + c = 0.$$

Не выполняется и (38), где использованы соотношения (15), (33) и (см. Приложение)

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx \frac{a_1}{2a} \left[\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} - 1 \right] \approx \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{a}{\alpha_n a_1} \right).$$

Таким образом, уравнения (38), (39), как и уравнения (34)–(36) и приведенные далее, не выполняются для идеального газа, когда $\varphi_{ij} \rightarrow 0$, $\alpha_n \rightarrow \alpha_0 \rightarrow \rho \rightarrow 0$. Учет конечности размеров частиц и выражений (15), (33) и последних двух уравнений приводит к уравнениям состояния систем с ненулевой плотностью. Но если выражение

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{V}{n+1} \frac{(1 - \alpha_n \bar{\Delta}_1^{(n)})}{(1 - \alpha_{n+1} \bar{\Delta}_1^{(n+1)})}$$

продифференцировать по α_n , учесть $\frac{\partial \bar{\Delta}_1^{(n)}}{\partial \alpha_n} = -\frac{1}{\alpha_n} \bar{\Delta}_1^{(n)} + \frac{1}{\alpha_n} \left(V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} \right) \left(1 - \frac{\bar{\Delta}_1^{(n)}}{\bar{\Delta}_1^{(n-1)}} \right)$ и $\frac{\partial(V\alpha_n)}{\partial \alpha_n} = V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} = V \left(1 + \frac{\rho\alpha_n}{(\partial\alpha_0/\partial v)} \right)$, $v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}$, то при $\varphi_{ij} \rightarrow 0$ получаем уравнение идеального газа $\alpha_0 \rightarrow \rho \rightarrow 0$. Так как при $\varphi_{ij} \rightarrow 0$ $\alpha_n \rightarrow \alpha_0 \rightarrow \rho \rightarrow 0$, то $\bar{\Delta}_1^{(n)} \rightarrow V/(n+1)$. Так как $\rho = N/V \rightarrow 0$, то $N \sim n$. Подставляя это значение $\bar{\Delta}_1^{(n)} = v_0$ в (37), а также и в другие выписанные уравнения состояния, получаем уравнение состояния идеального газа.

Из уравнений (38), (39) можно получить критические параметры. Они выражаются через параметр взаимодействия α , как в уравнении Ван-дер-Ваальса [3], и через параметр c_y (24), (25), через который выражен средний размер частиц (15), а также через объем твердой сердцевины d в (39).

Во втором приближении в выражении для зависимости фактора исключения $f(\varphi)$ от общей объемной доли всех компонентов φ в [9] моделируется вогнутость кривой зависимости $f(\varphi)$ с использованием дробно-линейной функции вида

$$\begin{aligned} f(\varphi) &= \frac{f_0 - k_2 \varphi}{1 + k_3 \varphi}, \quad k_2 + k_3 f_0 = K = 34, \\ k_2 &= (f_0 - K^{1/2}), \quad k_3 = 2K^{1/2} - f_0, \quad (40) \\ f_0 &= 8, \quad \beta_1 = f_0 - K^{1/2} \approx 2.169. \end{aligned}$$

Уравнение состояния во втором приближении для неионной системы с ван-дер-ваальсовскими силами для однокомпонентного случая (в (40) приведены значения параметров) принимает вид

$$\tilde{p} = \frac{2.688\varphi}{1 - 2.169\varphi} + 0.778 \ln(1 - 2.169\varphi) - \alpha \rho \varphi^2 / k_B T. \quad (41)$$

Это уравнение представляет собой аналог комбинации уравнений Ван-дер-Ваальса и Планка, который точнее их обоих: точно дает не два, а три первых вириальных коэффициента и описывает фазовый переход газ–жидкость и критическую точку, например, дает очень близкое к экспериментальному значению, равному 2.75, отношение температуры Бойля T_B к критической температуре T_c . Отношение T_B к T_c , полученное из уравнения (41), дает величину 2.74. При стремлении к нулю взаимодействия и плотности числа частиц $v_0 \rightarrow V/(n+1)$. В этом случае уравнение (41) дает $\alpha_0 \approx \rho$. Подстановка в (41) значения v_0 из (33) приводит, как в случае (34), к трансцендентному уравнению для α_0 вида

$$\alpha_0 = \frac{P}{k_B T} = \frac{2.688\rho(\alpha_0 + c_n)}{\alpha_0 + c_n - 2.169\rho k_n} + 0.778 \frac{(\alpha_0 + c_n)}{k_n} \times \ln \left(1 - 2.169\rho \frac{k_n}{\alpha_0 + c_n} \right) - \alpha \rho \frac{k_n}{(\alpha_0 + c_n)} \rho^2 / k_B T. \quad (42)$$

Уравнение, аналогичное (36), записывается и для систем с твердой сердцевиной. Если, как в (34), разложить логарифм в (42) до квадратичного слагаемого, то получаем кубическое уравнение для α_0 вида

$$\begin{aligned} & \alpha_0^3 \frac{c_n^2}{\rho} - \alpha_0^2 \left(1.000518 - \frac{2c_n}{\rho} - k_n 2.169 \right) - \\ & - \alpha_0 \left[c_n 2.001036 - \frac{c_n^2}{\rho} - k_n c_n 2.169 - \right. \\ & \left. - k_n \rho \left(\frac{\alpha \rho}{k_B T} - 1.830074229 \right) \right] - \\ & - c_n^2 1.000518 + c_n \rho \left(\frac{\alpha \rho}{k_B T} - 1.830074229 \right) - \\ & - k_n^2 2.169 \rho^2 \left(\frac{\alpha \rho}{k_B T} - 1.830074229 \right) = 0. \end{aligned}$$

Дальнейшие приближения выше второго в [9] уже не содержат логарифмов и выражены общей формулой

$$\alpha_0^{(k)} v_0 = \frac{1}{(1 - k_4 \varphi)^{k-1}} \left\{ \varphi + \frac{f_0 - 2k_4(k-1)}{(k-1)(k-2)k_4^2} \times \right. \\ \left. \times \left[(1 - k_4 \varphi)^{k-1} - 1 + (k-1)k_4 \varphi \right] \right\} - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}, \quad k \geq 3. \quad (43)$$

При $k = 3$ уравнение (43) принимает вид

$$\alpha_0 v_0 = \frac{1}{(1 - k_4 \rho v_0)^2} \times \left\{ \rho v_0 + \frac{f_0 - 4k_4}{2k_4^2} \left[(1 - k_4 \rho v_0)^2 - 1 + 2k_4 \rho v_0 \right] \right\} - \frac{\alpha \rho^2 v_0}{k_B T}, \quad (44)$$

после подстановки (33) в (44) получаем уравнение третьей степени для α_0 вида

$$\begin{aligned} & \alpha_0^3 + \alpha_0^2 \left[2(c_n - k_4 \rho k_n) - \rho + \alpha \rho^2 / k_B T \right] + \\ & + \alpha_0 \left[(c_n - k_4 \rho k_n)^2 - 2(\alpha \rho^2 / k_B T)(c_n - k_4 \rho k_n) - \right. \\ & \left. - \rho(2c_n + k_n k_4^2 k' \rho) \right] + (\alpha \rho^2 / k_B T)(c_n - k_4 \rho k_n)^2 - \\ & - c_n \rho (c_n + k' k_4^2 \rho k_n) = 0, \quad k' = 2 \frac{2 - k_4}{k_4^2}. \end{aligned}$$

В [8] уравнение состояния записывается в терминах фактора сжимаемости

$$Z = \frac{p}{\rho k_B T} = \frac{\alpha_0}{\rho}.$$

Для флюида твердых шаров одного размера, когда $f_0 = 8$, $\tilde{p}_1 = \alpha \rho^2 v_0 / k_B T = 0$, выражение (43) представляется в виде

$$\begin{aligned} Z^{(k)} &= \frac{1}{(1 - k_4 \varphi)^{k-1}} \left\{ 1 + \frac{8 - 2k_4(k-1)}{(k-1)(k-2)k_4^2 \varphi} \times \right. \\ & \left. \times \left[(1 - k_4 \varphi)^{k-1} - 1 + (k-1)k_4 \varphi \right] \right\}, \quad k \geq 3. \end{aligned}$$

Отсюда можно получить уравнение Карнаэна–Старлинга

$$Z = \frac{1 + \varphi + \varphi^2 - \varphi^3}{(1 - \varphi)^3}, \quad (45)$$

уравнения Перкуса–Йевики

$$Z = \frac{1 + \varphi + \varphi^2}{(1 - \varphi)^3}, \quad Z = \frac{1 + 2\varphi + 3\varphi^2}{(1 - \varphi)^2}$$

(в вариантах уравнений сжимаемости и давления соответственно) и уравнение Гуггенгейма

$$Z = (1 - \varphi)^{-4}. \quad (46)$$

Для четвертого и пятого приближений получаем

$$Z^{(4)} = \frac{1 + (4 - 3k_4)\varphi + k_4(k_4 - 4/3)\varphi^2}{(1 - k_4\varphi)^3}, \quad (47)$$

$$Z^{(5)} = \frac{1 + (2/3)(1 - k_4)(6\varphi - 4k_4\varphi^2 + k_4^2\varphi^3)}{(1 - k_4\varphi)^4}. \quad (48)$$

При $k_4 = 1$ уравнение (47) близко к уравнению Карнаэна–Старлинга (45) и уравнению Перку-

са–Йевица, а (48) совпадает с уравнением Гуггенгейма (46). Подстановка v_0 в виде (33) в (47) и (48) приводит к алгебраическим уравнениям для α_0 четвертой и пятой степеней соответственно. При этом предположение о флюиде твердых шаров одного размера заменяется предположением о случайном характере размера частиц с некоторым средним значением, равным размеру твердых шаров флюида. В [9] постоянная k_4 используется как параметр подгонки к результатам численного эксперимента для всех плотностей. Уже в третьем приближении получен охват всех возможных плотностей. В [9] отмечено шестое приближение, которое при $k_4 \approx 0.803$ можно приближенно записать в виде

$$Z = (1 - k_4\phi)^{-5}. \quad (49)$$

Это простое уравнение оказывается наиболее точным из всех приближений (с максимальным отклонением от баз данных [9] не более 1%). Подстановка выражения (33) в (49) приводит к алгебраическому уравнению шестой степени для α_0 вида

$$\alpha_0(\alpha_0 + c_n - \rho k_4 k_n)^5 = \rho(\alpha_0 + c_n)^5.$$

Для систем с твердой сердцевиной

$$\alpha_0[(\alpha_0 + c_n)(1 - k_4\rho d) - \rho k_4 k_n(V - nd)]^5 = \rho(\alpha_0 + c_n)^5.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диаметр частиц r_0 занимает важное место в определении “размеров” сплошной среды [4].

Например, в приближении $\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx V/N$ трудно провести различие между микромасштабными и крупномасштабными флуктуациями [4]. Если размер частицы является функцией от обобщенных динамических переменных, координат и импульсов центров частиц, то размер частиц представляет собой случайную внутреннюю термодинамическую величину. Это случайная величина, и исследовать ее надо именно как случайную величину. Размер частиц в настоящей работе представлен функцией от переменных взаимодействия между частицами. После подстановки полученных в настоящей работе выражений для среднего размера частиц в соотношения для среднего собственного объема частиц, для уравнения состояния получается новое уравнение, иногда трансцендентное, многоуровневое (от этих величин зависит и параметр, выражающий отношение остаточных членов). Решать такого рода уравнения можно при различных приближениях, зависящих от физической ситуации, исследуемой системы и пр.

В различных приложениях результаты настоящей работы можно использовать для систем, описываемых распределением Гиббса. Например, в

задачах физической химии – в той мере, в которой для них справедлива гиббсовская статистика. Полученные результаты могут оказаться полезными при исследовании ряда задач термодинамических свойств веществ. Основные результаты гиббсовской статистической физики (образование кластеров и различные приближения для уравнения состояния, отрицательность зависимости $\partial P/\partial v$, фазовые переходы, теория флуктуаций и т.д.) находят соответствие в определении эффективного объема частиц. Сопоставление результатов настоящей работы и работы [18] показывает их соответствие.

Размер частиц зависит от взаимодействий в системе. В настоящей работе рассмотрены гиббсовские распределения и равновесные состояния. Не оценивается возможное влияние неравновесных эффектов на размер частиц. Показательное распределение для размеров частиц получено из гиббсовской статистики. Если же исходить, например, из распределений Цаллиса [30], то распределение для размеров частиц будет иметь степенной характер.

В [9] размеры частиц учитываются при помощи задания различного вида фактора исключения. В настоящей работе проводится учет размеров частиц при помощи строгих соотношений статистической физики. Учет конечности размеров частиц и выражений (15), (33), $a\bar{\Delta}_1^{(n)2} + b\bar{\Delta}_1^{(n)} + c = 0$, $\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx \frac{a_1}{2a} \left[\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} - 1 \right] \approx \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{a}{\alpha_n a_1} \right)$ приводит к уравнениям состояния систем с ненулевой плотностью, пригодных для описания плотных систем. Сопоставление с экспериментальными данными, например, уравнения Ван-дер-Ваальса приводит к выводу о зависимости от давления параметра, связанного с размером частиц. Такая зависимость учитывается в настоящей работе, например, при переходе от уравнения (37) к уравнениям (38), (39). И в других уравнениях состояния плохо определенная постоянная величина собственно объема частиц заменяется функцией давления, температуры и потенциала взаимодействия в системе. Зависимость собственного объема частиц от фактора сжимаемости приводит к уравнению для давления. Выражение для c_n (24) приближенное. Можно записать более точные выражения. Выражения для c_y и $c_{\bar{y}}$ из (24), (33) записываются через вириальные коэффициенты (см. Приложение). Точное выражение для $\alpha_n = \alpha_0 + c_n$ (27) неизвестно и зависит от активности. Подход данной работы, учет явных соотношений для размеров частиц, можно рассматривать как повышение точности описания. Само соотношение для среднего размера частиц (15) можно рассматривать как уравнение состояния.

Уравнения состояния для систем с твердой сердцевиной позволяют найти зависимости тер-

модинамических параметров от величины твердой сердцевины d . Роль объема частиц в [9] и других работах, в которых рассматривается объем частиц, здесь играет величина d . В настоящей работе не получены новые уравнения состояния. Проводится уточнение известных уравнений состояния, своеобразная надстройка над ними.

Надо заметить, что в предлагаемом подходе содержится много возможностей для дальнейшего исследования уравнений состояния, не затронутых в настоящей работе.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Получение приближенных выражений (25), (26).

Получим более простое выражение для $\bar{\Delta}_1^{(n)}$ (15). В (15) зададим остаточный член ряда Маклорена в форме Лагранжа $R_n(x) = e^{\theta_n x} x^{n+1} / (n+1)!$. Тогда

$$\frac{R_n(x)}{R_{n-1}(x)} = \frac{e^x - \sum_{k=0}^n x^k/k!}{e^x - \sum_{k=0}^{n-1} x^k/k!} = 1 - \frac{x^n/n!}{R_{n-1}(x)} = 1 - e^{-\theta_{n-1}x} = \frac{x}{n+1} e^{x(\theta_n - \theta_{n-1})},$$

$$e^{-\theta_{n-1}x} = 1 - \alpha_n \bar{\Delta}_1^{(n)}. \tag{51}$$

Подставляя (51) в (50), получаем

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{V}{n+1} \frac{(1 - \alpha_n \bar{\Delta}_1^{(n)})}{(1 - \alpha_{n+1} \bar{\Delta}_1^{(n+1)})}. \tag{52}$$

Так как $R_n = \gamma(n+1, x) e^x / n!$, $\gamma(n+1, x) = \int_0^x e^{-t} t^n dt$, то и

$$e^{-\theta_{n-1}x} = \frac{x^n}{n! R_{n-1}(x)} = \frac{x^n}{n \gamma(n, x) e^x},$$

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{1}{n \alpha_n} \frac{\gamma(n+1, x)}{\gamma(n, x)}.$$

Выражение (52) связывает $\bar{\Delta}_1^{(n)}$ с $\bar{\Delta}_1^{(n+1)}$.

Продифференцируем выражение (15) по α_n :

$$\frac{\partial \bar{\Delta}_1^{(n)}}{\partial \alpha_n} = -\frac{1}{\alpha_n} \bar{\Delta}_1^{(n)} + \frac{1}{\alpha_n} \left(V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} \right) \left(1 - \frac{\bar{\Delta}_1^{(n)}}{\bar{\Delta}_1^{(n-1)}} \right). \tag{53}$$

Так как $\frac{\partial R_n(x)}{\partial x} = R_{n-1}(x)$,

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} = \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{x^n e^{-x}}{n \gamma(n, x)} \right). \tag{54}$$

Полагаем, что

$$\frac{\partial(V\alpha_n)}{\partial \alpha_n} = V + \alpha_n \frac{\partial V}{\partial \alpha_n} = V \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right),$$

$$v = \frac{V}{N} = \frac{1}{\rho}, \tag{55}$$

где $v = V/N$, $\rho = 1/v = N/V$. В (55) предполагается $\partial b_2 / \partial V = 0$, $N = \text{const}$.

Дифференцируя по α_n соотношение (52) и используя выражения (15), (52), (53), (55), записываем квадратное уравнение для $\bar{\Delta}_1^{(n)}$ вида

$$a \bar{\Delta}_1^{(n)2} + b \bar{\Delta}_1^{(n)} + c = 0,$$

$$a = \frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} \left(1 + \frac{\rho \alpha_{n+1}}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) - \frac{1}{(n+1)} \left(1 + \frac{n \alpha_n}{\alpha_{n-1}} \right) \times$$

$$\times \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right),$$

$$b = -\frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} \frac{1}{\alpha_n} \left(1 + \frac{\rho \alpha_{n+1}}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) - \frac{1}{(n+1)} \frac{1}{\alpha_n} +$$

$$+ \frac{1}{\alpha_{n-1}} \frac{n}{n+1} \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) + a_1,$$

$$c = -\frac{a_1}{\alpha_n}, \quad a_1 = \frac{V}{n+1} \times$$

$$\times \left[-\frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} \left(1 + \frac{\rho \alpha_{n+1}}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) + \left(1 + \frac{\rho \alpha_n}{(\partial \alpha_0 / \partial v)} \right) \right].$$

В (57) $\alpha_n = \alpha_0 + c_n$ (15),

$$\frac{\partial \alpha_{n+1}}{\partial \alpha_n} = \frac{\partial \alpha_{n+1} / \partial \alpha_0}{\partial \alpha_n / \partial \alpha_0} \Big|_{b_2, \rho} + \frac{\partial c_{n+1} / \partial (2b_2)}{\partial c_n / \partial (2b_2)} \Big|_{\alpha_0, \rho} +$$

$$+ \frac{\partial c_{n+1} / \partial \rho}{\partial c_n / \partial \rho} \Big|_{b_2, \alpha_0} = 1 + \frac{(n+1)c_n}{nc_{n-1}} + \frac{c_{n+1}}{c_n}.$$

Можно записать точное решение уравнения (56). Если рассматривать системы большого объема V , то в выражении для b из (56) пренебрегаем всеми слагаемыми, кроме $a_1 \sim V$, положив $b \approx a_1$. Тогда

$$\bar{\Delta}_1^{(n)} \approx \frac{a_1}{2a} \left[\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} - 1 \right] \approx \frac{1}{\alpha_n} \left(1 - \frac{a}{\alpha_n a_1} \right). \tag{57}$$

В (57) использовано разложение $\sqrt{1 + \frac{4a}{\alpha_n a_1}} = 1 + \frac{2a}{\alpha_n a_1} - \frac{2a^2}{\alpha_n^2 a_1^2} + \dots$ и учтено, что $\frac{a}{\alpha_n a_1} \sim \frac{1}{V}$ малая величина. Таким образом, получено приближенное выражение для $\frac{x^n e^{-x}}{n \gamma(n, x)} \approx \frac{a}{\alpha_n a_1}$ из (54).

Покажем, как получаются приближенные выражения (25), (26). При $n = 1$, $\alpha_1 = \frac{P(z_1)}{k_B T} = \alpha_0 + (y_{1r} - 1)\rho$, $\alpha_0 = \frac{P(z)}{k_B T}$. Проинтегрируем это

выражение по r и разделим на V . Для однородного случая $\frac{P(z_{y_1})}{k_B T} = \alpha_0 + 2b_2 \rho$, $\alpha_0 = \frac{P(z)}{k_B T}$. Такую же операцию проведем с выражением $\frac{P(z_{y_1 y_2})}{k_B T} = \frac{P(z_{y_1})}{k_B T} + (y_{2r} - 1)\rho(z_{y_1})$, $\frac{P(z_{y_1 y_2})}{k_B T} = \frac{P(z_{y_1})}{k_B T} + 2b_2 \rho(z_{y_1})$. Из (4), (28) получаем

$$\rho(z_{y_1}) = y_{1r} \rho(z) = \rho(1 + 2b_2),$$

$$\rho(z_{y_1 y_2}) = y_{2r} \rho(z_{y_1}) = \rho(1 + 2(2b_2) + (2b_2)^2).$$

Последовательно приходим к выражениям (25), (26).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортон В.Е.* Уравнения состояния вещества: от идеального газа до кварк-глюонной плазмы. М.: Физматлит, 2013. 493 с.
2. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. 485 с.
3. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
4. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая теория открытых систем. Т. 1. М.: Янус, 1995. 624 с.
5. *Stocker H., Greiner W.* High Energy Heavy Ion Collisions – Probing the Equation of State of Highly Excited Hadronic Matter // Phys. Rep. 1986. V. 137. P. 277.
6. *Gorenstein M.I., Kostyuk A.P., Krivenko Ya D.* Van der Waals Excluded Volume Model of Multicomponent Hadron Gas // J. Phys. G. 1999. V. 25. P. 75.
7. *Галибин Н.С.* Экспоненциальная форма вириального уравнения состояния // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 207.
8. *Воробьев В.С., Анфельбаум Е.М.* Обобщенные законы подобия на основе некоторых следствий уравнения Ван-дер-Ваальса // ТВТ. 2016. Т. 54. № 2. С. 186.
9. *Русанов А.И.* Новый подход к уравнению состояния флюидных систем, основанный на концепции фактора исключения // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 2. С. 126.
10. *Матвеев В.Н., Кирсанов Е.А.* Вязкость и структура дисперсных систем // Вестник Московского ун-та. Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243.
11. *Аникеев А.В., Медведев Н.Н.* О причине высокой плотности гидроциклогексана // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. № 3. С. 513.
12. *Чеботарева Н.А., Курганов Б.И., Ливанова Н.Б.* Биохимические эффекты молекулярного краудинга // Биохимия. 2004. Т. 69. № 11. С. 1522.
13. *Chempath Sh., Pratt L.R., Paulaitis M.E.* Quasi-chemical Theory with a Soft Cutoff. arXiv:0811.0583v1 [physics.chem-ph].
14. *Bansal A., Parambathu A.V., Asthagiri D., Cox K.R., Chapman W.G.* Thermodynamics of Mixtures of Patchy and Spherical Colloids of Different Sizes: A Multi-body Association Theory with Complete Reference Fluid Information. arXiv:1701.02839v1 [cond-mat.soft].
15. *Suhonen E., Sohlo S.* Three-phase Description of Strongly Interacting Matter // J. Phys. G: Nucl. Phys. 1987. V. 13. P. 1487.
16. *Mishra M., Singh C.P.* Effect of Geometrical Size of the Particles in a Hot and Dense Hadron Gas // Phys. Rev. C. 2007. V. 76. 024908.
17. *Cleymans J., Satz H., Suhonen E., von Oertzen D.W.* Strangeness Production in Heavy Ion Collisions at Finite Baryon Density // Phys. Lett. B. 1990. V. 242. P. 111.
18. *Анчишкин Д.В.* Эффект конечного размера частиц в приближении среднего поля // ЖЭТФ. 1992. Т. 102. С. 369.
19. *Лаврик Н.Л., Волошин В.П.* О плотности вероятности распределения ближайших соседних молекул // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 6. С. 1140.
20. *Шубин А.В.* Геометрическое условие для предела плотности идеализированной модели жидкости // ЖФХ. 1996. Т. 70. № 4. С. 763.
21. *Иванчик И.И.* Аналитическое представление уравнения состояния в классической статистической механике // ТМФ. 1996. Т. 108. № 1. С. 135.
22. *Дуров В.А.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
23. *Zubarev D.N.* Non-equilibrium Statistical Thermodynamics. N.Y.: Consultants Bureau, 1974.
24. *Stratonovich R.L.* Nonlinear Non-equilibrium Thermodynamics. Heidelberg: Springer, 1992.
25. *Рязанов В.В.* Моделирование статистических систем. I. Общая характеристика метода // Украинский физический журнал. 1978. Т. 23. № 6. С. 965.
26. *Рязанов В.В.* Функциональные соотношения для производящего функционала иерархических гиббсовских систем // Украинский физический журнал. 1985. Т. 30. № 11. С. 1754.
27. *Рязанов В.В.* Описание статистических систем при помощи обобщенного пуассоновского распределения для числа элементов. В сб. Физика жидкого состояния. Киев: Вища школа, 1982. №10. С. 123.
28. *Градиштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм и произведений. М.: Наука, 1971. 1108 с.
29. *Ryazanov V.V.* Distribution of Size Particles in the Gibbs System. arXiv/cond-mat/1711.08316.
30. *Tsallis C.* Introduction to Non-extensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World. N.Y.: Springer, 2009. 381 p.