

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОСТИ

В.С.Воробьев¹⁾Институт высоких температур РАН
127412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 22 августа 1995 г.

В модели тепловые колебания атомов около положений равновесия описываются в модифицированном дебаевском приближении, переходящем при высоких температурах и малых плотностях в идеальный газ. Упругая (холодная) составляющая свободной энергии отличается от таковой для твердого тела, меньшими значениями плотности и теплоты парообразования при нулевых температурах. Введена специфичная для жидкости конфигурационная составляющая, характеризующая меру ее разупорядоченности. Рассмотрена термодинамика неона, построены изотермы свободной энергии и давления, описаны фазовые переходы твердое тело – жидкость, твердое тело – газ и жидкость – газ.

Свободную энергию на единицу массы для жидкой фазы запишем в виде

$$F = F_T(v, T) + F_c + U(v), \quad (1)$$

где U – упругая (холодная) составляющая энергии при $T = 0$, F_T – тепловая составляющая энергии. Ее запишем в обобщенном дебаевском приближении [1]:

$$F_T = \frac{RT}{\mu} \left[3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right], \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, μ – атомный вес, T – температура,

$$\Theta = \Theta_D(1 + L) \quad (3)$$

– эффективная дебаевская температура. Будем полагать, что твердая и жидкая фазы описываются единой зависимостью дебаевской температуры от объема $\Theta_D(v)$. Ее изменение при переходе от твердого тела к жидкости соответствует изменению Θ_D от значения $\Theta_D(v_s)$ до значения $\Theta_D(v_l)$. При этом дебаевские температуры твердой и жидкой фаз оказываются связанными:

$$\Theta_D(v) = \Theta_{0s} \exp\left(-\int_{v_{0s}}^v \Gamma d \ln v\right) = \Theta_{0l} \exp\left(-\int_{v_{0l}}^v \Gamma d \ln v\right), \quad (4)$$

где $\Theta_{0l} = \Theta_{0s} \exp\left(-\int_{v_{0s}}^{v_{0l}} \Gamma d \ln v\right)$ – дебаевская температура жидкости при $T = 0$, v_{0s} и v_{0l} – удельные объемы твердого тела и жидкости при $T = 0$, Γ – коэффициент Грюнайзена. Далее,

$$L = \frac{hT^{1/2}}{(2\pi mk)^{1/2} (g_a m v)^{1/3} \Theta_D} \quad (5)$$

– обобщенный параметр Линдемана. В (4) g_a – статистическая сумма атома газа с массой m , v – удельный объем газа,

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 dy}{e^y - 1}$$

¹⁾ Vladimir.Vorob'ev@p21.F452.n5020.z2.fidonet.org

– дебаевская функция.

Легко показать, что свободная энергия (1) в пределе $L \rightarrow \infty$ переходит в соответствующее выражение для идеального газа.

Величина F_c в (1) – конфигурационная составляющая свободной энергии, отличающая жидкое состояние от твердого. Формально экстраполируем термодинамические функции жидкости на область нулевых температур, предполагая, что свойство ее некоторой разупорядоченности сохранится. Тогда конфигурационная энтропия $S_c = -\partial F_c / \partial T$ должна подобно аморфным твердым телам [2] оставаться конечной при $T = 0$. При переходе к идеальному газу $F_c \rightarrow 0$. Известно, что скачок энтропии между твердой и жидкой фазами на кривых плавления сохраняется вплоть до самых высоких температур [3]. При этом плотность меняется незначительно. Простейшее выражение, удовлетворяющее всем этим условиям, запишем в виде

$$F_c = -(RT/\mu)sv_{0l}/v. \quad (6)$$

Соответственно

$$S_c = (R/\mu)sv_{0l}/v, \quad (7)$$

где безразмерная величина s порядка единицы – остаточная энтропия.

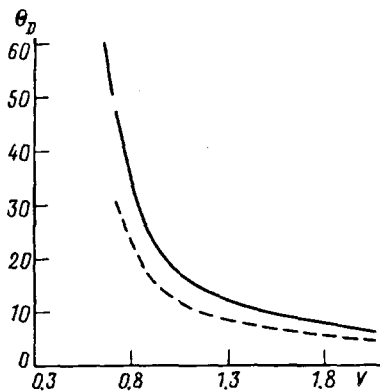


Рис.1. Сплошные линии – зависимость дебаевской температуры q в К от v в $\text{см}^3/\text{г}$, найденная по табличным данным при значении $s = 0.87$. Пунктир – аналогичный расчет с $s = 0$

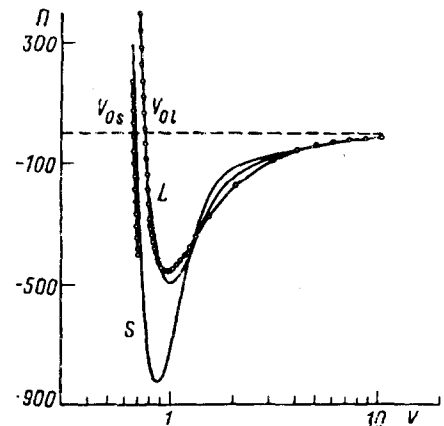


Рис.2. Сплошные линии с расчетными точками – зависимость холодного давления для твердой жидкой фаз p в атм от v , найденные по табличным данным ($s = 0.87$). Сплошные тонкие линии – аппроксимация

Холодные кривые для жидкости подобны таковым для твердого тела, но характеризуются несколько меньшим значением q_{0l} и большим – v_{0l} . Плотность жидкости, экстраполированная в область нулевых температур, несколько ниже соответствующей плотности твердого тела [1,4]. Теплота парообразования пропорциональна числу связей (координационному числу), которые надо оборвать, чтобы вырвать атом из конденсированного состояния и образовать вакансию. В кристаллическом состоянии это число, как правило, больше чем в жидком. В системах с короткодействующим потенциалом [5] теплота парообразования

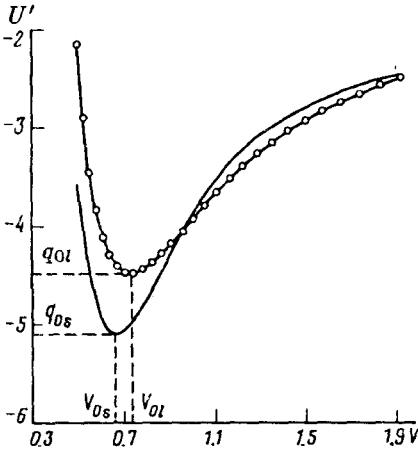


Рис.3. Холодные составляющие свободной энергии для твердой (сплошная линия) и жидкой (линия с точками) в зависимости от v

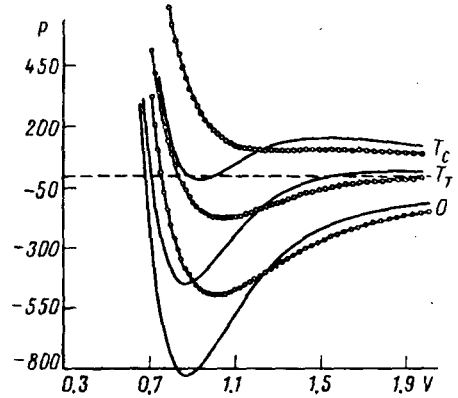


Рис.4. Изотермы давления для твердой (сплошные линии) и жидкой (сплошные линии с точками) фаз для различных температур. Пунктир - $p = 0$

из твердого состояния при $T = 0$ определяется как $q \approx 6D$, где для кристаллического состояния 6 – число атомов, на которые приходится одна вакансия, D – глубина потенциала. Это число для жидкости при температурах порядка температуры плавления составляет $5,6$.

Энтропия и давление для жидкости, вытекающее из (1), имеет вид

$$S = \frac{R}{\mu} \left\{ 4D \left(\frac{\Theta}{T} \right) \left[1 - \frac{3L}{8(1+L)} \right] + s \frac{v_{0l}}{v} - 3 \ln \left(1 - e^{-\Theta/T} \right) \right\}, \quad (8)$$

$$p = \frac{RT}{\mu v} \left[3D - \frac{\Gamma + L/3}{1+L} - \frac{sv_{0l}}{v} \right] + \Pi(v), \quad (9)$$

где

$$\Pi(v) = -dU(v)/dv \quad (10)$$

– упругая (холодная) составляющая давления.

В свободной энергии твердой фазы отсутствует составляющая F_c и упругая составляющая характеризуется величинами q_{0s} и v_{0s} .

Для неона зависимость дебаевской температуры от объема найдем из условия соответствия энтропии и давления, рассчитанных по (8), (9) на линиях сосуществования фаз, табличным данным [6]. На рис.1 дана зависимость дебаевской температуры Θ_D в К от объема v в $\text{см}^3/\text{г}$ (эти же единицы используются и ниже). Пунктир – расчет с $s = 0$. В этом случае переход от твердого тела к жидкости сопровождается резким скачком дебаевской температуры, трудно объяснимым с физической точки зрения. Действительно, потеря дальнего порядка в кристалле не может столь радикально влиять на частоты колебаний атомов около положений равновесия ([7], стр.201). Последние зависят от ближайшего окружения атома, тоже меняющегося при переходе к жидкости, но не столь радикально. Сплошными линиями на рис.1 нанесены

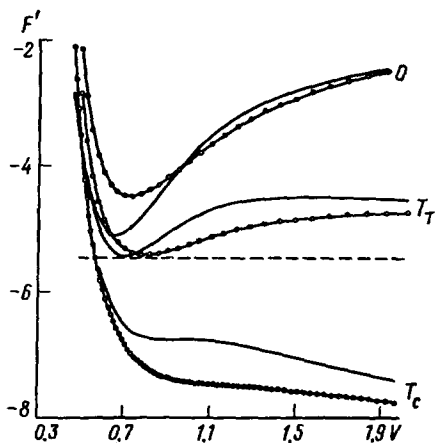


Рис.5. Изотермы свободной энергии для твердой (сплошные линии) и жидкой (сплошные линии с точками) фаз для различных температур. Пунктир – касательная, определяющая равновесные давления и объемы фаз

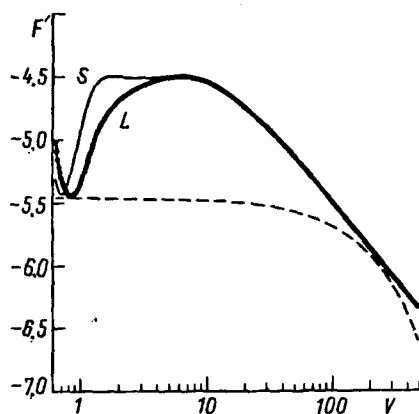


Рис.6. Изотерма свободной энергии при $T = T_T$. Пунктир – касательная к твердой, жидкой и газовой фазам

результаты при значении $s = 0.87$. Как видно, в этом случае небольшой скачок дебаевской температуры соответствует скачку объема при переходе твердое тело – жидкость. Само найденное значение s не противоречит решеточным моделям [8], согласно которым в кристалле $s \neq 0$, в идеальном газе – $s = 1$. В жидкости реализуется некоторое промежуточное значение.

На рис.2 представлены кривые упругого (холодного) давления в атм сплошными линиями с отметкой расчетных точек. Для твердой (S) фазы кривая пересекает ось объемов в точке $v_{0s} = 0.664 \text{ см}^3/\text{г}$, соответствующей плотности твердого неона при $T = 0$. Холодная кривая жидкости (L) пересекает ось объемов в точке $v_{0l} = 0.74 \text{ см}^3/\text{г}$. Аппроксимация холодных кривых дана тонкими сплошными линиями. На рис.3 построены холодные составляющие энергии $U' = \mu U_1 / RT_c$ (T_c – критическая температура), имеющие минимумы в точках v_{0s} и v_{0l} , равные $q_{0s} = 93.3$ и $q_{0l} = 84.4 \text{ Дж/г}$, соответственно. При $T = 0$ минимум твердотельной кривой глубже – кристаллическое состояние термодинамически более выгодно.

На рис.4,5 изображены изотермы давления в атм и свободной энергии $F' = \mu F / RT$ твердой (сплошные линии) и жидкой (сплошные линии с расчетными точками) фаз для $T = 0$, T_T – температура тройной точки) и T_c . На рис.6 изотерма энергии для T_T построена в более широкой области изменения объемов. Изотермы давления (рис.4) при $T < T_c$ имеют вандер-ваальсов вид. Максимумы и минимумы у твердотельной кривой выражены резко, чем у жидкогазовой. В критической точке жидкогазовая изотерма имеет только точку перегиба, твердотельная – еще немонотонна.

Касательная с отрицательным наклоном к кривым свободной энергии (рис.5,6) определяет условия фазового равновесия. Из топологии кривых на рис.5 следует, что при $T < T_T$ такой касательной можно связать только точки твердой и газовой фаз. С ростом температуры минимум у жидкогазовой

кривой становится глубже и при $T = T_T$ касательной можно связать точки твердой – жидкой и газовой фаз (касательная для этого случая проведена на рис.5,6 пунктиром). При $T > T_T$ две разные касательные связывают точки жидкой и газовой фаз, а также твердой и жидкой фаз. При $T = T_c$ жидкогазовая кривая становится монотонной – точки касания жидкой и газовой фаз сливаются, а касательная к твердой и жидкой фазам сохраняется. Она будет иметь место и при дальнейшем повышении температуры, описывая тем самым высокотемпературное плавление вещества.

-
1. В.С. Воробьев, ЖЭТФ **108**, (1995).
 2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц, *Статистическая физика*, М.: Наука, 1964.
 3. С.М.Стишов, УФН **96**, 467 (1968); УФН **114**, 3 (1974).
 4. V.F.Kozhevnikov, S.P.Naurzakov, and A.P. Senchenkov, *J. Moscow Phys. Soc.* **1**, 171 (1991).
 5. Б.М.Смирнов, УФН **164**, 1165, (1995).
 6. В.А.Рабинович, А.А.Вассерман, В.И.Недоступ, Л.С.Векслер, *Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона*, М.: Издательство стандартов, 1976.
 7. И.Я.Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, М.: Наука, 1975.
 8. Т.Хилл, *Статистическая механика*. М.: ИИЛ, 1960.