

СОВРЕМЕННЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИКИ

И.З.ФИШЕР

СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ

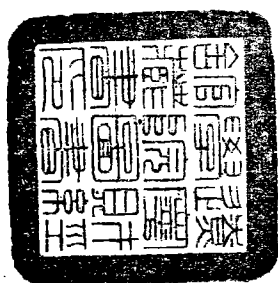
*Серия выпускается под общим руководством
редакционной коллегии журнала
«Успехи физических наук»*

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1961

И. З. ФИШЕР

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1961

АННОТАЦИЯ

В книге излагаются основы статистической теории жидкостей, основанной на изучении коррелятивных функций групп молекул. Излагаются формализм метода коррелятивных функций и его приложения к изучению различных конкретных свойств жидкостей и плотных газов и к вопросу о структуре жидкостей. Материал книги ограничен рассмотрением только термодинамически равновесных свойств однокомпонентных систем. Книга предполагает у читателя знание только общих основ статистической физики и рассчитана на широкий круг научных работников, аспирантов и студентов, занимающихся или интересующихся теорией жидкостей и плотных газов.

Фишер Иосиф Залманович

Статистическая теория жидкостей

Редактор К. П. Гуров

Техн. редактор Е. А. Ермакова

Корректор И. С. Цветкова

Сдано в набор 5/XI 1960 г.

Подписано к печати 10/IV 1961 г.

Бумага 84×108/32.

Физ. печ. л. 8,75.

Условн. печ. л. 14,35.

Уч.-изд. л. 14,85. Тираж 10 000 экз. Т-03137. Цена книги 94 коп. Заказ 834

Государственное издательство физико-математической литературы.

Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

1-я типография Трансжелдориздата МПС

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	9
§ 1. Особенности жидкого состояния вещества и состояние теории жидкостей	9
§ 2. Тепловое движение молекул в жидкостях	13
§ 3. Жидкости простые и не простые	18
Глава I. Классический статистический интеграл	22
§ 1. Основы статистической термодинамики	22
§ 2. Молекулярные силы и закон соответственных состояний	27
§ 3. Квантовые поправки к статистическому интегралу и закону соответственных состояний	33
§ 4. Вычисление конфигурационного интеграла для газа	35
§ 5. О теории свободного объема	39
§ 6. Статистический интеграл одномерной модели жидкости	44
§ 7. Термодинамика одномерной системы	49
Глава II. Коррелятивные функции	53
§ 1. Определение и общие свойства коррелятивных функций	53
§ 2. Вычисление средних значений	57
§ 3. Давление и натяжения в жидкости	60
§ 4. Флуктуации числа частиц в жидкости	66
§ 5. Энтропия	70
§ 6. Упругие свойства жидкостей	73
§ 7. Метод Кирквуда и химический потенциал	77
§ 8. Рассеяние света и рентгеновских лучей жидкостями	80
Глава III. Структура простых жидкостей	86
§ 1. Радиальные функции распределения реальных жидкостей	86
§ 2. «Радиальная функция распределения» в одномерной модели жидкости	90
§ 3. Сопоставление структур жидкости и кристалла	95
§ 4. Структурно-диффузионная модель жидкости	100
§ 5. Флуктуации координационных чисел в простых жидкостях	104

§ 6. Мгновенный и средний порядок в простых жидкостях	110
§ 7. Связь структуры жидкостей с их физическими свойствами	115
Глава IV. Уравнения для коррелятивных функций	119
§ 1. Вывод основных уравнений	119
§ 2. Решение уравнений для коррелятивных функций в случае газа	124
§ 3. Молекулярная система у идеальной стенки	129
§ 4. Уравнения для коррелятивных функций системы электрически заряженных частиц	133
§ 5. Более точное решение задачи об электрически заряженных частицах	138
§ 6. Учет нецентральных сил. Дипольное взаимодействие	143
§ 7. Случай дипольной решетки	147
§ 8. Уравнения для коррелятивных функций в фазовом пространстве	151
Глава V. Теория жидкостей в суперпозиционном приближении	158
§ 1. Уравнение Боголюбова для радиальной функции распределения	158
§ 2. Суперпозиционное приближение в методе Кирквуда	161
§ 3. Общее исследование уравнения Боголюбова	165
§ 4. Корректность уравнения Боголюбова как уравнения для радиальной функции распределения	169
§ 5. Задача о системе твердых шариков	172
§ 6. Результаты численного интегрирования уравнения Боголюбова для системы взаимодействующих частиц	176
§ 7. Об улучшении суперпозиционного приближения	182
Глава VI. Поверхностные явления в жидкостях	187
§ 1. Коррелятивные функции двухфазной системы	187
§ 2. Уравнения для коррелятивных функций двухфазной системы	190
§ 3. Общее исследование уравнений для коррелятивных функций двухфазной системы	195
§ 4. Структура переходного слоя между жидкостью и паром	199
§ 5. Выражение поверхностного натяжения жидкости через коррелятивные функции	205
§ 6. Приближенные теории поверхностного натяжения	210
Глава VII. Границы устойчивости жидкости и газа	216
§ 1. Проблема устойчивости фаз и фазовых превращений	216
§ 2. Устойчивость и неустойчивость решений уравнения Боголюбова	220
§ 3. Критерий предела устойчивости однородной фазы	224

§ 4. Предельные точки устойчивости первого типа . . .	228
§ 5. Предельные точки устойчивости второго типа . . .	232
§ 6. Предел устойчивости системы со степенным законом отталкивания частиц	236
§ 7. Приближенная теория кривой плавления	238
§ 8. Критическая точка	242
Глава VIII. Численные методы в теории жидкостей . .	247
§ 1. О численных методах в теории жидкостей	247
§ 2. Метод Монте-Карло в статистической физике . . .	249
§ 3. Реализация метода	255
§ 4. Результаты расчетов для модели реальной системы	260
§ 5. Результаты расчетов для системы твердых шариков	267
§ 6. Динамический расчет системы твердых шариков	271
Предметный указатель	278

ПРЕДИСЛОВИЕ

Несмотря на всю очевидную важность вопросов, связанных с молекулярной теорией строения и физических свойств жидкостей, строгие методы статистической физики лишь недавно стали применяться в этой области. Это оказалось возможным после разработки метода «частичных» молекулярных функций распределения, или метода коррелятивных функций. Соответственно этому статистическая теория жидкостей представляет собой еще сравнительно молодую, но несомненно уже существующую ветвь статистической физики.

Настоящая книга представляет собой попытку систематического изложения статистической теории жидкого состояния вещества, основывающейся на изучении коррелятивных функций групп молекул. В книге рассмотрены только равновесные свойства однокомпонентных жидкостей. Теория растворов и кинетические проблемы в ней не затрагиваются. Формализму метода коррелятивных функций уделено большое внимание, однако лишь в той мере, насколько это важно для физических приложений. Многие вопросы теории коррелятивных функций, имеющие преимущественно математический интерес, оказались неза тронутыми.

Автор надеется, что эта книга окажется полезной для всех лиц, изучающих или интересующихся теорией жидкостей и плотных газов.

Считаю своим приятным долгом отметить очень внимательное отношение к рукописи и книге ее редактора К. П. Гурова.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Особенности жидкого состояния вещества и состояние теории жидкостей

Развитие теории жидкого состояния вещества является одной из важнейших задач современной статистической физики. В силу специфических особенностей жидкого состояния — интенсивного взаимодействия частиц при их большой неупорядоченности, очень затрудняющих теоретический анализ проблемы, теория жидкостей заметно отстает в своем развитии от теорий газового и кристаллического состояний вещества. Решающее значение для современного высокого уровня развития статистических теорий газов и кристаллов имело то обстоятельство, что в обоих этих случаях можно было опереться на легко обозримые предельные случаи идеального газа и идеального кристалла. Первый случай соответствует бесконечному разрежению частиц при их полной неупорядоченности, второй — совершенной упорядоченности частиц при их большой плотности. Для жидкости же не существует никакой простой и легко обозримой модели, которая могла бы быть принята за «нулевое приближение» при построении теории, и с этим связаны возникающие здесь серьезные трудности. Между тем, правильная и хорошо развитая теория жидкого состояния вещества совершенно необходима для дальнейшего развития многих разделов физики и физической химии, и она имела бы большое значение для решения многих практически важных задач.

В течение последних примерно 15 лет произошел заметный сдвиг в развитии теории жидкого состояния вещества, и в настоящее время можно считать основы статистической теории жидкостей созданными. Вместе с тем,

теория еще очень далека от завершенности, и стоящие на ее пути трудности остаются существенными.

Наши представления о строении жидкостей с течением времени сильно эволюционировали. После успехов теории непрерывности перехода между газообразным и жидким состояниями вещества, развитой Ван-дер-Ваальсом, естественно укрепилось мнение и о структурной близости этих состояний как состояний вполне неупорядоченных и различающихся только плотностью частиц. Распространение такого взгляда на всю область состояний жидкости, вплоть до окрестности линии плавления — кристаллизации, стало постепенно встречаться с все большими затруднениями. Бесструктурная модель жидкости в силу своей ошибочности, как это впоследствии выяснилось, не могла служить основой для дальнейшего развития теории. И действительно, начиная со времени классических работ Ван-дер-Ваальса и до начала 30-х годов нашего столетия, не наблюдалось почти никакого развития теории жидкого состояния вещества.

Решительные изменения во взглядах на природу жидкого состояния вещества наступили после первых рентгеноструктурных исследований жидкостей, особенно после первых удачных расшифровок рентгенограмм в терминах распределения частиц жидкости [1, 2]. Выяснилось, что жидкости вовсе не бесструктурны. Распределение частиц в малой окрестности любой фиксированной частицы жидкости имеет определенную упорядоченность, несколько напоминающую, как казалось, кристаллическую упорядоченность, хотя и более рыхлую. Так возникло новое понятие ближнего порядка в жидкостях и возникла проблема структуры жидкостей.

Одновременно с первыми успехами рентгеноструктурного анализа жидкостей было обращено внимание (главным образом Я. И. Френкелем [3] и П. Дебаем [4]) на известную близость жидкостей и кристаллических твердых тел в некоторых других отношениях. Примерное равенство во многих случаях плотностей твердого тела и его расплава приводит к заключению о примерно одинаковых в обоих случаях межатомных расстояниях и примерно одинаковых по интенсивности межатомных взаимодействиях. Отсюда вытекает подтверждающаяся на опыте бли-

зость многих термодинамических свойств твердых кристаллических тел и жидкостей вблизи точки плавления, а также заключение о некоторой близости характера теплового движения частиц в обоих состояниях. Так, например, экспериментально установлено, что многие одноатомные вещества вблизи точки плавления обладают грамм-атомной теплоемкостью $c_v \approx 6 \text{ кал/град}$, как в твердом, так и в жидком состоянии.

Следует особо отметить выдающуюся роль Я. И. Френкеля в утверждении нового взгляда на природу жидкого состояния. Именно им была впервые высказана идея о близости жидкостей — вдали от критической точки — и кристаллов. Он не только принял самое активное участие в разработке новых взглядов на природу жидкостей, но и пошел много дальше — он сумел из этих взглядов получить большое количество физических следствий, касающихся главным образом теории процессов переноса в жидкостях и кинетики кристаллизации. Его многочисленные исследования в этой области собраны в широко известной монографии [3].

Следует также отметить большую роль В. И. Данилова и его школы по экспериментальному изучению и теоретической интерпретации структуры многих жидкостей (см. [5]).

Обнаружение элементов близости в физических свойствах жидкостей вблизи точки плавления и кристаллов породило большое количество различных моделей и теорий структуры жидкостей, приписывавших последним разные степени «кристалличности» и «решеточности». Большинство этих моделей имеет теперь лишь историческое значение.

Но и в настоящее время вопрос об истинной структуре жидкостей нельзя считать окончательно выясненным. Смысл ближней упорядоченности, о которой свидетельствуют рентгенограммы жидкостей, трактуется разными авторами по-разному, и в ставшие общеупотребительными слова «квазикристаллическая структура жидкостей» вкладывается различное содержание. Часто «квазикристалличность» жидкостей понимается слишком буквально, без достаточного на то основания. Однако можно констатировать наметившийся в последнее время отход от слишком прямолинейного понимания близости жидкостей и кристаллов.

В этом отношении показательно выступление С. Гильдебранда [6], давшего содержательный анализ положения и решительно выступившего против «решеточных» взглядов на жидкость. Квазикристаллические теории строения жидкостей сыграли большую роль тем, что в свое время привлекли внимание исследователей к изучению тех свойств жидкостей, которые существенно связаны с большой плотностью и сильным взаимодействием частиц в них. Но вместе с тем несомненно, что квазикристаллическость жидкостей, во всяком случае в структурном отношении, была многими авторами переоценена. Для сколько-нибудь полной характеристики физических свойств жидкостей важны не только те их черты, которые сближают их с твердыми телами, но еще в большей мере те их черты, которые приводят к существенному отличию от поведения твердых тел.

Близость некоторых свойств жидкостей и кристаллов вблизи температуры плавления невозможно отрицать. Однако в пространстве $p - T$ или $v - T$ -состояний область существования жидкой фазы довольно обширна, и она непрерывно переходит в область существования газовой фазы. Задачей теории должно быть объяснение и описание свойств жидкостей во всей области их существования, а не только в узкой полоске возле линии плавления — кристаллизации. Но вдали от этой линии никакой «квазикристаллическости» жидкостей не существует. С другой стороны, нет никакой принципиальной разницы в физических свойствах жидкостей и сильно уплотненных газов (например, выше критической температуры), и теория должна описывать оба состояния одновременно и на общих основаниях. Следует, кстати, указать, что с современной точки зрения газовая фаза в любом своем состоянии, кроме случая бесконечного разрежения, не является бесструктурной, и существует непрерывный переход от газовой к жидкостной упорядоченности.

В некотором смысле можно сказать, что в настоящее время мы вернулись к старым взглядам о непрерывности газового и жидкого состояний. Но если в теории Ван-дер-Ваальса объединение обеих фаз происходило на базе представления об их общей неупорядоченности и совершенной хаотичности теплового движения частиц, то в настоящее время объединение обеих фаз происходит на базе представ-

ления об их общей ближней упорядоченности. Различие между газом и жидкостью в основном лишь плотностное, вследствие чего степень ближнего порядка проявляется в обоих случаях по-разному. Выше критической точки переход от жидкостного к газовому порядку непрерывный.

С точки зрения современной строгой теории вопрос о структуре жидкостей решается довольно просто. Структура жидкости, равно как и все ее физические свойства, исчерпывающим образом описываются набором функций распределения положений групп частиц. При этом в большинстве случаев достаточно знания небольшого числа функций распределения для очень небольших групп, и главное значение имеет так называемая радиальная функция распределения. Никаких указаний на кристалличность ближней структуры жидкостей в смысле эффектов приближенной анизотропии и приближенной повторяемости структуры при прямолинейных трансляциях, связанных с кристаллического типа регулярностью положений частиц хотя бы «в малом», эти функции, по-видимому, не обнаруживают. Теория не нуждается ни в каких дополнительных гипотезах о структуре жидкостей. Действительная и важная задача теории жидкостей заключается в изучении этих функций распределения.

Последнее направление в теории жидкостей, основывающееся на изучении молекулярных функций распределения групп частиц, или, как мы их будем называть, коррелятивных функций, получило свое развитие главным образом благодаря работам Дж. Кирквуда [7, 8], Н. Н. Боголюбова [9] и М. Борна и Х. Грина [10, 11]. Хотя на пути развития этой теории стоят серьезные математические трудности, надо полагать, что постепенно они будут преодолены. Эта теория покоится на прочных теоретических основаниях, и уже к настоящему времени достигла весьма заметных успехов.

§ 2. Тепловое движение молекул в жидкостях

Жидкости занимают промежуточное положение между газами и кристаллами не только по своей структуре и интенсивности межмолекулярного взаимодействия, но также и по способу теплового движения частиц. В кристаллах

мы себе представляем тепловое движение атомов, ионов или молекул реализующимся в виде их колебаний возле строго определенных положений равновесия, в разреженных газах — в виде беспорядочных столкновений молекул в конце каждого «свободного пробега». В случае жидкостей тепловое движение реализуется в виде некоторой комбинации колебательного и трансляционного движений частиц, ответственной за все наблюдаемые физические свойства жидкостей.

Согласно взглядам, впервые введенным в физику Я. И. Френкелем и получившим теперь всеобщее признание, тепловое движение атомов или молекул жидкости вдали от критической точки состоит из нерегулярных колебаний со средней частотой $1/\tau_0$, близкой к частотам колебаний атомов в кристаллических телах, и амплитудой, определяемой размерами «свободного объема», предоставленного данной частице ее соседями. Центр колебаний определяется полем соседних частиц и смещается вместе со смещениями этих частиц. Поэтому в отличие от кристалла мы здесь имеем дело только с временными и неустойчивыми положениями равновесия. Существует такое среднее время τ , причем $\tau \gg \tau_0$, в течение которого центр колебаний каждой частицы смещается на величину межатомных расстояний. Это есть, очевидно, характерное время, связанное с самодиффузией или перемешиванием частиц жидкости.

Если обозначить через r_1 среднее межатомное расстояние в жидкости, то для коэффициента самодиффузии D получим

$$D \sim \frac{r_1^2}{6\tau}. \quad (1)$$

В связи с большой плотностью частиц в жидкости и их сильным взаимодействием следует ожидать, что перемещения частиц на расстояния порядка r_1 за время τ будут совершаться преимущественно не в виде непрерывных перемещений, а в виде более или менее резких активированных скачков, с преодолением потенциального барьера, разделяющего две возможные области колебаний одной частицы. Тогда характерное время τ есть, так сказать, «время оседлой жизни» атома во временном положении

равновесия между двумя активированными скачками. Такой взгляд в связи с общими статистическими соображениями приводит к оценке:

$$\tau \sim \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}, \quad (2)$$

где W — соответствующая энергия активации. Совместно с (1) это приводит к оценке температурной зависимости коэффициента самодиффузии

$$D \sim \frac{\tau_1^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (3)$$

хорошо подтверждающейся экспериментально.

Таким образом, тепловое движение атомов или молекул в жидкости согласно несколько упрощенной, но очень наглядной и качественно верной картине следует себе представлять в виде сравнительно редких перескоков частиц из одних временных положений равновесия в другие и тепловых колебаний в промежутках между скачками. В случае несферических молекул к этому должны быть добавлены вращения и вращательные качания частиц. Длительность пребывания молекулы во временном положении равновесия, согласно соотношению (2), сильно зависит от температуры, причем уменьшается с ростом последней.

Непрерывно и в большом числе совершающиеся в жидкости переходы частиц с места на место обеспечивают не только сильно выраженную самодиффузию частиц, но и существование основного внешне видимого свойства жидкостей — их текучесть. Если к частицам жидкости приложить постоянную внешнюю силу, то это приведет к появлению преимущественной направленности скачков частиц вдоль направления действия силы и возникнет поток частиц в этом же направлении. Если при этом величина приложенной силы достаточно мала, то это не повлияет на частоту скачков $1/\tau$. Существенно статистический механизм этого процесса приводит к тому, что возникающий поток жидкости пропорционален приложенной силе и приводит тем самым к конечной величине коэффициента вязкости жидкости. Обратная его величина может быть принята за меру текучести жидкости.

То же самое произойдет, если вместо постоянной силы приложить к частицам жидкости переменную внешнюю силу, если только характерное время изменения этой силы окажется много больше времени «оседлой жизни» частиц τ . Однако совершенно другой результат получится в случае переменной силы, изменяющейся столь быстро, что ее характерное время изменения окажется заметно меньше времени τ . В простейшем случае резко и кратковременно приложенной силы описанный выше механизм текучести не успеет сработать, и реакцией жидкости на приложенную внешнюю силу окажется ее упругая деформация, точно так же, как это было бы в случае кристалла. При этом речь может идти не только о деформациях типа сжатие — растяжение, но и о сдвиговых упругих деформациях, связанных с возникновением касательных напряжений. Если же приложенная внешняя сила действует очень кратковременно и по интенсивности очень велика, то это может привести к нарушению прочности жидкости в виде трещин, поломок и т. д., опять-таки как в случае кристалла. Подобные необычайные на первый взгляд явления в жидкостях, связанные с их упругостью и прочностью, действительно экспериментально наблюдаются и сравнительно хорошо изучены [12].

В случае непрерывно действующей, но быстропеременной внешней силы, приложенной к жидкости, также должны наблюдаться (и действительно наблюдаются) механические явления, родственные таким же явлениям в кристаллах. И только при уменьшении частоты изменения внешней силы механизм атомных скачков между положениями временного равновесия приведет сперва к упругостно-релаксационным явлениям с характерным временем релаксации τ , совпадающим со временем «оседлой жизни» атомов жидкости, и затем, при еще меньших частотах — к обычным жидкостным течениям. В этой области частот текучесть жидкостей совершенно маскирует их упругость.

Численное значение времени τ у разных жидкостей может оказаться совершенно различным в зависимости от их природы. В случае обычных маловязких жидкостей время τ оказывается необычайно малым и оценивается примерно, в 10^{-11} сек. Оно растет с ростом вязкости, достигает области, вполне доступной экспериментальному