Проблемы физики, математики и техники, № 4 (25), 2015

ФИЗИКА

УДК 530.1; 539.12

О МЕТОДЕ РАСЧЕТА СТАТИСТИЧЕСКОГО ВЕСА НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ ЭНТРОПИИ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Г.Ю. Тюменков

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

ON THE METHOD OF CALCULATING THE STATISTICAL WEIGHT OF A NON-IDEAL GAS BASED ON ENTROPY OF THE CRITICAL STATE

G.Yu. Tyumenkov

F. Scorina Gomel State University

Статистический вес неидеального газа является важнейшей его характеристикой, лежащей в основе статистической теории данной макросистемы. В работе предложен метод расчета статистического веса, основанный на использовании энтропии критического состояния неидеального газа, описываемого рядом общепризнанных полуэмпирических двухпараметрических уравнений состояния.

***Ключевые слова**: полуэмпирическое двухпараметрическое уравнение состояния, неидеальный газ, критическое состояние, энтропия, статистический вес.*

The statistical weight of non-ideal gas is its most important characteristic of the underlying statistical theory of the macrosystem. In this paper the method of calculating the statistical weight of a non-ideal gas based on entropy of the critical state is proposed. Some non-ideal gases corresponding several well-known semi-empirical two-parameter equation of state are considered.

***Keywords**: semi-empirical two-parameter equation of state, non-ideal gas, critical state, entropy, statistical weight.*

Введение

В настоящее время проблема изучения в рамках статистического метода неидеальных газов, феноменология которых исходит из полуэмпирических уравнений состояния, по-прежнему актуальна [1]. Сложность заключается в том, что для таких газов крайне затруднительно точно сформулировать модельные представления о характере столкновения молекул, их форме и т.д. Часто такие уравнения состояния не связаны с вириальным разложением, а носят научно-интуитивный характер, что явно заметно по их виду, например, по виду второго уравнения Дитеричи. Поэтому возникает задача максимально точного расчета статистического веса Γ таких газов с использованием характеристик, следующих из самих уравнений состояния. В статье предлагается применить для указанной цели характеристики критического состояния газа, в том числе, и критическую энтропию S_k. Критическая энтропия аддитивно может быть точно выражена через статистически определенную энтропию идеального газа и добавку, содержащую критические параметры, строго соответствующие конкретному виду полуэмпирического уравнения состояния. И это является наиболее прямым и наиболее корректным способом, позволяющим связать феноменологический параметр неидеального газа с основополагающей его характеристикой в рамках статистического подхода.

1 Связь статистического веса с параметрами критического состояния

Следуя [2], можно достаточно несложно прийти к выводу, что знание критической энтропии S_k молярного состояния позволяет найти соответствующее значение статистической энтропии S для системы, содержащей произвольное количество вещества. Воспользовавшись выражениями для изменения энтропии [2] и положив в них $S_0 \equiv S_k$, получим энтропию S в виде

$$S = \frac{\nu}{k}\left(S_k + c_v \ln\frac{T}{T_k} + R\ln\frac{V-b}{V_k - b} \right), \qquad (1.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, k – постоянная Больцмана, ν – число молей вещества макросистемы. Заметим, что здесь и в дальнейшем в работе используются стандартные обозначения физических величин и констант. Тогда искомый статистический вес на основе (1.1) будет найден, как

$$\Gamma = e^S, \qquad (1.2)$$

Вид безразмерной статистической энтропии S, задаваемый формулой (1.1), следует из точного представления ее полного дифференциала

$$dS = \frac{\nu}{k}\left(\frac{c_v}{T} dT + \frac{R}{(V-b)} dV \right), \qquad (1.3)$$

являющегося универсальным для всех подлежащих рассмотрению в работе полуэмпирических двухпараметрических уравнений состояния, а это: уравнение Ван-дер-Ваальса, второе уравнение

Дитеричи, модифицированное уравнение Соаве – Редлиха – Квонга с $\alpha \neq \alpha(\text{T})$ и модифицированное уравнение Пенга – Робинсона также с $\alpha \neq \alpha(\text{T})$. Следовательно, указанная общность переносится и на саму энтропию (1.1).

2 Энтропия критического состояния

Обратимся непосредственно к поиску недостающей в (1.1) критической энтропии. Предварительно заметив, что в термодинамике [2] в рамках феноменологического метода для характеристики критического состояния традиционно используют такие параметры, как критическое давление P_k, критический объем V_k и критическую температуру T_k. Их значения определены и хорошо известны. Хотя совершенно очевидно, что и другие функции состояния в этом случае преобретают критические значения. Одной из таких функций состояния и является критическая энтропия S_k. В силу специфики метода исследования энтропия в термодинамике определяется неоднозначно [2], но это затруднение при расчете S_k можно преодолеть, используя статистический результат для энтропии идеального газа [1].

Начнем поиск с рассмотрения выражения для свободной энергии F неидеального газа, полученного в рамках статистического метода [1]

$$F = F_{ид} + \frac{N^2 BT}{V} = F_{ид} + \frac{N^2 T\beta}{V} - \frac{N^2\alpha}{V}, \quad (2.1)$$

где $B = (\beta - \alpha/T)$ – вириальный коэффициент, N – число частиц системы, V – объем системы, T – энергетическая температура системы. Параметр β является частью вириального коэффициента характеризующей силы межмолекулярного отталкивания и выражается как

$$\beta = 4V_0 = \frac{b}{N_A},$$

где V_0 – объем молекулы газа. Параметр же a связан с силами межмолекулярного притяжения и определяется, как правило, эмпирически. Тогда безразмерная статистическая энтропия будет определяться из (2.1) как

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_{ид} + \frac{N^2\beta}{V}, \quad (2.2)$$

где слагаемое $S_{ид}$, соответствующее идеальному газу, оказывается равным [1]

$$S_{ид} = N\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}N\ln T + \frac{3}{2}N\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2}N, \quad (2.3)$$

в нем m – масса молекулы газа. Из (2.2) и (2.3) находим искомую энтропию

$$S = S(V,T,N;\beta) = N\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}N\ln T + \frac{3}{2}N\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2}N + \frac{N^2\beta}{V}. \quad (2.4)$$

Переход от статистического вида (2.4) к виду термодинамическому делается путем замен

$$S \to \frac{S}{k},\ T \to kT.$$

В силу того, что все полуэмпирические уравнения состояния формулируются в молярной форме, сразу делаем в (2.4) одновременный переход и к критичности, и к молярности. Следовательно, для термодинамической молярной критической энтропии S_k получим

$$S_k = S(V_k, T_k, N_A;\beta) = R\left(\ln\frac{V_k}{N_A} + \frac{3}{2}\ln\left(kT_k\right) + \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2} + \frac{5}{2} + \frac{N_A\beta}{V_k}\right). \quad (2.5)$$

Упростим формулу (2.5), воспользовавшись достоверными численными значениями фундаментальных констант [3], фигурирующих в круглых скобках:

$$S_k = R\left[\ln\left(V_k T_k^{3/2} m^{3/2} e^{100,7379}\right) + \frac{b}{V_k}\right]. \quad (2.6)$$

Полученный результат (2.6) носит общий характер и позволяет перейти теперь непосредственно к частным случаям конкретных уравнений состояния.

3 Частные значения энтропия критического состояния

Рассмотрим, как было сказано выше, часто используемые для описания реальных газов двухпараметрические уравнения состояния, приводящие к полному дифференциалу энтропии вида (1.3), и определим для них критическую энтропию S_k:

уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b\right) = RT,$$

$$V_k = 3b,\ \ T_k = \frac{8a}{27Rb},$$

$$S_k = R\ln\left(\frac{a^{3/2}m^{3/2}}{b^{1/2}}e^{97,1682}\right); \quad (3.1)$$

второе уравнение Дитеричи

$$\left(P + \frac{a}{V^{5/3}}\right)\left(V - b\right) = RT,$$

$$V_k = 4b, T_k = \frac{15}{2^{16/3}}\frac{a}{Rb^{2/3}},$$

$$S_k = R\ln\left(a^{3/2}m^{3/2}e^{97,7141}\right); \quad (3.2)$$

модификация уравнения Соаве – Редлиха – Квонга с $\alpha \neq \alpha(T)$

$$\left(P + \frac{a}{V(V+b)}\right)\left(V - b\right) = RT,$$

$$V_k = 3,8473b,\quad T_k = 0,2027\frac{a}{Rb},$$

$$S_k = R\ln\left(\frac{a^{3/2}m^{3/2}}{b^{1/2}}e^{96,7740}\right); \quad (3.3)$$

модификация уравнения Пенга – Робинсона с $\alpha \neq \alpha(T)$

$$\left(P + \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}\right)(V-b) = RT,$$

$$V_k = 3{,}9514b, \quad T_k = 0{,}1701\frac{a}{Rb},$$

$$S_k = R\ln\left(\frac{a^{3/2}m^{3/2}}{b^{1/2}}e^{96{,}5313}\right). \qquad (3.4)$$

Полученные выражения (3.1)–(3.4) говорят о том, что искомые значения критической энтропии S_k неидеального газа зависят также от массы молекулы газа m и от параметров соответствующих уравнений состояния a и b. Поэтому конкретный расчет статистического веса Γ неидеального газа может быть осуществлен на основе использования значений критической энтропии (3.1)–(3.4) в выражениях (1.1) и (1.2).

Заключение

Таким образом, в работе сформулирован метод расчета статистического веса Γ неидеального газа, описываемого некоторыми полуэмпирическими двухпараметрическими уравнениями состояния, основанный на использовании параметров критического состояния, в частности, критической энтропии S_k. Полученные результаты могут быть полезны при теоретических исследованиях неидеальных газов в рамках статистического метода и в учебном процессе в классических и технических университетах в рамках курсов «Термодинамика и статистическая физика» и «Физическая химия».

ЛИТЕРАТУРА

1 *Коткин*, *Г.Л.* Лекции по статистической физике / Г.Л. Коткин. – Москва, Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Институт компьютерных исследований, 2006. – 190 с.

2. *Румер*, *Ю.Б.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 2000. – 608 с.

3. *Barrow*, *J.D.* The Constants of Nature: From Alpha to Omega – The Numbers that Encode the Deepest Secrets of the Universe / J.D. Barrow. – Pantheon Books, 2002. – 392 с.

4. *Глушкова*, *Н.И.* Критическая энтропия неидеального газа / Н.И. Глушкова, Г.Ю. Тюменков // Научные проблемы современной физики. Сборник материалов Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Н.А. Борисевича / БрГУ им. А.С. Пушкина – Брест, 2013. – С. 74–77.

Поступила в редакцию 08.10.15.