

30к-1  
780

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

61  
46374

ТОМ  
XXXI

1

ВЫПУСК

ЯНВАРЬ

1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК ССР  
МОСКВА



ИУ имени Ф. СКОРИНЫ

## ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ОДНОМЕРНОЙ ЖИДКОСТИ

И. З. Фишер и Б. В. Бокунь

В предыдущих работах авторов [1, 2] была развита общая статистическая теория переходного слоя жидкость — пар и было показано, что вдали от критической точки слой жидкости, граничащий с идеальной потенциальной стенкой, может служить хорошим приближением к реальному переходному слою свободной границы раздела жидкость — пар. Получающаяся при этом погрешность будет порядка отношения плотности пара к плотности жидкости и окажется, следовательно, очень малой вдали от критической точки. Однако основное уравнение теории (уравнение (20) работы [2]), решение которого дает знание структуры и свойств переходного слоя, оказывается очень сложным, и без обращения к современным счетным машинам его разрешение едва ли возможно. Поэтому нам представляется не лишним интереса вопрос об анализе задачи о системе у идеальной стенки в одномерном случае, где сравнительно легким путем можно получить точное решение. Обращение, в методических целях, к одномерным моделям неоднократно производилось разными авторами во многих других вопросах статистической физики и статистической термодинамики, и всегда позволяло на сравнительно простом объекте подробней изучить сложные закономерности реальных трехмерных систем. Поэтому можно надеяться, что обращение к одномерной модели и в нашей задаче окажется полезным для уяснения реальных свойств переходного слоя жидкость — пар.

При переходе к одномерному случаю мы встречаемся с тем осложнением, что здесь невозможны фазовые переходы в обычном смысле [3, 4]. Поэтому здесь невозможен и свободный переходный слой жидкость — пар. Однако здесь вполне возможен переходный слой у стенки, а если выбрать стенку идеальной, то мы и получим наиболее близкую одномерную модель реального переходного слоя.

Пусть имеется  $N$  частиц, расположенных на отрезке оси  $Ox$  от  $x = 0$  до  $x = L$ . Пронумеруем частицы так, чтобы было

$$0 \leq x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_N \leq L, \quad (1)$$

и пусть межмолекулярные силы убывают с расстоянием настолько быстро, что каждая частица может взаимодействовать только со своими непосредственными соседями. Тогда, если  $\Phi(x)$  означает межмолекулярный потенциал, то энергия взаимодействия всех  $N$  частиц системы равна

$$U_N = \sum_{i=1}^{N-1} \Phi(x_{i+1} - x_i), \quad (2)$$

и соответственно

$$e^{-U_N/kT} = \prod_{i=1}^{N-1} e^{-\Phi(x_{i+1} - x_i)/kT}. \quad (3)$$

Поэтому конфигурационный интеграл системы запишется

$$Q_N = \int_0^L \dots \int_0^L e^{-U_L/kT} \prod_{i=1}^{N-1} e^{-\Phi(x_{i+1} - x_i)/kT} dx_1 dx_2 \dots dx_N, \quad (4)$$

где  $U_L$  есть потенциальная энергия взаимодействия частиц со стенками, ограничивающими систему. В [4] принято, что стенки реализованы двумя частицами (номер 0 и номер  $N + 1$ ) той же природы, что и остальные  $N$  частиц, и неподвижно закрепленными в точках  $x = 0$  и  $x = L$ . Это дает

$$U_L = \Phi(x_1) + \Phi(L - x_N), \quad (5)$$

что после подстановки в (4) и учета (1) приводит к следующему выражению для конфигурационного интеграла

$$Q_N(L) = N! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_0^{x_2} f(x_1) f(x_2 - x_1) \dots f(L - x_N) dx_1, \quad (6)$$

где обозначено

$$f(x) \equiv e^{-\Phi(x)/kT}. \quad (7)$$

Автору работы [4] удалось рассчитать интеграл (6), применив методы теории преобразования Лапласа.

В результате получилось

$$Q_N(L) = N! e^{pL/kT} \{\varphi(p, T)\}^{N+1}, \quad (8)$$

где  $p$  — давление, и

$$\varphi(p, T) = \int_0^{\infty} e^{-(px + \Phi(x))/kT} dx. \quad (9)$$

Исходя отсюда, можно полностью развить термодинамику одномерных систем. Например, уравнение состояния оказывается равным

$$l + kT \frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} = 0, \quad (10)$$

где  $l = (L/N + 1)$  есть длина, приходящаяся на одну частицу.

Вернемся теперь к нашей задаче о системе у идеальной стенки. Пусть рассматриваемая система  $N$  частиц ограничена в точке  $x = 0$ , закрепленной там неподвижно частицей, а в точке  $x = L$  — идеальной непроницаемой стенкой, так что вместо (5) будем теперь иметь

$$U_L = \begin{cases} \Phi(x_1), & \text{если } x_N < L, \\ +\infty, & \text{если } x_N > L. \end{cases} \quad (11)$$

Тогда конфигурационный интеграл нашей системы, который в отличие от (4) обозначим через  $\bar{Q}_N(L)$ , будет равен

$$\bar{Q}_N(L) = N! \int_0^L dx_N \int_0^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_0^{x_2} f(x_1) f(x_2 - x_1) \dots f(x_N - x_{N-1}) dx_1 \quad (12)$$

При больших  $N$  различие  $Q_N(L)$  и  $\bar{Q}_N(L)$  несущественно, и термодинамические свойства обеих систем тождественны.

Введем теперь в рассмотрение последовательность функций

$$\psi^{(1)}(x), \quad \psi^{(2)}(x), \quad \psi^{(3)}(x), \dots \quad (13)$$

нормированных так, что

$$\int_0^L \psi^{(m)}(x) dx = 1, \quad (14)$$

и обладающих тем свойством, что величина

$$dw_{N-m+1}(x) = \psi^{(m)}(x) dx \quad (15)$$

есть вероятность  $(N-m+1)$ -ой частице быть обнаруженной на оси  $Ox$  в промежутке между  $x$  и  $x+dx$ . Легко видеть, что функции  $\psi^{(m)}(x)$  выражаются при помощи интегралов, аналогичных (12), но с пропуском одного интегрирования [по координате  $(N-m+1)$ -ой частицы] и с учетом того обстоятельства, что при фиксировании положения одной частицы область изменения координат остальных частиц меняется в соответствии с (1). Это дает нам

$$\begin{aligned} \psi^{(m)}(x_{N-m+1}) = \text{const} \cdot \int_{x_{N-m+1}}^L dx_N \int_{x_{N-m+1}}^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_{x_{N-m+1}}^{x_{N-m+3}} f(x_N - x_{N-1}) \dots \\ \dots f(x_{N-m+2} - x_{N-m+1}) dx_{N-m+2} \int_0^{x_{N-m+1}} dx_{N-m} \int_0^{x_{N-m}} dx_{N-m-1} \dots \\ \dots \int_0^{x_1} f(x_1) f(x_2 - x_1) \dots f(x_{N-m+1} - x_{N-m}) dx_1. \end{aligned} \quad (16)$$

Положим  $x_{N-m+1} = L - z$ . Тогда вторая группа интегралов в (16), с точностью до постоянного коэффициента, есть  $Q_{N-m}(L-z)$  по (5), и, следовательно, ее переменная часть (зависящая от  $z$ ) равна  $e^{-pz/kT}$ . Поэтому, заменяя аргумент  $y$   $\psi^{(m)}$ , имеем

$$\psi^{(m)}(z) = C_m e^{-pz/kT} \int_{L-z}^L dx_N \int_{L-z}^{x_N} dx_{N-1} \dots \int_{L-z}^{x_{N-m+3}} f(x_N - x_{N-1}) \dots \dots f(x_{N-m+2} - L + z) dx_{N-m+2}. \quad (17)$$

Отсюда

$$\psi^{(1)}(z) = C_1 e^{-pz/kT}, \quad (18)$$

или учитывая (14) и полагая  $L \rightarrow \infty$ , получаем

$$\psi^{(1)}(z) = \frac{p}{kT} e^{-pz/kT}. \quad (19)$$

Далее

$$\psi^{(2)}(z) = C_2 e^{-pz/kT} \int_{L-z}^L f(x_N - L + z) dx_N = C_2 e^{-pz/kT} \int_0^z f(\xi) d\xi, \quad (20)$$

и нормировка по (14) при  $L \rightarrow \infty$  даст нам  $C_2 = \frac{p}{kT} \{\varphi(p, T)\}^{-1}$ , так что

$$\psi^{(2)}(z) = \frac{p}{kT} \frac{e^{-pz/kT}}{\varphi(p, T)} \int_0^z f(\xi) d\xi. \quad (21)$$

Аналогичным путем можно найти и дальнейшие функции  $\psi^{(m)}(z)$ . Нетрудно показать, что в общем случае получается

$$\begin{aligned} \psi^{(m)}(z) = \frac{p}{kT} \frac{e^{-pz/kT}}{\{\varphi(p, T)\}^{m-1}} \int_0^z dt_{m-1} \int_0^{t_{m-1}} dt_{m-2} \dots \\ \dots \int_0^{t_2} f(t_1) f(t_2 - t_1) \dots f(t_{m-1} - t_{m-2}) dt_1. \end{aligned} \quad (22)$$

Зная функции  $\psi^{(m)}(z)$ , легко перейти к микроплотностям  $F_1(z)$  нашей системы. Если потребовать, чтобы при  $z \rightarrow \infty$  было  $F_1(z) \rightarrow 1$ , т. е. нормировать  $F_1(z)$  согласно условию

$$\frac{1}{L} \int_0^L F_1(z) dz \rightarrow 1 \text{ при } L \rightarrow \infty, \quad (23)$$

то мы для  $F_1(z)$  в силу (14) получим

$$F_1(z) = l \sum_{m=1}^{\infty} \psi^{(m)}(z), \quad (24)$$

т. е. учитывая (19) — (22)

$$\begin{aligned} F_1(z) = \frac{pl}{kT} e^{-pz/kT} \left\{ 1 + \frac{1}{\varphi(p, T)} \int_0^z f(\xi) d\xi + \right. \\ \left. + \frac{1}{\{\varphi(p, T)\}^2} \int_0^z d\eta \int_0^{\eta} f(\xi) f(\eta - \xi) d\xi + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (25)$$

Этот ряд и решает поставленную в начале статьи задачу о микроплотности одномерной системы, ограниченной идеальной стенкой при  $z = 0$ . Заметим, что при  $z = 0$  из (25) получается  $F_1(0) = pl/kT$ , что является одномерным аналогом уравнения (12) работы [2].

Для того чтобы создать себе наглядное представление о полученном в (25) результате, рассмотрим конкретный пример. Пусть имеется система частиц в виде твердых шариков диаметра  $a$ , взаимодействие которых изображается прямоугольной потенциальной ямой глубиной  $\epsilon$  и шириной также в  $a$  единиц (последнее для упрощения счета). Тогда будем иметь

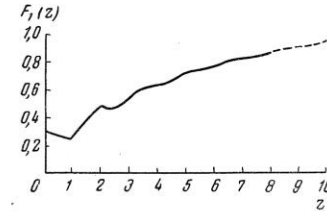
$$f(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x < a; \\ e^{\epsilon/kT}, & \text{если } a \leq x \leq 2a; \\ 1, & \text{если } x > 2a. \end{cases} \quad (26)$$

Функция  $\varphi(p, T)$  теперь равна

$$\varphi(p, T) = \frac{kT}{p} e^{-ap/kT} \{e^{-ap/kT} + e^{\epsilon/kT} (1 - e^{-ap/kT})\}, \quad (27)$$

и по (10) можно найти уравнение состояния системы. Соответствующие расчеты и графики  $p-l$  изотерм приведены в [4]. Без особого труда можно по (26) найти также и все интегралы типа (22), входящие в уравнение (26), хотя при больших  $m$  вычисления оказываются довольно громоздкими.

Выше уже упоминалось, что в одномерной системе фазовый переход жидкость — газ невозможен, и при всех  $T > 0$  и  $a < l < \infty$  мы имеем единую



газо-жидкую фазу. Для конкретных расчетов нами была выбрана одна из наиболее «жидкоподобных» точек на  $l$ - $T$  плоскости системы, имеющая координаты

$$l = 1,55a; T = \frac{\epsilon}{10k}, p = \frac{\epsilon}{50a}. \quad (28)$$

Расчеты проводились с учетом восьми членов в ряду (25), и их результаты изображены на рисунке. Здесь по оси абсцисс отложены расстояния от идеальной стенки, причем на единицу масштаба принята величина  $a$ . Участок  $z > 8a$ , соответствующий учету 9-го, 10-го и т. д. членов в ряду (25), не рассчитывался, и на рисунке проведен пунктиром путем экстраполяции.

Анализируя полученный результат, мы видим, что одномерная модель поверхностного слоя жидкости в основном правильно отражает свойства реального переходного слоя жидкость — пар, которые можно было ожидать на основании общей теории [1, 2]. На протяжении нескольких молекулярных слоев микроплотность жидкости возрастает от минимального значения, равного в трехмерном случае примерно плотности пара, до значения плотности в объеме жидкости. Этот переход совершается не монотонно — кривая микроплотности имеет характерные осцилляции, аналогичные осцилляциям радиальной функции распределения, хотя и менее выраженные.

Сравнительно большое значение  $F_1(0)$  на рисунке является особенностью одномерного случая. Возможно, что с одномерностью же связана и сравнительно большая толщина переходного слоя — более 10 молекулярных слоев на рисунке. Что касается заостренности первого минимума и первого максимума  $F_1(z)$ , то это является следствием выбора потенциала в форме (26).

#### ВЫВОДЫ

Строгими статистическими методами получено распределение микроплотности в переходном слое возле идеальной стенки для одномерной жидкости. Результат зависит от вида межмолекулярных сил, а также от температуры и давления. Рассчитан и графически представлен простейший случай переходного слоя в системе твердых невзаимодействующих шариков.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Минск

Поступила  
20.I.1956

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Фишер и Б. В. Бокуть, Журн. физ. химии, 30, 2547, 1956.
2. И. З. Фишер и Б. В. Бокуть, Журн. физ. химии, 30, 2747, 1956.
3. L. van Нове, Physica, 16, 137, 1950
4. F. G ü r s e y, Proc. Cambr. Phil. Soc., 46, 182, 1950.

#### THE SURFACE LAYER OF A ONE-DIMENSIONAL LIQUID

I. Z. Fisher and B. V. Bokut' (Minsk)

#### Summary

An exact solution has been obtained of the problem of the microdensity of a one-dimensional gas or liquid bounded by an ideal wall. Numerical calculations have been made for the system with an intermolecular potential in the form of a rectangular potential hole. The relations of the microdensity in the layer adjacent to the wall possess all the characteristics that may be expected for the transition layer of a free liquid-vapour boundary in a real tri-dimensional case.