

液体的内压和内能的统计热力学理论

储 浚*, 徐先锋

(石油大学应用物理系, 东营 257061)

摘要: 利用分布函数理论导出了液体的内能和内压公式。液体的内压和过剩内能可以表示成体积的幂级数形式, 其中的系数可以用多体相互作用势和多体径向分布函数表出, 它们仅仅与温度有关。讨论了液体仅存在第 n 次多体相互作用势情形的内压和过剩内能的表达式, 结果与 Egelstaff 的微扰理论结果具有相同的形式, 不仅给出了相应参数的表达式而且适用于多体相互作用较强的情形。定义了物性参数 $\alpha(T)$ 和 m , 得到的液体过剩内能和内压的表达式与 Frank 实验结果具有相同的形式, 其结果不仅给出了参数 $\alpha(T)$ 和 m 的表达式, 而且指出了 Frank 的过剩内能和内压公式只适用于参数 $\alpha(T)$ 和 m 与体积无关的液体。

关键词: 内能; 内压; 多体力

中图分类号: O414.2 **文献标识码:** A

1 前言

液体的内能和内压是描述液体状态的重要参量, 在系统的粒子数不变的条件下, 它们是温度和体积的函数。Frank 通过实验得到液体的过剩内能可表示成 $U^{ex} = \alpha(T)V^{-m}$ 的形式, 其中 $\alpha(T)$ 和 m 两个物性参数由实验给出。Egelstaff 假设液体分子间的相互作用力为 n 体力, 利用微扰理论给出了液体的过剩内能与体积的关系为 $U^{ex} = \alpha_n(T)V^{n-1}$, Frank 的结果未能给出物性参数 $\alpha(T)$ 和 m 与分子间相互作用势的关系^[1], 而 Egelstaff 未能给出各种级次的多体力同时存在情形的结果^[2], 也没有给出参数 $\alpha_n(T)$ 的表达式, 同时, Egelstaff 的理论也只适用于 n 体相互作用势较小的情形。由于 Frank 的过剩内能公式常被用于建立液体或液体混合物热力学量的热力学模型^[3], 因此, 给出过剩内能与体积的关系以及相应的物性参数的表达式, 有利于我们对液体热力学性质的进一步理解, 也有利于工程中对液体物性的应用。本文利用分布函数理论讨论了液体过剩内能及内压与温度、体积的关系。

2 纯液体的过剩内能及内压

假定系统的相互作用势能可以表示成:

$$U_p = \sum_n U_n \quad (1)$$

式中, U_n 为系统的 n 体相互作用势, 其表达式为:

$$U_n = \sum_{a=1}^{N!V_n(N-n)!} u_n(r_n) \quad (2)$$

式中, a 为某个特定的 n 体群, 求和遍及所有从 N 个分子中每次取出 n 个的各种可能; r_n 为 a

* 通讯联系人, Email: apphy@hdpu.edu.cn

群中所有分子在位形空间中坐标的集合。对于温度、体积和分子数分别为(T, V, N)的系统, 其过剩内能为:

$$U^{ex} = \sum_n U_n \quad (3)$$

式中, $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均; U_n 为 n 体势能对过剩内能的贡献。

$$U_n = \frac{C_n^N}{V^n} \int u_n(\mathbf{r}_n) g_n(\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_n \quad (4)$$

式中, C_n^N 为从 N 个不同分子中任取 n 个的组合数; g_n 为 n 体的径向分布函数;

$$d\mathbf{r}_n = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n, \quad \mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j$$

设系统是均匀且各向同性的, 式(4)中对 $d\mathbf{r}_n$ 积分, 则液体的过剩内能为:

$$U^{ex} = \sum_n \frac{C_n^N}{V^{n-1}} \int u_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n) g_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13}\mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} \cdots d\mathbf{r}_n \quad (5)$$

现在考虑系统的内压, 设想所有的坐标都扩大 λ 倍, 即

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \lambda \mathbf{r}_i, \quad V \rightarrow \lambda^3 V, \quad U(V) \rightarrow U(\lambda^3 V) = \tilde{U}(\lambda)$$

$$U_n \rightarrow U_n(\lambda) = \frac{C_n^N}{V^{n-1}} \int u_n(\lambda \mathbf{r}_{12} \lambda \mathbf{r}_{13} \cdots \lambda \mathbf{r}_n) g_n(\lambda \mathbf{r}_{12} \lambda \mathbf{r}_{13} \lambda \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} \cdots d\mathbf{r}_n$$

于是有:

$$\tilde{U}(\lambda) = \frac{3}{2} NkT + \sum_n U_n(\lambda) \quad (6)$$

把 $\tilde{U}(\lambda)$ 对 λ 求导数得:

$$\left. \frac{d\tilde{U}(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = 3V \frac{dU}{dV} \quad (7)$$

而

$$\begin{aligned} \left. \frac{dU_n(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} &= \frac{C_n^N}{V^{n-1}} \int \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^3 x_{1i}^j \frac{\partial}{\partial x_{1i}^j} \left[u_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n) \right. \\ &\quad \left. \times g_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n) \right] d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} \cdots d\mathbf{r}_n \end{aligned} \quad (8)$$

式中 x_{1i}^j 为矢量 \mathbf{r}_i 的 j 分量。对于纯液体, 交换函数 $u_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n)$ 和 $g_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n)$ 中任意两个自变量的位置不改变其函数形式, 再假定 n 体势 U_n 只与粒子间的距离有关, 因此(8)式中的 $(n-1)$ 项的值相同。于是(8)式改写成:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dU_n(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} &= (n-1) \frac{C_n^N}{V^{n-1}} \int \mathbf{r} \frac{d}{d\mathbf{r}} \\ &\quad \times \left\{ \left[u_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n) g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n) \right] d\mathbf{r}_{13} \cdots d\mathbf{r}_n \right\} 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (9)$$

式中的 $\{ \}$ 部分正比于 n 体势能在 \mathbf{r} 处的势能密度, 在 $\mathbf{r}=0$ 处, 由于粒子的不可交叠性, $\{ \}=0$; 当粒子间的力为短程力时, 在 $\mathbf{r}=\infty$ 处, $\{ \}$ 也为零。对(9)式作分步积分后得:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dU_n(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} &= - (n-1) \frac{C_n^N}{V^{n-1}} \\ &\quad \times \int \left\{ \left[u_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n) g_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{13} \cdots \mathbf{r}_n) \right] d\mathbf{r}_{13} \cdots d\mathbf{r}_n \right\} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (10)$$

结合式(3)(6)(7)(10)得到纯液体的内压为:

$$p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

$$\begin{aligned}
 &= -\frac{1}{V} \sum_n (n-1) U_n \\
 &= -\sum_n (n-1) \frac{C_n^N}{V^n} \int u_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13}\cdots\mathbf{r}_1) g_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13}\cdots\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_{12}d\mathbf{r}_{13}\cdots d\mathbf{r}_{1n} \quad (11)
 \end{aligned}$$

比较(5)式与(11)式可以看出,液体的内能和内压可以分别表示成如下形式:

液体的过剩内能公式为:

$$U^{ex} = \sum_n \frac{\alpha_n(T)}{V^{n-1}} \quad (12)$$

液体的内压公式为:

$$p_i = -\sum_n (n-1) \frac{\alpha_n(T)}{V^n} \quad (13)$$

物性参数 $\alpha_n(T)$ 与体积无关,其表达式为:

$$\alpha_n(T) = C_n^N \int u_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13}\cdots\mathbf{r}_1) g_n(\mathbf{r}_{12}\mathbf{r}_{13}\cdots\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_{12}d\mathbf{r}_{13}\cdots d\mathbf{r}_{1n} \quad (14)$$

式(11)及(13)为本文得到的主要结果。我们把上述结果应用到如下两种特殊情形:

特例一:当液体只存在一种多体力时,液体的过剩内能和内压简化为:

$$U^{ex} = \frac{\alpha_n(T)}{V^{n-1}} \quad (15)$$

$$p_i = -(n-1) \frac{\alpha_n(T)}{V^n} \quad (16)$$

式(15)及(16)与 Egelstaff 利用微扰理论所得的结果^[2]具有相同的形式。然而,我们的推导表明,物性参数 $\alpha_n(T)$ 可以借助 n 体相互作用能和 n 体径向分布函数表出(见式(14)),同时,在推导过程中不要求 n 体相互作用能足够小,因此,我们得到的过剩内能和内压的表达式((15)、(16)式)适用于 n 体相互作用较强的液体。显然,当时 $n=2$ (15)和(16)式简化为大家熟知的 van der Waals 流体的内能和内压公式。定义无量纲参数 m 为:

$$m = \frac{\sum_n (n-1) U_n}{\sum_n U_n} \quad (17)$$

于是系统的内压表示成为:

$$p_i = -\frac{m}{V} U^{ex} \quad (18)$$

通常,参数 m 与温度和体积都有关,因此,在温度不变时,内压与过剩内能成非线性关系。如果假定 m 与体积 V 无关。

特例二:假定参数 $\alpha(T)$ 和 m 与体积无关,其中 $\alpha(T)$ 的表达式为:

$$\alpha(T) = \sum_n V^m U_n \quad (19)$$

则对(18)式积分得到液体过剩内能的表达式为:

$$U^{ex} = \alpha(T) V^{-m} \quad (20)$$

系统的内压为:

$$p_i = -m\alpha(T) V^{-m-1} \quad (21)$$

式(20)和(21)和 Frank 的实验结果具有相同的形式,然而,我们的推导不仅给出了参数 $\alpha(T)$ 和 m 的表达式,而且指出了 Frank 公式成立的条件,既:当温度不变时,如果参数 m 与体积无

关 则 Frank 公式成立。

3 结 论

对于纯液体,假设其分子间的相互作用具有这样的特征:(1)短程力;(2)液体的势能可以写成各种级次的多体势能之和;(3)相互作用势能只与液体分子间的相对距离有关。利用分布函数理论导出的液体的过剩内能和内压与温度和体积的关系如下:

1. 当液体分子间同时存在各种级次的多体相互作用势能时,液体的过剩内能及内压与温度和体积的关系为:

$$U^{ex} = \sum_n \frac{\alpha_n(T)}{V^{n-1}}$$

$$p_i = - \sum_n (n-1) \frac{\alpha_n(T)}{V^n}$$

$$\alpha_n(T) = C_n^N \int u_n(r_{12}r_{13}\dots r_{1n}) g_n(r_{12}r_{13}\dots r_{1n}) d r_{12} d r_{13} \dots d r_{1n}$$

参数 $\alpha_n(T)$ 仅仅和温度有关。

2. 作为特例一,当液体分子间仅存在第 n 次多体相互作用势能时,液体的过剩内能及内压与温度和体积的关系为:

$$U^{ex} = \frac{\alpha_n(T)}{V^{n-1}}$$

$$p_i = -(n-1) \frac{\alpha_n(T)}{V^n}$$

上述结果可以用于多体相互作用较强的情形。

3. 作为特例二,当参数 $\alpha(T)$ 和 m 与体积无关时,液体的过剩内能及内压与温度和体积的关系为:

$$p_i = - \frac{m}{V} U^{ex}$$

$$U^{ex} = \alpha(T) V^{-m}$$

$$p_i = - m \alpha(T) V^{-m-1}$$

参数 $\alpha(T)$ 和 m 的表达式见(12)和(14)式,上述结果与 Frank 的实验结果具有相同的形式,然而我们的理论不仅给出了参数 $\alpha(T)$ 和 m 的表达式,而且指出了对于参数 m 与体积有关的液体, Frank 的过剩内能公式不成立。

参 考 文 献

- [1] Frank H S. *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**:493
- [2] Egelstaff P A. *Europhys. Lett.*, 1987, **3**:867
- [3] Yu Chunfang (俞春芳), Liu Guojie (刘国杰). *J. Chem. Ind. & Eng.* (化工学报), 2000, **51**:181

Inner Pressure and Inner Energy of the Liquid

Chu Jun^{*} , Xu Xianfeng

(Department of Applied Physics , Petroleum University , Dongying 257061)

Abstract The formulas of inner pressure and inner energy of the liquid are derived using distribution function theory. During the derivation three characters of interaction potential energy of the liquid are assumed. The first is that the interaction force between molecules is the short-range force. The second is that the many-body potential is only relying on the distances between the molecules. The third is that the potential energy of the liquid can be written as the sum of a series of many-body potential. The inner pressure and inner energy can be expressed in the power series of the volume. The coefficients in the series are expressed in many-body potential and radial distribution functions and are only depend on temperature. When only n th many-body potential is exist, the formula of inner pressure and inner energy are in agreement with the result of perturbation theory obtained by Egelstaff. The results not only give the expressions for parameters but also are suitable for stronger interaction between molecules. Another form of expressions of inner pressure and inner energy is obtained by defining parameters m and $\alpha(T)$. The expressions agreed with the experimental result worked out by Frank. The results give the expressions for parameters m and $\alpha(T)$ and point out that the Frank formulas are tenable only for the liquid which m and $\alpha(T)$ are independent of volume.

Key word Inner pressure , Inner energy , Many-body force

* To whom correspondence should be addressed , Email :apphy@hdpu.edu.cn