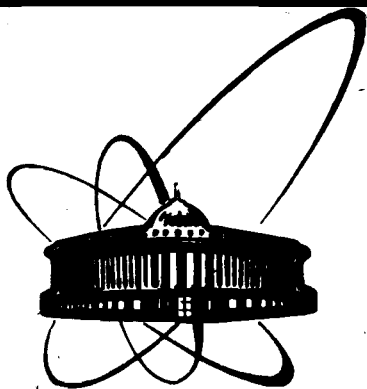


89-799



**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Л 934

P17-89-799

В. Л. Любошиц, М. И. Подгорецкий

**О СИЛЕ АРХИМЕДА,
ДЕЙСТВУЮЩЕЙ НА ОТДЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ
ВЕЩЕСТВА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ**

1989

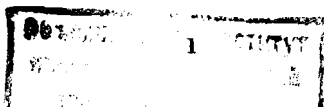
I. Введение. Постановка вопроса

В связи с общепринятой формулировкой закона Архимеда (...выталкивающая сила равна весу жидкости или газа в объеме, равном объему тела) возникает несколько неожиданный вопрос: можно ли считать "телом, погруженным в жидкость (газ)", любую молекулу самой этой жидкости (газа)? Этот вопрос является далеко не тривиальным. С одной стороны, хорошо известно, что закон Архимеда формулируется для макроскопических тел в условиях, когда применима гидродинамика, и поэтому, казалось бы, не имеет отношения к отдельным атомам и молекулам. Но, с другой стороны, молекулу можно рассматривать как физическое тело, обладающее некоторым конечным эффективным объемом, и поэтому при наличии градиента давления на нее должна действовать дополнительная "выталкивающая" сила. Проведенный ниже анализ показывает, что это действительно так, что существует вполне строгое определение силы Архимеда, действующей на отдельные молекулы вещества. Вместе с тем, как будет ясно из дальнейшего, закон Архимеда для микрообъектов имеет несколько иной смысл, чем в случае макроскопических тел^{х)}.

Если жидкость (или газ) находится во внешнем силовом поле, в частности, в гравитационном поле, то давление внутри жидкости (газа) зависит от координат. Из условия механического равновесия следует, что градиент давления равен внешней силе, действующей на единицу объема вещества:

$$\vec{\nabla} p = \vec{f}_{вн} . \quad (I)$$

х) Вопрос о действии силы Архимеда на элементарные частицы, проходящие через среду, ранее обсуждался в статье Покотиловского^{1/} (см. также Приложение Б).



Поскольку разные точки поверхности макроскопического тела, погруженного в жидкость или газ, находятся под разным давлением, на тело действует выталкивающая сила

$$\vec{F}_{арх} = - \oint P d\vec{S} = - \int_V \vec{\nabla} P dV. \quad (2)$$

Если объем тела V настолько мал, что изменением градиента давления внутри него можно пренебречь, то

$$\vec{F}_{арх} = - V (\vec{\nabla} P) = - V \vec{f}_{вн}. \quad (3)$$

В поле тяжести $\vec{f}_{вн} = \rho \vec{g}$, где ρ - плотность вещества, \vec{g} - ускорение силы тяжести.

Будем уменьшать объем тела. Ясно, что пока этот объем остается во много раз больше объема отдельной молекулы жидкости (газа), сила Архимеда описывается формулой

$$\vec{F}_{арх} = - \rho V \vec{g}, \quad (4)$$

следующей из (3). Легко, однако, понять, что если объем тела становится сравнимым с объемом отдельных молекул или атомов среды (в частности, если речь идет о самой молекуле вещества), то, во-первых, сила Архимеда, вообще говоря, остается неравной нулю, и, во-вторых, она уже не описывается простой формулой (4). Действительно, рассмотрим в качестве иллюстрации несжимаемую жидкость. Атомы такой жидкости не падают, хотя на них действует сила тяжести. Следовательно, на них действует дополнительная сила, направленная вверх, компенсирующая силу тяжести. Конечно, это и есть сила Архимеда, но только с одной существенной оговоркой. Дело в том, что в жидкости, кроме атомов или молекул, есть еще и пустоты между ними, из-за чего средняя плотность жидкости меньше средней плотности внутриатомного вещества. Поэтому "вес жидкости" в объеме атома меньше веса самого атома, и требование

взаимной компенсации подъемной силы и силы тяжести приводит к необходимости уточнения закона Архимеда.

Чтобы понять, как меняется выражение для выталкивающей силы при переходе к микрочестицам, рассмотрим для простоты модель жидкости, в рамках которой все молекулы представляют собой твердые непроницаемые шары радиуса R . Наличие тела приводит, конечно, к тому, что возникает объем, недоступный для молекул жидкости. При $R \neq 0$ этот объем включает в себя как объем самого тела, так и некоторый дополнительный объем, примыкающий к его поверхности. Если указанный дополнительный объем обозначить ΔV , то полный объем, который становится недоступным для атомов жидкости из-за того, что в нее погружено тело, будет равен $V + \Delta V$.

Покажем, что именно этот полный объем входит в выражение для выталкивающей силы. Для доказательства представим себе, что тело поднято на некоторую высоту Z . Тогда пустая полость, объем которой равен $V + \Delta V$, также поднимается на эту высоту, а место, которое было занято ею ранее, заполняется жидкостью. Если средняя плотность жидкости равна ρ , то при таком перемещении потенциальная энергия изменяется на величину

$$Mgz - (V + \Delta V)\rho gz, \quad (5)$$

где M - масса тела, g - ускорение силы тяжести. Отсюда сразу следует, что направленная вверх сила Архимеда

$$F_{арх} = \rho (V + \Delta V)g, \quad (6)$$

т.е. в формуле (4) объем тела V заменяется на "недоступный" для молекул объем $V + \Delta V$. Ясно, что дополнительный объем ΔV не играет роли для макроскопических тел, но может оказать

ся важным для тел достаточно малых^х). Именно этот добавочный член обеспечивает полную компенсацию силы тяжести, когда речь идет об отдельных атомах несжимаемой жидкости. Из сказанного вытекает уточненная формулировка закона Архимеда для модели жестких непроницаемых атомов (необязательно сферических): на тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила, равная весу жидкости в том объеме, который стал недоступным для ее молекул из-за наличия тела. Заметим, что энергетические соображения, использованные при выводе (6), остаются очевидным образом верными и в случае газа, в частности, разреженного.

Если речь идет о достаточно разреженном газе, то в рамках модели непроницаемых сферических молекул можно легко получить явное выражение для добавочного объема ΔV . Действительно, в этом случае каждое столкновение любой молекулы с поверхностью тела происходит независимо от столкновений с участием других молекул. Тогда недоступный для молекул объем включает, помимо объема тела, слой толщиной R , примыкающий к его поверхности. Для достаточно большого тела

$$\Delta V = SR, \quad (7)$$

где S - поверхность тела. Для сферического тела произвольного радиуса r имеем

$$\Omega = V + \Delta V = \frac{4\pi}{3} (r+R)^3. \quad (8)$$

Если рассматриваемое тело является молекулой газа, то $r=R$, и недоступный объем в восемь раз превосходит объем одной молекулы

х) Дополнительная сила, действующая на микроскопическое тело, сопоставимое по своим размерам с атомами среды, флуктуирует во времени; для такого тела формула (6) и все последующие аналогичные формулы определяют только среднее значение этой силы.

(см. также^{12/}). Заметим еще, что выталкивающая сила действует и на точечные частицы: при $r=0$ недоступный объем $\Omega = \frac{4\pi}{3} R^3$ х).

2. Сила Архимеда и термодинамические свойства слабо- неидеальных газов

а) Тот факт, что во внешнем поле на молекулы жидкости или газа действует дополнительная сила, имеющая смысл архимедовой силы, не связан с какой-либо определенной моделью - существование силы Архимеда с необходимостью следует из общих термодинамических свойств жидкостей и газов, находящихся в тепловом и механическом равновесии.

Рассмотрим сначала простой случай однокомпонентного разреженного (слабонеидеального) газа. В приближении, когда можно ограничиться учетом только независимых парных взаимодействий, свободная энергия такого газа имеет структуру^{13, §74/}:

$$F = F_{иг} + \frac{N^2 \kappa T}{V} B(T). \quad (9)$$

Здесь V - занятый газом объем, N - число молекул, T - температура, κ - постоянная Больцмана, $F_{иг}$ - свободная энергия идеального газа с теми же значениями N, V и T , $B(T)$ - второй вириальный коэффициент, множитель N^2 в формуле (9) связан с подсчетом числа возможных пар молекул ($C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$). Заметим, что здесь и в дальнейшем буква F используется для обозначения как силы, так и свободной энергии.

х) В случае плотной среды выражения (7) и (8), строго говоря, неверны, но они, вероятно, пригодны для приближенных оценок архимедовой силы на основе формулы (6). Не исключено, что такие оценки могут оказаться полезными при центрифугировании растворов органических молекул, сложная структура которых приводит к появлению большого дополнительного объема, недоступного для молекул растворителя.

Свободная энергия идеального газа описывается выражением

$$F_{из} = NkT \ln \left(\frac{N}{V} \right) - Nh(\tau), \quad (10)$$

где $h(\tau)$ - несущественная для нас функция температуры (явный вид $h(\tau)$ можно найти, например, в [3], §42).

В рамках классической теории

$$b(\tau) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U(r)}{kT}}) dV_{\mathbf{x}}, \quad (11)$$

где $U(r)$ - потенциальная энергия взаимодействия двух молекул, центры которых разделены расстоянием r .

В соответствии с (9)-(10) давление газа

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = nkT + n^2 kT b(\tau), \quad (12)$$

где $n = N/V$ - концентрация молекул. Нам также в дальнейшем понадобится выражение для химического потенциала

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} = kT \ln n + 2nkT b(\tau) + kT - h(\tau). \quad (13)$$

Подчеркнем, что формулы (9), (12) и (13) справедливы в приближении разреженного газа, когда выполняется неравенство

$$|b(\tau)|n \ll 1. \quad (14)$$

Если газ находится в однородном поле тяжести, то концентрация зависит от высоты z ; кроме того, в правую часть выражения (13) для химического потенциала следует добавить потенциальную энергию молекулы mgz , где m - массы молекулы.

x) Выражение (11) относится и к несимметричным молекулам, если провести дополнительное усреднение по всем возможным ориентациям их осей (см. [3], § 74).

При тепловом равновесии выполняется условие

$$\tilde{\mu}(z) = \mu + mgz = \text{const}. \quad (15)$$

Дифференцируя (15) по z , получаем

$$\frac{kT}{n} \frac{dn}{dz} = - \left(mg + 2 \frac{dn}{dz} kT b(\tau) \right). \quad (16)$$

Представим зависимость концентрации от высоты z в виде

$$n(z) = n(0) \exp \left(- \frac{A(z)}{kT} \right), \quad (17)$$

где $n(0)$ - концентрация молекул при $z=0$. Согласно (16), функция $A(z)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dA}{dz} = mg + 2 \frac{dn}{dz} kT b(\tau). \quad (18)$$

В соответствии с общим принципом Больцмана, функция $A(z)$, входящая в (17), должна иметь смысл работы, которую совершает полная сила F_n , действующая на молекулу, при ее перемещении с высоты z на уровень $z=0$. Эта сила, очевидно, описывается производной $\frac{dA(z)}{dz}$, т.е. с учетом (18)

$$F_n = mg + 2 \frac{dn}{dz} kT b(\tau) \quad (19)$$

(положительный знак F_n отвечает силе, направленной вниз).

В случае идеального газа, когда $b(\tau)=0$, $F_n=mg$, $A(z)=mgz$,

мы приходим к хорошо известной барометрической формуле. Но при $b(\tau) \neq 0$ барометрическая формула изменяется: сила F_n уже не сводится только к силе тяжести mg и $A(z) \neq mgz$.

Дополнительный член в (19) есть не что иное, как сила Архимеда, действующая на молекулу. Таким образом,

$$F_{арх} = 2 \frac{dn}{dz} kT b(\tau). \quad (20)$$

При этом

$$A(z) = mgz + \int_0^z F_{арх}(y) dy = mgz + 2(n(z) - n(0)) \kappa T \nu(\tau). \quad (21)$$

Второй член в (21) - это работа силы Архимеда.

В приближении $|\nu(\tau)|/n \ll 1$ формула (12) для давления дает

$$\frac{dP}{dz} \approx \kappa T \frac{dn}{dz}. \quad (22)$$

С учетом (22)

$$F_{арх} = 2\nu(\tau) \frac{dP}{dz}, \quad (23)$$

или в векторных обозначениях

$$\vec{F}_{арх} = -2\nu(\tau) \vec{\nabla} P. \quad (24)$$

Соответствующая работа пропорциональна разности давлений:

$$A_{арх} = 2\nu(\tau) (P(z) - P(0)). \quad (25)$$

Согласно (24)-(25), при $\nu(\tau) > 0$ сила Архимеда направлена вверх, а ее работа отрицательна.

Из формул (1) следует, что в гравитационном поле $\vec{\nabla} P = m n \vec{g}$;

с учетом этого перепишем формулу (24) в виде

$$\vec{F}_{арх} = -2\nu(\tau) m n \vec{g} = -2\nu(\tau) \rho \vec{g}. \quad (26)$$

Сравнивая (26) с (6), приходим к выводу, что величине $2\nu(\tau)$ можно придать смысл "эффективного недоступного" объема. В модели непроницаемых сферических молекул радиуса R

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq 2R \\ 0, & r > 2R. \end{cases} \quad (27)$$

Тогда из формулы (II) для второго вириального коэффициента следует, что

$$\Omega = 2\nu(\tau) = 8 \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right), \quad (28)$$

т.е. недоступный объем в восемь раз превышает объем отдельной молекулы - в полном соответствии с геометрическими соображениями (см. раздел I). Вместе с тем в общем случае понятие "недоступного объема" является условным, - в частности, согласно формуле (II), второй вириальный коэффициент может быть отрицательным, и тогда сила Архимеда, действующая на молекулу, направлена не вверх, как для макроскопического тела, а вниз.

Используя явный вид второго вириального коэффициента, мы можем написать

$$\vec{F}_{арх} = m n \left[\int \left(e^{-\frac{U(r)}{\kappa T}} - 1 \right) dV \right] \vec{g}. \quad (29)$$

Соотношение (29) имеет простой физический смысл. Взаимодействие между молекулами приводит к тому, что их положения в пространстве перестают быть независимыми. В разреженном газе распределение расстояний r от центра некоторой фиксированной молекулы до центра другой определяется бoльцмановским множителем $e^{-U(r)/\kappa T}$. Поэтому вблизи каждой молекулы возникает локальное отклонение плотности газа от ее среднего по всему объему значения: сгущение, если молекулы притягиваются друг к другу, или разрежение при отталкивании. Выражение $n \int \left(e^{-\frac{U(r)}{\kappa T}} - 1 \right) dV$ при $U(r) > 0$ имеет отрицательный знак и описывает недостающее число молекул в локальной области вокруг рассматриваемой молекулы; при $U(r) < 0$ это выражение имеет положительный знак и описывает избыточное число молекул в указанной области. В конечном итоге оказывается, что в барометрическую формулу (I7) входит работа силы тяжести, связанная не только с весом одиночной молекулы, но также и с недостающим (или избыточным) весом, соот-

ветствующим разрежению (или сгущению) в окрестности молекулы. Эта дополнительная работа есть работа силы Архимеда. Подчеркнем, что к результату (29) приводит и изложенный ранее энергетический подход, если его применить к случаю слабонеидеального газа. Сказанное проясняет истинный смысл силы Архимеда; появление этой силы определяется простыми геометрическими соображениями только в частном случае непроницаемых жестких тел.

б) Перейдем теперь от однокомпонентного газа к смеси двух разреженных газов (здесь и в дальнейшем предполагается отсутствие химических превращений молекул). Пусть в объеме V при температуре T находится N_1 молекул одного типа и N_2 молекул другого типа. Взаимодействие между молекулами характеризуется в общем случае тремя различными потенциалами $U_{11}(r)$, $U_{22}(r)$, $U_{12}(r)$. При этом свободная энергия

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{ng}^{(1)} + \mathcal{F}_{ng}^{(2)} + \frac{\kappa T}{V} (N_1^2 b_{11}(T) + N_2^2 b_{22}(T) + 2N_1 N_2 b_{12}(T)), \quad (30)$$

где $\mathcal{F}_{ng}^{(1)}$ и $\mathcal{F}_{ng}^{(2)}$ - члены, совпадающие со свободными энергиями идеального газа для каждой из компонент (см. формулу (10)), $b_{11}(T)$, $b_{22}(T)$, $b_{12}(T)$ - вторые вириальные коэффициенты:

$$b_{11}(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U_{11}(r)}{\kappa T}}) dV, \quad b_{22}(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U_{22}(r)}{\kappa T}}) dV, \\ b_{12}(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U_{12}(r)}{\kappa T}}) dV. \quad (31)$$

Подчеркнем, что свободная энергия смеси неидеальных газов не равна сумме свободных энергий, составляющих компонент; дополнительный член, пропорциональный $2N_1 N_2 b_{12}(T)$, определяется взаимодействием между молекулами разных типов и числом парных комбинаций таких молекул.

Согласно (30), давление смеси газов и химические потенциалы, соответствующие первой и второй компонентам, описываются формулами

$$p = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V} \right)_{N_1, N_2, T} = (n_1 + n_2) \kappa T + (n_1^2 b_{11}(T) + n_2^2 b_{22}(T) + 2n_1 n_2 b_{12}(T)) \kappa T, \quad (32)$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_1} \right)_{N_2, V, T} = \kappa T \ln n_1 + \kappa T - h_1(T) + 2(n_1 b_{11}(T) + n_2 b_{12}(T)) \kappa T, \quad (33)$$

$$\mu_2 = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_2} \right)_{N_1, V, T} = \kappa T \ln n_2 + \kappa T - h_2(T) + 2(n_2 b_{22}(T) + n_1 b_{12}(T)) \kappa T. \quad (34)$$

При тепловом равновесии в поле тяжести должны выполняться равенства

$$\mu_1 + m_1 g z = const, \quad \mu_2 + m_2 g z = const, \quad (35)$$

где m_1 и m_2 - массы молекул первого и второго сорта.

Дифференцируя (35) по z , приходим к системе уравнений

$$\kappa T \frac{dn_1}{dz} = - \left[m_1 g + 2 \kappa T \frac{dn_1}{dz} b_{11}(T) + 2 \kappa T \frac{dn_2}{dz} b_{12}(T) \right], \quad (36)$$

$$\kappa T \frac{dn_2}{dz} = - \left[m_2 g + 2 \kappa T \frac{dn_2}{dz} b_{22}(T) + 2 \kappa T \frac{dn_1}{dz} b_{12}(T) \right]. \quad (37)$$

Как и в однокомпонентном случае, зависимость концентрации от высоты представим в виде

$$n_1(z) = n_1(0) \exp\left(-\frac{A_1(z)}{\kappa T}\right), \quad n_2(z) = n_2(0) \exp\left(-\frac{A_2(z)}{\kappa T}\right). \quad (38)$$

Здесь, в соответствии с принципом Больцмана, функция $A_{1(2)}(z)$ означает работу, которую совершает сила, действующая на молекулу первого (второго) типа, при ее перемещении с высоты z на уровень $z=0$. Из (36)-(37) следует, что полные силы $F_1(z)$ и $F_2(z)$, действующие на молекулы первого и второго типа, равны:

$$F_1(z) = \frac{dA_1(z)}{dz} = m_1 g + 2\kappa T \left(\frac{dn_1}{dz} b_{11}(\tau) + \frac{dn_2}{dz} b_{12}(\tau) \right),$$

$$F_2(z) = \frac{dA_2(z)}{dz} = m_2 g + 2\kappa T \left(\frac{dn_1}{dz} b_{21}(\tau) + \frac{dn_2}{dz} b_{22}(\tau) \right). \quad (39)$$

Мы видим, что силы F_1 и F_2 совпадают с весами соответствующих молекул только в случае смеси идеальных газов. Дополнительные члены в (39) описывают силы Архимеда. С учетом относительной малости членов в (36)-(37), пропорциональных вириальным коэффициентам, мы можем подставить в (39) приближенные соотношения

$$\kappa T \frac{dn_1}{dz} \approx -m_1 n_2 g, \quad \kappa T \frac{dn_2}{dz} = -m_2 n_2 g.$$

Тогда

$$\vec{F}_{2px}^{(1)} = \vec{F}_1 - m_1 \vec{g} = -2 (\rho_1 b_{11}(\tau) + \rho_2 b_{12}(\tau)) \vec{g},$$

$$\vec{F}_{2px}^{(2)} = \vec{F}_2 - m_2 \vec{g} = -2 (\rho_2 b_{22}(\tau) + \rho_1 b_{21}(\tau)) \vec{g}, \quad (40)$$

где $\rho_1 = m_1 n_1$, $\rho_2 = m_2 n_2$ - парциальные плотности. В том же приближении

$$A_1(z) = m_1 g z + 2 (P_1(z) - P_1(0)) b_{11}(\tau) + 2 (P_2(z) - P_2(0)) b_{12}(\tau),$$

$$A_2(z) = m_2 g z + 2 (P_2(z) - P_2(0)) b_{22}(\tau) + 2 (P_1(z) - P_1(0)) b_{21}(\tau), \quad (41)$$

где $P_1 = n_1 \kappa T$ и $P_2 = n_2 \kappa T$ - значения парциальных давлений без учета взаимодействия между молекулами. Из соотношений (38) и (41) вытекает, что наличие молекул второго типа влияет на распределение по высоте молекул первого типа и обратно.

Результаты (40)-(41) легко обобщаются на случай смеси, состоящей из любого числа компонент. Свободная энергия смеси слабонеидеальных газов

$$\mathcal{F} = \sum_{i=1}^l \mathcal{F}_{ng}^{(i)} + \sum_{i=1}^l \sum_{\kappa=1}^l \frac{N_i N_\kappa}{V} b_{i\kappa}, \quad (42)$$

где в рамках классической теории

$$b_{i\kappa} = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\frac{U_{i\kappa}(r)}{\kappa T}}) dV, \quad (43)$$

$U_{i\kappa}(r)$ - потенциал взаимодействия между молекулами i -го и κ -го типа^x). Из условий теплового равновесия в поле тяжести

$$\tilde{\mu}_i(z) = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_i} \right) + m_i g = const$$

следует, что распределение молекул i -го типа по высоте описывается формулой

$$n_i(z) = n_i(0) \exp\left(-\frac{A_i(z)}{\kappa T}\right),$$

в которой работа

$$A_i(z) = m_i g z + 2 \sum_{s=1}^l (P_s(z) - P_s(0)) b_{is}. \quad (44)$$

Здесь $P_s = n_s \kappa T$ - приближенные значения парциальных давлений (ср. с (41)). Изменение барометрической формулы по сравнению со случаем смеси идеальных газов обусловлено тем, что на молекулу i -го типа действует сила Архимеда

$$\vec{F}_{2px}^{(i)} = -2 \left(\sum_{\kappa=1}^l \rho_\kappa b_{i\kappa} \right) \vec{g}, \quad (45)$$

где ρ_κ - парциальные плотности компонент. Мы видим, что сила $\vec{F}_{2px}^{(i)}$ складывается из архимедовых сил, относящихся к компонентам смеси, каждой из которых соответствует свой недоступный объем $2b_{i\kappa}$. Подчеркнем, что если вторые вириальные коэффициенты не равны друг другу, сила Архимеда уже не пропорциональна

x) В модели непроницаемых сфер

$$2b_{i\kappa} = \frac{4\pi}{3} (r_i + r_\kappa)^3.$$

градиенту давления, как в однокомпонентном случае. Вместе с тем, согласно (43), при одинаковых взаимодействиях между двумя любыми молекулами все вторые вириальные коэффициенты v_{ik} одинаковы. Тогда из соотношения (45) следует, что независимо от того, одинаковы или неодинаковы массы молекул, силы Архимеда $\vec{F}_{2px}^{(i)}$ для всех компонент смеси совпадают и описываются однокомпонентной формулой (24); при этом градиент давления

$$\vec{\nabla} P = \vec{f} = \left(\sum_{\kappa=1}^{\ell} \varrho_{\kappa} \right) \vec{g} = \left(\sum_{\kappa=1}^{\ell} n_{\kappa} m_{\kappa} \right) \vec{g}. \quad (I')$$

Конечно, и в рассматриваемом случае при неравенстве масс молекул, составляющих смесь, барометрические формулы для разных компонент различны; лишь при совпадении масс всех молекул поведение смеси газов во внешнем поле становится полностью идентичным поведению однокомпонентного газа^{x)}.

3. Принцип Больцмана, термодинамические формулы для силы

Архимеда и соотношение Эйнштейна

в) Как мы убедились на примере разреженных газов, сила Архимеда, действующая на молекулу, может быть введена на основе принципа Больцмана. Откажемся теперь от каких-либо ограничений типа (I4), накладываемых на плотность газа. Если однокомпонентный газ или жидкость находится во внешнем силовом поле (не обязательно гравитационном!), то, согласно принципу Больцмана, должно выполняться равенство (ср. (I6) и (I9))

$$\frac{kT}{n} \vec{\nabla} n = \vec{F}_n, \quad (46)$$

x) Строго говоря, это верно в пренебрежении квантовым обменным взаимодействием между тождественными молекулами (см.¹⁴⁾, гл. 4).

где \vec{F}_n — полная статическая сила, действующая на молекулу. Эта сила совпадает с внешней силой только в предельном случае невзаимодействующих друг с другом молекул (идеальный газ). С учетом взаимодействия $\vec{F}_n \neq \vec{F}_{вн}$; дополнительный член мы определяем как силу Архимеда:

$$\vec{F}_{2px} = \vec{F}_n - \vec{F}_{вн} = \frac{kT}{n} \vec{\nabla} n - \vec{F}_{вн}. \quad (47)$$

Из условия теплового равновесия во внешнем поле (см. (I5)) следует также, что внешняя сила, действующая на молекулу, равна градиенту химического потенциала:

$$\vec{F}_{вн} = \vec{\nabla} \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T \cdot \vec{\nabla} n. \quad (48)$$

Отсюда градиент концентрации $\vec{\nabla} n = \vec{F}_{вн} / \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T$. Подставляя это выражение в (47), находим

$$\vec{F}_{2px} = \left(\frac{kT}{n \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T} - 1 \right) \vec{F}_{вн}. \quad (49)$$

Заметим, что, согласно соотношению (I), в случае однокомпонентного газа или жидкости внешняя сила $\vec{F}_{вн}$ пропорциональна градиенту давления:

$$\vec{F}_{вн} = \frac{1}{n} \vec{\nabla} P = \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \frac{\vec{\nabla} n}{n}. \quad (50)$$

С учетом (50) и (47) формулу для силы Архимеда можно также представить в виде

$$\vec{F}_{2px} = \left(\frac{kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T} - 1 \right) \vec{F}_{вн}. \quad (51)$$

В поле тяжести $\vec{F}_{вн} = m \vec{g}$ и

$$\vec{F}_{2px} = \left(\frac{kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T} - 1 \right) m \vec{g}. \quad (52)$$

С учетом выражения (I2) для давления разреженного газа и условия (I4) формула (52) приводит к соотношению (26). В пределе холодной несжимаемой жидкости, когда

$$\kappa T / \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \ll 1, \quad \vec{F}_{2px} = -m\vec{g},$$

т.е. выталкивающая сила, действующая на молекулу, почти полностью компенсирует силу тяжести (см. раздел I). Заметим, что сравнение (48) и (50) приводит к равенству

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \frac{1}{n} \quad (53)$$

в полном соответствии с известным термодинамическим соотношением $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = 1/n$ (см. /3/, §24).

б) В связи с соотношениями (46)-(47), выражающими в дифференциальной форме принцип Больцмана, рассмотрим смысл известной формулы Эйнштейна

$$D = \alpha \kappa T \quad (54)$$

в условиях, когда приближение идеального газа неприменимо (здесь D - коэффициент диффузии, α - подвижность; см., например, /5/, §60). Поскольку во внешнем поле градиент концентрации отличен от нуля (он равен нулю только в предельном случае несжимаемой жидкости, когда $\left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \rightarrow \infty$), возникает диффузионный поток

$$\vec{J}_{\text{диф}} = -D \vec{\nabla} n. \quad (55)$$

Однако при термодинамическом равновесии диффузионный поток должен быть скомпенсирован дрейфовым потоком

$$\vec{J}_{\text{др}} = n \vec{v}_{\text{др}},$$

где $\vec{v}_{\text{др}}$ - скорость дрейфа. Таким образом,

$$D \vec{\nabla} n = n \vec{v}_{\text{др}}. \quad (56)$$

С другой стороны, согласно принципу Больцмана (см. (46)-(47)) величину $\vec{\nabla} n$ можно выразить через полную силу $\vec{F}_n = \vec{F}_{\text{вн}} + \vec{F}_{2px}$. Это дает

$$D \vec{\nabla} n = \frac{nD}{\kappa T} (\vec{F}_{\text{вн}} + \vec{F}_{2px}). \quad (57)$$

Отсюда, с учетом формулы Эйнштейна (54), дрейфовая скорость

$$\vec{v}_{\text{др}} = \alpha (\vec{F}_{\text{вн}} + \vec{F}_{2px}). \quad (58)$$

Таким образом, универсальный характер соотношения Эйнштейна в совокупности с принципом Больцмана с необходимостью приводят к выводу, что в выражение для дрейфовой скорости наряду с внешней силой входит также и сила Архимеда. Это и понятно, в стационарном состоянии сила сопротивления

$$\vec{F}_{\text{сопр}} = -\frac{1}{\alpha} \vec{v}_{\text{др}},$$

пропорциональная скорости, должна уравновешивать полную статическую силу, действующую на молекулу: $\vec{F}_{\text{сопр}} = -(\vec{F}_{\text{вн}} + \vec{F}_{2px})$.

4. Силы Архимеда в многокомпонентных средах

а) Для смеси нескольких газов или жидкостей принцип Больцмана дает

$$\frac{\kappa T}{n_i} \vec{\nabla} n_i = \vec{F}_n^{(i)}, \quad (59)$$

где $\vec{F}_n^{(i)}$ - полная статическая сила, действующая на молекулу i -го типа, включающая как внешнюю силу $\vec{F}_{\text{вн}}^{(i)}$, так и силу Архимеда. Тогда сила Архимеда, действующая на ту же молекулу,

$$\vec{F}_{2px}^{(i)} = \vec{F}_n^{(i)} - \vec{F}_{\text{вн}}^{(i)} = \frac{\kappa T}{n_i} \vec{\nabla} n_i - \vec{F}_{\text{вн}}^{(i)}. \quad (60)$$

Условие термодинамического равновесия рассматриваемой смеси во

внешнем поле будет иметь вид $\vec{\nabla} \mu_i = \vec{F}_{\text{вн}}^{(i)}$, или

$$\sum_{r=1}^{\ell} \frac{\partial \mu_i(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_\ell, T)}{\partial \mu_r} \vec{\nabla} \mu_r = \vec{F}_{\text{вн}}^{(i)}, \quad (61)$$

где μ_i - химический потенциал для i -й компоненты^{x)}. Соотношения (61) можно рассматривать как систему алгебраических уравнений для градиентов концентраций. Введем симметричную матрицу с элементами $A_{ir} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_r} \right)_T$ ($i, r = 1, 2, 3, \dots$)^{xx)}. Из (61) следует

$$\vec{\nabla} \mu_i = \sum_{r=1}^{\ell} (\hat{A}^{-1})_{ir} \vec{F}_{\text{вн}}^{(r)}, \quad (62)$$

где \hat{A}^{-1} - матрица, обратная \hat{A} . Заметим теперь, что при постоянной температуре полные дифференциалы $d\mu_i$ представляются в виде

$$d\mu_i = \sum_{r=1}^{\ell} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_r} \right)_T dn_r = \sum_{r=1}^{\ell} A_{ir} dn_r. \quad (63)$$

Если рассматривать концентрации n_i как функции химических потенциалов $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_\ell$, то согласно (63)

$$dn_i = \sum_{r=1}^{\ell} (\hat{A}^{-1})_{ir} d\mu_r \quad (64)$$

Отсюда

$$(\hat{A}^{-1})_{ir} = \frac{\partial n_i(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_\ell, T)}{\partial \mu_r}. \quad (65)$$

Таким образом,

x) В случае смеси условие механического равновесия (I) гласит: $\vec{\nabla} P = \sum_i n_i \vec{F}_{\text{вн}}^{(i)}$. Подчеркнем, что в общем случае давление не сводится к сумме независимых парциальных давлений отдельных компонент.

xx) Равенство $A_{ir} = A_{ri}$ является следствием определения химического потенциала

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_i} \right)_{T, V} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i} \right)_{T, \tau}.$$

$$\vec{\nabla} n_i = \sum_{r=1}^{\ell} \frac{\partial n_i(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_\ell, T)}{\partial \mu_r} \vec{F}_{\text{вн}}^{(r)}. \quad (66)$$

Подставляя (66) в формулу (60) для силы Архимеда, действующей на молекулу i -го типа, находим

$$\vec{F}_{\text{арх}}^{(i)} = \sum_{r=1}^{\ell} \left[\frac{kT}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \mu_r} \right)_T - \delta_{ir} \right] \vec{F}_{\text{вн}}^{(r)}. \quad (67)$$

В однокомпонентном случае $\left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T = 1 / \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = n / \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T$, и выражение (67) переходит в (49) или (52). В поле тяжести

$$\vec{F}_{\text{арх}} = \sum_{r=1}^{\ell} \left[\frac{kT}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \mu_r} \right)_T - \delta_{ir} \right] m_r \vec{g}. \quad (68)$$

В случае смеси разреженных газов, основываясь на формуле (42), легко получить

$$A_{ir} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_r} \right)_T = \frac{kT}{n_i} \delta_{ir} + 2kT v_{ir}, \quad (69)$$

где v_{ir} - вторые вириальные коэффициенты. С точностью до членов порядка $|v_{ir}| n_i \ll 1$ элементы обратной матрицы

$$(\hat{A}^{-1})_{ir} = \frac{\partial n_i}{\partial \mu_r} = \left(\frac{kT}{n_i} \right)^{-1} \delta_{ir} - 2kT v_{ir} \left(\frac{kT}{n_i} \right)^{-1} \left(\frac{kT}{n_r} \right)^{-1}. \quad (70)$$

Подставляя (70) в (68), приходим к результату (45).

б) Пусть потенциалы взаимодействия не зависят от типа молекул. Тогда в рамках классической теории даже при неравенстве масс молекул, составляющих смесь, те члены в термодинамических функциях, которые связаны с взаимодействием, должны иметь такую же структуру, как и для однокомпонентного вещества с числом молекул $N = \sum_i N_i$ и концентрацией $n = \frac{N}{V} = \sum_i n_i$. Для свободной энергии мы можем написать выражение

$$\mathcal{F} = \sum_i \mathcal{F}_{\text{ид}}^{(i)} + NQ(n, T). \quad (71)$$

Тогда давление

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = nkT + P_{B3}(n, T), \quad P_{B3} = n^2 \frac{\partial Q(n, T)}{\partial n}, \quad (72)$$

а химические потенциалы

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V, T} = \mu_{ig}^{(i)} + \mu_{B3}(n, T),$$

$$\mu_{ig}^{(i)} = kT \ln n_i + kT - h(T), \quad \mu_{B3}(n, T) = Q(n, T) + n \frac{\partial Q(n, T)}{\partial n}. \quad (73)$$

Из (72)-(73) следует равенство, сходное с (53):

$$n \frac{\partial \mu_{B3}(n, T)}{\partial n} = \frac{\partial P_{B3}(n, T)}{\partial n} = \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T - kT. \quad (74)$$

В рассматриваемом случае при вычислении сил Архимеда проще исходить не из формулы (68), а из соотношений (60)-(61). Легко видеть, что при этом сила Архимеда не зависит от сорта молекул (хотя их массы могут не совпадать!) и пропорциональна градиенту давления (ср. с п. 2б, где обсуждается аналогичная ситуация в частном случае смеси разреженных газов). Действительно, формулы (60)-(61) вместе с (73)-(74) дают

$$\vec{F}_{2px} = - \frac{\partial \mu_{B3}(n, T)}{\partial n} \vec{\nabla} n = \left(\frac{kT}{\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T} - 1\right) \frac{\vec{\nabla} P}{n}, \quad (75)$$

где $\vec{\nabla} P = \sum_i m_i n_i \vec{g}$. Если к тому же массы всех молекул одинаковы ($m_i = m$), формула (75) переходит, как и следовало ожидать, в соотношение (51) для однокомпонентного вещества.

5. Связь силы Архимеда с флуктуациями числа молекул и корреляционными функциями

а) Покажем, что в общем случае сила Архимеда, действующая на молекулу газа или жидкости, непосредственно выражается через флуктуации числа молекул, или функции, описывающие парные корреляции их положений. При этом термодинамические формулы приводят к тем же результатам, что и энергетический подход, описанный в разделе I.

Рассмотрим сначала однокомпонентный газ (жидкость). Легко убедиться в том, что для числа частиц N в любом макроскопическом объеме V , который является малой частью полного объема V_0 , выполняется простое равенство

$$\frac{kT}{n \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T} = \frac{(\Delta N)^2}{N}. \quad (76)$$

Для доказательства используем распределение Гиббса с переменным числом частиц (131, §35):

$$W_{dN} = \exp\left(\frac{\mu N - PV - E_{dN}}{kT}\right). \quad (77)$$

Здесь P - давление, μ - химический потенциал, d - квантовые числа, соответствующие возможным состояниям системы. Среднее число молекул

$$\bar{N} = e^{-\frac{PV}{kT}} \sum_N \sum_d N e^{\frac{\mu N}{kT}} e^{-\frac{E_{dN}}{kT}}. \quad (78)$$

Дифференцируя это выражение по μ при постоянных V и T , находим

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V, T} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{PV}{kT}} \sum_N \sum_d (N^2 + N \frac{\partial(-PV)}{\partial \mu}) e^{\frac{\mu N}{kT}} e^{-\frac{E_{dN}}{kT}}. \quad (79)$$

Учтем теперь известное термодинамическое равенство (131, §24)

$$-d(PV) = SdT - \bar{N}d\mu, \quad (80)$$

из которого следует, что $\left(\frac{\partial(PV)}{\partial\mu}\right)_T = \bar{N}$. Тогда

$$\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)_{V,T} = \frac{1}{kT} (\bar{N}^2 - \overline{N^2}) = -\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{kT}. \quad (81)$$

Ясно, что

$$\left(\frac{\partial\bar{N}}{\partial\mu}\right)_{V,T} = 1/\left(\frac{\partial\mu}{\partial\bar{N}}\right)_{V,T} = V/\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T, \quad (82)$$

где $n = \bar{N}/V$. Отсюда

$$\frac{V}{\bar{N}} \frac{1}{\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T} = \frac{1}{n\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T} = -\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{kT\bar{N}}. \quad (83)$$

В силу (51) мы можем также написать

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T} = \frac{1}{n\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T} = -\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{kT\bar{N}}. \quad (84)$$

Подставляя (83) в термодинамическую формулу (49) для силы Архимеда (или (84) в формулу (52)), находим

$$\vec{F}_{\text{арх}} = \left(\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}} - 1\right) \vec{F}_{\text{вн}}. \quad (85)$$

В поле тяжести

$$\vec{F}_{\text{арх}} = \left(\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}} - 1\right) m\vec{g}. \quad (86)$$

х) Заметим, что в модели жестких шаров величина $\overline{(\Delta N)^2}$ непосредственно не связана с термодинамическими представлениями и может быть вычислена с помощью чисто комбинаторных соображений, как это, в частности, сделано в работе [21]. С другой стороны, $\overline{(\Delta N)^2}$ входит в термодинамические соотношения (76), (84)-(86). В соответствии с [21], для совокупности сфер радиуса R , хаотически распределенных в пространстве с малой концентрацией,

$$\overline{(\Delta N)^2} = \left(1 - \frac{32\pi}{3} nR^3\right) \bar{N}.$$

К такому же результату приводит и термодинамический подход (например, сопоставление выражений (26), (28) и (86)).

Для несжимаемой жидкости флуктуации числа частиц отсутствуют, следовательно, мы снова получаем $F_{\text{арх}} = -m\vec{g}$ (см. стр. 17). В случае идеального классического газа $\overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}$ и сила Архимеда равна нулю. Подчеркнем, что для квантового идеального газа $\overline{(\Delta N)^2} \neq \bar{N}$, т.е. в соответствии с (86) в поле тяжести на атомы такого газа действует дополнительная сила $F_{\text{арх}}$. К такому же результату приводит и термодинамическое соотношение (52), если учесть, что для идеального квантового газа $p = nkT$.

б) Как известно, в окрестности заданной молекулы внутри вещества концентрация других молекул отличается от средней концентрации n и зависит от расстояния до рассматриваемой молекулы. Эта зависимость проявляется только на расстояниях, меньших или порядка т.н. эффективного радиуса корреляции $r_{\text{корр}}$.

Обозначим концентрацию молекул в окрестности заданной молекулы $n(r)$. На расстояниях $r \gg r_{\text{корр}}$ концентрация $n(r)$ совпадает со средней концентрацией n . Мы можем представить $n(r)$ в виде $n(r) = n\omega(r)$, где $\omega(r)$ - функция, пропорциональная вероятности найти две молекулы на расстоянии r друг от друга.

Среднее число пар молекул в двух малых объемах dV_1 и dV_2 [31, §II6)

$$dN_{12} = n^2 \omega(r) dV_1 dV_2. \quad (87)$$

Интегрируя (87) по dV_1 и dV_2 в пределах конечного объема V , получаем выражение для полного числа пар

$$\frac{N(N-1)}{2} = \frac{1}{2} n^2 \iint_V \omega(r) dV_1 dV_2, \quad (88)$$

или

$$\overline{N^2} - \bar{N} = n\bar{N} \int_V \omega(r) dV, \quad (89)$$

где $\bar{N} = nV$. Отсюда следует, что

$$\frac{\overline{N^2}}{N} - \bar{N} - 1 = n \int (\omega(r) - 1) dV. \quad (90)$$

Учитывая, что $\overline{N^2} - (\bar{N})^2 = \overline{(\Delta N)^2}$, находим

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N} - 1 = n \int (\omega(r) - 1) dV. \quad (91)$$

Пусть объем V внутри вещества и его части ΔV_i имеют линейные размеры, во много раз превышающие радиус корреляции между положениями молекул. Тогда дисперсии числа частиц в разных частях объема аддитивно складываются. Таким образом, если $V = \sum \Delta V_i$, то $\overline{(\Delta N)^2} = \sum (\Delta N_i)^2 \sim V$. Следовательно, в этих условиях величина $\overline{(\Delta N)^2}/N$ должна зависеть не от объема, а только от концентрации $n = \bar{N}/V$. Это полностью согласуется с формулой (91). Поскольку радиус сходимости интеграла $\int (\omega(r) - 1) dV$ гораздо меньше линейных размеров рассматриваемого объема, формулу (91) перепишем в виде

$$\frac{\overline{(\Delta N)^2}}{N} - 1 = 4\pi n \int_0^\infty (\omega(r) - 1) r^2 dr. \quad (92)$$

Из соотношений (86) и (91)-(92) следует, что сила Архимеда^{x)}

$$F_{2pzc} = mng \int (\omega(r) - 1) dV = 4\pi mng \int_0^\infty (\omega(r) - 1) r^2 dr. \quad (93)$$

Для разреженных газов формула (93) совпадает с (29) (в этом случае $\omega(r) = \exp(-\frac{U(r)}{kT})$, где $U(r)$ - потенциал взаимодействия между двумя молекулами).

х) Заметим, что во внешнем поле сама концентрация n является функцией координат. Существенно, что все приведенные ранее термодинамические формулы, содержащие градиенты концентрации и давления, имеют смысл только при условии $|\vec{\nabla} n| r_{\text{корр}} \ll n$; тем самым внешние поля предполагаются достаточно слабыми.

Мы видим, что в общем случае сила Архимеда связана с воздействием силы тяжести на дополнительное "облако", которое возникает в окрестности рассматриваемой молекулы. В этой связи следует подчеркнуть, что формулу (93) можно получить непосредственно из энергетических соображений, рассматривая работу, которую нужно совершить, поднимая данное "облако" на определенную высоту (см. обсуждение соотношения (29)).

в) Перейдем теперь к смеси нескольких компонент. Легко убедиться в том, что справедливы соотношения, обобщающие формулу (76):

$$\frac{kT}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \mu_i} \right)_T = \frac{\overline{\Delta N_i \Delta N_\ell}}{N_i}, \quad (94)$$

где N_i и N_ℓ - числа молекул i -го и ℓ -го сортов в объеме $V \gg r_{\text{корр}}^3$, ΔN_i и ΔN_ℓ - соответствующие флуктуации.

Действительно, рассмотрим распределение Гиббса с переменным числом частиц для смеси S -различных компонент (131, §85):

$$W_{N_1, N_2, \dots, N_S} = \exp \left(\frac{-PV + \sum_{i=1}^S N_i \mu_i - E_{N_1, N_2, \dots, N_S}}{kT} \right). \quad (95)$$

Среднее число молекул i -го сорта в объеме V

$$\bar{N}_i = \sum_{N_1, N_2, \dots, N_S} \sum_{N_i} N_i e^{-\frac{PV}{kT}} e^{\sum_{j=1}^S N_j \mu_j} e^{-\frac{E_{N_1, N_2, \dots, N_S}}{kT}}. \quad (96)$$

Согласно (96)

$$\left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_i} \right)_T = \frac{1}{kT} \sum_{N_1, N_2, \dots, N_S} \sum_{N_i} \left[N_i N_i + N_i \left(\frac{\partial (-PV)}{\partial \mu_i} \right) \right] W_{N_1, N_2, \dots, N_S}. \quad (97)$$

Как известно (см. 131, §24,85),

$$d(-PV) = -S dT - \sum_{j=1}^S \bar{N}_j d\mu_j. \quad (98)$$

Следовательно, $\left(\frac{\partial (-PV)}{\partial \mu_i} \right)_{T, V} = \bar{N}_i$.

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu_i} \right)_{T, V} = \frac{1}{kT} (\bar{N}_i \bar{N}_e - \bar{N}_i \bar{N}_e) = \frac{1}{kT} (\Delta \bar{N}_i \Delta \bar{N}_e) \quad (99)$$

Учитывая, что $\bar{N}_i = n_i V$, приходим к формуле (94). Если подставить (94) в термодинамические соотношения (67)-(68), мы получим для силы Архимеда, действующей на молекулу i -го сорта, следующее выражение:

$$\vec{F}_{арх}^{(i)} = \sum_{\ell=1}^s \left(\frac{\Delta \bar{N}_i \Delta \bar{N}_\ell}{\bar{N}_i} - \delta_{i\ell} \right) \vec{F}_{вн}^{(\ell)}, \quad (100)$$

обобщающее результат (85). В поле тяжести

$$\vec{F}_{арх}^{(i)} = \sum_{\ell=1}^s m_\ell \left(\frac{\Delta \bar{N}_i \Delta \bar{N}_\ell}{\bar{N}_i} - \delta_{i\ell} \right) \vec{g}. \quad \text{х)} \quad (101)$$

г) Пусть концентрация молекул ℓ -го сорта в окрестности заданной молекулы i -го сорта описывается функцией $n_\ell(r) = n_\ell \omega_\ell(r)$. Среднее число пар (ℓi) в двух малых объемах dV_1 и dV_2 , расположенных на расстоянии r друг от друга, есть

$$dN_{1,2}^{(\ell i)} = n_i n_\ell \omega_{\ell i}(r) dV_1 dV_2 = n_\ell n_i \omega_{i\ell}(r) dV_1 dV_2. \quad (102)$$

Очевидно, что функция $\omega_{\ell i}(r)$ симметрична относительно перестановки индексов.

Найдем теперь среднее число пар молекул в конечном объеме V , линейные размеры которого гораздо больше эффективных радиусов корреляции. Для этого проинтегрируем формулу (102). Если речь идет о молекулах одного сорта ($i \equiv \ell$), то среднее число пар (см. (88)):

х) Сопоставление формул (45) и (101) позволяет легко найти корреляции $\Delta \bar{N}_i \Delta \bar{N}_\ell$ для смеси разреженных газов. В частности, в модели нескольких типов жестких шаров будем иметь

$$\frac{\Delta \bar{N}_i \Delta \bar{N}_\ell}{\bar{N}_i} = \delta_{i\ell} - \frac{4\pi}{3} n_\ell (R_i + R_\ell)^3.$$

$$\bar{N}_i^{(ii)} = \frac{\bar{N}_i (\bar{N}_i - 1)}{2} = \frac{1}{2} n_i^2 \int_V \omega_{ii}(r) dV_1 dV_2. \quad (103)$$

Таким образом,

$$\bar{N}_i^2 - \bar{N}_i = \bar{N}_i n_i \int_V \omega_{ii}(r) dV, \quad (104)$$

где $\bar{N}_i = n_i V$. Отсюда

$$\frac{\bar{N}_i^2 - \bar{N}_i}{\bar{N}_i} - \bar{N}_i = \frac{(\Delta \bar{N}_i)^2}{\bar{N}_i} - 1 = n_i \int_V (\omega_{ii}(r) - 1) dV. \quad (105)$$

Если же речь идет о молекулах разного сорта ($i \neq \ell$), то среднее число пар

$$\bar{N}_i^{(\ell i)} = \bar{N}_i \bar{N}_\ell = n_i n_\ell \int_V \omega_{\ell i}(r) dV_1 dV_2, \quad (106)$$

или

$$\bar{N}_i \bar{N}_\ell = n_\ell \bar{N}_i \int_V \omega_{i\ell}(r) dV. \quad (107)$$

Из (107) вытекает, что при $i \neq \ell$

$$\bar{N}_i \bar{N}_\ell - \bar{N}_i \bar{N}_\ell = n_\ell \bar{N}_i \int_V (\omega_{i\ell}(r) - 1) dV. \quad (108)$$

Следовательно,

$$\frac{\Delta \bar{N}_i \Delta \bar{N}_\ell}{\bar{N}_i} = n_\ell \int_V (\omega_{i\ell}(r) - 1) dV. \quad (109)$$

Объединяя формулы (105) и (109), находим

$$\frac{\Delta \bar{N}_i \Delta \bar{N}_\ell}{\bar{N}_i} - \delta_{i\ell} = n_\ell \int_V (\omega_{i\ell}(r) - 1) dV. \quad (110)$$

С учетом (110) выражение для силы Архимеда, действующей на молекулу i -го сорта, принимает вид

$$\vec{F}_{арх}^{(i)} = \left(\sum_{\ell=1}^s m_\ell n_\ell \int_V (\omega_{i\ell}(r) - 1) dV \right) \vec{g}, \quad (111)$$

где m_l - масса молекулы l -го сорта. Как и в однокомпонентном случае, результат (III) может быть получен также в рамках энергетического подхода.

Подчеркнем, что в общем случае корреляционные функции $\omega_{i\ell}$ зависят от концентраций всех компонент. Вместе с тем, если концентрация одной из компонент (например, i -й) достаточно мала, из формулы (III) для силы Архимеда, действующей на частицы типа i , выпадает член с $\ell=i$, а корреляционные функции $\omega_{i\ell}$ при $\ell \neq i$ перестают зависеть от концентрации n_i . Ясно, что такой же результат полностью относится и к любой одиночной частице (см. также приложение Б). В частности, если одиночная частица типа I находится в среде, образованной молекулами типа 2, то

$$\vec{F}_{2px}^{(1)} = m_2 n_2 \left(\int_V (\omega_{12}(r) - 1) dV \right) \vec{g}. \quad (II2)$$

Авторы благодарны Ю.Н.Покотиловскому за беседы, стимулировавшие наш интерес к вопросам, затронутым в настоящей работе, а также Л.Г.Заставенко, А.Л.Куземскому, В.Б.Приезжаву и Я.А.Сморозинскому за полезные замечания.

А. Сила Архимеда в слабом растворе

Если речь идет о смеси двух компонент с концентрациями $n_1 \ll n_2 = n$ и можно пренебречь взаимодействием между молекулами растворенного вещества (т.н. "слабый раствор", см. [3], §87), то свободная энергия имеет структуру:

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0(N, V, T) + \mathcal{F}_{ng}^{(1)} + N_1 G(n, T), \quad (A.1)$$

где $\mathcal{F}_0(N, V, T)$ - свободная энергия чистого растворителя, а $G(n, T)$ - некоторая функция, вид которой определяется конкретными свойствами раствора.

При этом давление в растворе

$$P = P_0(n, T) + n_1 \left(\kappa T + n \frac{\partial G(n, T)}{\partial n} \right), \quad (A.2)$$

а химические потенциалы растворенного вещества и растворителя

$$\begin{aligned} \mu_1 &= G(n, T) + \kappa T \ln n_1 + \kappa T - h_1(n), \\ \mu &= \mu_0(n, T) + n_1 \frac{\partial G(n, T)}{\partial n}. \end{aligned} \quad (A.3)$$

Здесь P_0 и μ_0 - давление и химический потенциал чистого растворителя, удовлетворяющие термодинамическому равенству $\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P_0} \right)_T = \frac{1}{n}$. Согласно (60) и (61), сила Архимеда, действующая на молекулу растворенного вещества,

$$\vec{F}_{2px} = - \frac{\partial G(n, T)}{\partial n} \vec{\nabla} n. \quad (A.4)$$

С точностью до малых членов порядка n_1/n условие механического равновесия (I) дает

$$\vec{\nabla} P \approx \vec{\nabla} P_0 = \left(\frac{\partial P_0}{\partial n} \right)_T \vec{\nabla} n = m n \vec{g},$$

где m - масса молекулы растворителя.

Отсюда

$$\vec{F}_{2px} = -\rho \Omega \vec{g}, \quad \Omega = \frac{\partial G(n, T)}{\partial n} / \frac{\partial P_0(n, T)}{\partial n}. \quad (\text{A.5})$$

Здесь $\rho = mn$ - плотность раствора. Сопоставление (A.5) с формулой (6) показывает, что величина Ω имеет смысл эффективного объема, "недоступного" для молекул растворителя (в расчете на одну молекулу растворенного вещества). Таким образом, в соответствии с (60) и (A.5) зависимость концентрации молекул растворенного вещества от высоты z описывается уравнением

$$\frac{kT}{n_2} \frac{dn_2}{dz} = - (Mg - mn\Omega g), \quad (\text{A.6})$$

где M - масса молекулы растворенного вещества. Если величины Ω и n можно считать не зависящими от z (приближение "несжимаемого" раствора), то из уравнения (A.6) следует барометрическая формула

$$n_2(z) = n_2(0) \exp \left[- \frac{gz}{kT} (M - mn\Omega) \right], \quad (\text{A.7})$$

учитывающая закон Архимеда (см.¹³¹, стр. 389)^x.

x) Часто химические потенциалы растворенного вещества и растворителя рассматриваются как функции давления, температуры и относительной концентрации $c_2 = n_2/n$ (¹³¹, §87):

$$\mu_2 = kT \ln c_2 + \psi(P, T), \quad \mu = \tilde{\mu}_0(P, T) - kT c_2.$$

Связь $\psi(P, T)$ и $\tilde{\mu}_0(P, T)$ с функциями $G(n, T)$ и $\mu_0(n, T)$ дается соотношениями

$$\psi(P, T) = G(n, T) + kT - h_2(T) + kT \ln n,$$

$$\tilde{\mu}_0(P, T) = \tilde{\mu}_0(P_0, T) + \frac{1}{n} (P - P_0) = \mu_0(n, T) + \frac{n}{n} kT + n_2 \frac{\partial G_0(n, T)}{\partial T}.$$

При этом с точностью до членов порядка n_2/n

$$\Omega = \frac{\partial \psi(P, T)}{\partial P} - \frac{kT}{n \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T}.$$

Для несжимаемого раствора

$$\Omega = \frac{\partial \psi(P, T)}{\partial P}.$$

Предположим, что речь идет о настолько больших молекулах растворенного вещества (или макроскопических частицах), что можно пренебречь поверхностными эффектами и размерами молекул растворителя. Тогда, в согласии с обычным законом Архимеда, недоступный объем Ω должен совпадать с объемом частицы v_0 . Это видно, конечно, и из формулы (II2) для архимедовой силы, действующей на одиночную частицу, если учесть, что в рассматриваемом случае внутри объема частицы корреляционная функция ω_{12} равна нулю, а вне объема v_0 - единице.

Такой же результат вытекает и из формулы (A5). Действительно, комбинация (A5) и (A2) приводит к выражению

$$\Omega = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial n_2} \right)_{n, T} - kT}{n \left(\frac{\partial P_0}{\partial n} \right)}. \quad (\text{A.8})$$

Для давления раствора в обсуждаемом предельном случае можно написать

$$P = n_2 kT + P_0(\tilde{n}, T). \quad (\text{A.9})$$

Здесь $n_2 kT$ - давление, связанное с движением частиц растворенного вещества (такое же, как для идеального газа с той же концентрацией n_2), а $P_0(\tilde{n}, T)$ - давление молекул растворителя, которое берется, однако, не при концентрации $n = \frac{N}{V}$, а при другой концентрации $\tilde{n} = \frac{N}{\tilde{V}}$, соответствующей объему \tilde{V} , в который "вытесняются" молекулы растворителя. Суммарный объем макромолекул, находящихся в объеме V , который занимает раствор, составляет

$$\Delta V = n_2 V v_0. \quad (\text{A.10})$$

Следовательно,

$$\tilde{V} = V - \Delta V = V(1 - n_2 v_0). \quad (\text{A.II})$$

Отсюда легко получить связь между \tilde{n} и n :

$$\tilde{n} = \frac{n}{1 - n_2 v_0} \approx n + n n_2 v_0. \quad (\text{A.I2})$$

С учетом малости n_2 имеем

$$P_0(\tilde{n}, T) = P_0(n, T) + \frac{\partial P_0(n, T)}{\partial n} n n_2 v_0. \quad (\text{A.I3})$$

Подставляя (A.I3) в выражение (A.9), находим

$$P = P_0(n, T) + n_2 \left(\kappa T + n \frac{\partial P_0(n, T)}{\partial n} v_0 \right). \quad (\text{A.I4})$$

Из формул (A.8) и (A.I4) следует искомое равенство

$$\Omega = v_0. \quad (\text{A.I5})$$

Как уже говорилось, явный вид функции $G(n, T)$, входящей в выражение (A.I), определяется как конкретными свойствами растворителя, так и свойствами молекул растворенного вещества. В частности, сравнивая формулы (A.I4) и (A.2), мы приходим к заключению, что в предельном случае макроскопических примесных молекул функция

$G(n, T)$ определяется соотношением

$$\frac{\partial G(n, T)}{\partial n} = \frac{\partial P_0(n, T)}{\partial n} v_0. \quad (\text{A.I6})$$

Легко видеть, что справедлива и более жесткая связь

$$G(n, T) = v_0 P_0(n, T). \quad (\text{A.I7})$$

Результат (A.I7) непосредственно следует из уравнения (A.I6) и очевидного условия

$$\lim_{n \rightarrow 0} G(n, T) = 0.$$

Еще один пример вычисления величин Ω и G будет рассмотрен в приложении Б.

Б. Закон Архимеда для нейтронов

В связи с замечанием на стр. 29 ясно, что результат (A.5) справедлив для любых посторонних частиц, взвешенных в газе или жидкости, в частности, для нейтронов^{/1/}.

Как известно, средняя энергия взаимодействия теплового нейтрона с молекулами среды определяется по формуле (см.^{/6/}, §§ I42, I5I; ^{/7/}, §90):

$$\mathcal{U}(n) = 2\pi \hbar^2 n_i \sum_i \frac{r_i \alpha_i}{M_i}, \quad (\text{B.I})$$

где n - число молекул в единице объема, r_i - число ядер i -го типа в молекуле, α_i - длина рассеяния нейтрона на ядре i -го типа, $M_i = \frac{m_n m_i}{m_n + m_i}$ - приведенная масса нейтрона и ядра. При условии $|\mathcal{U}(n)| \ll \kappa T$ (которое заведомо выполняется при температурах $T > 10^{-3}$ К) можно воспользоваться термодинамической теорией возмущений^{/13/}, §32, в рамках которой химический потенциал нейтронов с концентрацией n определяется по первой формуле (A.3) с функцией

$$G(n, T) = \mathcal{U}(n). \quad (\text{B.2})$$

Отсюда, согласно (A.5), сила Архимеда, действующая на нейтрон,

$$\vec{F}_{\text{арх}} = -\rho \Omega \vec{g},$$

где $\rho = n \sum_i m_i$,

$$\Omega = 2\pi \hbar^2 \frac{\sum_i r_i \alpha_i}{(\partial P / \partial n)_T}. \quad (\text{B.3})$$

Заметим, что скорость звука в среде^{/15/}, §64)

$$v_{\text{зв}} = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \frac{C_p}{C_v}}, \quad (\text{B.4})$$

где C_p и C_v - теплоемкости при постоянном давлении и посто-

янным объеме соответственно. С учетом (В.4) выражение (В.3) для "недоступного объема" можно переписать в виде

$$\Omega = \frac{V}{c^3 v_{3B}^2} \frac{c_p}{c_v}. \quad (\text{В.5})$$

Аналогичный результат, но без множителя c_p/c_v , был ранее получен в работе [1] в рамках гидродинамического подхода. По нашему мнению, различие связано с тем, что при гидродинамическом анализе любых квазистатических процессов следует пользоваться не обычной адиабатической скоростью звука (В.4), как это было сделано в работе [1], а изотермической ($v_{\text{изот.}}^2 = v_{\text{адиаб.}}^2 \frac{c_p}{c_v}$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Покотиловский Ю.Н.-ОИЯИ Р17-88-330, Дубна, 1988.
2. Guemez J., Velasko S.-Amer. J. Phys., 1987, v. 55, p. 154.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.-Статистическая физика, ч. I, М.: Наука, 1976.
4. Гельфер Я.М., Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И.-Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике, гл. 4. Москва: Наука, 1975.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.-Гидродинамика, М.: Наука, 1986.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.-Квантовая механика, М.: Наука, 1974.
7. Давыдов А.С. Теория атомного ядра. М.: Физматгиз, 1958.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 ноября 1989 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. (2 тома)	7 р. 75 к.
Д11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р. 00 к.
Д13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р. 80 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
Д3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986.	4 р. 50 к.
—	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. (2 тома)	13 р. 50 к.
Д1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. (2 тома)	7 р. 35 к.
Д9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. (2 тома)	13 р. 45 к.
Д7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986.	7 р. 10 к.
Д2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа - 86". Дубна, 1986.	4 р. 45 к.
Д4-87-692	Труды Международного совещания по теории малочастичных и кварк-адронных систем. Дубна, 1987.	4 р. 30 к.
Д2-87-798	Труды VIII Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987.	3 р. 55 к.
Д14-87-799	Труды II Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987.	4 р. 20 к.
Д17-88-95	Труды IV Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1987.	5 р. 20 к.