

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

В.П. Маслов

*Московский государственный университет*  
v.p.maslov@mail.ru

Поступила 20.11.2010

В известном эмпирическом уравнении Ван дер Ваальса используются две константы, характеризующие данный газ, и следовательно, вообще говоря, зависящие от взаимодействия частиц, характерного для данного газа. В работе на основе математически строгих результатов, полученных автором в работах последних лет, построены уравнения, зависящие от потенциала взаимодействия Леннардра-Джонса.

УДК 53:51

В данной работе решается старая проблема, которой занимались такие великие математики, как фон Нейман и Пуанкаре. Эта проблема заключается в следующем. В феноменологической термодинамике был установлен ряд эмпирических законов-постулатов. С точки зрения математики, это аксиомы. Крупнейший физик, один из создателей термодинамики, Гиббс нашел в них противоречие, так называемый "парадокс Гиббса".

Пуанкаре считал, что это противоречие носит глубоко философский, логический характер и его разрешение нужно искать в основаниях арифметики целых чисел. Действительно, именно новые формулы, которые были нами получены в теории чисел, помогли решить эту проблему. По найденным нами формулам производились подсчеты на персональном компьютере, которые показали полное совпадение с данными натуральных экспериментов и с данными компьютерных экспериментов для молекулярной динамики, полученными на мощных вычислительных машинах по новейшим американским программам, производящим вычисления в течение двух недель.

В термодинамике эксперименты не всегда дают однозначные ответы. Старые эксперименты проводились в условиях земного притяжения. Расхождения в экспери-

ментальном определении так называемой точки Бойля (температуры Бойля) очень велики.

Главная проблема – определить одинаково ли давление в двухфазовой жидкости в условиях равновесия пар–жидкость. Как правило, в сосуд помещается небольшая капля жидкости так, чтобы давление пара было несколько меньше давления насыщенного пара. Капля испаряется, становится меньше, пока не устанавливается равновесие. Однако при этом не учитывается дополнительное давление, которое создает поверхностное натяжение.

При определении критической точки, напротив, исследования проводят в пробирке, рассматривая смачиваемую жидкость, мениск которой вогнут, и давление вблизи критической точки у жидкости меньше, чем у пара. Если капли жидкости мелкие и земное притяжение отсутствует, то энергетически выгодно им слиться в одну большую каплю. Это слияние возможно только за счет броуновского движения капелек.

По существу, во всех наших рассуждениях о ловушке для димера присутствовал факт “шума” потому, что классическая частица, дойдя до максимума барьера за бесконечное время, должна на нем остановиться, если не учесть либо квантовый эффект, либо эффект шума. Квантовым эффектом мы пренебрегаем, поскольку параметр de Voeig'a равный  $h/a\sqrt{2\pi m\varepsilon}$ , где  $a$  – эффективный радиус молекулы,  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы в потенциале взаимодействия, достаточно мал для классических газов. Значит, остается шумовой эффект.

Оказывается, можно провести полную аналогию между интенсивностью шума  $D = 2\Gamma T$ , где  $\Gamma$  – коэффициент трения,  $T$  – температура при единичной массе, и  $h^2/2$  в уравнении Шредингера. В теории инстантона и прохождении через барьер формулы, которые впервые получил автор [1], [2],<sup>1</sup> [3], и формулы для инстантона в обзоре [4] совершенно идентичны.

В конструкции, в которой мы определяем критическую температуру, рассматривается разность энергий устойчивой и неустойчивой точек покоя. При этом мы использовали лишь малую вязкость. Действительно, классическая частица, пролетевшая “чуть” выше барьера в результате малой вязкости, потеряет энергию и при отражении наткнется на барьер и будет стучаться о стенки барьера и стенки потенциала, образующего ямку, пока не осядет на дно. (Величина энергии устойчивой точки покоя  $E_1$ , величина энергии неустойчивой точки покоя  $E_2$ ). Чтобы выбить частицу из этой ямки-ловушки, нужна кинетическая энергия “чуть” больше, чем разность между энергиями точек покоя  $E_1 - E_2$ . Это интерпретируется как распад димера при столкновении с быстрым мономером. Равновесие нарушается, когда при уменьшении абсолютной величины энергии устойчивой точки покоя  $E_1$  (при увеличении прицельного параметра) глубина ямки  $E_1 - E_2$  уменьшается, а ширина увеличивается. Увеличение ширины естественно интерпретировать как увеличение числа димеров, попавших в ловушку (в квантовой теории это соответствует увеличению плотности спектра). Чтобы димерам-кластерам выжить и равновесие между мономерами и димерами сохранилось, димеры сами должны объединиться в кластеры-домены, создать собственный барьер – микроаналог поверхностной пленки.

Как обстоит дело с давлением при такой естественной интерпретации и совпадении теоретически вычисленных значений критической температуры с экспериментальными значениями?

<sup>1</sup>Этот мой доклад был прочитан на Международной конференции по аналитическим методам в теории чисел и анализе (Москва, 14–19 сентября 1981 г.) С.Ю.Доброхотовым, т.к. я был в это время болен.

В задаче рассеяния в качестве потенциала взаимодействия рассматривают потенциал Леннарда-Джонса

$$\Phi(r_1, r_2) = 4\varepsilon \left( \frac{a^{12}}{\|r_1 - r_2\|^{12}} - \frac{a^6}{\|r_1 - r_2\|^6} \right), \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – энергия глубины ямы,  $a$  – эффективный радиус,  $\|r_1 - r_2\|$  – расстояние между двумя частицами с радиус-векторами  $r_1, r_2$ . В двухчастичной задаче при отсутствии внешнего потенциала задача приводится к одномерной радиально-симметричной.

Мы рассматриваем задачу двух тел, где энергия  $E$  и момент  $M$  связаны отношением

$$E = \frac{mv^2}{2} + \frac{M^2}{2mr^2} + \Phi(r), \quad v = \frac{dr}{dt}, \quad (2)$$

где  $r = r_1 - r_2$ ,  $m = m_{1,2}/2$ ,  $m_1 = m_2$  – соответственно координаты и массы каждой из двух частиц, начало координат помещено в центре инерции,  $t$  – время.

Чтобы увязать задачу о финитном движении с задачей рассеяния, мы ввели в финитной задаче прицельный параметр  $B$ . Как известно,

$$\frac{M^2}{2m} = B^2 E. \quad (3)$$

Теперь полная энергия  $E$  связывается с прицельным параметром  $B$  по следующей важной формуле

$$E = \frac{(mv^2)/2 + \Phi(r)}{1 - B^2/r^2} \quad (4)$$

в области, где  $a < r \leq B$ ,  $a$  – эффективный радиус потенциала Леннарда-Джонса.

В этой формуле для задачи рассеяния полная энергия равна кинетической для фиктивной частицы, падающей со скоростью  $v$ . Кинетическая энергия  $mv^2/2$  определяет и температуру.

Полная энергия финитного движения в силу отрицательного члена

$$\frac{mv^2/2}{1 - B^2/r^2}$$

тем меньше, чем больше  $mv^2/2$ .

В задаче (4) при различных значениях  $B$  возникают разные барьеры и ямки. В точках покоя  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  скорость равна нулю, поэтому они могут быть рассчитаны только по потенциальному члену.

Речь теперь идет не об одной частице, а о паре частиц с центром масс, который попадает в ловушку. Поэтому разность  $E_{\max} - E_{\min}$  – та энергия, с которой можно выбить эту пару (димер) из ловушки.

На эксперименте может быть подсчитан процент димеров в газе. Видно, как димеры рождаются и разбиваются мономерами. Затем подсчитывается их среднее число. Чем выше температура, тем больше средняя энергия мономеров и тем меньше число димеров.

По нашим расчетам получалось, что  $T_{cr}/T_B = 2.79$ . По данным современных справочников для аргона (Ar) это значение равно  $T_{cr}/T_B = 2.72$ , для криптон (Kr)  $T_{cr}/T_B = 2.71$ , для метана ( $CH_4$ )  $T_{cr}/T_B = 3.157$ , для азота ( $N_2$ )  $T_{cr}/T_B = 2.6$ .

В Таблице 1 приведем сравнительные данные для  $T_{cr}/4$ .

Таблица 1:

Вещество	$\varepsilon$ , К	$T_{cr}/4$	$E_{cr} \cdot \varepsilon/k$
$Ne$	36.3	11	10.5
$Ar$	119.3	37	35
$Kr$	171	52	50
$N_2$	95,9	31	28
$CH_4$	148.2	47	43
$C_2H_6$	243.0	76	70

Если мы учитываем малое трение  $\Gamma$ , то, как известно, диффузия или интенсивность шума имеет вид  $D = 2\Gamma T$  для единичной массы. Увеличение интенсивности шума, согласно классическим работам Л.Понтрягина, А.Андропова, А.Витта [5], увеличивает вероятность перескока через барьер, т.е. как бы уменьшает его.

Объем не участвует в задаче рассеяния для потенциала Леннарда-Джонса.

В точке  $T_{cr}$  выражение  $(E_{max} - E_{min})/E_{max} = Z = 0.444$ . Мы можем использовать вышеприведенную зависимость до значений  $Z = 0.444$ , включив затем термический потенциал, поскольку нужно учесть и влияние 3-ей частицы. Одетый или “термический” потенциал  $\Psi(r)$  является притягивающим. Кроме того поскольку объем  $V$  является большим параметром, то если

$$\Psi(r) = \Psi\left(\frac{ar^2}{V}\right),$$

где  $a$  – эффективный радиус, разложить по  $1/V$ , то

$$\Psi\left(\frac{ar^2}{V}\right) = C_1 + \frac{C_2 ar^2}{V} + O\left(\frac{1}{V^2}\right). \quad (5)$$

Разлагая

$$r^2 = r_1^2 + r_2^2 = \frac{(r_1 - r_2)^2}{2} + \frac{(r_1 + r_2)^2}{2}, \quad (6)$$

мы можем, подобно тому, как это было сделано в [6], произвести разделение переменных в двухчастичной задаче к задаче рассеяния для пары частиц и к задаче их совместного для  $r_1 + r_2$  движения.

Тогда в задаче рассеяния к потенциалу взаимодействия Леннарда-Джонса добавится притягивающий квадратичный потенциал (перевернутая парабола), т.е.

$$E = \frac{mv^2/2 + \Phi(r) - C_2 ar^2/2V}{1 - B^2/r^2}. \quad (7)$$

Полагая  $\frac{C_2 a}{2V} = \rho$ , при  $\beta \rightarrow \infty$  получаем тонкую кривую на рис. 1 ( $B = 100$ ). Критическая точка в центре кривой  $Z = 0.29$  отвечает значению фактора сжимаемости  $Z = 1 - \frac{E_{min}}{E_{max}}$ .

Кроме того на плоскости  $\rho, T$  мы получаем из соотношения (7) кривую, определяющую  $E_{min} = E_{max}$ . Она оказывается с большой точностью прямой, которая исходит из точки  $T = T_B$  и пересекается с осью  $\rho$  в точке, которую обозначают  $\rho_B$  (Бойля). На рис. 1 значение  $\rho_B$  положено равным единице, а  $\rho_{cr}$  – проекция критической точки на ось  $\rho$ , также отвечает критическому значению плотностей благородных газов по отношению к  $\rho_B$ .

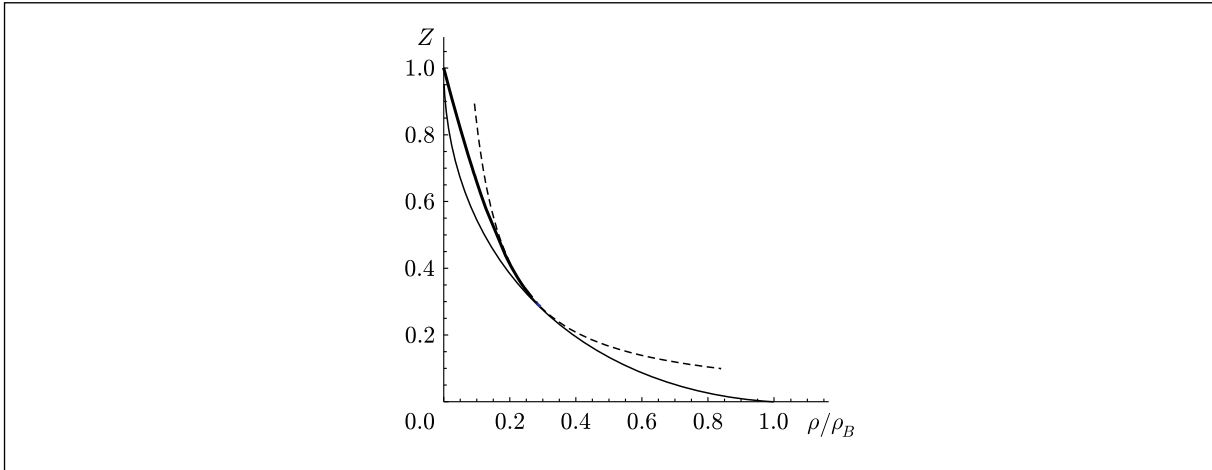


Рис. 1: Кривая  $Z(\rho)$  от точки  $Z = 0.17$  до точки  $Z_{cr} = 0.29$  идет по тонкой кривой линии, а далее по толстой. Пунктиром обозначена гипербола, соединяющая задачу без термического потенциала (4) с задачей с термическим потенциалом (7).

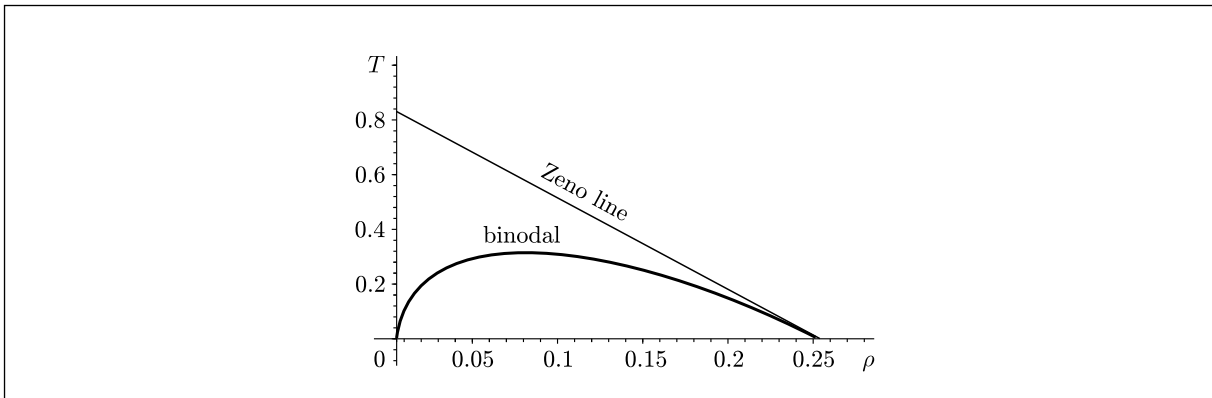


Рис. 2: Бинодаль и Zeno line.

Мы будем считать, что экспериментатор не различает между собой мономеры и считает лишь их число, т.е. плотность.

В физике известны соотношения вида

$$\sum N_i = N, \quad \sum \varepsilon_i N_i = \mathcal{E}, \quad (8)$$

где  $N_i$  – число частиц на  $i$ -том уровне энергии, а  $\varepsilon_i$  дискретные наборы энергий.

Рассмотрим прямую и плоскость. На прямой мы отложим точки  $i = 0, 1, 2, \dots$ , на осях координат  $x, y$  плоскости точки  $x = i = 0, 1, 2, \dots$ ;  $y = j = 0, 1, 2, \dots$ . Мы сопоставим этому множеству точек  $(i, j)$  точки на прямой – натуральный ряд  $l = 1, 2, \dots$ .

Сопоставим каждой точке пару точек  $i$  и  $j$  по правилу  $i + j = l$ . Число таких точек  $n_l$  равно  $l + 1$ . Это двумерный случай.

Рассмотрим 3-х мерный случай. Положим на оси  $z = k = 0, 1, 2, \dots$ , т.е. положим  $i + j + k = l$ . В этом случае число точек  $n_l$  будет равно

$$n_l = \frac{(l+1)(l+2)}{2}.$$

Нетрудно проверить для  $D$ -мерного случая, что последовательность весов (кратностей) числа вариантов  $i = \sum_{k=1}^D m_k$ , где  $m_k$  любые натуральные числа, имеет вид:

$$q_i(D) = \frac{(i + D - 1)!}{(i - 1)!D!}. \quad (9)$$

Трехмерному случаю  $D = 3$  отвечает следующая задача теории чисел

$$\sum N_i = N, \quad \sum \frac{(i + 2)!}{i!6} N_i = \mathcal{E}. \quad (10)$$

Э.Шредингер полагал, что статистические законы, имеющие место при  $N \rightarrow \infty$ , где  $N$  – число частиц, справедливы с точностью не более, чем до  $\sqrt{N}$ . Приведенная задача является задачей теории целых чисел.

В столь грубой оценке есть и положительный момент. Следующее замечание позволяет перенести результаты на дробные размерности. Это является важнейшим обобщением для всей последующей концепции.

Естественно вместо числа вариантов (решений) соотношений (8) и (10) рассматривать их логарифм по основанию 2 (энтропия Хартли). Тогда оказывается, что логарифмы числа решений задач (8) и (10) и соответственно задач

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N, \quad \sum_{i=0}^{\infty} i N_i \leq \mathcal{E}, \\ \sum N_i = N, \quad \sum \frac{(i + 2)!}{i!6} N_i \leq \mathcal{E} \end{aligned} \quad (11)$$

совпадают по модулю указанной точности. Иначе говоря, в той теории, которую мы строим, разность энтропий этих двух задач отличается не более, чем на  $\sqrt{N \ln N}$ , а это и означает, что разность “удельных” энтропий мала при  $N \rightarrow \infty$ .

Это соображение позволяет обобщить приведенную теорию чисел на нецелые размерности. Мы рассмотрим выражения вида

$$\sum \frac{\Gamma(d + i)}{\Gamma(i + 1)\Gamma(d + 1)} N_i \leq \mathcal{E}, \quad (12)$$

$$\sum N_i = N, \quad (13)$$

где  $d = D/2$ , и число решений, удовлетворяющих неравенству (12) и равенству (13) при нецелом  $D$  (“фрактальная размерность”),  $\Gamma(d)$  – гамма-функция.

Совпадение неразличимых вариантов типа  $(4 + 1, 1 + 4)$  с полностью различимыми, таких как в статистике Больцмана, теории информации Шеннона, теории колмогоровской сложности и в гиббсовском ансамбле, имеет место лишь при  $N = 1$  и  $N = \mathcal{E}$ .

Распределение, которое отвечает этой задаче теории чисел для размерности  $D = 3$  соответствует распределению Бозе–Эйнштейна при объеме, равном единице, и  $N \leq N_{cr}$ . Именно, определим следующие константы  $\beta$  и  $\mu$ , “сопряженные”  $N$  и  $\mathcal{E}$ .

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(i + 1)(i + 2)}{2(e^{\beta(i-\mu)} - 1)}, \quad (14)$$

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i(i+1)(i+2)}{2(e^{\beta(i-\mu)} - 1)}. \quad (15)$$

Тогда распределение принимает вид распределения Бозе-Эйнштейна [7], в котором объем  $V$  положен равным единице.

В общем случае при  $D > 2$

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{iq_i}{e^{\beta(i-\mu)} - 1}, \quad (16)$$

где

$$q_i = \frac{\Gamma(i+d)}{\Gamma(d)\Gamma(i+1)},$$

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{q_i}{e^{\beta(i-\mu)} - 1}. \quad (17)$$

При этом оценка (см. [8]) для  $d \geq 2$  соответствует  $\sqrt{N \ln N}$ .

Аналог потенциала  $\Omega_\gamma$  для распределения теории чисел при  $\gamma = (d-1)/2$ , где  $d$  – “фрактальная” нецелая размерность,  $d = D/2$ , имеет вид

$$\Omega_\gamma^{\text{id}} = \left( \frac{\pi^{1+\gamma} T^{2+\gamma}}{\Gamma(2+\gamma)} \times \int_0^\infty \xi^{1+\gamma} \left\{ \frac{1}{e^{(\xi-\kappa)} - 1} \right\} d\xi \right), \quad \kappa = \frac{\mu}{T}, \quad T = \frac{1}{\beta}. \quad (18)$$

В нашем распределении происходит умножение на функцию от  $V$ , т.е. замена в распределении Бозе-Эйнштейна

$$V \rightarrow \varphi_\gamma(V), \quad \frac{\varphi_\gamma(V)}{V} \rightarrow 1 \quad \text{при } V \rightarrow \infty.$$

Индекс  $\gamma$  мы будем иногда опускать, потому что он здесь постоянен. Эта функция постоянна для данной размерности. Поэтому  $Z_{\min}$ , получаемое при  $\mu = 0$ , имеет вид

$$Z_{\min} = \frac{V\varphi'_\gamma(V)}{\varphi_\gamma(V)} \cdot \frac{\zeta(d+1)}{\zeta(d)} = 0.29, \quad (19)$$

где  $\zeta$  – функция Римана.

Введем еще одну величину. Пресс  $\mathbb{P}$  – интенсивная величина, сопряженная фрактальной размерности  $\gamma$  при величине  $\delta$ ,  $\mu > \delta > 0$ , не зависящей от  $N$ .

$$\mathbb{P} = \frac{\partial \Omega}{\partial \gamma}.$$

Для любого  $Z < 1$  имеем

$$Z = \frac{V\varphi'_\gamma(V)}{\varphi_\gamma(V)} \cdot \frac{\Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(\gamma+2)} \cdot \frac{\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma+1} d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\kappa}-1}}{\int_0^\infty \frac{\varepsilon^\gamma d\varepsilon}{e^{\varepsilon-\kappa}-1}} = \frac{V\varphi'_\gamma(V)}{\varphi_\gamma(V)} \Psi(\kappa), \quad \kappa = \frac{\mu}{T}, \quad \varphi'_\gamma(V) = \frac{\partial \varphi}{\partial V}, \quad (20)$$

$\Gamma(\cdot)$  – гамма функция. При  $\kappa = 0$  получаем (19). Далее мы находим  $\mu(T, V)$  как функцию от  $V$  из условия  $Z = 1$ :

$$\frac{V\varphi'_\gamma(V)}{\varphi_\gamma(V)}\Psi(\kappa) = 1, \quad \kappa = \kappa(V). \quad (21)$$

С другой стороны, на  $Z = 1$  выполняется парабола Бачинского, следующая из наклона Zeno line.

$$P = \rho_B T \left(1 - \frac{T}{T_B}\right) \quad (22)$$

или

$$P = T_B \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_B}\right), \quad (23)$$

а также

$$T = T_B \left(1 - \frac{\rho}{\rho_B}\right). \quad (24)$$

Следовательно, зависимости  $P(T)$ ,  $T(\rho)$ ,  $P(\rho)$  известны:  $P(T)$  – парабола Бачинского,  $T(\rho)$  – прямая,  $P(\rho)$  – парабола.

Найдем  $P$  согласно распределению Бозе-Эйнштейна, где  $V$  заменено на  $\varphi_\gamma(V)$

$$P = \frac{\varphi'_\gamma(V)T^{\gamma+2}}{\Gamma(\gamma+2)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\gamma+1} d\varepsilon}{e^{-\kappa} e^\varepsilon - 1}. \quad (25)$$

На Zeno line (22), подставив (23) и (24), мы получаем второе соотношение для  $\varphi'_\gamma(V)$  при дополнительном начальном условии  $\frac{\varphi_\gamma(V)}{V} \rightarrow 1$  при  $V \rightarrow \infty$ . Дифференциальное уравнение второго порядка определено в параметрической форме (параметр  $\kappa$ ).

Функция  $\varphi_\gamma(V)$  позволяет определить из (19) при  $V = 1$  критическую размерность  $d$  и, следовательно,  $\gamma_0$ . Отсюда из  $\varphi_{\gamma_0}(V)$  получаем жирную кривую на рис. 1, которая хорошо совпадает с экспериментальными значениями для газовой компоненты аргона (при  $P \leq 1$ ).

При  $\gamma > \gamma_0$ ,  $Z > 0.29$  и  $P > 1$  размерность  $\gamma$  зависит от  $V$ . Используя зависимость  $Z(\rho)$  ( $\rho = 1/V$ ) на тонкой кривой при  $Z > 0.29$  (имея в виду, что  $\kappa$  на этой кривой равно нулю) и зависимость на Zeno line, мы напишем два дифференциальных уравнения первого порядка для переменных  $\varphi_\gamma(V)$  и  $\gamma(V)$  с условием сшивания на  $\gamma = \gamma_0$ .

В этом случае к давлению  $P$  в формуле (25) добавляется член  $+\mathbb{P}\gamma'_V$ , где  $\mathbb{P}$  – определенный выше пресс. Таким образом, изменяется и соотношение для  $Z$  в формуле (20).

Второе уравнение  $Z|_{\mu=0}(\rho)$  задается тонкой кривой рис. 1. В величину  $Z$  снова входит тот же член  $\mathbb{P}\gamma'_V$ . Мы получаем два уравнения для  $\varphi$  и  $\varphi'$ ,  $\gamma$  и  $\gamma'$ .

Поскольку оказывается, что  $\gamma'$  близко к единице, то мы предъядвим рисунок, когда  $\gamma$  линейно зависит от  $V$ , и сравним его с экспериментальными значениями на плоскости  $Z, P$ . Характер поведения  $\gamma(V)$  и эффект несжимаемости флюида при стремлении  $\gamma$  к нулю (jamming эффект) уже виден на таком приближенном решении.

Поскольку

$$S = \frac{\partial \Omega^{\text{id}}}{\partial T} = N((\gamma+2)Z(\gamma, \kappa) - \kappa), \quad (26)$$

то на изохорах происходит излом.

Пусть  $\gamma = \gamma_0$  – размерность, отвечающая  $Z_{cr}$ . На изохоре, исходящей из точек ниже критической точки, при которых  $\kappa = 0$ , при  $\gamma < \gamma_0$  в силу возрастания энтропии



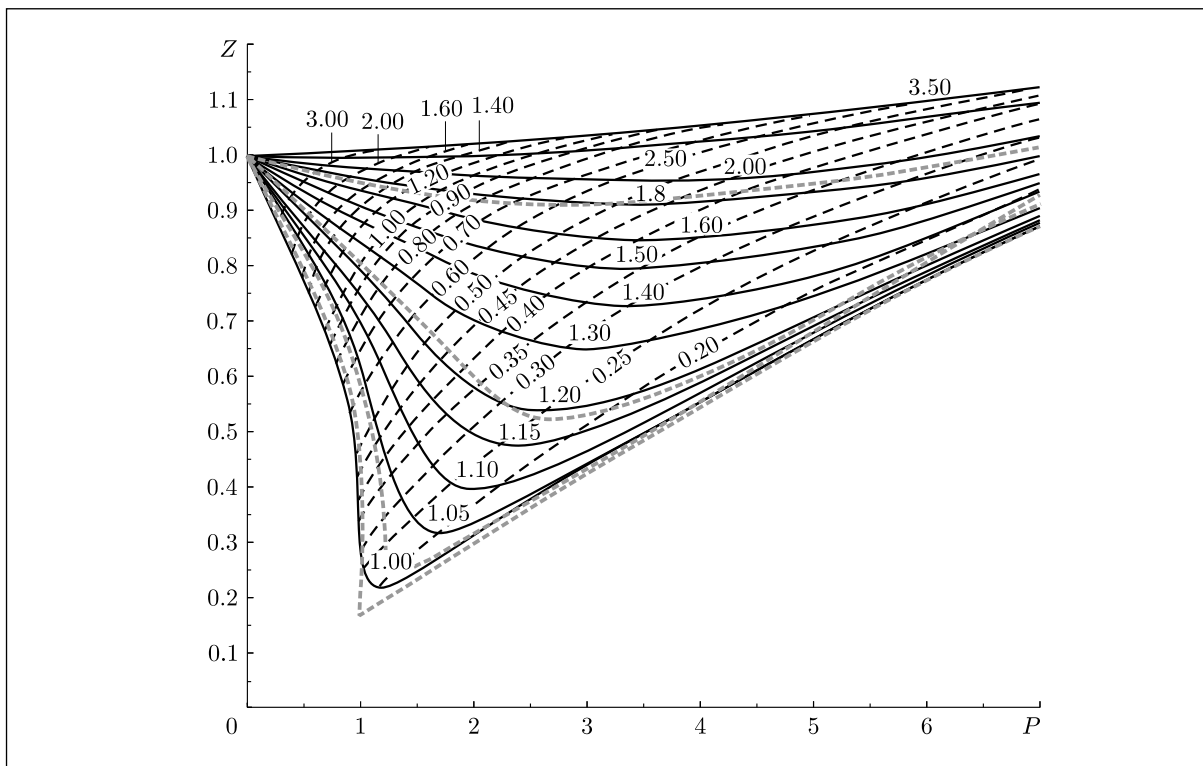


Рис. 3: Изотермы для  $T_r > 1$ . Тонким пунктиром изображены теоретические изотермы при  $\gamma' = 1$ .

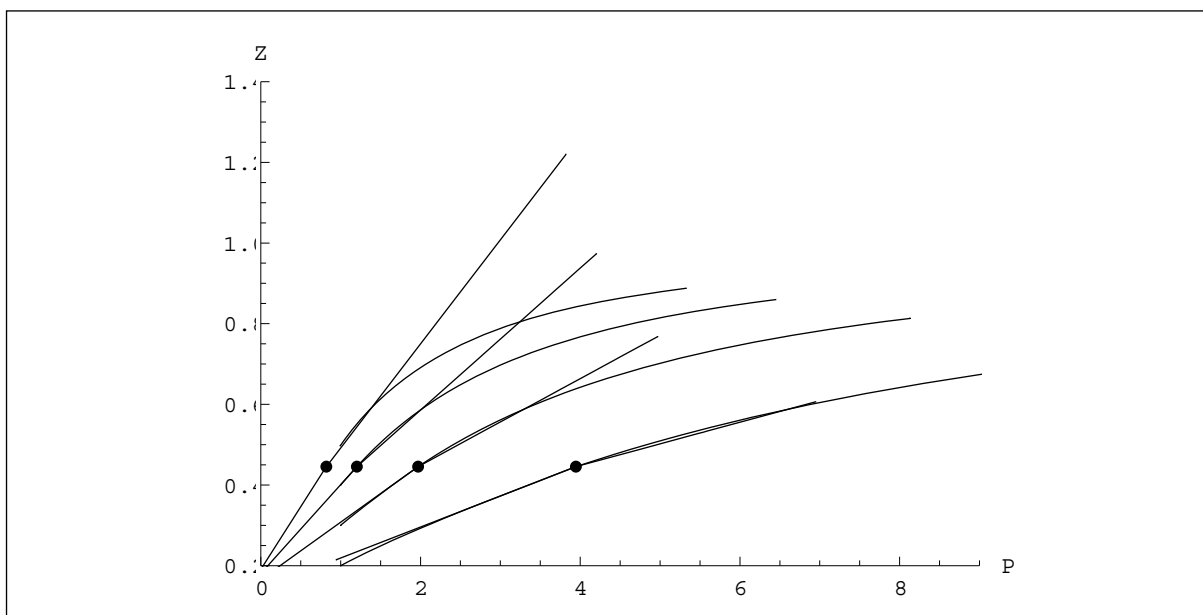


Рис. 4: Излом на теоретических изохорах при  $Z_{cr} = 0.45$ .

по  $\gamma$  в точке  $\gamma = \gamma_0$  происходит фазовый переход второго рода (излом, см. рис. 4) и далее при  $\gamma = \gamma_0$  изохора меняется от  $\kappa = 0$  до  $\kappa = -\infty$  [14].

Это естественный переход в смысле закона увеличения числа вариантов (энтропии).

Отметим, что начиная от точки  $Z = 0.45$ , а это в данном случае критическая точка, изохора идет по той же траектории, что и в критической точке, только начиная

со сдвинутой по давлению точки. Этот сдвиг по давлению приводит к тому же сдвигу на линии  $Z = 1$  (Zeno line). Таким образом, для  $Z < Z_{cr}$  (в частности, для жидкости) при  $P \leq 1$  мы должны добавить постоянное давление на Zeno line, зависящее только от  $Z$ . Вычислим эту добавку.

Пусть  $\tilde{Z} < Z_{cr}$  и  $\tilde{\gamma} < \gamma_0$ . Значение  $\tilde{\rho}$  отвечает этой точке  $\tilde{Z}$  на тонкой кривой рис. 1  $Z(\tilde{\rho}) = \tilde{Z}$ .

$$\tilde{P}|_{\kappa=0} = \varphi'(\tilde{V})T^{\tilde{\gamma}+2}\zeta(\tilde{\gamma} + 2), \quad (27)$$

$$\tilde{Z}|_{\kappa=0} = \frac{\varphi'(\tilde{V})\tilde{V} \zeta(\tilde{\gamma} + 2)}{\varphi\tilde{V} \zeta(\tilde{\gamma} + 1)}, \quad (28)$$

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{Z}R}, \quad (29)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $\zeta$  – дзета функция Римана.

Отсюда

$$\tilde{P}(\tilde{\gamma}) = \frac{R^{1/(\tilde{\gamma}+1)}\varphi'(V)\zeta(\tilde{\gamma} + 2)}{\varphi(V)^{1+1/(\tilde{\gamma}+1)}\zeta(\tilde{\gamma} + 1)^{1+1/(\tilde{\gamma}+1)}}. \quad (30)$$

В силу вышеизложенного на Zeno line нужно добавить разность  $\tilde{P}(\tilde{\gamma}) - P(\gamma_0)$ .

Это соответствие дает нам поправку к тонкой кривой ниже точки  $Z = 0.29$ . Эта поправка особенно ощутима, когда  $Z < 0.17$ , поскольку в силу рис. 3 жидкость будет несжимаема (jamming эффект) и ее плотность  $\rho$  будет равна плотности  $\rho$  на Zeno line.

*Замечание 1.* Тонкая кривая на графике 1, как следует из рассуждений тривиальной изотропной статистики (см. [15], с.549), существенно меняется в силу принятого нами принципа тождественности мономеров с точки зрения наблюдателя (см. об этом в [16]). Статистика тождественности теории чисел при  $Z = 1$  (т.е. на Zeno line) переходит в статистику Больцмана ([15], с.548), поэтому соотношения между  $P$  и  $\rho$  на Zeno line не меняются. Статистика тождественных частиц на нее не влияет.

Физики привыкли применять принцип тождественности только к квантовым частицам. Им легче объяснить новый подход к принципу тождественности сначала на примере тождественности купюр одного достоинства в экономике и вообще на примере экономических задач [15], [17]. Разумеется, вопрос “парадокса Гиббса” в нашем распределении снимается.

## Литература

- [1] Маслов В.П. Комплексный метод ВКБ в нелинейных уравнениях // Наука, М., 1977.
- [2] Маслов В.П. Глобальная экспоненциальная асимптотика решений туннельных уравнений и задача о больших уклонениях // Труды МИАН, 1984, **163**, 150-180.
- [3] Маслов В.П. Глобальная экспоненциальная асимптотика решений уравнений туннельного типа // ДАН СССР, 1981, **258** (5), 1112–1120.

- [4] *Dykman M., Pryadko L.* Lectures of theory of dissipative tunneling // [http://www.pa.msu.edu/dykman/PHY972/instanton\\_lectures.pdf](http://www.pa.msu.edu/dykman/PHY972/instanton_lectures.pdf).
- [5] Pontryagin L. S., Andronov A. A. and Vitt A. A. On statistical consideration of dynamical systems // *Zh. Éxper. Teoret. Fiz.*, 1933, **3**, 165–180 [In German].
- [6] *Maslov V. P.* Solution of the Gibbs Paradox using the Notion of Entropy as a Function of the Fractal Dimension // *Russian J. Math. Phys.*, 2010, **17** (3), 251–261.
- [7] *Ландау Л. Д., Lifshits E. M.* Теоретическая физика, т.5. Статистическая физика // Наука, М., 1964.
- [8] *Маслов В.П., Назайкинский В. Е.* О распределении целочисленных случайных величин, связанных одним линейным неравенством. I // *Мат. заметки*, 2008, **83**, (2), 232–263.
- [9] *Маслов В.П.* Теория возмущений и асимптотические методы // Изд-во МГУ, М., 1965.
- [10] *Maslov V. P.* Perturbation Theory and Asymptotical Methods // Dunod, Paris, 1972 [In French].
- [11] *Maslov V. P.* Hypothetic  $\lambda$ -point for noble gases // *Russian J. Math. Phys.*, 2010, **17** (4), 400–408.
- [12] *Calo J. M.* Dimer formation in supersonic water vapor molecular beams // *J. Chem. Phys.*, 1975, **62** (12), 4904–4910.
- [13] *Maslov V. P.* Thermodynamic equations of state with three defining constants // *Math. Notes*, 2010, **87** (5–6), 728–737.
- [14] *Maslov V. P.* On an Ideal Gas Related to the Law of Corresponding States // *Russ. J. Math. Phys.*, 2010, **17** (2), 240–250.
- [15] *Маслов В.П.* Новый подход к фазовым переходам, термодинамике и гидродинамике // *ТМФ*, 2010, **165** (3), 542–566.
- [16] *Maslov V. P.* On the appearance of the  $\lambda$ -point in a weakly nonideal Bose gas and the two-liquid Thies–Landau model // *Russ. J. Math. Phys.*, 2009, **16** (2), 146–165.
- [17] *Маслов В.П.* Квантовая экономика // Наука, М., 2006.

# **THERMODYNAMIC EQUATIONS OF STATE FOR NOBLE GASES**

V.P. Maslov

*Moscow State University*  
v.p.maslov@mail.ru

Received 20.11.2010

The well-known empiric Van der Waals equation contains two constants characterizing a given gas, so that, in general, it depends on the characteristic interaction of particles of the given gas. In this paper, equations depending on the Lennard-Jones interaction potential are constructed on the basis of the mathematically rigorous results obtained by the author in recent papers.