связывающим прямую корреляц. ф-цию $c(\boldsymbol{r})$ и $G(\boldsymbol{r})$, то ур-ние ПЙ получается при допущении

$$c(\boldsymbol{r}) = G(\boldsymbol{r})\{1 - \exp[\Phi(\boldsymbol{r})/kT]\}. \qquad (8)$$

Ур-ние ПЙ имеет аналитич. решение для системы твёрдых шаров, к-рое удовлетворительно описывает структуру Ж. при определённом выборе диаметра шаров

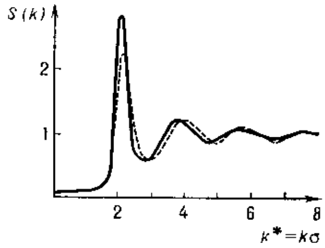

Рис. 4. Структурный фактор $S(\boldsymbol{k}) = 1 + n\int[G(r)-1]\exp(i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})d\boldsymbol{r}$ жидкого Na при 373 К. Сплошная кривая получена экспериментально, пунктирная — по уравнению Перкуса — Йевика ($\eta = 0{,}45$).

(рис. 4). Ур-ние состояния Ж. из твёрдых шаров, полученное из аналитич. решения ур-ния ПЙ с помощью ур-ния (5), имеет вид:

$$\frac{p}{nkT} = \frac{1+\eta+\eta^2}{(1-\eta)^3}, \qquad (9)$$

где $\eta = (1/6)\pi n d^3$ — безразмерная плотность, d — диаметр шаров. На рис. 5 результаты, полученные с помощью ур-ний состояния для системы твёрдых шаров, сравниваются с точными результатами, полученными методом молекулярной динамики.

Наиболее успешно описание структуры и свойств жидкости достигается в теории возмущений, в к-рой модель твёрдых шаров принимается в качестве нулевого

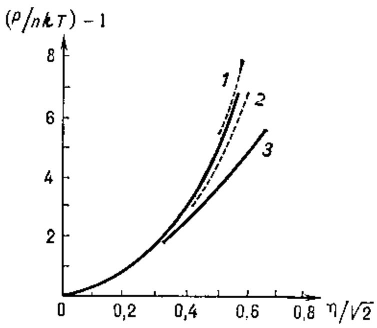

Рис. 5. Уравнение состояния системы твёрдых сфер. Сплошная кривая получена методом молекулярной динамики; кривая 1 — с помощью уравнения Перкуса—Йевика и уравнения (5); 2 — с помощью уравнения Перкуса—Йевика и уравнения (3); 3 — с помощью суперпозиционного приближения (6).

приближения, а силы притяжения считаются возмущением. Полученные таким путём термодинамич. характеристики хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Статистич. теория кинетич. процессов в Ж. основана на исследовании неравновесных ф-ций распределения $F_s(x_1, \ldots, x_s, t)$ для групп из $s=1, 2, \ldots$ молекул; $x_i(r_i, p_i)$ — набор координат и импульсов молекул. Если в системе действуют только парные центр. силы, то ф-ции F_s удовлетворяют системе зацепляющихся интегро-дифференциальных ур-ний (*Боголюбова уравнений*):

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\frac{\partial F_s}{\partial \boldsymbol{r}_i} + K_i\frac{\partial F_s}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right) =$$

$$= n\sum_{i=1}^{s}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{p}_i}\int\frac{\partial\Phi(r_i - r_{s+1})}{\partial r_i}F_{s+1}\,d\boldsymbol{r}_{s+1}\,d\boldsymbol{p}_{s+1}, \qquad (10)$$

где K_i — сила, действующая на i-ю частицу со стороны остальных выбранных $s-1$ частиц и внеш. полей. Для построения теории кинетич. процессов в Ж., упростив задачу, можно ограничиться вместо бесконечной цепочки ур-ний (10) только двумя ур-ниями для ф-ций F_1 и F_2. Ур-ния (10) обратимы во времени, и, чтобы получить решения, описывающие необратимые кинетич. процессы, обычно переходят к новым ф-циям $\overline{F}_s$, являющимся результатом усреднения или «размазывания» ф-ций F_s по соответствующим образом подобранным малым интервалам времён; ур-ния для $\overline{F}_s$ наз. кинетическими. Такие ур-ния получаются, в частности, если пренебречь изменениями ф-ций F_s в течение времени порядка времени столкновения частиц (на т. н. стадии разрушения нач. корреляций). Если плотность мала, то для решения системы (10) можно воспользоваться разложением в ряд по степеням плотности. Первое приближение приводит к ур-нию Больцмана (см. *Кинетическое уравнение Больцмана*) для F_1, из к-рого можно получить выражения для коэф. переноса. Исследование следующих приближений показывает, что вириального разложения для коэф. переноса не существует, т. к. они не являются аналитич. ф-циями плотности. Напр., для коэф. теплопроводности $\varkappa$ справедливо разложение:

$$\varkappa = \varkappa_0 + a_1 n + a_2 n^2 \ln n + a_3 n^2 + \ldots, \qquad (11)$$

где $\varkappa_0$ — больцмановское выражение для теплопроводности.

Для плотных Ж. осн. проблема состоит в оценке правой части (10), наз. интегралом столкновений. Кирквудом предложены кинетич. ур-ния для ф-ций $\overline{F}_s$; для $\overline{F}_1$ оно имеет вид.

$$\frac{\partial\overline{F}_1}{\partial t} + \frac{\partial\overline{F}_1}{\partial r}\cdot\frac{p}{m} + \frac{\partial\overline{F}_1}{\partial p}K^* = \frac{\partial}{\partial p}\left[\beta\left(\frac{p}{m}\overline{F}_1 + kT\frac{\partial\overline{F}_1}{\partial p}\right)\right], \qquad (12)$$

где m — масса молекулы Ж.; сила K^* равна сумме внеш. силы и дополнит. члена статистич. природы, связанного с отклонением системы от равновесного состояния (последним слагаемым обычно пренебрегают); β — коэф. трения. Аналогичные ур-ния получаются и для ф-ций $\overline{F}_s$ с большими номерами.

Если внеш. силы, градиенты темп-ры, плотности и т. д., ответственные за неравновесность состояния системы, малы, то ур-ния для $\overline{F}_1$ и $\overline{F}_2$ могут быть решены в виде $\overline{F}_s = F_s^{(0)}(1+\psi_s)$, где $F_s^{(0)}$ — равновесные ф-ции распределения и ψ_s — малые поправки на неравновесность; при этом координатная часть ψ_2 ф-ции $\overline{F}_2$, описывающая отклонение радиальной ф-ции распределения частиц от равновесного значения, особенно важна. С помощью ф-ций $\overline{F}_s$ можно получить для сдвиговой η и объёмной ξ вязкости выражения:

$$\eta = \frac{mnkT}{3\beta} + \frac{\pi\beta n^2}{15kT}\int_0^\infty \Phi'(r)\,G_0(r)\,\psi_2(r)\,r^3\,dr. \qquad (13)$$

$$\xi = \frac{mnkT}{3\beta} + \frac{\pi\beta n^2}{9kT}\int_0^\infty \Phi'(R)\,G_0(R)\,\psi_0(R)\,R^3\,dR. \qquad (14)$$

Первые слагаемые в правых частях ур-ний (13) и (14) связаны с переносом импульса при движении молекул, и для Ж. ими можно пренебречь по сравнению со вторыми слагаемыми, связанными с переносом импульса взаимодействием молекул.

Рассмотренная статистич. теория (теория Кирквуда) учитывает только одну составляющую теплового движения молекул — броуновское движение во флуктуирующем поле и не учитывает столкновений. Обобщение ур-ния Кирквуда с учётом столкновений, в к-рых молекула ведёт себя как твёрдая сфера, приводит к тому, что в выражениях типа (13), (14) появляются дополнит. члены, обусловленные столкновениями (теория Райса—Олнетта). В табл. приведены полученные экспериментально и рассчитанные с помощью таких ур-ний значения η и $\varkappa$ для жидкого аргона: