УДК 533.21.001 ФИЗИКА

А.М. СЕМЕНОВ

К ТЕОРИИ ГРУППОВЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ ДЛЯ СМЕСЕЙ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. ГРУППОВЫЕ ИНТЕГРАЛЫ

(Представлено академиком В.А. Кириллиным 12 VI 1980)

В последние годы убедительно доказана эффективность использования групповых разложений для расчета и анализа поведения термодинамических функций неидеальных химически реагирующих газов ([1], [2]) и неидеальной частично ионизованной плазмы ([3]). Высокая скорость сходимости этих разложений обусловлена специфическим попарно-неаддитивным характером энергии многочастичных взаимодействий в химически реагирующих газах ([1], [4]). Теоретической основой групповых разложений служит первая теорема Майера ([5]). В стандартной статистической термодинамике она доказывается в предположении о попарной аддитивности энергии взаимодействия между частицами как для чистых газов ([5], [6]), так и для смесей реальных газов ([6], [7]). Для чистых газов ее доказательство может быть выполнено и без этого предположения ([8], [9]). Для смесей газов доказательство первой теоремы Майера при условии, что имеет место попарная неаддитивность энергии многочастичного взаимодействия, в литературе не встречается. Данная работа имеет целью восполнить указанный пробел.

Статистическая сумма большого канонического ансамбля для ν-компонентной смеси записывается известным образом:

$$(1)\quad Z(T, V, \mu_1, \ldots, \mu_\nu) = \sum_{N_1 \geq 0} \ldots \sum_{N_\nu \geq 0} \exp\left(\frac{1}{kT} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \mu_\alpha N_\alpha\right) Z_{N_1, \ldots, N_\nu}(T, V),$$

где $Z_{N_1, \ldots, N_\nu}$ – статистическая сумма системы, содержащей в объеме V N_α частиц сорта α, $1 \leq \alpha \leq \nu$, а μ_α – химический потенциал частицы α-го сорта. Введя активность частиц сорта α

$$\zeta_\alpha \equiv \frac{Z_\alpha}{V} \exp \frac{\mu_\alpha}{kT},$$

где $Z_\alpha(T, V)$ – статистическая сумма одной частицы α-го сорта, и конфигурационные интегралы $Q_{N_1, \ldots, N_\nu}(T, V)$,

$$Z_{N_1, \ldots, N_\nu} \equiv \prod_{\alpha=1}^{\nu} [(Z_\alpha/V)^{N_\alpha}/N_\alpha!]\, Q_{N_1, \ldots, N_\nu}$$

($Q_{0, \ldots, 0} = 1$, $Q_{1, 0, \ldots, 0} = \ldots = Q_{0, \ldots, 0, 1} = V$), представим (1) в виде

$$(2)\quad Z = \sum_{N_1 \geq 0} \ldots \sum_{N_\nu \geq 0} Q_{N_1, \ldots, N_\nu} \prod_{\alpha=1}^{\nu} (\zeta_\alpha^{N_\alpha}/N_\alpha!).$$

Требуется доказать, что из (2) следует групповое разложение

$$(3)\quad \ln Z = V \sum_{j_1 \geq 0} \ldots \sum_{j_\nu \geq 0} [j]\, b_{j_1, \ldots, j_\nu}(T) \prod_{\alpha=1}^{\nu} \zeta_\alpha^{j_\alpha}, \qquad [j] = \frac{j!}{\prod_{\alpha=1}^{\nu} j_\alpha!},$$

$$j = \sum_{\alpha=1}^{\nu} j_\alpha,$$

и найти связь групповых интегралов $b_{j_1,\ldots,j_\nu}$ с конфигурационными интегралами $Q_{l_1,\ldots,l_\nu}$. (Целесообразность введения множителя $[j]$ в определение групповых интегралов разъясняется ниже.)

В принципе это можно сделать, например, обобщив метод [9] на случай смеси газов, но подобное доказательство было бы чрезвычайно громоздким и трудоемким. Известно, однако, что для чистых газов правильная связь между b_j и Q_l получается, если положить $Z = 1 + x$ и формально разложить

$$\ln Z = \ln(1+x), \quad x = \sum_{N \geqslant 1} Q_N \zeta^N / N!$$

в ряд по степеням x [10], хотя в действительности при разумных плотностях газа $|x| \gg 1$ и подобное разложение незаконно. Причина состоит в том, что b_j не зависят от плотности, и поэтому искомые соотношения между b_j и Q_l можно получить при любой плотности, в том числе и такой, когда $|x| < 1$ и разложение $\ln(1+x)$ по x сходится. Такой же подход мы применим и к смеси газов (2), обозначив

$$\ln Z = \ln(1+x), \quad x = \sum_{N_1 \geqslant 0} \ldots \sum_{N_\nu \geqslant 0} Q_{N_1,\ldots,N_\nu} \prod_{\alpha=1}^{\nu} (\zeta_\alpha^{N_\alpha}/N_\alpha!) \tag{4}$$

и положив в (4) $Q_{0,\ldots,0} = 0$. Записывая

$$\ln(1+x) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} x^m / m \tag{5}$$

и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\Pi \zeta_\alpha^{j_\alpha}$ в (3) и (4), (5), получим искомое соотношение

$$b_{j_1,\ldots,j_\nu} = \frac{1}{[j]\,V} \sum_{\{j\}} (-1)^{m-1} (m-1)! \times$$
$$\times \prod_{l_1=0}^{j_1} \ldots \prod_{l_\nu=0}^{j_\nu} \left(Q_{l_1,\ldots,l_\nu} \Big/ \prod_{\alpha=1}^{\nu} l_\alpha! \right)^{m_{l_1,\ldots,l_\nu}} \Big/ m_{l_1,\ldots,l_\nu}! . \tag{6}$$

В (6) суммирование ведется во всем непронумерованным разбиениям совокупности частиц $\{j\} = \{j_1,\ldots,j_\nu\}$ на группы, так что в данном разбиении $m_{l_1,\ldots,l_\nu}$ групп содержат по l_1 частиц 1-го сорта и т.д., l_ν частиц ν-го сорта, причем всего имеется

$$\sum_{l_1=0}^{j_1} \ldots \sum_{l_\nu=0}^{j_\nu} l_\alpha m_{l_1,\ldots,l_\nu} = j_\alpha \tag{7}$$

частиц каждого α-го сорта, и все разбиение состоит из m групп,

$$\sum_{l_1=0}^{j_1} \ldots \sum_{l_\nu=0}^{j_\nu} m_{l_1,\ldots,l_\nu} = m.$$

Как мы видим, формула (6) выведена без каких-либо предположений о характере взаимодействия частиц. В попарно-аддитивном приближении она следует из соотношений, полученных в [7], а при $\nu = 1$ переходит в выражение для b_j чистого газа [9, 10].

Вычисления по формуле (6) показывают, что при данном j (3) все выражения для $b_{j_1,\ldots,j_\nu}$ имеют одинаковую структуру, независимо от того, какие сорта частиц и в каких количествах входят в совокупность $\{j_1, \ldots, j_\nu\}$. Например, при $\nu = 2$ и $j = 2$ и 3

$$(8) \quad b_{20} = \frac{1}{2!V}(Q_{20} - V^2), \; b_{11} = \frac{1}{2!V}(Q_{11} - V^2),$$

$$(9) \quad b_{30} = \frac{1}{3!V}(Q_{30} - 3Q_{20}V + 2V^3), \; b_{21} = \frac{1}{3!V}[Q_{21} - (Q_{20} + 2Q_{11})V + 2V^3].$$

Если взаимодействие между частицами разных сортов одинаково, то $b_{20} = b_{11}$, $b_{30} = b_{21}$, что и обеспечивается введением множителя $[j]$.

При $\nu > 2$ расчеты по формуле (6) становятся затруднительными из-за громоздкости схем разбиений j частиц на группы (7). Заметим, однако, что для вычисления любого j-частичного группового интеграла достаточно располагать формулой, определяющей "ключевой" групповой интеграл $b_{1,1,\ldots,1}$ в j-компонентной смеси, учитывающий взаимодействие j различных частиц. Эту формулу легко получить из (6), (7), замечая, что в данном случае $l_\alpha = 0; 1$ и $m_{l_1, \ldots, l_\nu} = 0; 1$. Пусть $Q_l(\alpha_1, \ldots, \alpha_l) \equiv Q_{\ldots 1 \ldots 1 \ldots 1 \ldots}$ – l-частичный групповой интеграл, учитывающий взаимодействие частиц сортов $\alpha_1, \ldots, \alpha_l$. Пусть также данное разбиение рассматриваемых j частиц на m групп содержит группу из l_1 частиц сортов $\alpha_1^{(1)}, \ldots, \alpha_{l_1}^{(1)}$ и т.д., группу из l_m частиц сортов $\alpha_1^{(m)}, \ldots, \alpha_{l_m}^{(m)}$, так что

$$(10) \quad \sum_{k=1}^{m} l_k = j.$$

Тогда

$$(11) \quad b_{1,\ldots,1} = \frac{1}{j!V}\sum(-1)^{m-1}(m-1)!\prod_{k=1}^{m} Q_{l_k}(\alpha_1^{(k)}, \ldots, \alpha_{l_k}^{(k)}),$$

где суммирование ведется по всем пронумерованным разбиениям частиц на группы (10).

При $\nu = 2$ из (11) следует выражение для b_{11} (8). Отождествляя частицы 1 и 2 сорта, из этого выражения получим формулу для $b_{20} = b_2$. При $\nu = 3$ из (11)

$$(12) \quad b_{111} = \frac{1}{3!V}[Q_{111} - (Q_{110} + Q_{101} + Q_{011})V + 2V^3].$$

Отождествляя в (12) частицы 1 и 3, получим формулу для $b_{210} = b_{21}$, а отождествляя все три частицы, – формулу для $b_{300} = b_{30} = b_3$. Точно так же, получив из (11) формулу для "ключевого" группового интеграла b_{1111}, легко вывести выражения для любых других четырехчастичных групповых интегралов типа b_{31}, b_{22}, b_{211}, b_4.

В классическом приближении

$$(13) \quad \begin{aligned} Q_{N_1, \ldots, N_\nu} &= \int W_{N_1, \ldots, N_\nu}(1_1, \ldots, N_1; \ldots; 1_\nu, \ldots, N_\nu) \prod_{\alpha=1}^{\nu}\prod_{i=1}^{N_\alpha} di, \\ W_{N_1, \ldots, N_\nu} &= \exp\left[-\frac{1}{kT}\Phi_{N_1, \ldots, N_\nu}(1_1, \ldots, N_1; \ldots; 1_\nu, \ldots, N_\nu)\right], \end{aligned}$$

где $\Phi_{N_1, \ldots, N_\nu}$ – энергия взаимодействия N_1 частиц 1-го сорта, ..., N_ν частиц ν-го сорта. Подставляя (13) в (6), получим

$$(14) \quad b_{j_1, \ldots, j_\nu} = \frac{1}{j!V}\int S_{j_1, \ldots, j_\nu}(1_1, \ldots, j_1; \ldots; 1_\nu, \ldots, j_\nu) \prod_{\alpha=1}^{\nu}\prod_{i=1}^{j_\alpha} di,$$

где $S_{j_1, \ldots, j_\nu}$ – групповая функция совокупности $\{j_1, \ldots, j_\nu\}$ частиц. Структура j-частичной групповой функции $S_{1, \ldots, 1}(1_1, \ldots, 1_j)$, определяющей в соответствии с (14) "ключевой" групповой интеграл $b_{1, \ldots, 1}$, как видно из (11), полностью совпадает со структурой групповых функций чистого газа $S_j(1, \ldots, j)$ ([9]) с точностью до замены номера сорта частицы на номер самой частицы. Так, при $j = 2$ и 3

(15) $$S_{11}(1,2) = W_{11}(1,2) - 1,$$

(16) $$S_{111}(1,2,3) = W_{111}(1,2,3) - W_{110}(1,2) - W_{101}(1,3) - W_{011}(2,3) + 2$$

и т.д. (ср. (15) с (8) и (16) с (12)). Из соотношений для "ключевых" групповых функций типа (15), (16) легко получим формулы для любых других групповых функций смеси, отождествляя в этих соотношениях частицы разных сортов: например, $S_{20}(1,2)$ из (15), $S_{30}(1,2,3)$ и $S_{21}(1,2,3)$ из (16).

Формулы (13) – (16) остаются справедливыми в рамках статистики Больцмана и в квазиклассическом приближении, если для вычисления $Q_{N_1, \ldots, N_\nu}$ воспользоваться разложением Вигнера – Уленбека ([11])

(17) $$Q_{N_1, \ldots, N_\nu} = Q^{\text{кл}}_{N_1, \ldots, N_\nu} + \sum_{n \geq 1} \int W_{N_1, \ldots, N_\nu} \delta^{(n)}_{N_1, \ldots, N_\nu} \prod_{\alpha=1}^{\nu} \prod_{i=1}^{N_\alpha} di,$$

где $Q^{\text{кл}}_{N_1, \ldots, N_\nu}$ подсчитывается по (13), а $\delta^{(n)}_{N_1, \ldots, N_\nu}$ – квантовые поправки, первая из которых, как показано в ([11]), для сферически-симметричных частиц имеет вид

$$\delta^{(1)}_{N_1, \ldots, N_\nu} = -\frac{\hbar^2}{24(kT)^3} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{1}{m_\alpha} [\nabla_{i\alpha} \Phi_{N_1, \ldots, N_\nu}(1_1, \ldots, N_1; \ldots$$
$$\ldots; 1_\nu, \ldots, N_\nu)]^2.$$

Из (17) следует, что для вычисления $b_{j_1, \ldots, j_\nu}$ в квазиклассическом приближении следует заменить величины $W_{l_1, \ldots, l_\nu}$, через которые выражаются групповые функции $S_{j_1, \ldots, j_\nu}$, на

$$\tilde{W}_{N_1, \ldots, N_\nu} = \exp(-\tilde{\Phi}_{N_1, \ldots, N_\nu}/kT),$$

где

$$\tilde{\Phi}_{N_1, \ldots, N_\nu} = \Phi_{N_1, \ldots, N_\nu} - kT \ln\left(1 + \sum_{n \geq 1} \delta^{(n)}_{N_1, \ldots, N_\nu}\right)$$

есть псевдопотенциал, эффективно учитывающий в рамках статистики Больцмана "дифракционные" квантовые эффекты, сопутствующие взаимодействию частиц и, в отличие от "эффектов симметрии", весьма существенные для химически реагирующих газов.

Московский энергетический институт

Поступило
1 VII 1980

ЛИТЕРАТУРА

[1] *А.М. Семенов*, Теплофиз. высоких температур, т. 12, 1167 (1974). [2] *В.И. Мика, А.М. Семенов*, там же, т. 15, 268 (1977). [3] *В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Кремп*, Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле, М., "Мир", 1979. [4] *А.М. Семенов*, В сб.: Тр. МЭИ. Инженерная теплофизика, в. 115, М., 1972, стр. 6. [5] *Дж. Уленбек, Дж. Форд*, Лекции по статистической механике, М., "Мир", 1965. [6] *Дж. Е. Майер*, В кн.: Термодинамика газов, М., "Машиностроение", 1970, стр. 415. [7] *K. Fuchs*, Proc. Roy. Soc. (London), v. A. 179, 408 (1942). [8] *Р.А. Раджабов*, Теоретич. и матем. физ., т. 23, 244 (1975). [9] *Б.В. Зеленер, В.И. Мика и др.*, ДАН, т. 232, 562 (1977). [10] *Т. Хилл*, Статистическая механика, М., ИЛ., 1960. [11] *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц*, Статистическая физика, ч. 1, М., "Наука", 1976.