



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. М. Семенов, К теории групповых разложений  
для смесей реальных газов. Групповые интегралы,  
*Докл. АН СССР*, 1981, том 256, номер 4, 841–844

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.172

25 января 2025 г., 23:16:44



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 (<sup>1, 2</sup>) и неидеальной частично ионизованной плазмы (<sup>3</sup>). Высокая скорость сходимости этих разложений обусловлена специфическим попарно-неаддитивным характером энергии многочастичных взаимодействий в химически реагирующих газах (<sup>1, 4</sup>). Теоретической основой групповых разложений служит первая теорема Майера (<sup>5</sup>). В стандартной статистической термодинамике она доказывается в предположении о попарной аддитивности энергии взаимодействия между частицами как для чистых газов (<sup>5, 6</sup>), так и для смесей реальных газов (<sup>6, 7</sup>). Для чистых газов ее доказательство может быть выполнено и без этого предположения (<sup>8, 9</sup>). 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  $\nu$ -компонентной смеси записывается известным образом:

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

где  $Z_{N_1, \dots, N_\nu}$  — статистическая сумма системы, содержащей в объеме  $V$   $N_\alpha$  частиц сорта  $\alpha$ ,  $1 \leq \alpha \leq \nu$ , а  $\mu_\alpha$  — химический потенциал частицы  $\alpha$ -го сорта. Введя активность частиц сорта  $\alpha$

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

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

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

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

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

Требуется доказать, что из (2) следует групповое разложение

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

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

и найти связь групповых интегралов  $b_{j_1, \dots, j_\nu}$  с конфигурационными интегралами  $Q_{i_1, \dots, i_\nu}$ . (Целесообразность введения множителя  $[j]$  в определение групповых интегралов разъясняется ниже.)

В принципе это можно сделать, например, обобщив метод <sup>(9)</sup> 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  $Q_j$  получается, если положить  $Z = 1 + x$  и формально разложить

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

в ряд по степеням  $x$  (<sup>10</sup>), 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  $Q_j$  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

$$(4) \quad \ln Z = \ln(1+x), \quad x = \sum_{N_1 \geq 0} \dots \sum_{N_\nu \geq 0} Q_{N_1, \dots, N_\nu} \prod_{\alpha=1}^{\nu} (z_\alpha^{N_\alpha} / N_\alpha!)$$

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

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

и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $\prod z_\alpha^{j_\alpha}$  в (3) и (4), (5), получим искомое соотношение

$$(6) \quad b_{j_1, \dots, j_\nu} = \frac{1}{[j] V} \sum_{\{j\}} (-1)^{m-1} (m-1)! \times \\ \times \prod_{i_1=0}^{j_1} \dots \prod_{i_\nu=0}^{j_\nu} \left( Q_{i_1, \dots, i_\nu} / \prod_{\alpha=1}^{\nu} i_\alpha! \right)^{m_{i_1, \dots, i_\nu}} / m_{i_1, \dots, i_\nu}!$$

В (6) суммирование ведется во всем не пронумерованном разбиении совокупности частиц  $\{j\} = \{j_1, \dots, j_\nu\}$  на группы, так что в данном разбиении  $m_{i_1, \dots, i_\nu}$  групп содержат по  $i_1$  частиц 1-го сорта и т.д.,  $i_\nu$  частиц  $\nu$ -го сорта, причем всего имеется

$$(7) \quad \sum_{i_1=0}^{j_1} \dots \sum_{i_\nu=0}^{j_\nu} i_\alpha m_{i_1, \dots, i_\nu} = j_\alpha$$

частиц каждого  $\alpha$ -го сорта, и все разбиение состоит из  $m$  групп,

$$\sum_{i_1=0}^{j_1} \dots \sum_{i_\nu=0}^{j_\nu} m_{i_1, \dots, i_\nu} = m.$$

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

Вычисления по формуле (6) показывают, что при данном  $j$  (3) все выражения для  $b_{j_1, \dots, j_\nu}$  имеют одинаковую структуру, независимо от того, какие сорта частиц

и в каких количествах входят в совокупность  $\{j_1, \dots, j_\nu\}$ . Например, при  $\nu = 2$  и  $j = 2$  и  $3$

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

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

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  $b_{1,1,\dots,1}$  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  $m_{1,1,\dots,1,\nu} = 0; 1$ .

Пусть  $Q_l(\alpha_1, \dots, \alpha_l) \equiv Q_{\dots 1 \dots 1 \dots 1 \dots} - l$ -частичный групповой интеграл, учитывающий взаимодействие частиц сортов  $\alpha_1, \dots, \alpha_l$ . Пусть также данное разбиение рассматриваемых  $j$  частиц на  $m$  групп содержит группу из  $l_1$  частиц сортов  $\alpha_1^{(1)}, \dots, \alpha_{l_1}^{(1)}$  и т.д., группу из  $l_m$  частиц сортов  $\alpha_1^{(m)}, \dots, \alpha_{l_m}^{(m)}$ , так что

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

Тогда

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

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

$$(13) \quad Q_{N_1, \dots, N_\nu} = \int W_{N_1, \dots, N_\nu}(1_1, \dots, N_1; \dots; 1_\nu, \dots, N_\nu) \prod_{\alpha=1}^{\nu} \prod_{i=1}^{N_\alpha} di,$$

$$W_{N_1, \dots, N_\nu} = \exp \left[ - \frac{1}{kT} \Phi_{N_1, \dots, N_\nu}(1_1, \dots, N_1; \dots; 1_\nu, \dots, N_\nu) \right],$$

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

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

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

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

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

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  $Q_{N_1, \dots, N_\nu}$  воспользоваться разложением Вигнера — Уленбека (11)

$$(17) \quad Q_{N_1, \dots, N_\nu} = Q_{N_1, \dots, N_\nu}^{\text{кп}} + \sum_{n \geq 1} \int W_{N_1, \dots, N_\nu} \delta_{N_1, \dots, N_\nu}^{(n)} \prod_{\alpha=1}^{\nu} \prod_{i=1}^{N_\alpha} di,$$

где  $Q_{N_1, \dots, N_\nu}^{\text{кп}}$  подсчитывается по (13), а  $\delta_{N_1, \dots, N_\nu}^{(n)}$  — квантовые поправки, первая из которых, как показано в (11), для сферически-симметричных частиц имеет вид

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

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

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

где

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

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

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