

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. М. Семенов, К теории групповых разложений для смесей реальных газов. Термодинамические функции, *Докл. АН СССР*, 1981, том 256, номер 5, 1111–1115

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: 18.97.14.88

15 января 2025 г., 06:14:25



ЛИТЕРАТУРА

¹Л.Н. Сеница, Оптика и спектроскопия, т. 44, в. 6, 1099 (1978). ²В.П. Лопасов, А.М. Солодов, IV Всесоюз. симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, тез. докл., Томск, 1978, стр. 263. ³J.M. Flaud, C. Camy-Peyret et al., J. Molec. Spectrosc., v. 75, № 3, 339 (1979). ⁴J.M. Flaud, C. Camy-Peyret, Molec. Phys., v. 26, № 4, 811 (1973).

УДК 533.21.001

ФИЗИКА

А.М. СЕМЕНОВ

**К ТЕОРИИ ГРУППОВЫХ РАЗЛОЖЕНИЙ ДЛЯ СМЕСЕЙ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ.
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ**

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

Термодинамические функции реальных газов и газовых смесей обычно вычисляют, используя вириальные разложения (по степеням плотности газа). Соответствующие соотношения хорошо известны (^{1, 2}). В то же время для расчетов термодинамических свойств неидеальных химически реагирующих газов в рамках метода исходных атомов вириальные разложения оказываются непригодными, а эффективными являются групповые разложения (по степеням активностей) (³⁻⁵). В литературе приводятся групповые разложения давления и плотностей компонентов смеси реальных газов (⁶). В наших работах (⁷⁻⁹), посвященных расчетам термодинамических свойств неидеальных реагирующих газов методом исходных атомов, мы вычисляли и другие термодинамические функции — энтальпию, энтропию, теплоемкость, скорость звука. Вывод формул для расчета этих величин с использованием групповых разложений нетривиален и в данной работе мы сочли полезным его продемонстрировать.

Используя обозначения работы (¹⁰), запишем групповое разложение термодинамического потенциала ν -компонентной смеси газов в большом каноническом ансамбле:

$$(1) \quad \Omega = -kT \ln Z = -VkT \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_\nu > 0} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu}(T) \prod_{\beta=1}^{\nu} \zeta_{\beta}^{j_{\beta}}$$

где ζ_{α} — активность α -го компонента, выражающаяся через химический потенциал частицы α -го сорта μ_{α} ,

$$(2) \quad \zeta_{\alpha} = \varphi_{\alpha}(T) \exp(\mu_{\alpha}/kT), \quad \varphi_{\alpha} = Z_{\alpha}(T, V)/V$$

(Z_{α} — статистическая сумма одной частицы сорта α), а $\tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu}$ — определенный обычным образом групповой интеграл (⁶), который учитывает взаимодействие j_1 частиц 1-го сорта и т.д., j_ν частиц ν -го сорта и связан с введенными нами в (¹⁰) "симметричными" групповыми интегралами b_{j_1, \dots, j_ν} соотношением

$$\tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu} = \left[\left(\sum_{\alpha=1}^{\nu} j_{\alpha} \right)! / \prod_{\alpha=1}^{\nu} j_{\alpha}! \right] b_{j_1, \dots, j_\nu}$$

При этом $\tilde{b}_{0, \dots, 0} = 0$, $\tilde{b}_{1, 0, \dots, 0} = \dots = \tilde{b}_{0, \dots, 0, 1} = 1$.

Из (1) легко находим групповое разложение давления смеси

$$(3) \quad p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = - \frac{\Omega}{V} = kT \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_\nu > 0} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu} \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_\beta^{j_\beta},$$

а также средние числа частиц

$$\bar{N}_\alpha = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_\alpha} \right)_{T, V, \mu_{\beta \neq \alpha}} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \xi_\alpha} \right)_{T, V, \xi_{\beta \neq \alpha}} \left(\frac{\partial \xi_\alpha}{\partial \mu_\alpha} \right)_T = - \frac{\xi_\alpha}{T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \xi_\alpha} \right)_{T, V, \xi_{\beta \neq \alpha}}$$

и групповые разложения концентраций (плотностей) компонентов

$$(4) \quad \rho_\alpha = \bar{N}_\alpha / V = \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_\nu > 0} j_\alpha \tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu} \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_\beta^{j_\beta}, \quad 1 \leq \alpha \leq \nu.$$

Состав смеси выражается в мольных долях компонентов

$$(5) \quad x_\alpha = \frac{\bar{N}_\alpha}{\bar{N}} = \frac{\rho_\alpha}{\rho}, \quad \bar{N} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \bar{N}_\alpha, \quad \rho = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \rho_\alpha, \quad \sum_{\alpha=1}^{\nu} x_\alpha = 1.$$

Заметим, что для смеси идеальных газов ($\tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu} = 0$, если хотя бы один из индексов $j_\alpha > 1$) из (3, 4) следует

$$(6) \quad \Omega = -pV = -VkT \sum_{\alpha=1}^{\nu} \xi_\alpha, \quad \rho_\alpha = \xi_\alpha, \quad p = \rho kT.$$

Чтобы вывести выражения для прочих термодинамических функций смеси, преобразуем вначале соотношение (2), замечая, что химический потенциал чистого идеального газа сорта α с учетом (6) при стандартном давлении p_0 (стандартный химический потенциал) равен

$$\mu_\alpha^\circ(T) = kT \ln [p_0 / \varphi_\alpha(T) kT],$$

откуда следует

$$(7) \quad \xi_\alpha = (p_0 / kT) \exp \{ [\mu_\alpha - \mu_\alpha^\circ(T)] / kT \}.$$

В дальнейшем нам также понадобятся стандартные энтропия s_α° , энтальпия h_α° , изобарная и изохорная теплоемкости $c_{p\alpha}^\circ$ и $c_{v\alpha}^\circ$ в расчете на частицу α -го сорта:

$$s_\alpha^\circ(T) = - \frac{d\mu_\alpha^\circ}{dT}, \quad h_\alpha^\circ(T) = \mu_\alpha^\circ + T s_\alpha^\circ, \quad c_{p\alpha}^\circ(T) = \frac{dh_\alpha^\circ}{dT}, \quad c_{v\alpha}^\circ = c_{p\alpha}^\circ - k.$$

Теперь выведем групповое разложение для энтропии смеси

$$(8) \quad S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \xi} - \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \xi_\alpha} \right)_{T, V, \xi_{\beta \neq \alpha}} \left(\frac{\partial \xi_\alpha}{\partial T} \right)_{\mu_\alpha}.$$

Продифференцируем (7) по температуре:

$$\left(\frac{\partial \xi_\alpha}{\partial T} \right)_{\mu_\alpha} = \frac{\xi_\alpha}{kT} \left[s_\alpha^\circ(T) - k \ln \frac{e \xi_\alpha kT}{p_0} \right].$$

Тогда из (1), (8) с учетом (4), (5) получим для энтропии смеси в расчете на молекулу выражение

$$(9) \quad s = \frac{S}{\bar{N}} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} x_\alpha \left[s_\alpha^\circ(T) - k \ln \frac{e \xi_\alpha kT}{p_0} \right] + \frac{k}{\rho} \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_\nu > 0} \frac{d}{dT} (T \tilde{b}_{j_1, \dots, j_\nu}) \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_\beta^{j_\beta}.$$

Энтальпия смеси

$$H = \sum_{\alpha=1}^{\nu} \bar{N}_{\alpha} \mu_{\alpha} + TS$$

с использованием (7), (9) приводится к групповому разложению

$$(10) \quad h = \frac{H}{\bar{N}} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} x_{\alpha} h_{\alpha}^{\circ}(T) + \frac{kT}{\rho} \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} \frac{d}{dT} (T \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}}) \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_{\beta}^{j_{\beta}}$$

Вторые производные от Ω по параметрам состояния T и ρ имеют более сложный вид. Из (3) получим групповые разложения изотермической сжимаемости и термического коэффициента давления

$$(11) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = k \frac{T}{\rho} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} j_{\alpha} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}} \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_{\beta}^{j_{\beta}} \right] \left(\frac{\partial \ln \xi_{\alpha}}{\partial \ln \rho} \right)_T,$$

$$(12) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} = k \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} \frac{d}{dT} (T \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}}) \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_{\beta}^{j_{\beta}} + \\ + k \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} j_{\alpha} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}} \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_{\beta}^{j_{\beta}} \right] \left(\frac{\partial \ln \xi_{\alpha}}{\partial \ln T} \right)_{\rho}.$$

Из (9) с учетом соотношения $C_V = T(\partial S/\partial T)_{\rho}$ найдем групповое разложение теплоемкости при постоянном объеме

$$(13) \quad c_v = \frac{C_V}{\bar{N}} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} x_{\alpha} c_{v\alpha}^{\circ}(T) + \frac{kT}{\rho} \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} \frac{d^2}{dT^2} (T \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}}) \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_{\beta}^{j_{\beta}} + \\ + k \sum_{\alpha=1}^{\nu} \left[\frac{1}{\rho} \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} j_{\alpha} \frac{d}{dT} (T \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}}) \prod_{\beta=1}^{\nu} \xi_{\beta}^{j_{\beta}} - x_{\alpha} \right] \left(\frac{\partial \ln \xi_{\alpha}}{\partial \ln T} \right)_{\rho}.$$

Производные от ξ_{α} по T и ρ , фигурирующие в (11)–(13), являются решениями системы линейных алгебраических уравнений, которую получим, дифференцируя по соответствующему параметру соотношения (4):

$$(14) \quad \sum_{\beta=1}^{\nu} \left[\sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} j_{\alpha} j_{\beta} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}} \prod_{\gamma=1}^{\nu} \xi_{\gamma}^{j_{\gamma}} \right] \left(\frac{\partial \ln \xi_{\beta}}{\partial \ln \rho} \right)_T = \rho_{\alpha}, \quad 1 \leq \alpha \leq \nu;$$

$$(15) \quad \sum_{\beta=1}^{\nu} \left[\sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} j_{\alpha} j_{\beta} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}} \prod_{\gamma=1}^{\nu} \xi_{\gamma}^{j_{\gamma}} \right] \left(\frac{\partial \ln \xi_{\beta}}{\partial \ln T} \right)_{\rho} = \\ = -T \sum_{j_1 > 0} \dots \sum_{j_{\nu} > 0} j_{\alpha} \frac{d}{dT} \tilde{b}_{j_1, \dots, j_{\nu}} \prod_{\gamma=1}^{\nu} \xi_{\gamma}^{j_{\gamma}}, \quad 1 \leq \alpha \leq \nu.$$

Прочие термодинамические функции, представляющие интерес, — изобарную теплоемкость c_p , скорость звука a и т.п. — легко вычислить, используя полученные соотношения и дифференциальные уравнения термодинамики; например,

$$c_p = c_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} / \rho^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T, \quad a = \left[\frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \right]^{1/2}.$$

Соответствующие групповые разложения термодинамических функций чистого газа вытекают из полученных соотношений при $\nu = 1$. Так, из (3), (4)

имеем термическое уравнение состояния

$$p/kT = \sum_{j \geq 1} b_j \xi^j, \quad \rho = \sum_{j \geq 1} j b_j \xi^j;$$

из (9), (10) – калорические уравнения состояния

$$s = s^\circ(T) - k \ln(e \xi kT/p_0) + \frac{k}{\rho} \sum_{j \geq 1} \frac{d}{dT} (T b_j) \xi^j,$$

$$h = h^\circ(T) + \frac{kT}{\rho} \sum_{j \geq 1} \frac{d}{dT} (T b_j) \xi^j.$$

Выражения (11)–(13) существенно упрощаются, так как уравнения (14), (15) при $\nu = 1$ решаются явно:

$$\left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \ln \rho} \right)_T = \frac{\rho}{\sum_{j \geq 1} j^2 b_j \xi^j}, \quad \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \ln T} \right)_\rho = -T \frac{\sum_{j \geq 1} j \frac{d}{dT} b_j \xi^j}{\sum_{j \geq 1} j^2 b_j \xi^j}.$$

Так, например, групповое разложение изохорной теплоемкости приобретает вид

$$c_v = c_v^\circ(T) + \frac{kT}{\rho} \left[\sum_{j \geq 1} \frac{d^2}{dT^2} (T b_j) \xi^j - T \left(\frac{\sum_{j \geq 1} j \frac{d}{dT} b_j \xi^j}{\sum_{j \geq 1} j^2 b_j \xi^j} \right)^2 \right].$$

Полученные выше групповые разложения термодинамических функций реальных газов тесно связаны с соотношениями для расчета состава и термодинамических свойств смеси химически реагирующих и идеальных газов. Действительно, будем интерпретировать акт взаимодействия a_{k1} частиц 1-го сорта и т.д., $a_{k\nu}$ частиц ν -го сорта как образование "математической группы" A_k с "химической формулой"

$$(16) \quad A_k \equiv (A_1)_{a_{k1}} \dots (A_\nu)_{a_{k\nu}}, \quad \nu + 1 \leq k \leq n,$$

а учитывающий это взаимодействие групповой интеграл обозначим

$$b_k \equiv \tilde{b}_{a_{k1}, \dots, a_{k\nu}}.$$

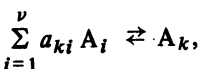
Введем по определению активность математической группы (16)

$$(17) \quad \xi_k = b_k \prod_{i=1}^{\nu} \xi_i^{a_{ki}}, \quad \nu + 1 \leq k \leq n.$$

В обозначениях (16), (17) термодинамический потенциал рассматриваемой ν -компонентной смеси реальных газов (1) примет вид

$$(18) \quad \Omega = -VkT \sum_{k=1}^n \xi_k.$$

Но сравнивая (18) и (6), мы приходим к выводу, что в точности такой же вид имеет термодинамический потенциал n -компонентной смеси идеальных газов. Соотношения же (17) представляют собой не что иное, как уравнения химического равновесия по отношению к протекающим в этой смеси реакциям образования соединений A_k (16) из исходных частиц A_1, \dots, A_ν :



причем величины b_k играют роль констант равновесия по активностям (или по концентрациям) этих реакций. А это означает, что все термодинамические свой-

ва рассматриваемого реального газа и соответствующей ему идеально-газовой смеси реагирующих математических групп совершенно идентичны. Ранее подобный вывод был сделан лишь для термического уравнения состояния (¹¹).

Сформулированный выше результат позволил нам при проведении расчетов (⁷⁻⁹) воспользоваться стандартным алгоритмом вычисления состава и термодинамических свойств химически реагирующих идеальных газов, заменив в нем константы равновесия соответствующими групповыми интегралами. При этом учитывалось, что в отличие от констант равновесия групповые интегралы могут быть и отрицательными, если отвечающие им сочетания исходных атомов (16) не приводят к образованию устойчивых связанных состояний — физических групп (молекул).

Московский энергетический институт

Поступило
2 VII 1980

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Гирифельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961. ² Э. Мейсон, Т. Сперлинг, Вириальное уравнение состояния, М., "Мир", 1972. ³ А.М. Семенов, В сб.: Тр. МЭИ. Инженерная теплофизика, в. 115, М., 1972, стр. 6. ⁴ А.М. Семенов, Теплофиз. высоких температур, т. 12, 1167 (1974). ⁵ В. Эбелинг, В. Крефт, Д. Кремт, Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле, М., "Мир", 1979. ⁶ Дж.Е. Майер, В кн.: Термодинамика газов, М., "Машиностроение", 1970, стр. 415. ⁷ А.М. Семенов, В.И. Мика, В сб.: Тр. МЭИ. Свойства веществ, циклы и процессы, М., 1975, стр. 9. ⁸ В.И. Мика, А.М. Семенов, Теплофиз. высоких температур, т. 15, 268 (1977). ⁹ В.М. Гефтер, В.И. Мика, А.М. Семенов, Расчет состава и термодинамических свойств неидеальных химически реагирующих газов (Теплофизические свойства веществ. Обзорная информация), М., 1976. ¹⁰ А.М. Семенов, ДАН, т. 256, № 4 (1981). ¹¹ Т. Хилл, Статистическая механика, М., ИЛ, 1960.

УДК 669.725:539.548.73

ФИЗИКА

М.Я. ФУКС, П.Г. ЧЕРЕМСКОЙ, А.С. ПАНИКАРСКИЙ, А.С. КАПЧЕРИН,
И.И. ПАПИРОВ, Г.Ф. ТИХИНСКИЙ, В.С. ШОКУРОВ

АНИЗОТРОПИЯ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ БЕРИЛЛИЯ

(Представлено академиком А.Ф. Беловым 11 VII 1980)

Вследствие малого линейного коэффициента ослабления рентгеновских лучей бериллий является очень удобным объектом исследования малоуглового рассеяния (м.у.р.) на сравнительно толстых образцах. Пластическая деформация бериллия хорошо изучена, установлены все системы скольжения и разрушения; сильно анизотропный характер пластической деформации и разрушения облегчает исследование начальных стадий образования микротрещин по плоскостям спайности (0001) и (11 $\bar{2}$ 0) (¹). Бериллий очень слабо растворяет большинство примесей, которые даже при низких концентрациях могут образовать дисперсные выделения, к которым чувствительно м.у.р. По этой причине интенсивность малоуглового рассеяния должна быть чувствительной к состоянию материала. Кроме того, вследствие сильной анизотропии термического расширения и скольжения по границам зерен поликристаллов можно ожидать, что при высокотемпературной