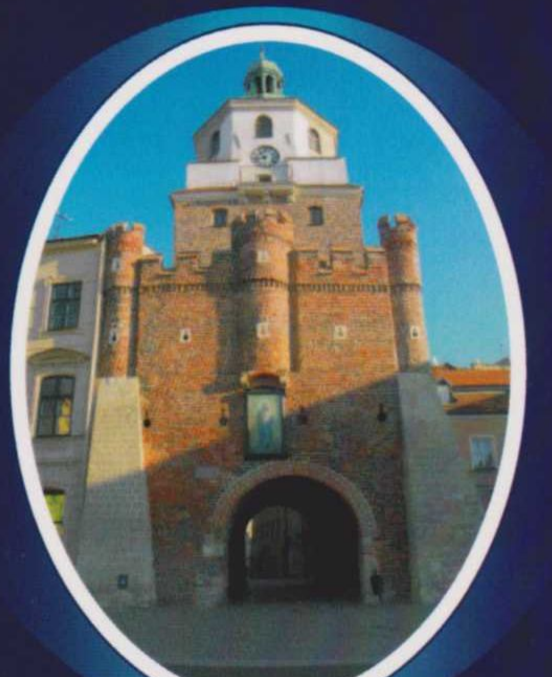
ISSN 1730-8658

MOTROL

MOTORYZACJA I ENERGETYKA ROLNICTWA

MOTORIZATION AND POWER INDUSTRY IN AGRICULTURE



TOM 12 A

LUBLIN 2010

ISSN 1730-8658

Opracowanie redakcyjne: Mykoła Veremijenko i Elena Horbenko
Weryfikacja tekstów w języku angielskim: Inna Stryukova
Skład i łamanie: Hanna Krasowska-Kołodziej Projekt okładki: Eugeniusz Krasowski Fotografia na okładce: Janusz Laskowski
Opracowanie plastyczne okładki: Barbara Jarosik
Adres redakcji: Komisja Motoryzacji i Energetyki Rolnictwa PAN Oddział w Lublinie ul. Wielkopolska 62, 20-725 Lublin
tel./fax. (+48) 081 526 93 27
e-mail: eugeniusz.krasowski@up.lublin.pl
prace drukowane w MOTOROL-u i w Tece znajdują sie w
http://www.pan-ol.lublin.pl

Wydawca

KOMISJA MOTORYZACJI I ENERGETYKI ROLNICTWA PAN ODDZIAŁ W LUBLINIE
PAŃSTWOWY UNIWERSYTET ROLNICZY W MYKOŁAJEWIE UNIWERSYTET PRZYRODNICZY W LUBLINIE

Nakład 150 + 16 egz. Ark. druku 16

Druk: Centrum Wydawnicze Państwowego Uniwersytetu Rolniczego w Mykołajewie

MOTROL, 2010, 12A, 71-77

ГРУППОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОНФИГУРАЦИОННОГО ИНТЕГРАЛА НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В ОБЛАСТИ ПЛОТНЫХ СОСТОЯНИЙ

Michael Ushkats, Sergiy Koval, Stanislav Koval

National university of shipbuilding by him. adm. Makarova
Boulevard of heroes to Stalingrad 9, Mykolayiv 54025, Ukraine

Mykolayiv State Agrarian University, Ukraine
Krylova Street 17, Mykolayiv 54040

Аннотация. В рамках группового разложения Майера были получены выражение для конфигурационного интеграла и уравнение состояния неидеального газа, которые могут использоваться в более широкой области состояний по сравнению с традиционным вириальным разложением.

Ключевые слова: конфигурационный интеграл, групповое разложение, неприводимый интеграл, вириальное уравнение состояния.

ВСТУПЛЕНИЕ

Предложенное Майером [1] разложение конфигурационного интеграла неидеального газа в виде суммы групповых интегралов уже давно входит во все учебники по статистической физике, физической химии и другим смежным областям знаний. Столь же прочно закрепилось в науке полученное Майером вириальное разложение для давления, коэффициенты B_k которого однозначно связаны с соответствующими неприводимыми интегралами β_k :

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1}\beta_k \ .$$

Так, уже каноническим стало выражение второго вириального коэффициента через потенциал парного взаимодействия молекул $u(r_{12})$ ([2-11] и др.)

$$B_2 = 2\pi\int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}}\right) r_{12}^2 dr_{12} \ .$$

Однако при этом часто «забывают», что вывод вириального разложения в [1] имеет четкие ограничения. Майер рассматривал большую статистическую сумму и использовал разложения для плотности частиц и логарифма активности по степеням активности и плотности, соответственно. Это ограничивает справедливость вывода только областью малых активностей и не слишком больших плотностей, на что неоднократно в своей работе указывает сам Майер [1].

В связи с этим встает вопрос о настоящем поведении конфигурационного интеграла в групповом разложении Майера и соответствующего термического уравнения состояния в области плотных состояний.

Целью данной работы было получение выражения конфигурационного интеграла Q_N для N частиц неидеального газа в приближении парноаддитивного потенциала межчастичного взаимодействия через неприводимые интегралы β_k без указанных выше ограничений, и анализ его поведения при различных плотностях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Майер получил выражение для Q_N через групповые интегралы b_j:

$$Q_N = V^N N! \sum_{\{m_i\}} \prod_{j=1}^{N} \frac{b_j^{m_j}}{m_j!} , \tag{1}$$

где: $\{m_i\}$ – набор из N натуральных чисел, удовлетворяющий условию:

$$\sum_{j=1}^{N} j \cdot m_i = N . \tag{1a}$$

В свою очередь, любой групповой интеграл выражается через неприводимые β_k или безразмерные величины $\alpha_k = \frac{\beta_k}{V^k}$:

$$b_j = j^{-2} \sum_{\{n_k\}} \prod_{k=1}^{j-1} \frac{(j \cdot \alpha_k)^{n_k}}{n_k!} , \tag{2}$$

где: $\{n_k\}$ – набор из (j-1) натуральных чисел, удовлетворяющий условию:

$$\sum_{k=1}^{j-1} k \cdot n_k = j - 1 . \tag{2a}$$

Выражение (1) с учетом (2) и условий (1a), (2a), даже с применением современной вычислительной техники, является очень сложным для анализа и практического использования. Поэтому Майер использовал большую статистическую сумму и применил интересный математический подход.

Будем использовать похожий метод. Если есть функция:

$$F_0(z) = \exp\left(\sum_j b_j z^j \right), \tag{3}$$

то выражение $\frac{Q_N}{V^N N!}$, согласно (1), есть ничто иное, как коэффициент A_N при z^N в разложении этой функции по степеням z:

$$F_0(z) = \sum_N A_N z^N . \tag{4}$$

Подобным образом, выражение $j^2 b_j$ в (2) является коэффициентом при y^{j-1} в разложении функции $\exp\left(\sum_k j\alpha_k y^k \right)$ по степеням y.

Рассмотрим функцию $f(y,z)=\frac{z}{y}\exp\left(\sum_k \alpha_k y^k\right)$. Величина $j^2 b_j z^j$ может быть найдена как коэффициент при y^{j-1} в разложении $\left(z\cdot\exp\left(\sum_k \alpha_k y^k\right)\right)^j$ в ряд Лорана, т. е. выражена через интеграл:

$$j^2 b_j z^j = \frac{1}{2\pi i}\oint f^j dy .$$

Поскольку $\sum_{j\geq 1} f^j = \frac{f}{1-f}$, то, изменяя порядок суммирования и интегрирования, получаем:

$$\sum_{j\geq 1} j^2 b_j z^j = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{z}{y\cdot\exp\left(-\sum \alpha_k y^k\right)-z}dy .$$

Подинтегральная функция имеет полюс первого порядка при:

$$z = y\cdot\exp\left(-\sum \alpha_k y^k\right), \tag{5}$$

и значение интеграла (вычета этой функции) определяется путем замены знаменателя его производной при соответствующей (5) величине y:

$$\sum_{j\geq 1} j^2 b_j z^j = \frac{y}{1-\sum_{k\geq 1} k\alpha_k y^k} .$$

С использованием (5) имеем:

$$\sum_{j\geq 1} j b_j z^j = \int_0^z \frac{\sum_{j\geq 1} j^2 b_j z^j}{z} dz = y ,$$

и

$$\sum_{j\geq 1} b_j z^j = \int_0^z \frac{\sum_{j\geq 1} j b_j z^j}{z} dz = y\left[1-\sum_{k\geq 1}\left(\frac{k}{k+1}\right)\alpha_k y^k\right].$$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

С учетом последнего выражения, переходя в разложении (4) функции (3) от переменной z к переменной y, связанной с ней формулой (5), приходим к выводу, что величина $\frac{Q_N}{V^N N!}$ является коэффициентом при y^N в разложении по степеням y следующей функции:

$$F(y)=\left(1-\sum_{k\geq 1} k\alpha_k y^k\right)\exp\left(y\left[1-\sum_{k\geq 1}\frac{k}{k+1}\alpha_k y^k\right]+N\sum_{k\geq 1}\alpha_k y^k\right).$$

Для определения этого коэффициента возможны различные подходы, в частности, используя разложение $F(y)$ в ряд Тейлора:

$$Q_N = V^N \cdot \left(\frac{\partial^N F}{\partial y^N} \right)_{y=0},$$

получаем искомое выражение для конфигурационного интеграла:

$$Q_N = V^N (N-1)! \left(R_{N-1} - \sum_{k=1}^{N-1} k R_{N-k-1} \alpha_k \right), \tag{6}$$

где: R_n – величина, определяющаяся рекурсивным соотношением:

$$R_n = \frac{1}{n} \left(R_{n-1} - \sum_{i=1}^{n-1} i\alpha_i \left[N R_{n-i} - R_{n-i-1} \right] \right), \tag{7}$$

при $R = 1$ и $R_n = 0$ если $n < 0$.

Конечно, выражение (6) не является столь же удобным для анализа и использования, как результаты, полученные Майером, но зато и не имеет таких ограничений. Действительно, переменные y и z (у Майера плотность и активность, соответственно) должны отвечать определенным математическим условиям (подробнее см. [1]), что не влияет на общность приведенного вывода, в отличие от вывода Майера.

Согласно выражению (6) термическое уравнение состояния должно иметь вид:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \sum_{k \ge 1} \frac{k}{k+1} x_k + \frac{\sum_{i \ge 1} \frac{i R_{N-i}}{N^i} \left(\sum_{k \ge i} \frac{k}{k+1} x_k \right)}{R_{N-1} - \sum_{k=1}^{N-1} \frac{k R_{N-k-1}}{N^k} x_k}, \tag{8}$$

где: $x_k = N^k \alpha_k = \beta_k \left(\frac{N}{V} \right)^k$.

Полученное уравнение состояния (8) отличается от вириального наличием сложной дроби в конце, которая, как показали расчеты, близка к нулю при малой плотности, но вносит большой вклад в области плотных состояний.

Не смотря на столь сложный вид выражений (6)-(8), возможности современной вычислительной техники позволяют проводить расчеты по ним, практически, для сколь угодно больших N.

На рис.1 представлены зависимости величины $\frac{\ln Q_N}{N}$ от x_1 при $x_2 = x_3 = x_4 = \ldots = 0$ (т.е. с учетом только первого неприводимого интеграла) для разных значений N. Из рисунка видно как с ростом числа частиц графики быстро сходятся к некоторой регулярной зависимости от x_1, что, во-первых, отвечает условию аддитивности свободной энергии в термодинамическом пределе, а во-вторых, позволяет использовать при практических расчетах не слишком большие N. Кроме того, в области $x_1 > 1$ видно значительное отличие указанной зависимости от линейной $x_1/2$ (пунктир), следующей из вывода Майера.

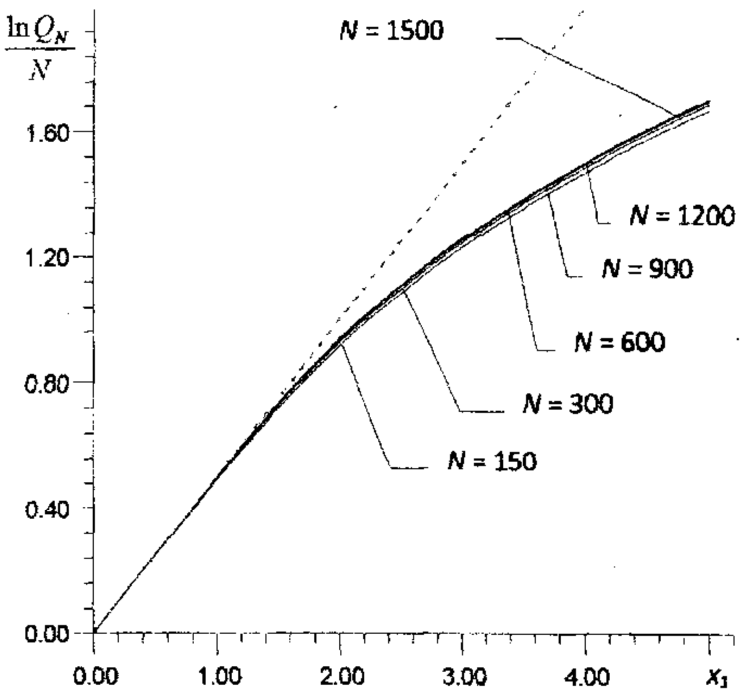


Рис.1. Зависимости $\frac{\ln Q_N}{N}$ от $x_1 = \beta_1 \frac{N}{V}$ согласно (6) для различного числа частиц N

Fig.1. Dependences of $\frac{\ln Q_N}{N}$ on $x_1 = \beta_1 \frac{N}{V}$ according to (6) for various particle

На рис.2 показаны изотермы, соответствующие уравнению состояния (8) с учетом только первого неприводимого интеграла ($\beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = \ldots = 0$) для разных значений N. Там же пунктиром показана изотерма, соответствующая вириальному уравнению со вторым вириальным коэффициентом (т.е. тоже с учетом только первого неприводимого интеграла). На фоне практически полного совпадения кривых в области разреженных состояний видно принципиальное отличие их поведения при повышении плотности. В частности, уравнение (8) не расходится при больших плотностях, так как это делает вириальное.

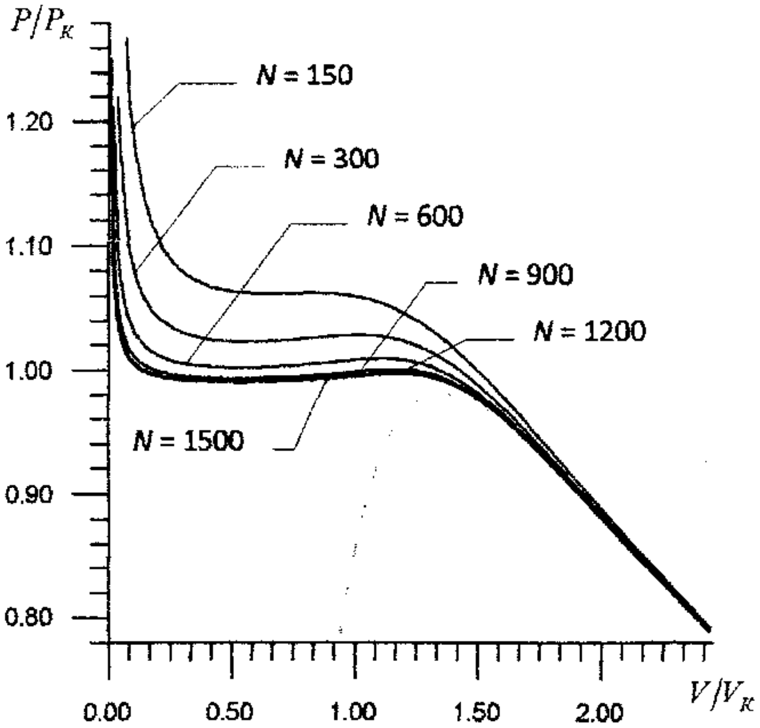


Рис.2. Критические изотермы уравнения состояния (8)
Fig.2. The critical isotherms of the state equation (8)

ВЫВОДЫ

В целом, полученные в рамках метода группового разложения Майера выражения для конфигурационного интеграла (6) и соответствующего термического уравнения состояния (8), хоть и не представляются удобными для практического использования, но в области плотных состояний демонстрируют значительные отличия в поведении неидеального газа по сравнению с традиционным вириальным разложением. Это, с одной стороны, накладывает серьезные ограничения на область применимости вириального разложения, а с другой стороны, указывает на необходимость дальнейших исследований в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж.Майер, М.Гепперт-Майер.:Статистическая механика. М.: Мир, 1980. 544 с.
2. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц.: Статистическая физика. Часть I. М.: Наука, 1976. 584 с.
3. Р.Фейнман.: Статистическая механика. Курс лекций. М.: Мир, 1975. 407 с.
4. Р.Кубо.: Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.

5. М.П.Вукалович, И.И.Новиков.: Уравнение состояния реальных газов. М.-Л.: ГЭИ, 1948. 340 с.
6. С.Мейсон, Т.Сперлинг.: Вириальное уравнение состояния. М.: Мир, 1972. 280 с.
7. О.М. Полторак.: Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
8. Н.А. Смирнова.: Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. 456 с.
9. Isihara A.: Statistical physics. Academic Press, 1971. 438 p.
10. Huang K.: Statistical mechanics. John Wiley & Sons, 1987. 493 p.
11. Pathria R.K.: Statistical mechanics. Butterworth-Heinemann. 1996, 529 p.

CLUSTER EXPANSION OF THE CONFIGURATIONAL PARTITION FUNCTION OF A NON-IDEAL GAS FOR HIGH PRESSURE STATES

Summary. With the Mayer cluster expansion method, the expression for the configurational partition function of a non-ideal gas, as well as the corresponding state equation, has been derived, that may be applied in the more wide ranges of states in comparison with the conventional virial expansion.

Keywords: configurational partition function, cluster expansion, irreducible integral, virial equation of state.

Reviewer: Yury Seleznyov, Prof. Sc. D. Eng.