УДК 519.21 + 537.86

О ВИРИАЛЬНОМ РАЗЛОЖЕНИИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОДНОАТОМНЫХ ГАЗОВ

ABOUT VIRIAL EXPANSION OF MONATOMIC GASES STATE EQUATION

Ю.П. Вирченко, Л.П. Данилова
Yu.P. Virchenko, L.P. Danilova

Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail:virch@bsu.edu.ru;

Аннотация. В работе, на основе алгебраического метода вычисления производящей функции числа графов с помеченными вершинами, не содержащих вершин сочленения, получена формула вириального разложения давления в равновесной статистической механике одноатомных газов.

Resume. On the basis of the algebraic method of generating function calculation that permits to determine the number of graphs with labeled vertices which do not contain any articulation vertices, the formula of the virial expansion of gas' pressure in the equilibrium statistical mechanics of monatomic gases is found.

Ключевые слова: производящая функция, графики Майера, древесные графы, уравнение состояния, вириальное разложение.
Key words: generating function, Mayer's graphics, tree graphs, state equation, virial expansion.

Введение

Исследование газа одноатомных молекул малой плотности в рамках равновесной статистической механики, в частности, вычисление его уравнения состояния, под которым понимается выражение давления газа как функции от его плотности ρ и температуры T, осуществляется на основе так называемого *вириального разложения* [1]. Это разложение представляет собой разложение давления газа $P = (\rho, T)$ в степенной ряд по его плотности ρ,

$$\frac{P}{T} = \sum_{n=1}^{\infty} c^n \rho^n \tag{1}$$

Здесь T - абсолютная температура газа, выраженная в энергетических единицах. Коэффициенты c_n, $n \in N$ вычисляются на основе последовательности коэффициентов b_n, $n \in N$, которые определяют следующие *групповые разложения* давления и плотности в степенные ряды по параметру z, который в теории газов называется *активностью*,

$$\frac{P}{T} = \sum_{n=1}^{\infty} z^n b_n\,(T), \rho = \sum_{n=1}^{\infty} n z^n b_n\ \ (\mathrm{T}) \tag{2}$$

Последовательности функций $b_n(T)$ от температур при $n \geq 2$ вычисляются явно на основе так называемых *групповых интегралов*

$$b_n = \frac{V^{-1}}{n!}\int_{\Omega^n}\sum_{\Gamma^n}\prod_{\{i,j\}\in\Psi}\left(\frac{e^{-\Phi(q_i-q_j)}}{T}-1\right)dq_1\dots dq_n \qquad (3)$$

где Φ(q) - парный потенциал взаимодействия между молекулами, Ω - ограниченная область в R^3 расположения молекул газа (сосуд), а V - ее объем; суммирование в представленной формуле осуществляется по всем связанным графам $\Gamma_n =< I_n, \Psi >$ с помеченными n вершинами (по поводу терминологии теории графов см. [2]), а произведение осуществляется по ребрам каждого такого фиксированного графа. В групповых разложениях (2) функция $b_1 \equiv 1$. Точно также в вириальном разложении (1) коэффициент $c_1 = 1$.

Для вычисления коэффициентов c_n, $n \geq 2$ нужно выразить каждый из них при фиксированном n через групповые функции $b_l(T)$, $l = 1 \div n$. Эту задачу не удается решить в общем виде. Поэтому в литературе для практических расчетов ограничиваются такими выражениями для $n = 1 \div N$ для фиксированного N. После этого решается вторая задача -- вычисляются групповые функции $b_n(T) = 1 \div N$ посредством приближенного вычисления групповых интегралов, указанных в формуле (4). Здесь мы продемонстрируем решение первой задачи, ограничиваясь$N = 5$. С этой целью, введем несколько иные обозначения:

$$b_n(T) \equiv \frac{\beta_n(T)}{n!}, \beta_1 = 1 \qquad (4)$$

(В дальнейшем, зависимость $\beta_n(T)$ от температуры как от параметра будем опускать и писать просто β_n.) Тогда разложения (2) и (3) записываются в виде

$$\frac{P}{T} = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{z^n}{n!}\beta_n, \rho = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{z^n}{(n-1)!}\beta_n \qquad (5)$$

Введем обозначения α_n, $n \in N$ для коэффициентов разложения активности z в ряд по степеням плотности ρ,

$$z = \sum_{n=1}^{\infty}\alpha_n \rho^n, \alpha_1 = 1$$

Тогда в принятом нами приближении, ограничиваясь степенями по ρ вплоть до пятой включительно, имеем

$$z = \rho + \alpha_2\rho^2 + \alpha_3\rho^3 + \alpha_4\rho^4 + \alpha_5\rho^5,$$

$$z^2 = \rho^2 + 2\rho(\alpha_2\rho^2 + \alpha_3\rho^3 + \alpha_4\rho^4) + \alpha_2^2\rho^4 + 2\alpha_2\alpha_3\rho^5 \qquad (6)$$

$$z^3 = \rho^3 + 3\rho^2(\alpha_2\rho^2 + \alpha_3\rho^3) + 3\alpha_2^2\rho^5, z^4 = \rho^4 + 4\alpha_2\rho^5,$$

$$z^5 = \rho^5 \qquad (7)$$

Подставим эти разложения в разложение (7), ограничиваясь вплоть до пятой степени по z (так как $z \sim \rho, z \to 0$),

$$\rho = z + \beta_2 z^2 + \frac{1}{2}\beta_3 z^3 + \frac{1}{6}\beta_4 z^4 + \frac{1}{24}\beta_5 z^5$$

Тогда, приравнивая нулю коэффициенты отдельно при каждой степени $\rho^l, l = 2,3,4,5$, получим

$$\alpha_2 = -\beta_2, \qquad \alpha_3 = 2\beta_2^2 - \frac{1}{2}\beta_3, \qquad \alpha_4 = -5\beta_2^3 + \frac{5}{2}\beta_2\beta_3 - \frac{1}{6}\beta_4,$$

$$\alpha_5 = 14\beta_2^4 - \frac{21}{2}\beta_2^2\beta_3 + \beta_2\beta_4 + \frac{3}{4}\beta_3^2 - \frac{1}{24}\beta_5$$

Теперь, подстановкой полученных выражений для α_j через коэффициенты $\beta_j, j = 1 \div 5$ в (6),(7) получается вириальное разложение (1) для уравнение состояния $P(\rho, T)$ с точностью до ρ^5,

$$\frac{P}{T} = \rho + c_2\rho^2 + c_3\rho^3 + c_4\rho^4 + c_5\rho^5 \tag{8}$$

где

$$c_2 = \frac{1}{2}\beta_2, \qquad c_3 = \beta_2^2 - \frac{1}{3}\beta_3, \qquad c_4 = \frac{3}{2}\beta_2\beta_3 - \frac{1}{8}\beta_4 - \frac{5}{2}\beta_2^3, \tag{9}$$

$$c_5 = 7\beta_2^4 - 6\beta_2^2\beta^3 + \frac{2}{3}\beta_2\beta_4 + \frac{1}{2}\beta_3^2 - \frac{1}{30}\beta_5 \tag{10}$$

Введем последовательность чисел $\gamma_n, n \in \boldsymbol{N}$ которые вычисляются по формуле, аналогичной той, согласно которой вычисляются коэффициенты β_n (см. (4), (5)), а именно положим

$$\gamma_n = V^{-1}\int_{\Omega^n} \sum_{\Gamma^n}^{*} \prod_{\{i,j\}\in\Psi} (\frac{e^{-\Phi(q_i-q_j)}}{T} - 1)\, dq_1 \dots dq_n$$

где сумма со звездочкой означает, что учитываются вклады только от связных графиков с n помеченными вершинами, которые не содержат вершин сочленения. Тогда, непосредственно перебирая всевозможные склейки связных графиков из графиков без вершин сочленения, находим

$$\beta_3 = \gamma_3 + 3\gamma_2^2, \qquad \beta_4 = \gamma_4 + 12\gamma_2\gamma_3 + 16\gamma_2^3 \tag{11}$$

$$\beta_5 = \gamma_5 + 20\gamma_2\gamma_4 + 15\gamma_3^2 + 150\gamma_2^2\,\gamma_3 + 125\gamma_2^4 \tag{12}$$

Таким образом, подставляя в формулы (9), (10) выражения для коэффициентов $\beta_j, j = 2,3,4,5$ через числа $\gamma_k, k = 2,3,4,5$, находим

$$c_2 = -\frac{1}{2}\gamma_2,\ c_3 = -\frac{1}{3}\gamma_3, \qquad c_4 = -\frac{1}{8}\gamma_4, \qquad c_5 = -\frac{1}{30}\gamma_5$$

Следовательно, тогда окончательное выражение для P имеет вид

$$P = \rho - \frac{1}{2}\gamma_2\rho^2 - \frac{1}{3}\gamma_3\rho^3 - \frac{1}{8}\gamma_4\rho^4 - \frac{1}{30}\gamma_5\rho^5$$

В общем случае, применяя рассуждения аналогичные тем, которые были использованы в работе [3], получается следующая формула:

$$\frac{P}{T} = \rho\left[1 - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m\gamma_{m+1}}{m+1} \cdot \frac{\rho^m}{(m-1)!}\right] \tag{13}$$

Список литературы
References

1. Майер Дж., Гепперт-Майер М. 1980. Статистическая механика. М.: Мир,546.
Mayer J.E., Goeppert-Mayer M. 1977. Statistical mechanics . New York: John Wiley & Sons, Inc.
2. Харари Ф., Палмер Э. 1997. Перечисление графов. М.: Мир.
Harary F., Palmer E.M. 1972. Graphical Enumeration. New-York: Academic Press.
3. Вирченко Ю.П., Остапенко Л.П. 2015. Определение числа древесных графов над конечным множеством вершин. Белгородский государственный университет Научные ведомости. Математика и Физика. 11(208); 39: 37-43. Virchenko Yu.P., Ostapenko L.P.2015. Number evaluation of tree graphs with finite vertices set. Belgorod State University Scientific Bulletin. Mathematics & Physics. 11(208); 39: 37-43.