

Ймовірнісні методи опису рівноважного термодинамічного стану двохкомпонентних взаємодіючих сумішей

Тарас Володимирович Голубець

Мат. I-ої кат., Інститут прикладних проблем механіки математики ім.Я.С. Підстригача, 79060,
Наукова.3b, Львів, e-mail: taras.holubets@gmail.com

Абстракт. В квазістатичному наближенні згідно рівності приросту хімічних потенціалів компонент суміші сухого повітря та водяної пари у поєднанні з умовами фазової рівноваги означено безрозмірну питому одночастинкову ентропію пароповітряної суміші. Визначено одночастинкові функції густини розподілу для компонент суміші з врахуванням температурного впливу. Записано вирази для ймовірностей спостереження молярної частки компонент суміші, звідки отримано функції густин розподілу для досліджуваної величини у випадку не взаємодіючих та взаємодіючих компонент суміші. Взаємодію між різносортиними частинками суміші описано ймовірнісними методами через двохчастинкові функції розподілу. Розглянуто основні способи побудови та розрахунку симетризованих або рівноважних двохчастинкових функцій розподілу. Згідно принципу максимуму інформаційної ентропії та математичних методів функціонального інтегрування записано вирази для визначення статистичної суми та рівноважної ентропії двокомпонентної взаємодіючої неідеальної пароповітряної суміші.

Ключові слова: статистична термодинаміка, ентропія, рівноважний стан газової суміші, об'єм інформації, розподіл ймовірностей, густина функції розподілу, неперервна величина.

Вступ. Основна ідея даної публікації виникла у автора в контексті більш загальної задачі, а саме опису рівноважного термодинамічного стану багатофазних (компонентних) середовищ за допомогою неklasичних (неканонічних) методів рівноважної статистичної механіки [1,6,7,8-10], коли інформація про енергетичний стан такої системи є не повною або не достатньою для застосування класичної статистичної механіки. В такому випадку необхідно відмовитися від звиклих уявлень координатно-фазового простору [6] та інтерпретувати термодинамічний стан системи за допомогою ймовірнісних (макроскопічних) методів [8-9] при умові, що відома функція густини розподілу для досліджуваних екстенсивних (динамічних) фізичних величин та набір середніх (спостережуваних) значень, які у стані термодинамічної рівноваги повинні співпадати з експериментально вимірюваними характеристиками системи.

В такому випадку необхідно відмовитися від звиклих уявлень координатно-фазового простору [6] та інтерпретувати термодинамічний стан системи за допомогою ймовірнісних (макроскопічних) методів [8-9] при умові, що відома функція густини розподілу для досліджуваних екстенсивних (динамічних) фізичних величин та набір середніх (спостережуваних) значень, які у стані термодинамічної рівноваги повинні співпадати з експериментально вимірюваними характеристиками системи.

З точки зору фізичної інтерпретації досліджуваного рівноважного процесу використовується принцип максимуму інформаційної ентропії системи [8-10] за Шенноном [5], згідно якого знаходимо статистичну суму термодинамічної системи. Математично це відображається у вигляді задачі пошуку екстремуму функціоналу Больцмана-Лагранджа-Шеннона [10] при забезпеченні виконання умов повноти [1].

Об'єкт досліджень. Розглянемо математичні ймовірності $P(x_v^*)$ та $P(x_a^*)$ подій, що дві однакові за змістом одномірні неперервні фізичні величини x_v та x_a приймають фіксовані

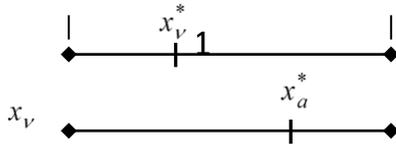
значення x_{σ}^* , тут (Рис.1) з постійного інтервалу $\sigma = \{v, a\}$ можливих або спостережуваних (вимірюваних) значень x_{σ} ($0 \leq x_{\sigma} \leq 1$) при умові, що величини є взаємопов'язані між собою через співвідношення $x_v + x_a = 1$ у формі закону збереження.

У випадку, коли відомі відповідні функції густин розподілу [1], для ймовірностей даних величин отримуємо вирази

$$P(x_{\sigma}^*) = \int_0^{x_{\sigma}^*} f_{x_{\sigma}}(\xi) d\xi = \int_{1-x_{\sigma}^*}^1 f_{x_{\sigma}}(1-\eta) d\eta,$$

тут $f_{x_{\gamma}}(\xi)$, де $\gamma = \{a, v\}$ - густина (щільність) ймовірності або функція густини розподілу неперервної величини.

Дозвольте означити одночастинкові функції розподілу для компонент суміші



$$f_{x_v}(\xi, T) = \text{Exp}\left(\alpha(T) \frac{\langle M \rangle}{M_v} \xi \text{Ln}[\xi]\right)$$

$$f_{x_a}(\eta, T) = \text{Exp}\left(-\beta(T) \frac{\langle M \rangle}{M_a} \eta \text{Ln}[\eta]\right),$$

Рис.1. Схематичне зображення взаємопов'язаних x_v^* та x_a^* подій.

тут через $\alpha(T) = \text{Ln}[T/T_{cr2}] + 1$ та $\beta(T) = \text{Ln}[T/T_{cr2}] + 1$ означено температурні поправки до функцій розподілу, $T = T_{cr1} + t(T_{cr2} - T_{cr1})$ - термодинамічна температура,

$$N[f_{x_{\sigma}}^t] = \iint_{\delta \in \{0,1\}} f_{x_{\sigma}}(\xi, t) d\xi dt \equiv \iint_{\delta \in \{0,1\}} f_{x_{\sigma}}^t(\xi) d\xi dt \quad \text{and} \quad \sigma = \{v, a\} -$$

відповідні критичні значення (точки кристаоізації T_{cr1} і кипіння T_{cr2} води), t - безрозмірний температурний параметер.

Враховуючи граничні умови

$$\langle P_{\alpha}^{(+)}(0) \rangle = \langle P_{\alpha}^{(-)}(1) \rangle = 0 \quad \langle P_{\alpha}^{(+)}(1) \rangle = \langle P_{\alpha}^{(-)}(0) \rangle = 1, \quad \alpha = \{L, R\},$$

тут $\langle P_{\alpha}^{(+)}(x) \rangle$ і $\langle P_{\alpha}^{(-)}(x) \rangle$ - ймовірнісні властивості взаємодії між компонентами суміші

$$\langle P_L^{(+)}(x) \rangle = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \int_0^x f_{x_v}^t(\xi) d\xi - \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \int_x^1 f_{x_a}^t(1-\eta) d\eta \right)$$

$$\langle P_R^{(+)}(x) \rangle = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \int_0^x f_{x_a}^t(\xi) d\xi - \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \int_x^1 f_{x_v}^t(1-\eta) d\eta \right),$$

ми отримуємо ненормовані співвідношення для функції розподілу

$$\bar{g}_S^{(II)}(T, x) = 1 - g_{L1}^{(+)}(x) g_{L2}^{(-)}(1-x) + g_{L1}^{(+)}(0) g_{L2}^{(-)}(1) =$$

$$= 1 - g_{R1}^{(+)}(1-x) g_{R2}^{(-)}(x) + g_{R1}^{(+)}(1) g_{R2}^{(-)}(0),$$

де

$$g_{L1}^{(+)}(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{f'_{x_v}(x)}{N[f'_{x_v}]} + \frac{f'_{x_a}(1-x)}{N[f'_{x_a}]} \right) - \frac{1}{2} \frac{1}{N[f]} (f(x) + f(1-x))$$

$$g_{R1}^{(+)}(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{f'_{x_a}(x)}{N[f'_{x_a}]} + \frac{f'_{x_v}(1-x)}{N[f'_{x_v}]} \right) - \frac{1}{2} \frac{1}{N[f]} (f(x) + f(1-x))$$

Тут $g_{L2}^{(-)}(x) = -g_{L1}^{(+)}(x)$ і $g_{R2}^{(-)}(x) = -g_{R1}^{(+)}(x)$ є протидежними або реверсними розподілами.

Рівноважна одночастинкова інформаційна ентропія для двокомпонентної суміші водяної пари і сухого повітря при відомих через процедуру симетризації функціях розподілу $\bar{g}_{eqv}^{(I)}(T, x)$ і $\bar{g}_{eqv}^{(II)}(T, x)$ [6] ми можемо записати у вигляді

$$\bar{\sigma}_0^{(k)}(T, x) = -Ln[\bar{g}_{eqv}^{(k)}(x, T)] = Ln[\Omega_{(k)}(T, x)], \quad (1)$$

тут $\bar{\sigma}_0^{(k)}(T, x)$ є одночастинкова інформаційна ентропія, де $k = \{I, II\}$ є плаваючий індекс для символного позначення присутності або відсутності взаємодії між компонентами, $\Omega_{(k)}(T, x)$ є статистична сума для невзаємодіючої (I) і взаємодіючої (II) двокомпонентної суміші.

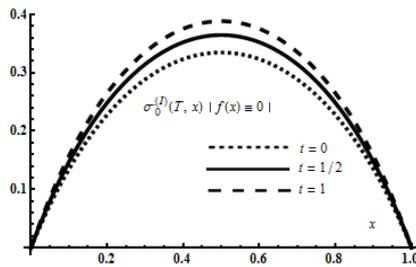


Рис.1. Рівноважна інформаційна двочастинкова односортна ентропія $\bar{\sigma}_0^{(I)}(T, x)$ для не взаємодіючих компонент водяної пари і сухого повітря.

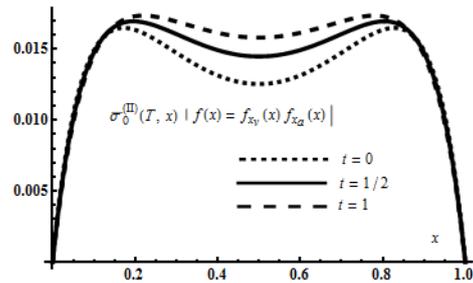


Рис.2. Рівноважна інформаційна двочастинкова двосортна ентропія $\bar{\sigma}_0^{(II)}(T, x)$ для взаємодіючих компонент водяної пари і сухого повітря.

На Рис.1 та Рис.2 є зображено одночастинкову рівноважну інформаційну ентропію (1) для двокомпонентної суміші водяної пари і сухого повітря при відсутності ($f(x) \equiv 0$ - випадок I) і наявності ($f(x) = f_{x_v}(x)f_{x_a}(x)$ - випадок II) взаємодії відповідно.

Тоді еквівалентна або рівноважна двочастинкова функція розподілу приймає вигляд

$$\bar{g}_{eqv}(x, T) = 1 / \text{Exp}[1 + \beta(x, T)] \equiv 1 / \Omega(T, x)$$

де $\Omega(T, x) = \text{Exp}[1 + \beta(x, T)]$ є статистична сума [6] двокомпонентної суміші.

Висновки. У випадку відсутності взаємодії між компонентами суміші ми отримуємо (див. рис. 1) прості максимуми в досліджуваній системі. Взаємодія між компонентами суміші перетворює один максимум на два максимуми (див. рис. 1) через криву ентропії. Двокомпонентна взаємодіюча система, яка частково досліджується в цьому дослідженні, має тенденцію переходити від двомаксимумної форми ентропії до одномаксимумної, коли термодинамічна температура наближається до верхнього критичного значення (прагне до точки кипіння). На жаль, ми не спостерігаємо ідеального перетворення функції розподілу (рис. 2) з двох максимумів в один максимум, оскільки міжчастинкова взаємодія не описується на молекулярному рівні.

Ймовірнісні методи оцінки взаємодії між компонентами суміші водяної пари та сухого повітря, виконані в цій публікації в поєднанні з екстремальним функціональним методом Больцмана-Лагранжа-Шеннона [10], забезпечують належне обґрунтування принципу максимуму ентропії та дають можливість визначити метастабільний стан цієї двокомпонентної термодинамічної системи (див. рис. 2, інтервал або область між двома максимумами ентропії) як загалом, так і з точки зору впливу зовнішньої температури на досліджувані системи.

Адекватність отриманих результатів підтверджується методами квантової механіки згідно моделі ґраткового газу.

Посилання

1. *Вентцель Е.С.* Теория вероятностей.— М.: Высшая школа, 1999, 576 с.
2. *Defay R., Prigogine I.* Surface Tension and Adsorption. – New York: Wiley & Sons, 1966, 432p.
3. *K. Denbigh.* The Principles of Chemical Equilibrium, -New York.: Cambridge University Press, 1971, p.432.
4. *Glasstone S.* Thermodynamics for Chemists.-New York: D. Van Nostrand Company, Inc., 1947, 522p.
5. *Стратонович Р.Л.* Теория информации.-М.: Советское Радио, 1975, 423с.
6. *Голубець Т.В.* Ймовірнісні методи опису рівноважного термодинамічного стану двокомпонентних взаємодіючих сумішей // Фіз.-мат. моделювання та інф. технології.– 2016. – Вип.23. – с.61-80.
7. *Tsallis C.* Introduction to Nonextensive Statistical. - Rio de Janeiro-New Mexico: Springer Science&Business Media, LLC, 2009, 382p.
8. *Гардинер К.В.* Стохастические методы в естественных науках.-М.:Мир, 1986, 528с.
9. *Ван Кампен Н.Г.* Стохастические методы в естественных науках: Теория и применение в физике, химии и биологии -М.:Мир,1986, 376с.
10. *Beck C., Schlogel F.* Thermodynamics of chaotic systems.- New York.: Cambridge University Press, 1993, 286p.

ДВОВИМІРНІ ЗАДАЧІ ТЕРМОПРУЖНОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ ТІЛ ІЗ ТРИЩИНАМИ

Гоцик Ігор Анатолійович

Волинський національний університет імені Лесі Українки, gotsyk.igor@vnu.edu.ua

Пастернак Ярослав Михайлович

Волинський національний університет імені Лесі Українки,
iaroslav.pasternak@vnu.edu.ua

Квазікристали – це унікальний клас твердих матеріалів із неперіодичною, але далекосяжною впорядкованою атомною структурою, відкритий у 1984 році ізраїльським фізиком, лауреатом Нобелівської премії (2011 р.) Даном Шехтманом. З моменту відкриття вони викликають значний інтерес завдяки незвичайним фізичним властивостям і широкому спектру потенційних застосувань. Зокрема, квазікристалічні матеріали характеризуються винятковими термомеханічними та теплоізоляційними властивостями, що зумовлені фононно-фазонною взаємодією у їхній внутрішній структурі, завдяки чому їх усе частіше використовують у сучасному приладо- та аерокосмічному машинобудуванні, а також у високотемпературних та енергоефективних технологіях.

В останні десятиліття активно досліджують як властивості квазікристалів, так і їхні потенційні застосування, а для моделювання таких матеріалів розробляють аналітичні та числові математичні методи [1], зокрема формалізм Стро для плоских задач