

В. С. ВИХРЕНКО, В. Б. НЕМЦОВ, Л. А. РОТТ

УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Микроскопическое обоснование феноменологических уравнений переноса представляет актуальную задачу статистической физики [1]. В настоящей работе процессы переноса в конденсированных многокомпонентных средах изучаются с помощью статистических функций условных распределений [2].

Рассмотрим конденсированную систему, состоящую из m различных сортов ($\gamma, \lambda, \xi, \dots$) молекул. Количество молекул γ -сорта в системе равно n_γ , а общее количество $N = \sum_{\gamma=1}^m n_\gamma$. Тогда, разбив весь объем V системы на

N равных молекулярных ячеек объемом $v = \frac{V}{N}$, введем кинетические функции распределения так, чтобы выражение $F_{sk}(\mathbf{q}_\gamma, \mathbf{p}_\gamma, \mathbf{q}_\lambda^2, \mathbf{p}_\lambda^2, \dots, \mathbf{q}_\xi^s, \mathbf{p}_\xi^s; t) \times \times d\mathbf{q}d\mathbf{p}d\mathbf{q}^2d\mathbf{p}^2 \dots d\mathbf{q}^s d\mathbf{p}^s$ определяло вероятность обнаружить молекулу сорта γ около точки \mathbf{q} с импульсом, близким к \mathbf{p} , молекулу сорта λ около точки \mathbf{q}^2 с импульсом, близким к \mathbf{p}^2 , и т. д., и при условии, что координаты $\mathbf{q}, \mathbf{q}^2, \dots, \mathbf{q}^s$ находятся в выделенном молекулярном объеме v_1 , а остальные $N - s$ молекул распределены по оставшимся $N - 1$ ячейкам так, чтобы в каждой из них находилось одновременно не более k молекул, причем $s \leq k$.

Аналогично выражение $F_{sk}^{(l)}(\mathbf{q}_\gamma, \mathbf{p}_\gamma, \dots, \mathbf{q}_\xi^{s+l}, \mathbf{p}_\xi^{s+l}; t) d\mathbf{q}d\mathbf{p} \dots d\mathbf{q}^{s+l} d\mathbf{p}^{s+l}$ дает вероятность обнаружить некоторое состояние s молекул определенных сортов в ячейке v_1 , l молекул определенных сортов в некоторой другой ячейке v_i при условии, что остальные $N - s - l$ молекул распределены по оставшимся $N - 2$ молекулярным ячейкам системы так, чтобы в каждой из них находилось одновременно не более k молекул, причем $s, l \leq k$.

Для сокращения записи введем обозначения

$$F_{sk}(\mathbf{q}_\gamma, \mathbf{p}_\gamma, \mathbf{q}_\lambda^2, \mathbf{p}_\lambda^2, \dots, \mathbf{q}_\xi^s, \mathbf{p}_\xi^s; t) = F_{sk}(\gamma, \lambda, \dots, \xi; t), \quad (1)$$

$$F_{sk}^{(l)}(\mathbf{q}_\gamma, \mathbf{p}_\gamma, \dots, \mathbf{q}_\xi^{s+l}, \mathbf{p}_\xi^{s+l}; t) = F_{sk}^{(l)}(\gamma, \dots, \xi; t).$$

Вспользуемся далее уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial D_N}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial H_N}{\partial q^{i\alpha}} \frac{\partial D_N}{\partial p^{i\alpha}} - \frac{\partial H_N}{\partial p^{i\alpha}} \frac{\partial D_N}{\partial q^{i\alpha}} \right\}, \quad (2)$$

где D_N — функция распределения динамических состояний всей системы, i указывает номер частицы, а $\alpha = 1, 2, 3$ — координаты. Под дважды

повторяющимся индексом координат подразумевается суммирование. Гамильтониан системы в предположении парного взаимодействия имеет вид

$$H_N = \sum_{\gamma=1}^m \sum_{i=1}^{n_\gamma} \frac{(\mathbf{p}_\gamma^i)^2}{2m_\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \sum_{j=1}^{n_\gamma} \sum_{i=1}^{n_\lambda} \Phi(\mathbf{q}_\gamma^j - \mathbf{q}_\lambda^i), \quad (3)$$

$\Phi(\mathbf{q}_\gamma^j - \mathbf{q}_\lambda^i) = \Phi_{\gamma\lambda}$ — потенциал парного взаимодействия между частицами γ и λ сортов. Знак штрих при суммировании означает, что при $\gamma = \lambda$ член $j = i$ исключается. m_γ — масса частицы сорта γ .

Интегрируя уравнение (2) по динамическим переменным $N - 1$ частиц и учитывая только те состояния, когда в выделенном молекулярном объеме системы v_1 находится молекула сорта γ , а остальные молекулы распределены так, что в каждой ячейке можно обнаружить не более двух молекул произвольных сортов, получим определяющее уравнение для двухиндексной функции распределения $F_{12}(\gamma, t)$

$$\frac{\partial F_{12}(\gamma; t)}{\partial t} + \frac{p^\alpha}{m_\gamma} \frac{\partial F_{12}(\gamma; t)}{\partial q^\alpha} = \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \sum_{\lambda=1}^m \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t)}{\partial p^\alpha} dq^2 dp^3, \quad (4)$$

где Ω_p — пространство импульсов, а трехиндексная функция распределения с тильдой определяется соотношением

$$\tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) = F_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) + \int_{v_2} \int_{\Omega_p} \sum_{\zeta=1}^m F_{12}^{(2)}(\gamma, \lambda, \zeta; t) dq^3 dp^3 \quad (5)$$

и выражает плотность вероятности таких состояний системы, когда в объеме v_1 находится только одна молекула сорта γ около точки (\mathbf{q}, \mathbf{p}) μ -пространства этой молекулы, в некотором другом объеме v_i находится вторая молекула сорта λ около точки $(\mathbf{q}^2, \mathbf{p}^2)$ ее μ -пространства, и в этом же объеме возможно присутствие третьей молекулы любого сорта, что и учитывается вторым слагаемым правой части.

Приведем статистический вывод феноменологических законов сохранения в многокомпонентных смесях, используя указанный выше метод условных распределений (законы сохранения соответственно для однокомпонентной системы были рассмотрены в работе [3]).

Среднее значение некоторой физической величины $\Psi_\gamma = \Psi(q_\gamma, p_\gamma; t)$, зависящей от свойств молекулы сорта γ , определяется выражением

$$\langle \Psi_\gamma \rangle = \frac{\int_{\Omega_p} \Psi_\gamma F_{12}(\gamma; t) dp}{\int_{\Omega_p} F_{12}(\gamma; t) dp} = \frac{1}{n_\gamma} \int_{\Omega_p} \Psi_\gamma F_{12}(\gamma; t) dp, \quad (6)$$

где $n_\gamma = n_\gamma(\mathbf{q}; t) = \int_{\Omega_p} F_{12}(\gamma; t) dp$ — плотность числа частиц сорта γ в точке \mathbf{q} . Плотность массы γ -компонента определяется выражением

$$\rho_\gamma(\mathbf{q}; t) = m_\gamma n_\gamma(\mathbf{q}; t). \quad (7)$$

Операция усреднения некоторой динамической величины предполагает, кроме проведения усреднения по пространству импульсов, усреднение и по макроскопически малому объему конфигурационного пространства (подробнее об этом см. в [4]). В методе условных распределений достаточно провести

усреднение по объему молекулярной ячейки, так что выражение для усредненной величины запишется в форме

$$\langle \Psi_\gamma \rangle = \frac{1}{n_\gamma} \frac{1}{v} \int_{v_1} \int_{\Omega_p} \Psi_\gamma(\mathbf{q} + \mathbf{R}, \mathbf{p}; t) \times \\ \times F_{12}(\mathbf{q} + \mathbf{R}; \mathbf{p}; t) d\mathbf{R} d\mathbf{p}, \quad \mathbf{q} \in v_1. \quad (8)$$

В дальнейшем указанная операция будет всюду подразумеваться.

Умножим выражение (4) на Ψ_γ и проинтегрируем его по пространству импульсов молекулы. В результате получим после некоторых преобразований уравнение переноса величины Ψ_γ

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_\gamma \langle \Psi_\gamma \rangle) + \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \left(\frac{n_\gamma}{m_\gamma} \langle \Psi_\gamma p^\alpha \rangle \right) = M\Psi_\gamma, \quad (9)$$

где

$$M\Psi_\gamma = \int_{\Omega_p} \left(\frac{\partial \Psi_\gamma}{\partial t} + \frac{p^\alpha}{m_\gamma} \frac{\partial \Psi_\gamma}{\partial q^\alpha} \right) F_{12}(\gamma; t) dp - \\ - \int_{V-v_1} \int_{\Omega_p} \sum_{\lambda=1}^m \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial \Psi_\gamma}{\partial p^\alpha} \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) dp dp^2 dq^2.$$

Положим $\Psi_\gamma = m_\gamma$. После подстановки в уравнение (9) и суммирования по всем сортам молекул системы приходим к уравнению непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q^\alpha} (\rho u^\alpha) = 0, \quad (10)$$

где $\rho = \sum_{\gamma=1}^m \rho_\gamma$, а средняя скорость течения \mathbf{u} определяется соотношением

$$\rho \mathbf{u} = \sum_{\gamma=1}^m \rho_\gamma \mathbf{u}_\gamma, \quad \mathbf{u}_\gamma = \frac{1}{\rho_\gamma} \int_{\Omega_p} \mathbf{p} F_{12}(\gamma; t) dp, \quad (11)$$

\mathbf{u}_γ — средняя скорость движения молекул сорта γ .

Чтобы получить закон сохранения импульса, достаточно в уравнении (9) использовать соотношение $\Psi_\gamma = p^\alpha - m_\gamma u_\gamma^\alpha$. Суммируя затем полученное выражение по всем сортам молекул системы и производя преобразования, аналогичные использованным для получения уравнений переноса в методе ББГКИ для однокомпонентных систем (см., например, [5]), с учетом операции усреднения (8) в методе условных распределений, получим

$$\rho \frac{du^\alpha}{dt} + \frac{\partial P^{\alpha\beta}}{\partial q^\beta} = 0, \quad (12)$$

где $P^{\alpha\beta}$ — тензор напряжений, состоящий из двух слагаемых:

$$P^{\alpha\beta} = P_{\text{кин}}^{\alpha\beta} + P_{\text{пот}}^{\alpha\beta}. \quad (13)$$

Кинетическая часть тензора напряжений определяется равенством

$$P_{\text{кин}}^{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=1}^m \rho_\gamma \langle v_\gamma^\alpha v_\gamma^\beta \rangle, \quad (14)$$

где $v_\gamma^\alpha = \frac{p^\alpha}{m_\gamma} - u^\alpha$ — тепловая скорость молекулы сорта γ .

Потенциальная часть

$$P_{\text{пот}}^{\alpha\beta} = - \int_{V-v_1} \int_{\Omega_p} \frac{(q^\alpha - q^{2\alpha})(q^\beta - q^{2\beta})}{2|\mathbf{q} - \mathbf{q}^2|} \times \\ \times \left\{ \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \Phi_{\gamma\lambda} \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) \right\} dq^2 dp^2 dp. \quad (15)$$

Рассматривая линейную реакцию системы, подвергнутой изотермической деформации аналогично [6, 7], получим тензор напряжений как величину, обусловленную наложенной деформацией и отсчитываемую от первоначального равновесного состояния среды:

$$\sigma_{ih} = \left\{ kT \delta_{ik} \delta_{mn} \sum_{\gamma=1}^m F_{12}(\gamma) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_{V-v_1} \frac{1}{r} \left[\sum_{\gamma, \lambda=1}^m \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi_{\gamma\lambda}(r)}{r} \right) \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda) \right] x_i x_k x_m x_n dr + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_{V-v_1} \frac{1}{r} \left[\sum_{\gamma, \lambda=1}^m \Phi_{\gamma\lambda}(r) \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda) \right] \times \right. \\ \left. \times (-x_i x_k \delta_{mn} + x_i x_m \delta_{kn} + x_k x_m \delta_{in}) dr \right\} \frac{\partial \omega_n}{\partial q^m}. \quad (16)$$

Здесь $\mathbf{r} = \mathbf{q} - \mathbf{q}^2$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}(x_1, x_2, x_3)$; \mathbf{w} — вектор смещения частицы; δ_{mn} — символ Кронекера; T — абсолютная температура; k — постоянная Больцмана.

Для упрощения (16) применим аппроксимацию функций условных распределений посредством выделения функций φ :

$$F_{12}^{(2)}(\gamma, \lambda, \varepsilon; t) = \frac{N_\varepsilon}{v} \varphi_3(\gamma, \lambda, \varepsilon; t) F_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t);$$

$$F_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) = \frac{N_\lambda}{v} \varphi_2(\gamma, \lambda; t) F_{12}(\gamma; t);$$

$$\tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) = \frac{N_\lambda}{v} \tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda; t) F_{12}(\gamma; t), \quad (17)$$

где

$$\tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda; t) = \varphi_2(\gamma, \lambda; t) \left[1 + \frac{1}{v} \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \sum_{\varepsilon=1}^m N_\varepsilon \varphi_3(\gamma, \lambda, \varepsilon; t) dq^3 dp^3 \right],$$

$N_\gamma = \frac{n_\gamma}{N}$ — мольная доля γ -компонента.

Представление многоиндексных функций распределения через функции φ оказалось полезным в применении к исследованию как однокомпонентных, так и двух- и трехкомпонентных конденсированных систем в равновесном состоянии [8—10].

В дальнейшем для однородной среды, находящейся в термодинамическом равновесии, будем применять оправданное приближение

$$F_{12}(\gamma; t) \simeq F_{11}(\gamma) \simeq \frac{N_\gamma}{v}. \quad (18)$$

Переходя к изотропной среде и предполагая, что $\tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda)$ (в равновесном случае) зависит только от расстояния r между частицами, с учетом выражений (17) и (18), после интегрирования в (16) по угловым переменным получим

$$\begin{aligned} \sigma_{ik} = & \left\{ \frac{kT}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_{r_0}^{\infty} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m N_\gamma N_\lambda \Phi'_{\gamma\lambda}(r) \tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda) r^3 dr + \right. \\ & + \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m N_\gamma N_\lambda \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi'_{\gamma\lambda}(r)}{r} \right) \tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda) r^5 dr \left. \right] \delta_{ik} \delta_{mn} + \\ & + \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m N_\gamma N_\lambda \times \\ & \times \frac{d}{dr} \left(r^4 \Phi'_{\gamma\lambda}(r) \right) \tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda) dr \left[\delta_{im} \delta_{kn} + \delta_{in} \delta_{km} \right] \left. \right\} \frac{\partial \omega_n}{\partial q^m}. \quad (19) \end{aligned}$$

Здесь r_0 — радиус молекулярной ячейки сферической формы $\left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 = v \right)$.

Как известно, для изотропной среды тензор модулей упругости имеет вид

$$c_{ikmn} = \lambda \delta_{ik} \delta_{mn} + \mu (\delta_{im} \delta_{kn} + \delta_{in} \delta_{km}), \quad (20)$$

где λ и μ — коэффициенты Ляме.

Тогда, принимая во внимание, что выражение в фигурных скобках (19) представляет собой тензор модулей упругости обычной симметрии, находим выражения для модуля изотермического всестороннего сжатия

$$\begin{aligned} k_T = & \lambda + \frac{2}{3} \mu = \frac{kT}{v} + \frac{2\pi}{9v^2} \times \\ & \times \int_{r_0}^{\infty} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi'_{\gamma\lambda}(r)}{r^2} \right) N_\gamma N_\lambda \tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda) r^6 dr \quad (21) \end{aligned}$$

и модуля сдвига

$$\mu_s = \mu_T = \mu = \frac{2\pi}{15v^2} \int_{r_0}^{\infty} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m N_\gamma N_\lambda \frac{d}{dr} \left(r^4 \Phi'_{\gamma\lambda}(r) \right) \tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda) dr. \quad (22)$$

Переход к адиабатическому модулю всестороннего сжатия производится известным образом:

$$\begin{aligned} k_s = & \frac{kT}{v} + \frac{2\pi}{9v^2} \int_{r_0}^{\infty} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m N_\gamma N_\lambda \times \\ & \times \frac{d}{dr} \left(\frac{\Phi'_{\gamma\lambda}(r)}{r^2} \right) \tilde{\varphi}_2(\gamma, \lambda) r^6 dr + \frac{Tv}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2. \quad (23) \end{aligned}$$

Здесь P — давление, c_v — теплоемкость при постоянном объеме.

Далее, усредняя с помощью (9) величину $\Psi_\gamma = \frac{(p^\alpha - m_\gamma u^\alpha)^2}{2m_\gamma}$, после суммирования по всем сортам молекул системы находим уравнение переноса кинетической части внутренней энергии

$$\begin{aligned} & \rho \frac{d\varepsilon_{\text{кин}}}{dt} + \frac{\partial j_{\text{кин}}^\alpha}{\partial q^\alpha} + P_{\text{кин}}^{\alpha\beta} D^{\alpha\beta} = \\ & = - \int_{V-v_1} \int_{\Omega_p} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^\alpha} \left(\frac{p^\alpha}{m} - u^\alpha \right) \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) dq^2 dp^2 dp, \end{aligned} \quad (24)$$

где $\varepsilon_{\text{кин}} = \frac{\langle v^2 \rangle}{2}$ — кинетическая энергия на единицу массы, определяемая соотношением

$$\sum_{\gamma=1}^m \rho_\gamma \frac{\langle v_\gamma^2 \rangle}{2} = \rho \frac{\langle v^2 \rangle}{2} = \rho \varepsilon_{\text{кин}}; \quad (25)$$

кинетическая составляющая потока тепла

$$j_{\text{кин}}^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\gamma=1}^m \rho_\gamma \langle v_\gamma^\alpha v_\gamma^2 \rangle; \quad (26)$$

тензор скоростей деформаций

$$D^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u^\alpha}{\partial q^\beta} + \frac{\partial u^\beta}{\partial q^\alpha} \right). \quad (27)$$

Чтобы получить уравнение переноса потенциальной составляющей энергии, необходимо воспользоваться кинетическим уравнением, определяющим функцию $\tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t)$.

Проинтегрируем уравнение Лиувилля (2) с учетом только тех состояний системы, когда в выделенной молекулярной ячейке v_1 находится одна молекула сорта γ , в некоторой другой молекулярной ячейке v_2 — одна молекула сорта λ , а в любой иной ячейке находится не более двух молекул. В результате получим кинетическое уравнение, определяющее функцию $F_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t)$,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t)}{\partial t} + \left\{ \frac{p^\alpha}{m_\gamma} \frac{\partial}{\partial q^\alpha} + \frac{p^{2\alpha}}{m_\lambda} \frac{\partial}{\partial q^{2\alpha}} - \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^{2\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{2\alpha}} \right\} F_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) = \int_{V-v_1-v_2} \int_{\Omega_p} \sum_{\varepsilon=1}^m \left(\frac{\partial \Phi_{\gamma\varepsilon}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial \Phi_{\lambda\varepsilon}}{\partial q^{2\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{2\alpha}} \right) \left\{ F_{12}^{(11)}(\gamma, \lambda, \varepsilon; t) + \right. \\ & \left. + \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \sum_{\zeta=1}^m F_{12}^{(12)}(\gamma, \lambda, \varepsilon, \zeta; t) dq^4 dp^4 \right\} dq^3 dp^3. \end{aligned} \quad (28)$$

Учитывая те состояния системы, когда в первой молекулярной ячейке находится молекула сорта γ , а в некоторой другой молекулярной ячейке —

две молекулы сортов λ и ε , получим уравнение, определяющее функцию $F_{12}^{(2)}(\gamma, \lambda, \varepsilon; t)$:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_{12}^{(2)}(\gamma, \lambda, \varepsilon; t)}{\partial t} + \left\{ \frac{p^\alpha}{m_\gamma} \frac{\partial}{\partial q^\alpha} + \frac{p^{2\alpha}}{m_\lambda} \frac{\partial}{\partial q^{2\alpha}} + \frac{p^{3\alpha}}{m_\varepsilon} \frac{\partial}{\partial q^{3\alpha}} - \right. \\ & \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} - \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^{2\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{2\alpha}} - \frac{\partial \Phi_{\gamma\varepsilon}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} - \frac{\partial \Phi_{\gamma\varepsilon}}{\partial q^{3\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{3\alpha}} - \\ & \left. - \frac{\partial \Phi_{\gamma\varepsilon}}{\partial q^{2\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{2\alpha}} - \frac{\partial \Phi_{\gamma\varepsilon}}{\partial q^{3\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{3\alpha}} \right\} F_{12}^{(2)}(\gamma, \lambda, \varepsilon; t) = \\ & = \int_{V-v_1-v_2} \int_{\Omega_p} \sum_{\zeta=1}^m \left(\frac{\partial \Phi_{\gamma\zeta}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} + \frac{\partial \Phi_{\lambda\zeta}}{\partial q^{2\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{2\alpha}} + \frac{\partial \Phi_{\varepsilon\zeta}}{\partial q^{3\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{3\alpha}} \right) \times \\ & \times \left\{ F_{12}^{(21)}(\gamma, \lambda, \varepsilon, \zeta; t) + \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \sum_{\xi=1}^m F_{12}^{(22)}(\gamma, \lambda, \varepsilon, \zeta, \xi; t) dq^5 dp^5 \right\} dq^4 dp^4. \quad (29) \end{aligned}$$

Здесь функции с четырьмя индексами определяют плотность вероятности конфигураций групп молекул, расположенных в трех выделенных молекулярных ячейках системы.

Проинтегрируем уравнение (29) по координатам и импульсам третьей частицы. Просуммировав затем полученное выражение по всем сортам третьей молекулы и сложив с уравнением (28), получим в соответствии с (5) уравнение, определяющее функцию $\tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t)$:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t)}{\partial t} + \left\{ \frac{p^\alpha}{m_\gamma} \frac{\partial}{\partial q^\alpha} + \frac{p^{2\alpha}}{m_\lambda} \frac{\partial}{\partial q^{2\alpha}} - \right. \\ & \left. - \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} - \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^{2\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{2\alpha}} \right\} \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) = \\ & = \int_{V-v_1-v_2} \int_{\Omega_p} \sum_{\zeta=1}^m \left(\frac{\partial \Phi_{\gamma\zeta}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial}{\partial p^\alpha} + \frac{\partial \Phi_{\lambda\zeta}}{\partial q^{2\alpha}} \frac{\partial}{\partial p^{2\alpha}} \right) \tilde{F}_{12}^{(11)}(\gamma, \lambda, \zeta; t) dq^3 dp^3, \quad (30) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{12}^{(11)}(\gamma, \lambda, \zeta; t) &= F_{12}^{(11)}(\gamma, \lambda, \zeta; t) + \int_{v_i} \int_{\Omega_p} \sum_{\varepsilon=1}^m F_{12}^{(12)}(\gamma, \lambda, \varepsilon, \zeta; t) dq^3 dp^3 + \\ & + \int \int_{v_j} \int_{\Omega_p} \sum_{\varepsilon=1}^m F_{12}^{(21)}(\gamma, \lambda, \varepsilon, \zeta; t) dq^3 dp^3 + \\ & + \int \int \int \int_{v_i v_j} \int_{\Omega_p} \sum_{\varepsilon, \xi=1}^m F_{12}^{(22)}(\gamma, \lambda, \varepsilon, \zeta, \xi; t) dq^3 dp^3 dq^5 dp^5. \end{aligned}$$

Плотность потенциальной энергии $\varepsilon_{\text{пот}}$ на единицу массы вещества определяется выражением

$$\rho \varepsilon_{\text{пот}} = \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \rho_\gamma \varepsilon_{\text{пот}}^{\gamma\lambda}, \quad (31)$$

где

$$\varepsilon_{\text{пот}}^{\gamma\lambda} = \frac{1}{2} \int_{V-v_1} \int_{\Omega_p} \Phi_{\gamma\lambda} \frac{\tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t)}{\rho_\gamma(\mathbf{q}; t)} dq^2 dp^2 dp.$$

Умножим уравнение (30) на $\frac{1}{2} \Phi_{\gamma\lambda}$ и проинтегрируем по p , p^2 и q^2 .

Последующее суммирование по γ и λ приведет к уравнению переноса потенциальной энергии

$$\begin{aligned} \rho \frac{d\varepsilon_{\text{пот}}}{dt} + \frac{\partial j_{1\text{пот}}^\alpha}{\partial q^\alpha} &= \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \int_{V-v_1} \int_{\Omega_p} \left(\frac{p^\alpha}{m_\gamma} - \frac{p^{2\alpha}}{m_\lambda} \right) \times \\ &\times \frac{\partial \Phi_{\gamma\lambda}}{\partial q^\alpha} \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) dq^2 dp^2 dp. \end{aligned} \quad (32)$$

Складывая (24) и (32), после некоторых преобразований получим уравнение баланса энергии в обычной форме

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{\partial j^\alpha}{\partial q^\alpha} + P^{\alpha\beta} D^{\alpha\beta} = 0. \quad (33)$$

Здесь плотность внутренней энергии на единицу массы

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{кин}} + \varepsilon_{\text{пот}} \quad (34)$$

и плотность потока тепла

$$j^\alpha = j_{\text{кин}}^\alpha + j_{1\text{пот}}^\alpha + j_{2\text{пот}}^\alpha, \quad (35)$$

$$j_{1\text{пот}}^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \int_{V-v_1} \int_{\Omega_p} \left(\frac{p^\alpha}{m_\gamma} - u^\alpha \right) \Phi_{\gamma\lambda} \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) dq^2 dp^2 dp,$$

$$\begin{aligned} j_{2\text{пот}}^\alpha &= \frac{1}{4} \sum_{\gamma, \lambda=1}^m \int_{V-v_1} \int_{\Omega_p} \frac{x_\alpha x_\beta}{r} \left[\left(\frac{p^\beta}{m_\gamma} - u^\beta \right) + \left(\frac{p^{2\alpha}}{m_\lambda} - u^\beta \right) \right] \times \\ &\times \Phi'_{\gamma\lambda}(r) \tilde{F}_{12}^{(1)}(\gamma, \lambda; t) dr dp^2 dp. \end{aligned}$$

Строго говоря, здесь получена плотность потока тепла, обусловленная двумя факторами: макроскопически ненаблюдаемым хаотическим движением молекул — собственно плотность потока тепла и плотность потока тепла $j_{\text{диф}}$, обусловленная макроскопически наблюдаемыми диффузионными потоками. Следуя [11], определим $j_{\text{диф}}$ следующим образом:

$$j_{\text{диф}} = \sum_{\gamma=1}^m \rho_\gamma (\mathbf{u}_\gamma - \mathbf{u}) \mathfrak{N}_\gamma, \quad (36)$$

где \mathfrak{N}_γ — энтальпия, приходящаяся на единицу массы вещества сорта γ .

Тогда плотность потока тепла, обусловленная макроскопически ненаблюдаемым хаотическим движением молекул,

$$j' = j - j_{\text{диф}}, \quad (37)$$

где j определяется выражением (35).

Литература

1. Вихренко В. С., Немцов В. Б., Ротт Л. А. Доклад на III Всес. съезде по теор. и прикл. механике. Аннотации докладов, Изд. АН СССР, 1968.
2. Ротт Л. А. ЖФХ, 31, 1468, 1957; 32, 2845, 1958; ДАН БССР, 2, 58, 1958.
3. Вихренко В. С., Немцов В. Б., Ротт Л. А. ДАН БССР, 12, 307, 1968.
4. Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., 14, 180, 1946.
5. Короткина М. Р. Вестник МГУ, Сер. мат. и мех., в. 5, 1966.
6. Немцов В. Б., Ротт Л. А. ДАН БССР, 11, 310, 1967.
7. Немцов В. Б., Ротт Л. А. Сб. «Применение ультразвуки к исследованию вещества», в. 23. МОПИ, М., 1968.
8. Ротт Л. А. ЖФХ, 36, 2235, 1962; 38, 459, 1964.
9. Ротт Л. А. УФЖ, 7, 686, 1962; 9, 354, 1964.
10. Ротт Л. А. ДАН СССР, 160, № 5, 1965.
11. Kirkwood J. G., Crawford B. L. J. Phys. Chem., 56, 1048, 1952.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию 22.IV 1968