

К СТАТИСТИЧЕСКОМУ ОБОСНОВАНИЮ ТЕОРИИ «СВОБОДНОГО ОБЪЕМА» В СЛУЧАЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

Л. А. Ротт

В работе [1] была выдвинута новая статистическая схема изучения конденсированных однокомпонентных систем, включая и сильно сжатый чистый газ. В отличие от известных в литературе частичных функций распределения [2], в работе [1] введена система частичных функций распределения, учитывающих условные вероятности.

Представляет интерес распространить указанный метод на многокомпонентные системы, в частности на двойные растворы.

Весь объем системы V разделим на N равных ячеек (число частиц в системе $N = N_a + N_b$, где N_a и N_b — числа частиц соответственно a и b сорта). Определим двойную функцию распределения $F_{ab2}(q^1, q^2)$ так, что выражение $F_{ab2}(q^1, q^2) dq^1 dq^2$ означает вероятность того, что в объеме ячейки v_i около координат q^1 и q^2 соответственно находятся произвольные две молекулы a и b сорта, а в остальных ячейках можно встретить не больше двух молекул любого сорта.

Аналогичным образом определяем двойные функции F_{aa2}, F_{bb2} . Выражение $F_{a2}(q) dq$ означает, что в избранном объеме v около координаты q можно встретить одну молекулу a сорта, а в остальных ячейках не более двух частиц любого сорта.

Аналогично случаю однокомпонентной системы, исходя из конфигурационной части общего гиббсовского распределения для всей системы, получены интегро-дифференциальные уравнения, которым подчиняются указанные частичные функции распределения.

Определяющее уравнение для одинарной функции F_{a1} имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{a1}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{n_a}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi_{aa}(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{a1}^{(1)}(q, q') dq' + \\ + \frac{n_b}{\theta} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi_{ab}(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{b1}^{(1)}(q, q') dq' = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $n_a = N_a / N$, $\Phi(|q - q'|)$ — потенциальная энергия взаимодействия пары частиц соответственно одного и разных сортов, $\theta = kT$, T — температура, k — универсальная постоянная Больцмана, $F_{a1}^{(1)}(q^1, q^2) dq^1 dq^2$ означает вероятность того, что произвольные две молекулы a сорта находятся около координат q^1 и q^2 , находящихся в двух различных ячейках 1 и 2, а остальные распределены так, что в любой ячейке можно встретить не больше одной молекулы.

Аналогичное уравнение получим и для функции F_{b1} .

Входящие под знак интегралов функции $F_{a1}^{(1)}$ и $F_{b1}^{(1)}$ можно аппроксимировать следующим образом:

$$F_{a1}^{(1)}(q, q') = F_{a1}(q) F_{a1}(q') g(|q - q'|),$$

где на функцию $g(|q - q'|)$ накладываем требования: $g(|q - q'|) = 0$ при $|q - q'| \ll a = \text{const}$ (учет непроницаемости частиц).

$$\lim_{|q - q'| \rightarrow \infty} g(|q - q'|) = 1.$$

Обозначим далее

$$K(|q - q'|) = \int_{\infty}^{|q - q'|} g(r) d\Phi(r)$$

и учитывая, что

$$\frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} g(|q - q'|) = \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \int_{\infty}^{|q - q'|} g(r) d\Phi(r),$$

получим для определения F_{a1} и F_{b1} интегральные уравнения:

$$\begin{aligned} \ln \{cF_{a1}(q)\} = & -\frac{n_a}{\theta} \int_{V-v_1} K_{aa}(|q - q'|) F_{a1}(q') dq' - \\ & -\frac{n_b}{\theta} \int_{V-v_1} K_{ab}(|q - q'|) F_{b1}(q') dq'; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \ln \{cF_{b1}(q)\} = & -\frac{n_a}{\theta} \int_{V-v_1} K_{ab}(|q - q'|) F_{a1}(q') dq' - \\ & -\frac{n_b}{\theta} \int_{V-v_1} K_{bb}(|q - q'|) F_{b1}(q') dq'. \end{aligned} \quad (3)$$

Для функции F_{a2} определяющее уравнение имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{a2}(q)}{\partial q^\alpha} + \frac{1}{\theta} \sum_{i=a,b} n_i \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi_{ai}(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{i2}^{(1)}(q, q') dq' + \\ + \frac{1}{\theta} \sum_{i,j=a,b} n_i \int_{V-v_1} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi_{ai}(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} F_{ij2}^{(1)}(q, q', q'') dq' dq'' = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

и для двойной функции:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{ab2}(q^1, q^2)}{\partial q^{1\alpha}} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Phi_{ab}(|q^1 - q^2|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{ab2}(q^1, q^2) + \\ + \frac{1}{\theta} \sum_{i=a,b} n_i \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi_{ai}(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{i2}^{(2)}(q^1, q^2, q^3) dq^3 + \\ + \frac{1}{\theta} \sum_{i,j=a,b} n_i \int_{V-v_1} \int_{V-v_1} \frac{\partial \Phi_{ai}(|q^1 - q^3|)}{\partial q^{1\alpha}} F_{ij2}^{(2)}(q^1, q^2, q^3, q^4) dq^3 dq^4 = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Как и в случае однокомпонентной системы, введенные функции распределения позволяют вычислить фазовый интеграл двойных растворов.

Белорусский лесотехнический
институт
Минск

Поступила
14.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, 31, 1957.
2. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.