

Ймовірнісні методи опису рівноважного термодинамічного стану двохкомпонентних взаємодіючих сумішей

Тарас Голубець

Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3б,
Львів, 79060, e-mail: dep13@iapmm.lviv.ua

У квазістатичному наближенні згідно рівності природу 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 урахуванням температурного впливу. Записано вирази для ймовірностей спостереження молярної частки компонент суміші, звідки отримано функції густин розподілу для досліджуваної величини у випадку не взаємодіючих і взаємодіючих компонент суміші. Взаємодію між різносортовими 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 і рівноважної ентропії двокомпонентної взаємодіючої неідеальної пароповітряної суміші.

Ключові слова: статистична термодинаміка, ентропія, рівновага газових систем, газова суміш, обсяг інформації, розподіл ймовірностей, щільність розподілу, неперервна величина.

Вступ. Основна ідея цієї 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], якщо інформація про енергетичний стан такої системи є не повною або не достатньою для застосування класичної статистичної механіки. У такому випадку необхідно відмовитися від звиклих уявлень координатно-фазового простору [6] та інтерпретувати термодинамічний стан системи за допомогою ймовірнісних (макроскопічних) методів [8, 9] за умови, що відома функція густини розподілу для досліджуваних екстенсивних (динамічних) фізичних величин і набір середніх (спостережуваних) значень, які у стані термодинамічної рівноваги повинні співпадати з експериментально вимірюваними характеристиками системи.

Суть продемонстрованого у цій публікації методу знаходження статистичної суми двокомпонентної пароповітряної суміші полягає у тому, що всяка замкнена термодинамічна багатофазна або багатокомпонентна система згідно гіпотези Больцмана (див. напр. працю [6], теорема Пуанкаре) з плином часу переходить

у стан рівноваги. Тоді довільні функції розподілу для досліджуваних фізичних величин втрачають часову залежність і набувають рівноважної форми. Відповідні динамічні величини в такому випадку зберігаються і перетворюються в інтеграли руху, що є сумісним із мікроскопічним описом вибраного об'єкту досліджень.

Оскільки досліджувані неперервні величини є означеними у просторі термодинамічних змінних лише у ймовірнісний спосіб за допомогою відповідних функцій щільності (густини) розподілу за спостережуваними значеннями, то середні величини в загальному випадку (неізольована система) теж залежать від вказаних функцій розподілу. Отже, основним завданням описаного статистичного методу досліджень рівноважного стану термодинамічної системи є знаходження рівноважних розподілів фізичних величини, яке можна вирішити аналітично лише за допомогою математичних методів функціонального інтегрування.

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] у разі забезпечення виконання умов повноти [1] і співпадіння теоретично розрахованих середніх значень фізичних величин (екстенсивних термодинамічних змінних) з експериментально вимірюваними.

У цій статті описану методу досліджень продемонстровано на прикладі замкненої двокомпонентної взаємодіючої системи (пароповітряної суміші), коли питання означення та знаходження середніх величин не є принциповим. У такому випадку статистичну суму системи (екстремум функціоналу Больцмана-Лагранджа-Шеннона [10]) шукаємо лише за забезпечення умови повноти для вказаних функцій густин розподілу, а середні величини температури суміші та парціальних тисків компонент приймаємо постійними та рівними рівноважним значенням у цілому проміжку спостережуваних значень молярної частки компоненти суміші. Таке припущення є вірним, якщо наперед відоме рівноважне значення неперервної величини (молярної частки компоненти). Адекватність опису термодинамічного стану суміші в такому випадку сильно залежить від математичних методів побудови симетризованих або рівноважних функцій розподілу досліджуваних величин згідно умови екстремуму згаданого вище функціоналу.

1. Математична ймовірність двох взаємопов'язаних подій.

Густина ймовірності або функція густини розподілу. Умова повноти

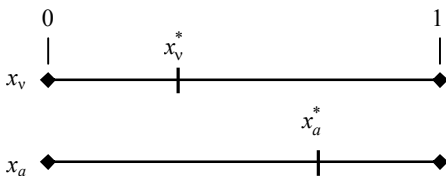


Рис. 1. Схематичне зображення взаємопов'язаних x_v^* і x_a^* подій

Розглянемо математичні ймовірності $P(x_v^*)$ та $P(x_a^*)$ подій, що дві однакові за змістом однакові неперервні фізичні величини x_v та x_a приймають фіксовані значення x_σ^* , де $\sigma = \{v, a\}$ (рис. 1) з постійного інтервалу $\bar{\delta} = [0, 1]$

можливих або спостережуваних значень x_σ ($0 \leq x_\sigma \leq 1$) за умови, що величини є взаємопов'язані між собою через співвідношення $x_v + x_a = 1$ у формі закону збереження.

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

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

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

Виходячи з рівняння (1) та умови взаємопов'язаності ($x_v + x_a = 1$), можемо також означити ймовірності протилежних подій

$$\bar{P}(x) = \int_0^x f(\xi) d\xi, \quad \bar{\bar{P}}(x) = \bar{P}(1-x) = \int_0^{1-x} f(\xi) d\xi \quad (x \in \bar{\delta}), \quad (2)$$

де $f(\xi)$ — довільна функція розподілу.

Якщо $f = f_{x_v}$ маємо $\bar{P}(x) \equiv \{x = x_v^*, P(x_v^*) | x = x_a^*, P(x_a^*)\}$ і навпаки, якщо $f = f_{x_a}$ отримуємо $\bar{\bar{P}}(x) \equiv \{x = x_v^*, P(x_v^*) | x = x_a^*, P(x_a^*)\}$. Зокрема¹

$$\bar{P}_{x_\sigma}(x^*) = \int_0^{x^*} f_{x_\sigma}(\xi) d\xi, \quad \bar{\bar{P}}_{x_\sigma}(x^*) = \bar{P}_{x_\sigma}(1-x^*) = \int_0^{1-x^*} f_{x_\sigma}(\xi) d\xi. \quad (3)$$

Тут $\bar{P}_{x_\sigma}(x^*)$ і $\bar{\bar{P}}_{x_\sigma}(x^*)$, $\sigma = \{v, a\}$ — проіндексовані відповідно до вибору функції розподілу $f_{x_\sigma}(\xi)$ ймовірності прямої та протилежної подій за спостереження неперервної величини x^* .

Слід зауважити, що означені згідно співвідношення (1) ймовірності $P(x_v^*)$ та $P(x_a^*)$ не задовольняють умову повноти ($P(x_v^*) + P(x_a^*) \neq 1$). Ймовірності протилежних подій (2) утворюють повну групу лише у випадку, якщо $f(\xi) = f(1-\xi)$, де $\xi \in \bar{\delta}$, де $\bar{\delta} = [0, 1]$ — інтервал спостереження.

¹ Тут нижній індекс σ при x^* відкинуто свідомо, оскільки надалі застосовуватимемо процедуру симетризації щодо типу (v або a) спостережуваної величини

Звідси слідує, що умову повноти згідно співвідношення (3) доцільно записати у такому вигляді

$$\frac{1}{N[f_{x_\sigma}]} \left(\int_0^{x^*} f_{x_\sigma}(\xi) d\xi + \int_0^{1-x^*} f_{x_\sigma}(1-\eta) d\eta \right) = 1, \quad (4)$$

оскільки $\int_0^{1-x^*} f_{x_\sigma}(1-\eta) d\eta = \int_{x^*}^1 f_{x_\sigma}(\xi) d\xi$, де $N[f_{x_\sigma}] = \int_0^1 f_{x_\sigma}(\xi) d\xi = \int_0^1 f_{x_\sigma}(1-\eta) d\eta$ — норма відповідної функції розподілу².

1. Двокомпонентна пароповітряна суміш. Хімічний потенціал. Одночастинкові функції розподілу. Врахування температурного ефекту

На початку означимо двокомпонентну пароповітряну суміш, як термодинамічний об'єкт, який складається з двох молекулярних не взаємодіючих підсистем Ξ_v та Ξ_a ($\sigma = \{v, a\}$, де v та a — компоненти водяної пари та сухого повітря відповідно), які характеризуються набором індивідуальних інтенсивних (T_σ — термодинамічної температури, p_σ — парціального тиску) та екстенсивних (x_σ — молярної частки компоненти у суміші) величин.

Згідно роботи [2] хімічний потенціал одного моля σ -компоненти має такий вигляд

$$\mu_\sigma(T_\sigma, p_\sigma; x_\sigma) = \mu_\sigma^0(T_\sigma, p_\sigma) + \frac{RT_\sigma}{M_\sigma} \text{Ln}[x_\sigma]. \quad (5)$$

Тут $\mu_\sigma^0(T_\sigma, p_\sigma)$ — хімічний потенціал невзаємодіючої компоненти.

Беручи диференціал від хімічного потенціалу (5), отримуємо

$$d\mu_\sigma(T_\sigma, p_\sigma; x_\sigma) = d\mu_\sigma^0(T_\sigma, p_\sigma) + \frac{R \text{Ln}[x_\sigma]}{M_\sigma} dT + \frac{RT_\sigma}{M_\sigma} \frac{dx_\sigma}{x_\sigma}, \quad (6)$$

де $d\mu_\sigma^0(T_\sigma, p_\sigma) = -s_\sigma^0(T_\sigma, p_\sigma) dT_\sigma + (1/\rho_\sigma) dp_\sigma$ — диференціал хімічного потенціалу відокремленої компоненти [2], $s_\sigma^0(T_\sigma, p_\sigma)$ — питома масова ентропія,

$\rho_\sigma = \frac{M_\sigma p_\sigma}{RT_\sigma}$ — парціальна густина, M_σ — молярна маса, R — універсальна газова стала.

² Надалі нехтуватимемо символом «*» за визначення фіксованого значення величини x , надаючи в основному останній зміст x_v (неперервного значення), оскільки $x_a = 1 - x_v$.

Відомо [3], що у стані термодинамічної рівноваги за взаємодії підсистем Ξ_v та Ξ_a : 1. температури компонент суміші вирівнюються $T_v = T_a = T$ (принцип локальної термічної рівноваги); 2. парціальні тиски компонент співпадають $p_v = p_a = \langle p \rangle$. За інших умов, зазвичай, $p_\sigma = f(T, \langle p \rangle; x_\sigma)$, де f — функція, яка визначається згідно рівняння стану.

У випадку ідеального змішування [4] компонент суміші, якщо виконується закон збереження $x_v + x_a = 1$ кількості речовини, маємо

$$\mu_{mix} = \sum_{\sigma} x_{\sigma} \mu_{\sigma}(T, p_{\sigma}; x_{\sigma}), \quad (7)$$

звідки отримуємо

$$d\mu_{mix} = \sum_{\sigma} x_{\sigma} d\mu_{\sigma}(T, p_{\sigma}; x_{\sigma}) + \sum_{\sigma} \mu_{\sigma}(T, p_{\sigma}; x_{\sigma}) dx_{\sigma}. \quad (8)$$

За умовами фазової рівноваги [4] маємо $\sum_{\sigma} \mu_{\sigma}^0(T_{\sigma}, p_{\sigma}) dx_{\sigma} = 0$, тому у співвідношенні (8) $\sum_{\sigma} \mu_{\sigma}(T, p_{\sigma}; x_{\sigma}) dx_{\sigma} = RT \sum_{\sigma} \frac{1}{M_{\sigma}} \ln[x_{\sigma}] dx_{\sigma}$. Тоді згідно попередніх міркувань, якщо означити через $\bar{x} = \{x_v, x_a\}$ сукупність значень молярних часток компонент, отримуємо

$$d\mu_{mix}(T, p_{\sigma}; \bar{x}) = \sum_{\sigma} x_{\sigma} d\mu_{\sigma}^0(T_{\sigma}, p_{\sigma}) + RT \left\{ \left[\sum_{\sigma} \frac{x_{\sigma}}{M_{\sigma}} \ln[x_{\sigma}] \right] \frac{dT}{T} + \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{M_{\sigma}} (1 + \ln[x_{\sigma}]) \right] dx_{\sigma} \right\}.$$

Означимо безрозмірний хімічний потенціал $\tilde{\mu}_{mix}$ через співвідношення

$$d\mu_{mix}(T, p_{\sigma}; \bar{x}) = \frac{RT}{\langle M \rangle} d\tilde{\mu}_{mix}(T, p_{\sigma}; \bar{x}) = \frac{kT}{\langle n \rangle} d\tilde{\mu}_{mix}(T, p_{\sigma}; \bar{x}), \quad (9)$$

де $\langle M \rangle = M_v M_a / (M_v + M_a)$ — усереднена молярна маса суміші, $\langle n \rangle = \langle M \rangle / N_A$ — середнє число частинок на одиницю маси суміші, $R = k N_A$ — універсальна газова стала, k — постійна Больцмана, N_A — число Авогадро.

Таким чином у стані термодинамічної рівноваги ($p_v = p_a = \langle p \rangle$) за ідеального змішування компонент суміші отримуємо

$$d\tilde{\mu}_{mix}(T, p_{\sigma}; \bar{x}) = - \left[\sum_{\sigma} x_{\sigma} \tilde{s}_{\sigma}^0(T, \langle p \rangle) \right] \frac{dT}{T} + \frac{d\langle p \rangle}{\langle p \rangle} +$$

$$+RT \left\{ \left[\sum_{\sigma} \frac{\langle M \rangle}{M_{\sigma}} x_{\sigma} \text{Ln}[x_{\sigma}] \right] \frac{dT}{T} + \sum_{\sigma} \left[\frac{\langle M \rangle}{M_{\sigma}} (1 + \text{Ln}[x_{\sigma}]) \right] dx_{\sigma} \right\}. \quad (10)$$

Тут $\tilde{s}_{\sigma}^0(T, \langle p \rangle) = s_{\sigma}^0(T, \langle p \rangle) / (kN_A)$ — безрозмірна питома ентропія компоненти, $\langle p \rangle$ — рівноважне значення парціального тиску.

З виразів (9) і (10) слідує, що безрозмірна одночастинкова \bar{s}_{mix}^0 ентропія суміші має вигляд

$$\bar{s}_{mix}^0(T, \langle p \rangle; \bar{x}) = \frac{1}{\langle n \rangle} \tilde{s}_{mix}^0(T, \langle p \rangle; \bar{x}) = \frac{1}{\langle n \rangle} \sum_{\sigma} x_{\sigma} \tilde{s}_{\sigma}^0(T, \langle p \rangle). \quad (11)$$

де $\tilde{s}_{mix}^0(T, \langle p \rangle; \bar{x}) = \sum_{\sigma} x_{\sigma} \tilde{s}_{\sigma}^0(T, \langle p \rangle)$ — безрозмірна питома ентропія суміші.

Зазвичай, природа реальних двокомпонентних сумішей далека від простих законів змішування (7) і (11) не взаємодіючих компонент у зв'язку зі складним характером міжчастинкової молекулярної взаємодії. У такому випадку найреальнішим є опис таких двокомпонентних систем за участю ймовірнісних методів статистичної фізики. Виявляється, що у разі використання таким методів [8, 9] є можливість отримати аналітичні вирази для ентропії (11), які враховують взаємодію між компонентами суміші.

У зв'язку з цим згідно виразу (10) означимо одночастинкові функції розподілу для компонент суміші

$$f_{x_v}(\xi, T) = \exp\left(\alpha(T) \frac{\langle M \rangle}{M_v} \xi \text{Ln}[\xi]\right) f_{x_a}(\eta, T) = \exp\left(-\beta(T) \frac{\langle M \rangle}{M_a} \eta \text{Ln}[\eta]\right). \quad (12)$$

Тут $\alpha(T) = \text{Ln}[T/T_{cr2}] + 1$ та $\beta(T) = \text{Ln}[T/T_{cr2}] - 1$ — температурні поправки до функцій розподілу, $T = T_{cr1} + t(T_{cr2} - T_{cr1})$ — термодинамічна температура, T_{cr1} та T_{cr2} — відповідні критичні значення (точки кристалізації та кипіння води), t — безрозмірний температурний параметр.

Слід зауважити, що для добутку даних різносортних функцій розподілу виконується властивість

$$f(x) \equiv f_{x_v}(x, T) f_{x_a}(x, T) = \text{Exp}(x \text{Ln}[x]) \quad (13)$$

У найпростішому ідеалізованому випадку взаємодіючих компонент за умови $x_v + x_a = 1$ маємо

$$d\bar{s}_{mix}^0(T, x) = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \left[d\sigma_{x_{\sigma}}(T, x_{\sigma}) + d\sigma_{x_{\sigma}}(T, 1 - x_{\sigma}) \right],$$

де $d\sigma_{x_\sigma}(T, x_\sigma) = -df_{x_\sigma}(x_\sigma, T)/f_{x_\sigma}(x_\sigma, T)$, $\sigma = \{v, a\}$ — безрозмірні інформаційні ентропії за Шенноном ($\sigma_{x_\sigma}(T, x_\sigma) = -Ln[f_{x_\sigma}(x_\sigma, T)]$) [5], тоді

$$\begin{aligned} d\bar{s}_{mix}^0(T, x) &= -\frac{\langle M \rangle}{M_{eff}^{(-)}(x)} \frac{dT}{T} - d\left[\frac{\langle M \rangle}{M_{eff}^{(+)}(x)} \right] = \\ &= -\frac{\langle M \rangle}{M_{eff}^{(-)}(x)} \frac{dT}{T} + \left\{ \frac{\langle M \rangle}{M_v} (1 + Ln[x]) - \frac{\langle M \rangle}{M_a} (1 + Ln[1-x]) \right\} dx. \end{aligned}$$

Тут $M_{eff}^{(\pm)}(x) = -1 / \left\{ \frac{1}{M_v} x Ln[x] \pm \frac{1}{M_a} (1-x) Ln[1-x] \right\}$ — означені формальним чином ефективні молярні маси.

Основною метою цієї статті є отримання виразу та розрахунків ентропії взаємодіючої двокомпонентної суміші за допомогою вказаних функцій розподілу³.

1.1. Невзаємодіючі компоненти суміші. Двочастинкова функція розподілу односортих частинок. Найпростіший ймовірнісний опис стану не взаємодіючих компонент пароповітряної суміші можна здійснити на основі співвідношення (3) та умови нормування (4). Для цього (див. розділ 1-2, посилання 2 та 3) означимо ймовірності обернених подій для компонент суміші

$$\tilde{P}_{x_v}^{(1)}(x) = 1 - \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \bar{P}_{x_a}(x), \quad \tilde{P}_{x_v}^{(2)}(x) = 1 - \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \bar{P}_{x_a}(x),$$

$$\tilde{P}_{x_a}^{(1)}(x) = 1 - \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \bar{P}_{x_v}(x), \quad \tilde{P}_{x_a}^{(2)}(x) = 1 - \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \bar{P}_{x_v}(x),$$

де $N[f_{x_\sigma}^t] = \iint_{\bar{\delta}=[0,1]} f_{x_\sigma}(\xi, t) d\xi dt \equiv \iint_{\bar{\delta}=[0,1]} f_{x_\sigma}^t(\xi) d\xi dt$, де $\sigma = \{v, a\}$ — норма одно-частинкових функцій розподілу (12), коли інтегрування здійснюється через молярну частку компоненти та термодинамічну температуру суміші.

³ Слід зауважити, що у наступних підрозділах 2.1 та 2.2 з метою покращення читабельності матеріалу публікації для температурних одночастинкових функцій розподілу (12) прийнято такі еквівалентні позначення $f_{x_v}^t(\xi) \equiv f_{x_v}(\xi, T)$ та $f_{x_a}^t(\eta) \equiv f_{x_a}(\eta, T)$, де t — безрозмірний температурний параметр. В отриманих виразах для ймовірностей і функцій густини розподілу залежність від термодинамічної температури часом опускається, щоби не загроможувати формули зайвими позначеннями

Тоді у разі ідеального змішування компонент суміші без урахування взаємодії згідно відомої (12) функції розподілу $f_{x_v}^t(x)$ для середніх значень ймовірностей спостереження водяної пари $\langle P_{x_v}^{(+)}(x) \rangle$ і сухого повітря $\langle P_{x_v}^{(-)}(x) \rangle$ маємо

$$\begin{aligned}\langle P_{x_v}^{(+)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \left[\bar{P}_{x_v}(x) - \bar{\bar{P}}_{x_v}(x) \right] \right\} = \frac{1}{2} \left(\bar{P}_{x_v}^N(x) + \tilde{P}_{x_a}^{(1)}(x) \right), \\ \langle P_{x_v}^{(-)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \left[\bar{P}_{x_v}(x) - \bar{\bar{P}}_{x_v}(x) \right] \right\} = \frac{1}{2} \left(\bar{\bar{P}}_{x_v}^N(x) + \tilde{P}_{x_a}^{(2)}(x) \right).\end{aligned}\quad (14)$$

Тут $\bar{P}_{x_v}^N(x) = \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \int_0^x f_{x_v}^t(\xi) d\xi$ та $\bar{\bar{P}}_{x_v}^N(x) = \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \int_x^1 f_{x_v}^t(1-\eta) d\eta$ — нормовані ймовірності прямої та протилежної подій для v — функції розподілу.

Також, можна записати схожі співвідношення для усереднених ймовірностей спостереження сухого повітря $\langle P_{x_a}^{(+)}(x) \rangle$ та водяної пари $\langle P_{x_a}^{(-)}(x) \rangle$ на основі функції розподілу $f_{x_a}^t(x)$ (12), тобто

$$\begin{aligned}\langle P_{x_a}^{(+)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \left[\bar{P}_{x_a}(x) - \bar{\bar{P}}_{x_a}(x) \right] \right\} = \frac{1}{2} \left(\bar{P}_{x_a}^N(x) + \tilde{P}_{x_v}^{(1)}(x) \right), \\ \langle P_{x_a}^{(-)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \left[\bar{P}_{x_a}(x) - \bar{\bar{P}}_{x_a}(x) \right] \right\} = \frac{1}{2} \left(\bar{\bar{P}}_{x_a}^N(x) + \tilde{P}_{x_v}^{(2)}(x) \right),\end{aligned}\quad (15)$$

де $\bar{P}_{x_a}^N(x) = \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \int_0^x f_{x_a}^t(\xi) d\xi$ та $\bar{\bar{P}}_{x_a}^N(x) = \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \int_x^1 f_{x_a}^t(1-\eta) d\eta$ — нормовані ймовірності прямої та протилежної подій для a — функції розподілу.

Із цих співвідношень (14) і (15) слідує, що для означених ймовірностей виконуються граничні умови

$$\begin{aligned}\langle P_{x_v}^{(+)}(0) \rangle &= \langle P_{x_v}^{(-)}(1) \rangle = 0 \quad \langle P_{x_v}^{(+)}(1) \rangle = \langle P_{x_v}^{(-)}(0) \rangle = 1, \\ \langle P_{x_a}^{(+)}(0) \rangle &= \langle P_{x_a}^{(-)}(1) \rangle = 0 \quad \langle P_{x_a}^{(+)}(1) \rangle = \langle P_{x_a}^{(-)}(0) \rangle = 1\end{aligned}\quad (16)$$

та автоматично задовольняються умови повноти

$$\langle P_{x_v}^{(+)}(x) \rangle + \langle P_{x_v}^{(-)}(x) \rangle = 1 \quad \langle P_{x_a}^{(+)}(x) \rangle + \langle P_{x_a}^{(-)}(x) \rangle = 1,$$

оскільки аналітичні вирази для (14) і (15) мають вигляд

$$\begin{aligned} \langle P_{x_\sigma}^{(+)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{N[f_{x_\sigma}^t]} \int_{x-1/2}^{1/2-x} f_{x_\sigma}^t (1/2 + \eta) d\eta \right), \\ \langle P_{x_\sigma}^{(-)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{N[f_{x_\sigma}^t]} \int_{1/2-x}^{x-1/2} f_{x_\sigma}^t (1/2 - \xi) d\xi \right), \end{aligned}$$

де $\sigma = \{v, a\}$ — індекс, який відповідає компоненті суміші.

Густина ймовірності або функція розподілу для не взаємодіючих компонент суміші

$$\begin{aligned} g_{x_v}^{(\pm)}(x) &= \frac{d \langle P_{x_v}^{(\pm)}(x) \rangle}{dx} = -\frac{1}{2} \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} [f_{x_v}^t(x) + f_{x_v}^t(1-x)], \\ g_{x_a}^{(\pm)}(x) &= \frac{d \langle P_{x_a}^{(\pm)}(x) \rangle}{dx} = \frac{1}{2} \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} [f_{x_a}^t(x) + f_{x_a}^t(1-x)]. \end{aligned} \quad (17)$$

Симетризована функція двочастинкового [6] односортного розподілу має вигляд

$$g_S^{(I)}(T, x) = g_{x_v}^{(+)}(x)g_{x_v}^{(-)}(1-x) = g_{x_a}^{(+)}(1-x)g_{x_a}^{(-)}(x). \quad (18)$$

З урахуванням граничних умов (16) приходимо до ненормованого нормального вигляду для вказаної функції розподілу

$$\begin{aligned} \bar{g}_S^{(I)}(T, x) &= 1 - g_{x_v}^{(+)}(x)g_{x_v}^{(-)}(1-x) + g_{x_v}^{(+)}(0)g_{x_v}^{(-)}(1) = \\ &= 1 - g_{x_a}^{(+)}(1-x)g_{x_a}^{(-)}(x) + g_{x_a}^{(+)}(1)g_{x_a}^{(-)}(0). \end{aligned} \quad (19)$$

Дану функцію розподілу за різних значень температури (безрозмірний параметр t) зображено на рис. 2 у формі одномінімумної симетричної кривої⁴.

1.1. Врахування взаємодії компонент суміші. Двочастинкова функція двосортного розподілу компонент суміші.

Взаємодію між компонентами пароповітряної суміші описуватимемо згідно співвідношення (12) за допомогою добутку $f(x) = f_{x_v}(x)f_{x_a}(x)$ (13) двох одночастинкових різносортних розподілів.

⁴ Слід зауважити, що процедуру симетризації для одночастинкових функцій розподілу (18) у не взаємодіючій двосортній суміші необхідно застосовувати, якщо нормування таких функцій здійснюється лише в інтервалі $\bar{\delta} = [0,1]$ через молярну частку компоненти за фіксованої температури суміші

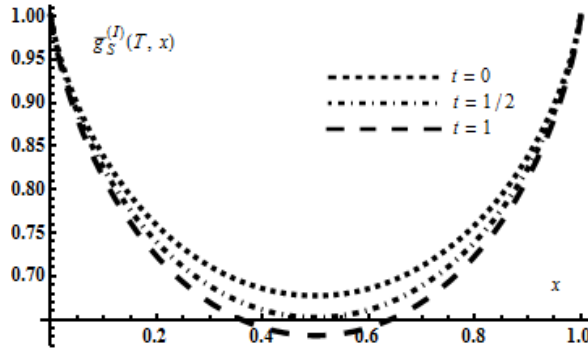


Рис. 2. Двохчастинкова ненормована функція розподілу $\bar{g}_S^{(t)}(T, x)$ у наближенні не взаємодіючих односортих компонент суміші

У такому випадку відповідні усереднені ймовірності спостереження неперервної величини x у двокомпонентній не взаємодіючій суміші подамо у вигляді

$$\begin{aligned} \langle P_L^{(+)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \int_0^x f_{x_v}^t(\xi) d\xi - \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \int_x^1 f_{x_a}^t(1-\eta) d\eta \right), \\ \langle P_R^{(+)}(x) \rangle &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{N[f_{x_a}^t]} \int_0^x f_{x_a}^t(\xi) d\xi - \frac{1}{N[f_{x_v}^t]} \int_x^1 f_{x_v}^t(1-\eta) d\eta \right) \end{aligned} \quad (20)$$

та

$$\langle P_L^{(-)}(x) \rangle = 1 - \langle P_L^{(+)}(x) \rangle, \quad \langle P_R^{(-)}(x) \rangle = 1 - \langle P_R^{(+)}(x) \rangle. \quad (21)$$

Зауважимо що, аналогічно до співвідношення (16) попереднього підрозділу статті, для даних ймовірностей (20) і (21) автоматично виконуються граничні умови

$$\langle P_\alpha^{(+)}(0) \rangle = \langle P_\alpha^{(-)}(1) \rangle = 0, \quad \langle P_\alpha^{(+)}(1) \rangle = \langle P_\alpha^{(-)}(0) \rangle = 1, \quad \alpha = \{L, R\}. \quad (22)$$

Ймовірнісні характеристики взаємодіючої двокомпонентної суміші шукатимемо у вигляді

$$\begin{aligned} P_{L1}^{(+)}(x) &= \langle P_L^{(+)}(x) \rangle + \frac{1}{2} \bar{\alpha}_1^{(+)}(x) \frac{1}{N[f]} \int_0^{1/2-x} f(1/2-\xi) d\xi, \\ P_{L2}^{(-)}(x) &= \langle P_L^{(-)}(x) \rangle - \frac{1}{2} \bar{\beta}_1^{(-)}(x) \frac{1}{N[f]} \int_{x-1/2}^0 f(1/2-\xi) d\xi \end{aligned} \quad (23)$$

та

$$\begin{aligned}
 P_{R1}^{(+)}(x) &= \langle P_R^{(+)}(x) \rangle + \frac{1}{2} \bar{\beta}_1^{(+)}(x) \frac{1}{N[f]} \int_0^{1/2-x} f(1/2 + \eta) d\eta, \\
 P_{R2}^{(-)}(x) &= \langle P_R^{(-)}(x) \rangle - \frac{1}{2} \bar{\alpha}_2^{(-)}(x) \frac{1}{N[f]} \int_{x-1/2}^0 f(1/2 + \eta) d\eta.
 \end{aligned} \tag{24}$$

Тут $\bar{\alpha}_k^{(\pm)}(x)$ та $\bar{\beta}_k^{(\mp)}(x)$, $k = \{1, 2\}$ — функції, які необхідно визначити.

Означимо граничні умови для ймовірностей $P_{Lk}^{(\pm)}(x)$ та $P_{Rk}^{(\pm)}(x)$, де $k = \{1, 2\}$ у такій формі

$$\begin{aligned}
 P_{L1}^{(+)}(0) = P_{L2}^{(-)}(1) = 1/2 \quad P_{L1}^{(-)}(1) = P_{L2}^{(+)}(0) = 1/2, \\
 P_{R1}^{(+)}(0) = P_{R2}^{(-)}(1) = 1/2 \quad P_{R1}^{(-)}(1) = P_{R2}^{(+)}(0) = 1/2.
 \end{aligned} \tag{25}$$

Тоді умови повноти згідно (22) за довільних значень досліджуваної неперервної величини повинні виконуватися без жодних застережень

$$P_{L1}^{(+)}(x) + P_{L2}^{(-)}(x) = 1, \quad P_{R1}^{(+)}(x) + P_{R2}^{(-)}(x) = 1. \tag{26}$$

Якщо ввести позначення

$$\begin{aligned}
 F_{\alpha 1}^{(L)}(x) &= \frac{1}{N[f]} \int_0^{1/2-x} f(1/2 - \xi) d\xi, & F_{\beta 1}^{(L)}(x) &= \frac{1}{N[f]} \int_{x-1/2}^0 f(1/2 - \xi) d\xi, \\
 F_{\beta 2}^{(R)}(x) &= \frac{1}{N[f]} \int_0^{1/2-x} f(1/2 + \eta) d\eta, & F_{\alpha 2}^{(R)}(x) &= \frac{1}{N[f]} \int_{x-1/2}^0 f(1/2 + \eta) d\eta,
 \end{aligned} \tag{27}$$

то умови повноти (26) набувають вигляду системи рівнянь для невідомих функцій $\bar{\alpha}_k^{(\pm)}(x)$ і $\bar{\beta}_k^{(\pm)}(x)$, де $k = \{1, 2\}$, які підлягають визначенню

$$\begin{cases}
 \frac{1}{2} \left(1 + \bar{\alpha}_1^{(+)}(x) F_{\alpha 1}^{(L)}(x) \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \bar{\beta}_1^{(-)}(x) F_{\beta 1}^{(L)}(x) \right) = 1 \\
 \frac{1}{2} \left(1 + \bar{\beta}_2^{(+)}(x) F_{\beta 2}^{(R)}(x) \right) + \frac{1}{2} \left(1 - \bar{\alpha}_2^{(-)}(x) F_{\alpha 2}^{(R)}(x) \right) = 1
 \end{cases} \tag{28}$$

Застосовуючи граничні умови (25) для шуканих функцій в співвідношеннях (23) та (24) на краях інтервалу $\bar{\delta} = [0, 1]$ можливого значення аргументу отримуємо

$$\begin{aligned}
 \bar{\alpha}_1^{(+)}(0) = \bar{\beta}_1^{(-)}(1) = 1/F_{\alpha 1}^{(L)}(0), & \quad \bar{\alpha}_1^{(+)}(1) = \bar{\beta}_1^{(-)}(0) = 1/F_{\beta 1}^{(L)}(0), \\
 \bar{\alpha}_2^{(-)}(1) = \bar{\beta}_2^{(+)}(0) = 1/F_{\beta 2}^{(R)}(0), & \quad \bar{\alpha}_1^{(-)}(0) = \bar{\beta}_1^{(+)}(1) = 1/F_{\alpha 2}^{(R)}(0).
 \end{aligned} \tag{29}$$

Шляхом диференціювання систему рівнянь (28) приводимо до вигляду

$$\begin{cases} \frac{1}{2}\bar{\alpha}_1^{(+)}(x)F_{\alpha 1}^{(L)}(x)\delta\phi_{\alpha 1}^{(L)}(x) - \frac{1}{2}\bar{\beta}_1^{(-)}(x)F_{\beta 1}^{(L)}(x)\delta\psi_{\beta 1}^{(L)}(x) = 0 \\ \frac{1}{2}\bar{\beta}_2^{(+)}(x)F_{\beta 2}^{(R)}(x)\delta\psi_{\beta 2}^{(R)}(x) - \frac{1}{2}\bar{\alpha}_2^{(-)}(x)F_{\alpha 2}^{(R)}(x)\delta\phi_{\alpha 2}^{(R)}(x) = 0 \end{cases} \quad (30)$$

де

$$\begin{aligned} \delta\phi_{\alpha k}^{(\lambda)}(x) &= \frac{1}{\bar{\alpha}_k^{(\pm)}(x)} \frac{d\bar{\alpha}_k^{(\pm)}(x)}{dx} + \frac{1}{F_{\alpha k}^{(\lambda)}(x)} \frac{dF_{\alpha k}^{(\lambda)}(x)}{dx} \\ \delta\psi_{\beta k}^{(\lambda)}(x) &= \frac{1}{\bar{\beta}_k^{(\mp)}(x)} \frac{d\bar{\beta}_k^{(\mp)}(x)}{dx} + \frac{1}{F_{\beta k}^{(\lambda)}(x)} \frac{dF_{\beta k}^{(\lambda)}(x)}{dx} \end{aligned}$$

є відповідними до індексів $k = \{1, 2\}$ та $\lambda = \{L, R\}$ диференційними формами першого порядку, в яких вибір знаку в середині виразу відбувається згідно вказаних індексів за правилами

$$\delta\phi_{\alpha k}^{(\lambda)} \rightarrow \begin{cases} k=1 \cup \lambda=L, "+" \\ k=2 \cup \lambda=R, "-" \end{cases} \quad \delta\psi_{\beta k}^{(\lambda)} \rightarrow \begin{cases} k=1 \cup \lambda=L, "-" \\ k=2 \cup \lambda=R, "+" \end{cases}$$

Невідомі функції $\bar{\alpha}_k^{(\pm)}(x)$ і $\bar{\beta}_k^{(\mp)}(x)$, як загальний розв'язок системи однорідних диференційних рівнянь першого порядку (30), шукатимемо на основі частинного розв'язку чотирьох диференційних рівнянь

$$\delta\phi_{\alpha k}^{(\lambda)}(x) = 0 \quad \delta\psi_{\beta k}^{(\lambda)}(x) = 0$$

який має вигляд $\bar{\alpha}_k^{(\pm)}(x) = A_k^{(\lambda)}(x) / F_{\alpha k}^{(\lambda)}(x)$ та $\bar{\beta}_k^{(\mp)}(x) = B_k^{(\lambda)}(x) / F_{\beta k}^{(\lambda)}(x)$, де $A_k^{(\lambda)}(x) = \mathfrak{G}_\alpha^{(\lambda)} F_{\alpha k}^{(\lambda)}(x) + \mathfrak{G}_\beta^{(\lambda)} F_{\beta k}^{(\lambda)}(x)$ та $B_k^{(\lambda)}(x) = \mathfrak{G}_\alpha^{(\lambda)} F_{\alpha k}^{(\lambda)}(x) + \mathfrak{G}_\beta^{(\lambda)} F_{\beta k}^{(\lambda)}(x)$ — лінійні комбінації відомих інтегралів (27), які легко визначити ($\mathfrak{G}_\alpha^{(\lambda)} = \mathfrak{G}_\beta^{(\lambda)} = 1$) згідно граничних умов (29), $\mathfrak{G}_\alpha^{(\lambda)}$ та $\mathfrak{G}_\beta^{(\lambda)}$ - шукані константи.

Таким чином отримуємо розв'язки систем еквівалентних рівнянь (28) та (30), які задовольняють граничні умови (29) у вигляді

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_1^{(+)}(x) &= 1 + F_{\beta 1}^{(L)}(x) / F_{\alpha 1}^{(L)}(x) & \bar{\beta}_1^{(-)}(x) &= 1 + F_{\alpha 1}^{(L)}(x) / F_{\beta 1}^{(L)}(x) \\ \bar{\beta}_2^{(+)}(x) &= 1 + F_{\alpha 2}^{(R)}(x) / F_{\beta 2}^{(R)}(x) & \bar{\alpha}_2^{(-)}(x) &= 1 + F_{\beta 2}^{(R)}(x) / F_{\alpha 2}^{(R)}(x) \end{aligned} \quad (31)$$

Густини ймовірностей або функції розподілу для взаємодіючих частинок компонент суміші отримуємо шляхом диференціювання відповідний ймовірностей (23) і (24) з урахуванням отриманого розв'язку (31) системи рівнянь, тобто

$$g_{L1}^{(+)}(x) = dP_{L1}^{(+)}(x)/dx, \quad g_{L2}^{(-)}(x) = dP_{L2}^{(-)}(x)/dx,$$

$$g_{R1}^{(+)}(x) = dP_{R1}^{(+)}(x)/dx, \quad g_{R2}^{(-)}(x) = dP_{R2}^{(-)}(x)/dx.$$

У кінцевому випадку отримуємо

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

$$g_{R1}^{(+)}(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{f_{x_a}^t(x)}{N[f_{x_a}^t]} + \frac{f_{x_v}^t(1-x)}{N[f_{x_v}^t]} \right) - \frac{1}{2} \frac{1}{N[f]} (f(x) + f(1-x)), \quad (32)$$

де $g_{L2}^{(-)}(x) = -g_{L1}^{(+)}(x)$ і $g_{R2}^{(-)}(x) = -g_{R1}^{(+)}(x)$ — протилежні розподіли.

Тоді симетризована функція двочастинкового [6] двосортного розподілу має вигляд

$$g_S^{(II)}(T, x) = g_{L1}^{(+)}(x)g_{L2}^{(-)}(1-x) = g_{R1}^{(+)}(1-x)g_{R2}^{(-)}(x). \quad (33)$$

З урахуванням граничних умов (22) приходимо до ненормованого нормального вигляду для вказаної функції розподілу

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

$$= 1 - g_{R1}^{(+)}(1-x)g_{R2}^{(-)}(x) + g_{R1}^{(+)}(1)g_{R2}^{(-)}(0). \quad (34)$$

Дану функцію розподілу за різних значень температури (безрозмірний параметр t) зображено на рис. 3 у формі двомінімумної симетричної кривої.

Без врахування взаємодії компонент суміші, коли $f(x) \equiv 0$, приходимо до двочастинкового двосортного одномінімумного симетричного розподілу (рис. 4), який практично співпадає з двочастинковим односортним розподілом (див. підрозділ 2.1, рис. 2) не зважаючи на те, що аналітичні вирази (17) і (32) для густини розподілу дещо відрізняються між собою у розглянутому випадку.

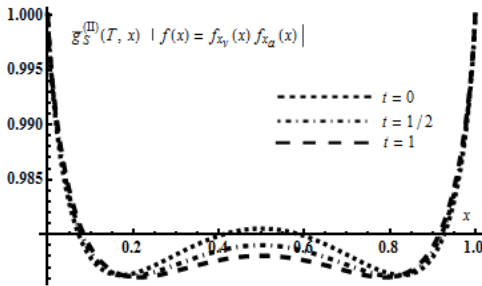


Рис. 3. Двочастинкова ненормована функція розподілу $g_S^{(II)}(T, x)$ з урахуванням взаємодії

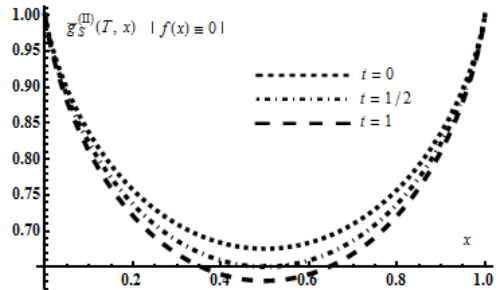


Рис. 4. Двочастинкова ненормована функція розподілу $g_S^{(II)}(T, x)$ без врахуванням взаємодії

2. Інформаційна та термодинамічна ентропії. Принцип максимуму функціонала Лагранжа. Рівноважний розподіл. Статистична сума

Без використання звиклої процедури симетризації згідно (32) та (33) отримуємо два $g_{L1}^{(+)}(x)g_{L2}^{(-)}(x)$ і $g_{R1}^{(+)}(x)g_{R2}^{(-)}(x)$ асиметричні щодо половинного (рівноважного) значення ($x = 1/2$) молярної частки компоненти розподіли (див. рис. 5 — без врахування взаємодії ($f(x) \equiv 0$) та рис. 6 — з урахуванням взаємодії ($f(x) = f_{x_v}(x)f_{x_a}(x)$)).

Виникає природне питання: чи можна отримати функцію розподілу минаючи спекулятивну операцію симетризації? Відповідь згідно опрацьованої літератури [5-9] позитивна.

Для цього означимо інформаційну ентропію [5] двокомпонентної суміші у наближенні двочастинкової взаємодії

$$\sigma_L(x, T) = -Ln[\bar{g}_L(x, T)], \quad \sigma_R(x, T) = -Ln[(\bar{g}_R(x, T))]. \quad (35)$$

Тут

$$\bar{g}_L(x, T) = \frac{1}{N[\bar{g}_L]} \left[1 - g_{L1}^{(+)}(x)g_{L2}^{(-)}(x) - g_{L1}^{(+)}(0)g_{L2}^{(-)}(1) \right],$$

$$\bar{g}_R(x, T) = \frac{1}{N[\bar{g}_R]} \left[1 - g_{R1}^{(+)}(x)g_{R2}^{(-)}(x) - g_{R1}^{(+)}(1)g_{R2}^{(-)}(0) \right], \quad (36)$$

де $N[\bar{g}_R]$ — норма означених функцій розподілу, є протилежні до (33) несиметризовані нормовані нормальні (див. підрозділ 2.1, співвідношення (34)) двочастинкові розподіли, кожен з яких задовольняє умову нормування

$$\iint \bar{g}_\gamma(x, T) dx dt = 1, \quad \gamma = \{L, R\}. \quad (37)$$

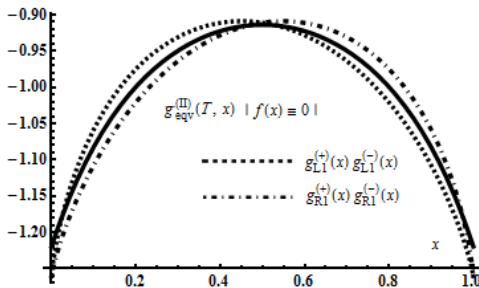


Рис. 5. Асиметрія двочастинкових функцій розподілу без взаємодії (якщо $t = 1/2$) та рівноважний добуток $g_{eqv}^{(II)}(T, x)$ даних різносортних одночастинкових функцій

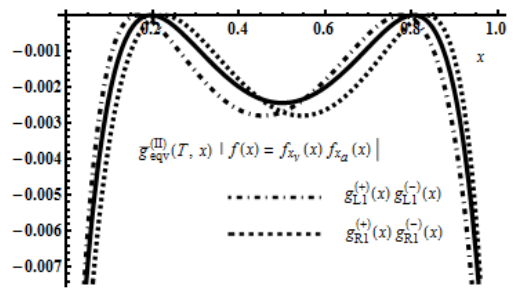


Рис. 6. Асиметрія двочастинкових функцій розподілу за взаємодії (якщо $t = 1/2$) та рівноважний добуток $g_{eqv}^{(II)}(T, x)$ даних різносортних одночастинкових функцій

Тут $T = T_{cr1} + t(T_{cr2} - T_{cr1})$ — термодинамічна температура, T_{cr1} та T_{cr2} — відповідні критичні значення, t — безрозмірний температурний параметр, $\delta = [0, 1]$ — інтервал інтегрування.

Середню ентропію суміші за Шенноном [5, 6] запишемо у вигляді⁵

$$\langle \sigma(T, x) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \bar{g}_{\gamma}(x, T) \sigma_{\gamma}(x, T) = -\frac{1}{2} \sum_{\gamma} \bar{g}_{\gamma}(x, T) \text{Ln}[\bar{g}_{\gamma}(x, T)], \quad (38)$$

де $\bar{g}_{\gamma}(x, T)$, $\gamma = \{L, R\}$ — відповідні густини ймовірностей γ -стану двокомпонентної суміші.

У такому випадку функціонал Больцмана-Лагранджа-Шенона [7, 10] за умови нормування (37) має вигляд

$$Z\{\bar{g}_L, \bar{g}_R\} = -\sum_{\gamma} \iint_{\delta} \bar{g}_{\gamma}(x, T) \text{Ln}[\bar{g}_{\gamma}(x, T)] dx dt - \beta(x, T) \sum_{\gamma} \left[\iint_{\delta} \bar{g}_{\gamma}(x, T) dx dt - 1 \right]. \quad (39)$$

Тут $\beta(x, T)$ — невідома функція (множник Лагранджа), яку необхідно визначити з умови екстремуму

$$\delta Z\{\bar{g}_L, \bar{g}_R; \beta\} = 0 \quad (40)$$

першої варіації функціоналу (39), тобто

$$\delta Z\{\bar{g}_L, \bar{g}_R\} = -\sum_{\gamma} \iint_{\delta} \left(1 + \text{Ln}[\bar{g}_{\gamma}(x, T)] \right) \delta \bar{g}_{\gamma} dx dt - \beta(x, T) \sum_{\gamma} \iint_{\delta} \delta \bar{g}_{\gamma} dx dt = 0. \quad (41)$$

Дана умова еквівалентна системі варіаційних рівнянь

$$\begin{cases} \delta Z\{\bar{g}_L, \bar{g}_R\} / \delta \bar{g}_L = -\left(1 + \text{Ln}[\bar{g}_L(x, T)] \right) - \beta(x, T) = 0 \\ \delta Z\{\bar{g}_L, \bar{g}_R\} / \delta \bar{g}_R = -\left(1 + \text{Ln}[\bar{g}_R(x, T)] \right) - \beta(x, T) = 0 \end{cases}, \quad (42)$$

яка сумісна лише у випадку, коли

$$\bar{g}_{eqv}(x, T) \equiv \bar{g}_L^*(x, T) = \bar{g}_R^*(x, T) = \frac{1}{\text{Exp}[1 + \beta(x, T)]} \equiv \frac{1}{\Omega(T, x)}, \quad (43)$$

⁵ Слід зазначити, що даний вираз для ентропії за Шенноном у випадку, коли $\bar{g}_{\gamma}(x, T) \equiv \bar{g}_{eqv}^{\gamma}(x, T)$, де $\bar{g}_{eqv}^{\gamma}(x, T)$ — рівноважний розподіл (див. далі формули (45) і (46), у разі множенні на постійну Больцмана k співпадає, як показано у роботах [6, 7], з питомою термодинамічною ентропією s_{mix} системи $(s_{mix} = k \bar{s}_{mix}^0 / \langle n \rangle k \bar{s}_{mix}^0)$ (9-11), тобто $\bar{s}_{mix}^0(T, x) = \langle \sigma(T, x) \rangle$

де $\Omega(T, x) = \text{Exp}[1 + \beta(x, T)]$ — статистична сума [6] двокомпонентної суміші, $\bar{g}_{eqv}(x, T)$ — еквівалентний або рівноважний двохчастинковий розподіл.

Для знаходження рівноважного розподілу скористаємося властивостями розкладу експонент одночастинкових функцій розподілу ($L(x) \equiv x \text{Ln}[x]$ і $R(x) \equiv (1-x) \text{Ln}[1-x]$) (12) у ряди Тейлора, зокрема

$$L(x) = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} - F_1(x) + F_2(x) \quad R(x) = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + F_1(x) + F_2(x).$$

Тут $F_1(x) = \sum_{k=1}^{\infty} F_{2k-1} (1/2)(x-1/2)^{2k-1}$ і $F_2(x) = \sum_{l=1}^{\infty} F_{2l} (1/2)(x-1/2)^{2l}$ — відповідно непарна та парна частини функцій $L(x)$ та $R(x)$ аргумента x , для яких виконуються умови симетрії

$$F_1(1-x) = -F_1(x) \quad F_2(1-x) = F_2(x)$$

та $F_{2n-1}(1/2) = d_x^{2n-1} R(1/2) = -d_x^{2n-1} L(1/2)$ та $F_{2n}(1/2) = d_x^{2n} R(1/2) = d_x^{2n} L(1/2)$ — додатні числа ($n = 1, 2, \dots, \infty$).

Якщо покласти $F_1(x) \equiv 0$, то для одночастинкових еквівалентних функцій розподілу отримуємо вирази

$$f_{x_v}^*(x, T) = \text{Exp}\left[\alpha(T) \frac{\langle M \rangle}{M_v} S(x)\right], \quad f_{x_a}^*(x, T) = \text{Exp}\left[\beta(T) \frac{\langle M \rangle}{M_v} S(x)\right], \quad (44)$$

де $S(x) = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + F_2(x)$ — симетризована частина $L(x)$ та $R(x)$.

Після підстановки отриманих симетризованих одночастинкових функцій згідно співвідношень (19) і (34) маємо рівноважні нормальні (ненормовані) розподіли $\bar{g}_{eqv}^{(I)}$ та $\bar{g}_{eqv}^{(II)}$ для двохчастинкових односортних (не взаємодіючих)

$$\begin{aligned} \bar{g}_{eqv}^{(I)}(T, x) &\equiv 1 - \bar{g}_{x_v}^*(x) \bar{g}_{x_v}^*(x) - \bar{g}_{x_v}^*(0) \bar{g}_{x_v}^*(1) = \\ &= 1 - \bar{g}_{x_a}^*(x) \bar{g}_{x_a}^*(x) - \bar{g}_{x_a}^*(1) \bar{g}_{x_a}^*(0) \end{aligned} \quad (45)$$

та двосортних (взаємодіючих)

$$\begin{aligned} \bar{g}_{eqv}^{(II)}(T, x) &= 1 - \bar{g}_{L1}^*(x) \bar{g}_{L2}^*(x) + \bar{g}_{L1}^*(0) \bar{g}_{L2}^*(1) = \\ &= 1 - \bar{g}_{R1}^*(x) \bar{g}_{R2}^*(x) + \bar{g}_{R1}^*(1) \bar{g}_{R2}^*(0) \end{aligned} \quad (46)$$

компонент суміші (див. для прикладу рис. 5, 6 відповідно, суцільна лінія)⁶, де $\bar{g}_{x_\sigma}^*(x, T)$, $\sigma = \{v, a\}$ та $\bar{g}_{\gamma k}^*(x)$, $\gamma = \{L, R\}$ та $k = \{1, 2\}$ — відповідні одночастинкові рівноважні розподіли, розраховані за співвідношеннями (17) і (32).

⁶ Слід зауважити, що в силу симетрії одночастинкових еквівалентних функцій розподілу (44) у виразах (45) і (46) маємо $\bar{g}_{x_v}^*(0) \bar{g}_{x_v}^*(1) \equiv \bar{g}_{x_a}^*(1) \bar{g}_{x_a}^*(0)$ та $\bar{g}_{L1}^*(0) \bar{g}_{L2}^*(1) \equiv \bar{g}_{R1}^*(1) \bar{g}_{R2}^*(0)$

Рівноважну одночастикову (35) інформаційну ентропію двокомпонентної пароповітряної суміші згідно (43) та відомих функцій розподілу (45) і (46) запишемо у вигляді

$$\bar{\sigma}_0^{(k)}(T, x) = -Ln\left[\left(\bar{g}_{eqv}^{(k)}(x, T)\right)\right] = Ln\left[\left(\Omega_{(k)}(T, x)\right)\right]. \quad (47)$$

Тут $\bar{\sigma}_0^{(k)}(T, x) \equiv \bar{\sigma}_L^{(k)}(T, x) = \bar{\sigma}_R^{(k)}(T, x)$, де $k = \{I, II\}$ — німий індекс умовних позначень властивостей взаємодії у вказаному співвідношенні (47) для рівноважної інформаційної ентропії, $\Omega_{(k)}(T, x)$ — статистична сума не взаємодіючої (I) та взаємодіючої (II) двокомпонентної пароповітряної суміші.

Зі співвідношення (43) згідно відомих рівноважних функцій розподілу (45) і (46) слідує вираз для статистичної суми $\Omega_{(k)}$ системи та шуканого множника Лагранжа β згідно до умови екстремуму ($\delta Z\{\bar{g}_L, \bar{g}_R; \beta\} = 0$) функціоналу (39), тобто

$$\Omega_{(k)}(T, x) = 1/\bar{g}_{eqv}^{(k)}(T, x) \quad \left(\beta_k(x, T) = Ln\left[\Omega_{(k)}(T, x)\right] - 1\right).$$

На рис. 7, 8 зображено одночастинкову рівноважну інформаційну ентропію (47) двокомпонентної пароповітряної суміші за відсутності ($f(x) \equiv 0$ — випадок I) та наявності ($f(x) = f_{x_v}(x)f_{x_a}(x)$ — випадок II) взаємодії відповідно.

Тоді рівноважна одночастинкова безрозмірна ентропія двокомпонентної суміші \bar{s}_{mix}^0 (див. розділ 2, співвідношення (11)) за постійних рівноважних значень тиску $\langle p \rangle$ (див. розділ 3, посилання 5) і температури T визначена у правильний спосіб повинна співпадати з означеною згідно (38) і розрахованою за співвідношеннями (45) і (46) середньою інформаційною ентропією $\langle \sigma \rangle$ взаємодіючої суміші, звідки отримуємо

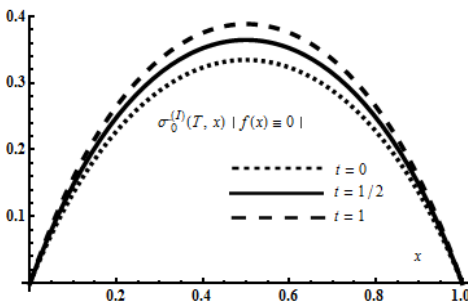


Рис. 7. Рівноважна інформаційна двосортна ентропія $\bar{\sigma}_0^{(I)}(T, x)$ для не взаємодіючих компонент пароповітряної суміші

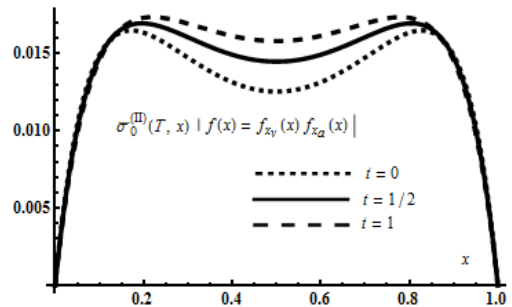


Рис. 8. Рівноважна інформаційна двосортна ентропія $\bar{\sigma}_0^{(II)}(T, x)$ для взаємодіючих компонент пароповітряної суміші

$$\bar{s}_{mix}^0(T, x) = \tilde{s}_{mix}^0 / \langle n \rangle \equiv \langle \sigma^{(k)}(T, x) \rangle, \quad (48)$$

де

$$\begin{aligned} \langle \sigma^{(k)}(T, x) \rangle &= -\bar{g}_{eqv}^{(\kappa)}(x, T) \text{Ln} \left[\bar{g}_{eqv}^{(\kappa)}(x, T) \right] = \\ &= \Omega_{(\kappa)}(T, x)^{-1} \text{Ln} \left[\Omega_{(\kappa)}(T, x) \right]. \end{aligned} \quad (49)$$

Тут $\tilde{s}_{mix}^0(T, x)$ — безрозмірна питома ентропія взаємодіючої двокомпонентної суміші (11), $\Omega_{(\kappa)}(T, x)$ — статистична сума системи (47), $\langle n \rangle = \langle M \rangle / N_A$ — середнє число частинок на одиницю маси суміші, $\langle M \rangle = M_v M_a / (M_v + M_a)$ — усереднена молярна маса суміші та N_A — число Авогадро, k — німий індекс, який лише вказує на відсутність (*I*) чи наявність (*II*) взаємодії в описаній одномірній ймовірнісній моделі (можна відкинути без жодних застережень).

Таким чином отримуємо залежності питомої (на одну частинку одиниці маси) ентропії від молярної частки компоненти, які по абсолютній величині у випадку *I* ($f(x) \equiv 0$ — немає взаємодії) дещо відрізняються (коефіцієнт подібності $\kappa \cong 0.44$), а у випадку *II* (присутня взаємодія) практично співпадають з розрахованими за формулою (47) (див Рис.7 та Рис.8 відповідно) у вказаному температурному інтервалі досліджень, але є дзеркально відображеними відносно осі абсцис.

Висновки. Нормального вигляду симетризована функція двочастинкового розподілу (18) і (33) (рис. 9, пунктирна лінія) відображає температурні зміни у двокомпонентній взаємодіючій пароповітряній системі в околі верхньої критичної температури (кипіння) не зовсім коректно (зміна знаку функції розподілу в околі максимальних значень), на відміну від отриманої в аналогічний спосіб двочастинкової функції розподілу (див. співвідношення (43) та (44)) згідно еквівалентного або рівноважного розподілу (рис. 9, суцільна лінія).

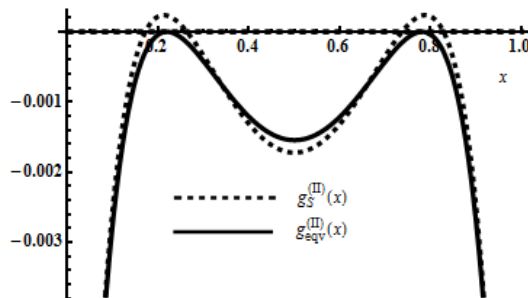


Рис. 9. Неприродна поведінка двочастинкової різносоротної симетризованої функції розподілу $g_S^{(II)}(T, x)$ (33) у разі критичної температури кипіння ($t = 1$) порівняно з розрахованою за формулою (44) рівноважною $g_{eqv}^{(II)}(T, x)$ двочастинковою функцією розподілу

Визначені аналітично вирази (45) і (46) для розрахунку рівноважних дво-частинкових розподілів адекватно реагують на температурні зміни у вказаному інтервалі досліджень (див. рис. 7, 8, зростання ентропії зі збільшенням температури), проте, поза межами достатньо великого (симетричного) околу відносно рівноважного значення ($x = 1/2$) (див. рис. 5, 6, суцільні лінії) можуть некоректно описувати властивості двокомпонентної системи поблизу граничних значень (для $x = 0$ та $x = 1$) молярної частки компоненти, оскільки вказаний метод знаходження еквівалентного розподілу (44) не є цілком обґрунтованим і однозначним.

Двокомпонентна взаємодіюча система, яка частково досліджена у цій статті, має тенденцію переходу від двомінімумної форми розподілу в одномінімумну за наближення термодинамічної температури до верхнього критичного значення (кипіння). На жаль, ідеального виродження форми функції розподілу (рис. 3) в одномінімумну не спостерігаємо, оскільки міжчастинкову взаємодію не описано на молекулярному рівні.

Виконані у цій публікації ймовірнісні оцінки взаємодії між компонентами пароповітряної суміші у поєднанні з методом екстремуму функціоналу Больцмана-Лагранджа-Шеннона [10] дають належне обґрунтування принципу максимуму ентропії та метастабільних станів термодинамічної рівноваги (див. рис. 8, проміжок між двома максимумами) як в цілому, так і з точки зору зовнішнього температурного впливу на двокомпонентну систему.

Література

- [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. — 432 p.
- [3] *K. Denbigh.* The Principles of Chemical Equilibrium. — New York.: Cambridge University Press, 1971. — 432 p.
- [4] *Glasstone S.* Thermodynamics for Chemists. — New York: D. Van Nostrand Company, Inc., 1947. — 522 p.
- [5] *Стратонович Р. Л.* Теория информации. — М.: Советское Радио, 1975. — 423 с.
- [6] *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. — М.: Наука, 1971. — 417 с.
- [7] *Рудой Ю. Г.* Обобщенная информационная энтропия и неканоническое распределение в равновесной статистической механике // Теоретическая и математическая физика. — 2003. — Т. 135, № 1. — С. 3-54.
- [8] *Гардинер К. В.* Стохастические методы в естественных науках. — М.: Мир, 1986. — 528 с.
- [9] *Ван Кампен Н. Г.* Стохастические методы в естественных науках: Теория и применение в физике, химии и биологии — М.: Мир, 1986 — 376 с.
- [10] *Beck C., Schlogel F.* Thermodynamics of chaotic systems. — New York: Cambridge University Press. — 286 p.

The probability methods for the description of an equilibrium thermodynamic state of the binary interacting mixtures

Taras Holubets

By the quasi-static approach according to equality of chemical potentials increments for the components of a mixture of dry air and water vapor in accordance with conditions of phase equilibrium the dimensionless one-particle specific entropy of steam mixture has been defined.

Тарас Голубець

Ймовірнісні методи опису рівноважного термодинамічного стану...

The single-particle density distribution functions for the components of a mixture with influence of the temperature effect have been determined. The expressions for the probability of observing the molar fraction of components of the mixture has been written from which the probability density function of investigated quantity has been obtained in the case of not interacting and interacting mixture components. The interaction between the different kinds of the mixture particles has been described by probabilistic methods using two-particle distribution functions. The main methods of construction and calculation of symmetrized or equilibrium two particle distribution functions have been considered. According to the principle of informational entropy maximum and mathematical methods of functional integration the expressions to determine of the statistical partition function and the equilibrium entropy for an interacting binary non ideal vapor-air mixture have been written.

Вероятностные методы описания равновесного термодинамического состояния двухкомпонентных взаимодействующих смесей

Тарас Голубець

В квазистатическом приближении согласно равенству приращения химических потенциалов компонент смеси сухого воздуха и водяной пары в соответствии с условиями фазового равновесия определено безразмерную удельную одночастичную энтропию паровоздушной смеси. Определены одночастичные функции плотности распределения для компонент смеси с учетом температурного влияния. Записаны выражения для вероятностей наблюдения молярной доли компонент смеси, откуда получены функции плотности вероятности для исследуемой величины в случае невзаимодействующих и взаимодействующих компонент смеси. Взаимодействие между разнородными частицами смеси описано вероятностными методами с помощью двухчастичной функции распределения. Рассмотрены главные способы построения та расчета симметризованных или равновесных двухчастичных функций распределения. Согласно принципу максимума информационной энтропии и математических методов функционального интегрирования записано выражения для определения статистической суммы и равновесной энтропии двухкомпонентной взаимодействующей неидеальной парообразной смеси.

Представлено доктором технічних наук Є. Чаплею

Отримано 17.04.16