

The thesis is devoted to establishment of the objective laws and mechanism of explosive fracture of rocks with heterogeneous structure on the basis of the possible control the thermal and gas-dynamic processes in the blast cavity and surrounding rock massive. Investigation of processes that take place in charge cavity and surround-

ing medium has made it possible to establish their objective laws and interconnections.

Keywords: *thermal and gas-dynamic processes, blast cavity, rock, detonation shock wave, stress waves*

Рекомендовано до публікації д.ф.-м.н. А.В. Чернаєм 23.04.10

УДК 536.76

© Лютый А.И., Глушко Л.Н., 2010

А.И. Лютый, Л.Н. Глушко

РАСЧЕТ ДАВЛЕНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ ПРИВЕДЕННЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

A.I. Liuty, L.N. Glushko

CALCULATION OF REAL GAS PRESSURE USING METHOD OF MODIFIED FUNCTIONS OF PROBABILITY DISTRIBUTION

Введение в сумму по состояниям газовой фазы приведенных значений вероятностей позволило модернизировать процедуру расчета функций распределения и термического уравнения состояния реального газа. Выполненный расчет давления реального газа методом приведенной вероятности и большой статистической суммы показал, что затруднения, связанные с математической обработкой больших чисел, которые характеризуют термодинамические вероятности состояния, вполне преодолимы. Рассчитаны изотермы реального газа и вероятности испарения при фазовом равновесии.

Ключевые слова: *реальный газ, уравнение состояния вещества, критические явления*

Известно, что одной из фундаментальных проблем в точном естествознании является описание состояния вещества и процессов фазовых превращений, происходящих в нем при изменении термодинамических параметров и критических явлений, их сопровождающих.

Уравнение состояния вещества принадлежит к числу важнейших характеристик макроскопических свойств физически однородных тел. Опыт показывает, что в состоянии термодинамического равновесия объем V , давление p и температура T находятся в функциональной зависимости $f(p, V, T) = 0$ не только для идеальных, но и для реальных газов, а также для любых физически однородных и изотропных тел. Из общих принципов термодинамики уравнение состояния получить нельзя. Термодинамика заимствует его либо из опыта, либо из статистической физики, где они могут быть выведены теоретически. Предпринимавшиеся попытки получить уравнение состояния газа эмпирическим путем, длившиеся в течение сотни лет, фактически оказались бесплодными [1].

Математические основы теории фазовых переходов создал Дж. В. Гиббс [2], внедрив в термодинамику статистические принципы. Фундаментальные законы статистической физики базируются на распределениях Гиббса, которые представляют собой равновесные распределения вероятностей пребывания систем из большого числа частиц в состояниях, реализуемых в различных физических условиях. Для рассматриваемого нами случая фазового перехода „конденсированная фаза-пар“ большое каноническое распределение Гиббса есть распределение вероятностей различных состояний квази-

замкнутой макроскопической системы (реального газа), которая обменивается с конденсированной фазой (жидкостью) не только энергией, но и частицами. Основой для расчета различных термодинамических функций реального газа является большая статистическая сумма

$$Z = \sum_n \exp\left\{ -\frac{\sigma n}{kT} - \sum_j \kappa_j \left(\frac{g_j}{\kappa_j} \right)^{1/n} \right\} \quad (1)$$

где κ_j — энергия j -го уровня молекулы; g_j/κ_j — кратность его вырождения или статистический вес; σ — химический потенциал; n — число частиц в газовой фазе.

Если известен спектр энергий молекулы (ее поступательных, вращательных, колебательных и электронных энергетических уровней), то с помощью большой статистической суммы можно рассчитать различные термодинамические функции реального газа. Для давления, например, имеем

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (2)$$

Предложив универсальный математический аппарат для расчета фазовых переходов в макроскопической системе, Гиббс проиллюстрировал его применение только для простейшей модели вещества — идеального газа. Последний он моделировал в виде отдельных частиц, лишенных внутренней структуры, связывая энергию атомов только с их поступательным движением. С помощью предложенной им суммы по состояниям (статистический интеграл)

$$Z \left| \frac{q_1^N}{N!} \left(\exp \left\{ \frac{\sigma}{kT} \right\} \right)^{2\phi} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V \right\}^N \frac{1}{N!}$$

(где q_1 – коэффициент вероятности; m – масса частицы; N – число частиц в макросистеме) и формулы (2) можно получить давление идеального газа

$$p = NkT/V.$$

Однако для адаптации теории к реальному газу своих рецептов Гиббс не оставил. Реальный же газ, испытывая фазовое превращение, которое сопровождается поглощением энергии при кипении жидкости и выделением ее при конденсации пара в жидкость, характеризуется важным энергетическим параметром κ_0 – теплотой испарения.

В работах [3,4] показано, как на базе статистической механики Гиббса можно получить корректное выражение для большой статистической суммы реального газа. В выражение для вероятности наличия n молекул (из общего числа N в макросистеме) в газовой фазе с энергией κ_j

$$w_{\kappa_j, n} = \exp \left\{ -\frac{\sigma}{kT} \right\} \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^n \frac{1}{Z} \quad (3)$$

были введены четыре фундаментальных параметра, характеризующих индивидуальное вещество – критическое давление p_c , удельный объем Y_c и температуру T_c , а также теплоту испарения κ_0 . Если ввести приведенные термодинамические параметры $\phi = p/p_c$, $\zeta = Y/Y_c$, $\vartheta = T/T_c$, а также выразить κ_0 через параметр $r = \kappa_0/(kT_c)$, то после суммирования в (1) по энергетическим уровням молекулы κ_j получаем

$$Z = \sum_{n=0}^N \frac{\Psi(N, \zeta, 4n, 2)}{n!} \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^n \exp \left\{ -\frac{\sigma}{kT} \right\} \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^n, \quad (4)$$

где i – число активных степеней свободы молекулы.

После выделения в (4) сомножителя, зависящего от приведенной температуры ϑ , но не зависящего от числа частиц n

$$A(\vartheta) = \vartheta^{i/2} \exp \left\{ -\frac{r}{\vartheta} \right\} \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^n, \quad (5)$$

сумма по состояниям примет вид

$$Z = \sum_{n=0}^N \frac{q_n^n}{n!} \frac{\Psi(N, \zeta, 4n, 2)}{n!} \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^n A(\vartheta)^n. \quad (6)$$

Из (2) и (6) было получено в [5] приведенное термическое уравнение состояния реального газа

$$\phi = K \vartheta \sum_{n=0}^N \frac{\Psi(n, \zeta, 4n, 2)}{n!} \frac{q_n^n}{n!} \beta^n / Z, \quad (7)$$

где $K = RT_c/p_c v_c M$ – критический коэффициент [6]. Здесь M – молярная масса вещества в относительных единицах; R – газовая постоянная.

Вероятность появления в газовой фазе n молекул из общего числа N в макроскопической системе согласно (3) равна

$$w(n) = q_n^n / Z$$

$$= \frac{1}{n!} \left(\frac{N \zeta 4 n 2 1}{n 2 1 0} \right) \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^n \exp \left\{ -\frac{\sigma}{kT} \right\} \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^n / Z. \quad (8)$$

Полученная величина удовлетворяет требованиям, предъявляемым к математической вероятности $0 \leq w(n) \leq 1$. Очевидно, что $0 \leq \Omega_n \leq \Omega N$.

На рис.1 в логарифмическом масштабе представлены изотермы реального газа в докритической, критической и закритической областях изменения термодинамических параметров. Из него видно, что уравнение (7), в полном соответствии с данными эксперимента, корректно описывает зависимость давления от объема при изотермическом процессе как в однофазной (идеальный газ), так и в двухфазной (горизонтальная часть изотермы) областях, где совершается фазовый переход между конденсированной и газовой компонентами вещества. В докритической области ($\vartheta > \vartheta_c$, $A(\vartheta) > 1$) $\phi > 1$, в закритической $\vartheta < \vartheta_c$, $A(\vartheta) < 1$ $\phi < 1$.

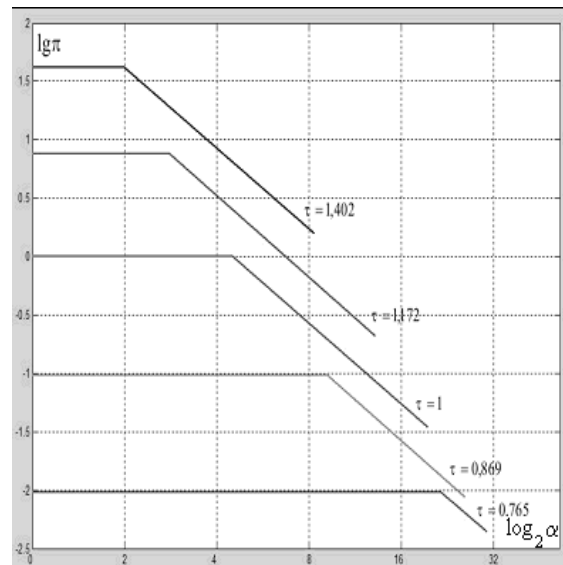


Рис. 1. Изотермы реального газа

Когда вещество пребывает в двухфазной области, совокупность слагаемых, формирующих большую сумму по состояниям (6), характеризуется наличием максимума у одного из них (рис. 2), т.е. один из коэффициентов вероятности при некотором значении n или n_m достигает максимального значения

$$q_n^n = \left(\frac{N \zeta 4 n_m 2 1}{n_m 2 1} \right) \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^{n_m} \exp \left\{ -\frac{\sigma}{kT} \right\} \left(\frac{\phi}{\kappa_j} \right)^{n_m}. \quad (9)$$

Соответствующее слагаемое вместе с небольшим числом соседних членов полинома вносит весомый

вклад в сумму по состояниям (6). По обе стороны от максимума функция $f(n) | q_n^n$ монотонно убывает.

Для определения экстремума этой функции целесообразно искать логарифмическую производную. Приравнявая $d/\ln f(n) / dn$ нулю, приходим к трансцендентному уравнению

$$\ln \left(\frac{N \zeta}{n_m} \right) - 4 \left[A(\vartheta) \right] - 4 \frac{N \zeta / n_m}{|N \zeta / n_m|} = 0. \quad (10)$$

Корень этого уравнения есть некоторое число $D | N \zeta / n_m$, величина которого зависит от температурного множителя (5). Если зафиксировать количество частиц N в макросистеме, то между параметром n_m и приведенным удельным объемом ζ оказывается прямо пропорциональная зависимость

$$n_m / \zeta | N / D. \quad (11)$$

Значению $\zeta | 1$, т.е. критическому объему, соответствует минимальное число частиц в газовой фазе

$$n_{\min} | N / D. \quad (12)$$

Когда $n_m | N$, то из (11) можно определить максимальное значение приведенного объема, при котором система становится однофазной

$$N / \zeta_{cp} | N / D. \quad (13)$$

В таблице приведены расчетные значения корней уравнения (10) при нескольких значениях температурного множителя $A(\vartheta)$, характерных для докритической, критической и закритической областей значений термодинамических параметров.

Таблица

Зависимость n_m / N и ζ_{cp} от параметра $A(\vartheta)$

$A(\vartheta)$	$ n_m / N _{\zeta=1}$	ζ_{cp}
10^{-6}	$3,679 \cdot 10^{-7}$	$2,718 \cdot 10^6$
10^{-5}	$3,679 \cdot 10^{-6}$	$2,718 \cdot 10^5$
10^{-4}	$3,679 \cdot 10^{-5}$	$2,718 \cdot 10^4$
10^{-3}	$3,676 \cdot 10^{-4}$	$2,720 \cdot 10^3$
10^{-2}	$3,652 \cdot 10^{-3}$	$2,738 \cdot 10^2$
10^{-1}	$3,429 \cdot 10^{-2}$	$2,917 \cdot 10^1$
1	$2,178 \cdot 10^{-1}$	4,591
10^1	$5,364 \cdot 10^{-1}$	1,864
10^2	$7,250 \cdot 10^{-1}$	1,379
10^3	$8,155 \cdot 10^{-1}$	1,226
10^4	$8,641 \cdot 10^{-1}$	1,157
10^5	$8,935 \cdot 10^{-1}$	1,119
10^6	$9,128 \cdot 10^{-1}$	1,096

Интересно проследить за эволюцией функции распределения вероятностей (8) на участке фазового перехода. На рис. 2 представлены в логарифмическом масштабе зависимости $w(n)$ от числа частиц n

при разных значениях приведенного объема ζ , начиная от $\zeta | 1$ до ζ_{cp} , рассчитанным по (8). Полное число частиц в обеих фазах предполагалось равным $N | 10^3$. Приведенные температуры были те же, что и при расчете изотерм рис. 1 реального газа. Параметр r , связанный с теплотой испарения, для каждого вещества практически не зависит от температуры и принимается постоянным. У разных веществ он находится в диапазоне $3 \{ r \{ 7,5$ [7]. В расчетах мы принимали $r | 5$.

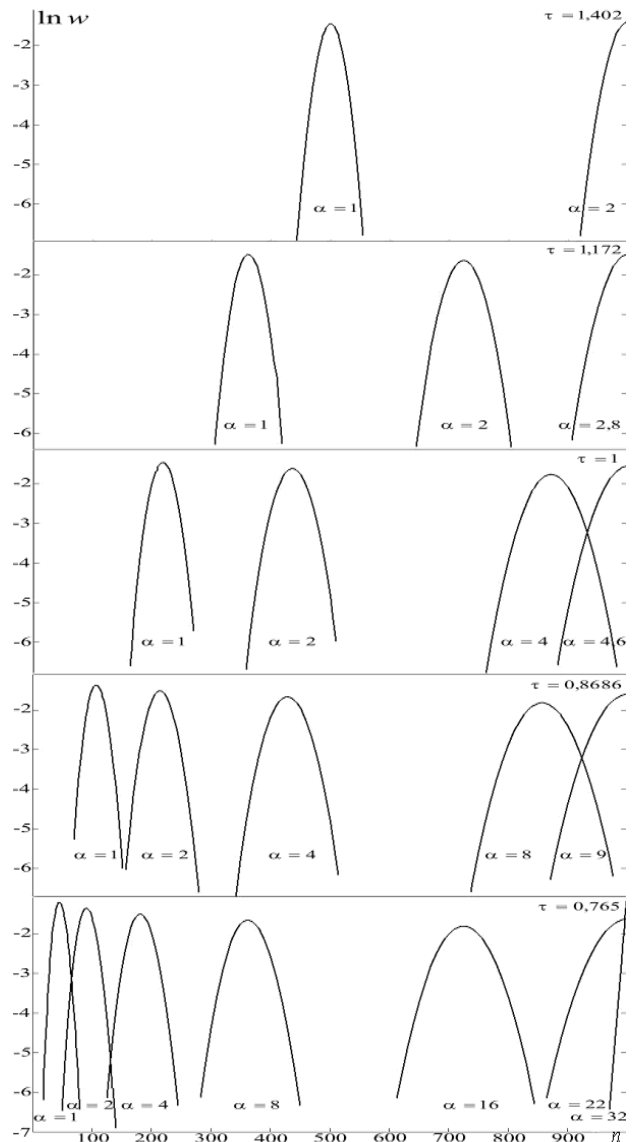


Рис. 2. Зависимость вероятности испарения от числа частиц для разных значений приведенных объема и температуры

Как видно из рис. 2, на участке фазового перехода при возрастании приведенного объема ζ высота пиков у функций $w(n)$, имеющих колоколообразный вид, убывает, следуя зависимости $w(n) \sim \zeta^{41/2}$. При этом полуширина пика возрастает $\sim n_{1/2} \sim \zeta^{1/2}$.

Аналогічно веде себе і залежність цих параметрів від числа частиць N в макросистемі при фіксованому значенні приведенного об'єму $w(n_m) = N^{41/2}$ і $\div n_{1/2} = N^{1/2}$. На стьокі двох- і однофазного (ідеальний газ) участків ізотерм, чому відповідають корні рівняння (10), функція $w(n)$ має вид часті левого крила гауссового розподілення. При цьому максимальне значення ймовірності має місце при $n | N$, висота максимуму починає рости, а ширина функції розподілення убиває. Площа ж під кривою остаєся постійною і рівною одиниці, що відповідає умові нормировки ймовірностей

$$\int_0^N w(n) dn | 1.$$

Незважаючи на високі значення N , існуючі місце в реальних умовах, верхній предел в інтегралі обов'язково повинен бути кінцевим, відповідаючи вибраній масі речовини, представленій двома існуючими фазами.

При розрахунок коефіцієнтів ймовірності (9), великої статистичної сумми (6), математическої ймовірності (8), а с їх допомогою приведенного рівняння (7), приходиться мати справу с мультиплікативними вираженнями, що неизбежно приводить к необхідності рости проблеми, зв'язанні с використанням великих чисел.

Если в вищезазначених співвідношеннях коефіцієнти q_n^n поділити на максимальний из них, то перейдемо к приведенним коефіцієнтам ймовірності

$$\tilde{q}_n^n | q_n^n / q_{n_m}^{n_m}, \quad (14)$$

величини яких уже не превосходят одиниці. $0 \leq \tilde{q}_n^n \leq 1$. В відповідності с цим можна ввести і приведенную сумму по состояниям в виде

$$\tilde{Z} | \sum_0^N \tilde{q}_n^n.$$

Розрахунок показує, що уже при $N \approx 10^4$ приведенний коефіцієнт ймовірності (14) – суть експонента нормального гауссова розподілення [8]

$$\tilde{q}_n^n = \exp \left\{ - \frac{4(n - n_m)^2}{2\omega^2} \right\}, \quad (15)$$

где n_m – абсцисса максимуму, через которую проходить ось симметрии функції розподілення; ω – відстань від цієї осі до точки перегибу функції (15); ω^2 – дисперсія випадкової величини.

В нашому випадку ці величини рівні

$$\omega^2 | 4 \left[\frac{4}{N} \right]^2 | 0,1335 N \zeta; \quad \omega | 0,365 (N \zeta)^{1/2}. \quad (16)$$

Если ввести змінну $x | (n - n_m) / \omega$, то (15) сведеться к густоті розподілення ймовірності

$\pi(x) | 1 / \sqrt{2\phi} \exp \{-x^2 / 2\}$ нормированного і центрированного розподілення. Значення функції $\pi(x)$ затабуліровані (см., наприклад, [8]).

Приведенную сумму по состояниям тепер можна знаходити за допомогою інтегрування

$$\tilde{Z} | \sum_0^N \tilde{q}_n^n = \int_0^N \exp \left\{ - \frac{4(n - n_m)^2}{2\omega^2} \right\} dn.$$

Если в последнем інтегралі произвести замену змінної, аналогічну тій, которая была выполнена в (15), приведенная сумма по состояниям выразится через сумму двух слагаемых, каждое из которых является інтегралом ошибок [7]

$$\tilde{Z} | \sqrt{2\phi} \omega \Psi_0(y_1) 2 \Phi_0(y_2) \beta \quad (17)$$

где

$$\Phi_0(y) | \int_0^y \pi(t) dt | 1 / \sqrt{2\phi} \int_0^y \exp \{-t^2 / 2\} dt$$

$$\Delta \int_0^y \exp \{-t^2 / 2\} dt | \sqrt{2\phi} \Psi_0(y_1) 4 \Phi_0(y_2) \beta$$

$$y_1 | n_m / \omega; \quad y_2 | (N - n_m) / \omega.$$

Значення функції $\Phi_0(y)$ також затабуліровані [8].

Тепер ймовірність випаровування (8) при $n_m \approx N$ становить рівною

$$w(n) | \frac{1}{\omega} \frac{\pi(x)}{\Phi_0(y_1) 2 \Phi_0(y_2)}.$$

Для критическої ізотерми максимальний коефіцієнт ймовірності совпадає с последним членом полінома

$$q_n^n = \frac{4N}{N-1} \left(\frac{1}{\zeta} \right)^N | \frac{1}{\zeta} 4 10^N.$$

Основний вклад в сумму по состояниям при этом вносять последние члени полінома.

В средней части двухфазной области $\Phi_0(y_1) 2 \Phi_0(y_2) \approx 1$ и приведенная сумма по состояниям (17) принимает вид

$$\tilde{Z} | \sqrt{2\phi} \omega.$$

Для центра гауссова розподілення в случае макросистемы из $N \approx 10^{24}$ частиц с помощью (17) получаем

$$w(n) | \frac{\tilde{q}_{n_m}^{n_m}}{\tilde{Z}} | \frac{1}{\sqrt{2\phi} \sqrt{N\zeta}} \sim 10^{412}.$$

Приведенные выше рассуждения позволяют теперь записать термическое уравнение состояния реального газа (7) в таком виде

$$\phi | K \frac{n}{N \zeta} \left[\frac{1}{4n} \right] \approx \frac{K \vartheta}{\sqrt{2\phi}} \frac{n_m / (N \zeta)}{14 n_m / (N \zeta)}. \quad (19)$$

Выполненный расчет давления реального газа методом приведенной вероятности и большой статистической суммы позволяет сделать заключение, что математические затруднения, связанные с большими числами, которые характеризуют термодинамические вероятности состояния, могут быть достаточно легко устранены. Тем самым, как физическую, так и математическую сторону проблемы получения термического уравнения состояния реального газа можно считать в принципе решенными.

Полученный результат целесообразно воспринимать в общем аспекте уравнения состояния в термодинамике.

При сильном сжатии конденсированной фазы (твердого тела или жидкости) в нем развивается колоссальное внутреннее давление, даже в отсутствие нагревания, только за счет отталкивания атомов друг от друга. Существование этого давления нетеплового происхождения определяет основные особенности поведения твердых и жидких тел при сжатии, например, ударными волнами большой амплитуды. В этих условиях термодинамические функции делят на „холодную“ составляющую и тепловые члены, определяемые термическим возбуждением [9–12]. При давлениях порядка сотен тысяч атмосфер преобладает упругое давление. Сам факт существования геотермического градиента $\pm T/\pm h \approx 3 \cdot 10^{42}$ К/м, зафиксированного при проведении горных работ и бурении геологических скважин, может быть связан с давлением вышележащих слоев на горную породу, расположенную в глубине, и релаксацией механических напряжений при разгрузке [13].

Расчеты показывают, что плотность внутренней энергии в породе, связанная с горным давлением, достаточна и для сообщения извергаемой при выбросе массе кинетической энергии, и для повышения температуры этой массы [14]. При мелком очаге извержения масса будет иметь структуру пылевого облака, частицы которого будут нагреты выше температуры окружающей среды („палющие тучи“). А при более глубоком расположении очага диспергированная масса, температура которой достигает точки плавления, слипается, образуя поток жидкой лавы, изливающейся из кратера вулкана.

Рассмотренные примеры показывают, насколько методы термодинамики близки к решению проблем как естествознания, так и практических задач, связанных с разведкой, извлечением и переработкой полезных ископаемых.

Список литературы

1. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.
2. Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики. – М.: ГИТТИ, 1946. – 415 с.
3. Лютый А.И. Способ получения уравнения состояния реального газа в статистической механике Гиббса /Гос. горн. акад. – Д., 1995. – Деп. в ГНТБ Украины 20.06.95, №1563 – Укр. – 29 с.

4. Лютый А.И., Глушко Л.Н. Термическое уравнение состояния реального газа // Науковий вісник НГУ. – 2003. – №4. – С 26–33.

5. Лютый А.И., Глушко Л.Н. Функции распределения и флуктуации частиц в двухфазной области реального газа. //Сб. науч. тр. /НГУ: 2003. – №18. – С. 116–121.

6. Лютый А.И., Горобец Л.Ж., Дуброва С.Б. Термический расчет критического давления и его техническое применение // Физика и техника высоких давлений. – 1997. – Т. 7, №3. – С. 81–88.

7. Таблицы физических величин. /Справочник. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.

8. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. – М.: Наука, 1986. – 544 с.

9. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических давлений. – М.: Физматгиз, 1963. – 632 с.

10. Тяпкин К.Ф. Физика земли. – К.: Вища школа, 1998. – 312 с.

11. Жарков В.Н. Внутреннее строение Земли и планет. – М.: Наука, 1983. – 416 с.

12. Дмитриев А.И., Гончаров С.А. Термодинамические процессы в горных породах. – М.: Недра, 1983. – 312 с.

13. Горобец Л.Ж., Лютый А.И. Связь термодинамических параметров горных пород на глубине // Сучасні шляхи розвитку гірничого обладнання і технологій переробки мінеральної сировини. Міжнар. конф. – Днепропетровск, 1997. – С. 52–53.

14. Лютый А.И., Поповченко С.Е. Строение Земли и геологические процессы в свете релаксации упругой энергии вещества недр. – Д.: НГУ, 2005. – 271 с.

Впровадження в статистичну суму для газової фази приведених значень імовірностей дозволило модернізувати процедуру розрахунку функцій розподілу та термічного рівняння стану реального газу. Виконаний розрахунок тиску реального газу методом приведених імовірностей показав, що труднощі пов'язані з математичною обробкою великих чисел, які характеризують термодинамічні імовірності стану, цілком переборні. Розраховані ізотерми реального газу та імовірності випаровування при фазовій рівновазі.

Ключові слова: *реальний газ, рівняння стану речовини, критичні явища*

Introduction to the sum on the state of gas phase of normalized probability values has allowed the authors to modernize the procedure of calculation of distribution function and thermal equation of real gas state. The calculation of real gas pressure by method of normalized probabilities has shown that complications related to processing of large numbers, which characterize state thermodynamic probabilities can be solved. Isotherms of real gas and probabilities for evaporation at phase equilibrium have been calculated.

Keywords: *real gas, equation of substance state, critical phenomena*

Рекомендовано до публікації д.т.н. Л.Ж. Горобець 20.05.10