

УДК 517.9

© А. С. Ваганян

НОРМАЛЬНЫЕ ФОРМЫ УРАВНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В статье рассматриваются применения теории нормальных форм к вопросам термодинамики неидеальных сред, описываемых термическими уравнениями состояния. Исходя из фундаментального уравнения Гиббса–Дюгема, вводится понятие контактной эквивалентности таких уравнений. Приводятся основные результаты формальной теории нормальных форм для контактных систем с полиномиальным квазиоднородным невозмущенным гамильтонианом, формулируются определение нормальной формы контактного гамильтониана и теорема о нормализации. С точки зрения приложений, рассматриваются модели смеси неидеальных газов и классической водородной плазмы. Для уравнения состояния смеси неидеальных газов, заданного в форме вириального разложения, показывается, что оно контактно эквивалентно уравнению состояния смеси идеальных газов. Кроме того, приводятся явные формулы для одного из возможных нормализующих преобразований. Нетривиальность физических эффектов, вносимых в модель идеальной среды резонансными возмущениями, иллюстрируется на примере возмущенного уравнения модели Дебая–Хюккеля водородной плазмы. Для этой модели находятся младшие члены возмущения в нормальной форме, и объясняется их физический смысл.

Ключевые слова: нормальные формы, уравнения состояния, неидеальные среды, вириальное разложение, плазма Дебая–Хюккеля.

DOI: 10.20537/vm160105

Введение

В термодинамике отношения между макроскопическими параметрами описываются уравнениями состояния, которые в свою очередь делятся на два класса: термические и calorические. Хотя используемые нами методы подходят и для тех, и для других, предметом нашего дальнейшего рассмотрения станут именно *термические уравнения состояния*. Они описывают взаимосвязь между температурой T , объемными концентрациями n_i компонент системы, давлением P и другими обобщенными термодинамическими силами.

Рассмотрим термическое уравнение состояния вида

$$H(P, T, n_1, \dots, n_k) = 0. \quad (0.1)$$

С учетом *уравнения Гиббса–Дюгема* (см., например, [1, с. 322]),

$$dP - s dT - \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0,$$

где s обозначает плотность энтропии, а μ_i — химический потенциал i -го типа частиц, термическое уравнение состояния является уравнением в частных производных первого порядка относительно P . Его характеристические уравнения образуют контактную систему с гамильтонианом H :

$$\begin{aligned} \dot{P} &= H - \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial H}{\partial n_i}, & \dot{\mu}_i &= -\frac{\partial H}{\partial n_i}, \\ \dot{n}_i &= n_i \frac{\partial H}{\partial P}, & \dot{s} &= \frac{\partial H}{\partial T} + s \frac{\partial H}{\partial P}, \\ \dot{T} &= 0, \end{aligned} \quad (0.2)$$

для которой величины T , $n_j/\sum_i n_i$, $H/\sum_i n_i$ являются первыми интегралами, а поверхность (0.1) — интегральной. Отсюда вытекает, что на этой поверхности система (0.2) полностью интегрируется. Таким образом, для любой модели, заданной термическим уравнением состояния (0.1), непосредственно решая систему (0.2), мы можем описать все ее термодинамические свойства, если только известны постоянные интегрирования, которые в свою очередь определяются из физических соображений.

Уравнения состояния реальных сред, которые, как правило, сложно получить теоретически, можно рассматривать как возмущения идеальных моделей. В этой связи возникает естественный вопрос о классификации таких возмущений.

Определение 1. Будем называть два уравнения состояния вида (0.1) *контактно эквивалентными*, если они сопряжены при помощи контактного преобразования, сохраняющего уравнение Гиббса–Дюгема.

После того, как мы определили группу преобразований и отношение эквивалентности, следующим шагом является определение нормальной формы.

§ 1. Нормальная форма контактного гамильтониана

В этом параграфе мы дадим определение (обобщенной) нормальной формы контактного гамильтониана и сформулируем в общем виде теорему о нормализации аналогично тому, как это было сделано в работе [2] для гамильтоновых систем и симплектических преобразований.

Определение 2. Вектор $\gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_{2n+1}) \in \mathbb{N}^{2n+1}$ назовем *весом* переменной $z = (z_1, \dots, z_{2n+1})$, если $\text{НОД}(\gamma_1, \dots, \gamma_{2n+1}) = 1$. Если, кроме того, $\gamma_1 + \gamma_{n+1} = \dots = \gamma_n + \gamma_{2n} = \gamma_{2n+1} = \sigma$ для некоторого целого $\sigma \geq 2$, будем говорить, что γ — *канонический вес*.

Определение 3. *Обобщенной степенью* монома z^p с весом γ назовем скалярное произведение $p \cdot \gamma$. Полином P назовем *квазиоднородным полиномом* обобщенной степени k с весом γ и обозначим через $P_\gamma^{[k]}$, если он является линейной комбинацией мономов обобщенной степени k с весом γ .

Определение 4. Переразлагая произвольный полином (соответственно, ряд) P в сумму квазиоднородных слагаемых $P_\gamma^{[k]}$, определим его *обобщенную степень* $\text{deg}_\gamma P$ (соответственно, *обобщенный порядок* $\text{ord}_\gamma P$) как максимальную (соответственно, минимальную) из обобщенных степеней его слагаемых. По соглашению $\text{deg}_\gamma 0 = 0$ и $\text{ord}_\gamma 0 = \infty$.

Пусть имеется контактное векторное поле

$$X_H = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\partial H}{\partial z_{n+i}} \frac{\partial}{\partial z_i} + \left(\frac{\partial H}{\partial z_i} + z_{n+i} \frac{\partial H}{\partial z_{2n+1}} \right) \frac{\partial}{\partial z_{n+i}} \right] + \left(H - \sum_{j=1}^n z_{n+j} \frac{\partial H}{\partial z_{n+j}} \right) \frac{\partial}{\partial z_{2n+1}}$$

с гамильтонианом H обобщенного порядка χ с весом γ . Под действием почти тождественного контактного преобразования $\exp(X_f)$ гамильтониан меняется по закону

$$H \rightarrow \tilde{H} = \exp(\hat{f})(H) = H + \{f, H\} + \frac{1}{2!} \{f, \{f, H\}\} + \dots,$$

где введено стандартное обозначение для контактной скобки Пуассона:

$$\{f, g\} = f \frac{\partial g}{\partial z_{2n+1}} - g \frac{\partial f}{\partial z_{2n+1}} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial z_i} + z_{n+i} \frac{\partial f}{\partial z_{2n+1}} \right) \frac{\partial g}{\partial z_{n+i}} - \left(\frac{\partial g}{\partial z_i} + z_{n+i} \frac{\partial g}{\partial z_{2n+1}} \right) \frac{\partial f}{\partial z_{n+i}}.$$

Пусть γ — канонический вес и $\text{ord}_\gamma f = k + \sigma$, $k \in \mathbb{N}$. Тогда квазиоднородные слагаемые в формальном разложении гамильтониана H обобщенной степени меньше $k + \chi$ при таком преобразовании не меняются, а в обобщенной степени $k + \chi$ исходный и преобразованный гамильтонианы связаны *гомологическим уравнением*

$$\tilde{H}_\gamma^{[k+\chi]} = H_\gamma^{[k+\chi]} + \{f_\gamma^{[k+\sigma]}, H_\gamma^{[\chi]}\}.$$

Пусть теперь H — квазиоднородный полином обобщенной степени χ с весом γ , а V — формальное возмущение обобщенного порядка большего либо равного $\chi + 1$. Из сказанного выше следует, что, используя почти тождественные контактные преобразования, в произвольном квазиоднородном слагаемом возмущения можно уничтожить члены, лежащие в образе оператора

$$\hat{H}(\cdot) = \{H, \cdot\}.$$

Чтобы описать его дополнение, следуя Г. Р. Белицкому (см. [3]), определим на $\mathbb{R}[z]$ скалярное произведение

$$\langle P, Q \rangle = P(\partial)Q(z)|_{z=0}, \quad \partial = \left(\frac{\partial}{\partial z_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial z_{2n+1}} \right),$$

со следующими свойствами:

- 1) $\langle z^p, z^q \rangle = p! \delta_{pq}$, где $p! = \prod_{i=1}^{2n+1} p_i!$, а $\delta_{pq} = \prod_{i=1}^{2n+1} \delta_{p_i q_i}$ — произведение символов Кронекера;
- 2) $\langle PQ, R \rangle = \langle P, Q^* R \rangle$, где $Q^* = Q(\partial)$.

Из свойства 1) следует, что $\mathbb{R}[z]$ разбивается в прямую сумму ортогональных подпространств $\mathbb{R}_\gamma^{[k]}[z]$ квазиоднородных полиномов обобщенной степени k с весом γ .

По свойству 2) оператор, сопряженный к оператору \hat{H} , имеет вид

$$\hat{H}^* = z_{2n+1} H^* - \left(\frac{\partial H}{\partial z_{2n+1}} \right)^* + \sum_{i=1}^n z_{n+i} \left(\frac{\partial H}{\partial z_i} + z_{n+i} \frac{\partial H}{\partial z_{2n+1}} \right)^* - \left(z_i + z_{2n+1} \frac{\partial}{\partial z_{n+i}} \right) \left(\frac{\partial H}{\partial z_{n+i}} \right)^*. \quad (1.1)$$

Определение 5 (см. [2, определение 6]). *Резонансным уравнением* для квазиоднородного гамильтониана H будем называть уравнение

$$\hat{H}^*(P) = 0. \quad (1.2)$$

Его полиномиальные решения назовем *резонансными полиномами*.

Обозначим линейное пространство резонансных полиномов через \mathfrak{R} . Из квазиоднородности гамильтониана H следует, что \mathfrak{R} разбивается в прямую сумму ортогональных подпространств $\mathfrak{R}_\gamma^{[k]}$ квазиоднородных резонансных полиномов.

Определение 6 (см. [2, определение 12]). Будем говорить, что множество квазиоднородных полиномов $S_{\gamma,j}^{[k]}$, $k \in \mathbb{Z}_+$, $j = 1, \dots, \dim \mathfrak{R}_\gamma^{[k]}$, образует *резонансный набор*, если для каждого k и произвольного базиса $R_{\gamma,i}^{[k]}$ пространства $\mathfrak{R}_\gamma^{[k]}$ матрица скалярных произведений $\langle R_{\gamma,i}^{[k]}, S_{\gamma,j}^{[k]} \rangle$ невырождена.

Определение 7 (см. [2, определение 13]). Формальный гамильтониан с квазиоднородной невозмущенной частью с каноническим весом будем называть *гамильтонианом в обобщенной нормальной форме*, если каждое квазиоднородное слагаемое его возмущения является линейной комбинацией элементов некоторого резонансного набора.

Теорема 1 (см. [2, теорема 5]). *Для произвольно выбранного по H резонансного набора \mathfrak{S} и произвольного возмущения V существует формальное симплектическое (соответственно, контактное) почти тождественное преобразование, приводящее гамильтониан $H + V$ к соответствующей обобщенной нормальной форме.*

Определения 5–7 и теорема 1 аналогичны приведенным для гамильтонова случая в совместной с В. В. Басовым работе [2]. Доказательство теоремы можно найти там же.

§ 2. Нормальная форма вириального разложения для смеси неидеальных газов

Вернемся к термическому уравнению состояния (0.1). Поскольку оно не содержит явно ни химических потенциалов, ни плотности энтропии, оператор (1.1) принимает вид

$$\hat{H}^* = P H(\partial) - \frac{\partial H}{\partial P}(\partial) + \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial}{\partial n_i} \circ \frac{\partial H}{\partial P}(\partial) - P \frac{\partial}{\partial n_i} \circ \frac{\partial H}{\partial n_i}(\partial).$$

Проиллюстрируем понятие контактной эквивалентности на примере уравнения состояния смеси неидеальных газов, обычно записываемого при помощи *вириального разложения*, называемого также *групповым разложением Майера* (см. [4, гл. VII, § 75]):

$$P - nT - \sum_{|m| \geq 2} B_m(T) n_1^{m_1} \dots n_k^{m_k} = 0, \tag{2.1}$$

где $n = \sum_{i=1}^k n_i$, $m = (m_1, \dots, m_k)$, $|m| = m_1 + \dots + m_k$. Функции B_m называются *вириальными коэффициентами* и характеризуют взаимодействие между $|m|$ -частичными группами молекул газа.

Здесь и далее для более компактной записи в формулах температура рассматривается в энергетических единицах, что эквивалентно принятию постоянной Больцмана, равной единице, а на графиках для удобства температура приводится в градусах Кельвина. Остальные физические величины рассматриваются в системе СГСЭ.

Примем за невозмущенный гамильтониан H левую часть уравнения состояния смеси идеальных газов

$$P - nT = 0. \tag{2.2}$$

H квазиоднороден, если положить вес переменной P равным 2 и веса остальных переменных равными 1. Тогда резонансное уравнение (1.2) принимает вид

$$P \frac{\partial R}{\partial P} + \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial R}{\partial n_i} - R = 0,$$

а резонансные полиномы суть линейные комбинации мономов вида $P T^l, n_i T^m$.

Итак, вириальное разложение полностью состоит из нерезонансных слагаемых, которые могут быть уничтожены контактным преобразованием. Непосредственной подстановкой можно убедиться в том, что в качестве нормализующего можно выбрать, например, контактное преобразование вида

$$P \rightarrow P + \sum_{|m| \geq 2} B_m(T) n_1^{m_1} \dots n_k^{m_k}, \quad n_i \rightarrow n_i, \quad T \rightarrow T,$$

$$\mu_i \rightarrow \mu_i + \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_{|m| \geq 2} \frac{B_m(T) n_1^{m_1} \dots n_k^{m_k}}{|m| - 1}, \quad s \rightarrow s - \frac{\partial}{\partial T} \sum_{|m| \geq 2} \frac{B_m(T) n_1^{m_1} \dots n_k^{m_k}}{|m| - 1}.$$

Тем самым доказано следующее утверждение.

Теорема 2. Пусть вириальные коэффициенты B_m являются дифференцируемыми функциями от T . Тогда уравнение состояния (2.1) контактно эквивалентно уравнению состояния смеси идеальных газов (2.2).

Важным примером неидеальной среды, описываемой вириальным разложением, является газ Ван-дер-Ваальса. Хорошо известно, что соответствующее уравнение состояния описывает фазовый переход газ–жидкость (см. рис. 1). В то же время само понятие фазы для газа Ван-дер-Ваальса условно, поскольку он допускает непрерывные переходы между любыми двумя состояниями без разделения вещества на различные фазовые компоненты [4, гл. VIII, § 83].

Из теоремы 2 вытекает, что классификация с точки зрения контактной эквивалентности не чувствительна к фазовым переходам Ван-дер-Ваальсовского типа. С другой стороны, она показывает, что нетривиальные критические явления, такие, как тройная точка газ–жидкость–твердое тело, не могут быть описаны в рамках вириального разложения.

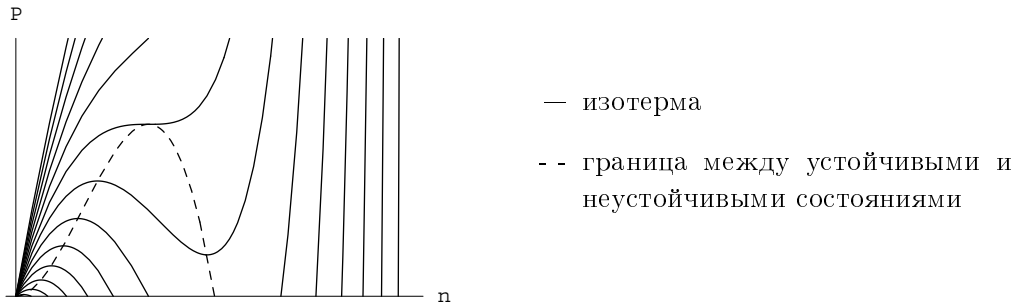


Рис. 1. Зависимость P от n в газе Ван-дер-Ваальса, $(P + 3n^2)(3 - n) = 8nT$

§ 3. Модель Дебая–Хюккеля водородоподобной плазмы

В следующем параграфе на примере классической водородной плазмы мы увидим, как метод обобщенных нормальных форм может применяться для получения нетривиальных моделей реальных сред. Однако сперва скажем несколько слов о самой модели и описываемых ею эффектах.

Модель Дебая–Хюккеля классической водородной плазмы, состоящей из атомов водорода, электронов и протонов, обозначаемых в дальнейшем индексами a, e и p соответственно, описывается уравнением состояния (см. [4, гл. VII, § 78])

$$P - Tn + \frac{\sqrt{8\pi}}{3T^{1/2}} n_p^{3/2} e^3 = 0, \quad (3.1)$$

где через e обозначен элементарный заряд. Данное уравнение применимо в предположении электрической нейтральности,

$$n_e = n_p,$$

и малости кулоновского взаимодействия по сравнению с кинетической энергией,

$$n \ll \left(\frac{T}{n_p e^2} \right)^3.$$

Из системы (0.2) находим

$$\mu_a = T \ln n + C_1, \quad \mu_p + \mu_e - 2\mu_a = -e^3 \sqrt{\frac{8\pi\alpha n}{(1+\alpha)T}} + C_2,$$

где α обозначает коэффициент ионизации:

$$\alpha = n_p / (n_a + n_p).$$

Поскольку величина α является ее интегралом, а при малых концентрациях плазма ведет себя как смесь идеальных газов, постоянные интегрирования C_1 и C_2 можно найти, заменяя химические потенциалы компонент на химические потенциалы идеальных газов в пределе при $n \rightarrow 0$.

Выражение для химического потенциала идеального газа имеет вид (см. [4, гл. IV, § 45])

$$\mu_{id} = T \ln \left[\frac{n}{Z} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right],$$

где n обозначает концентрацию, Z — статистическую сумму, а m — массу частицы. Для электронов и протонов $Z = 2$, а для атомов водорода следует использовать формулу Планка–Ларкина:

$$Z_{PL} = 4 \sum_{k=1}^{\infty} k^2 \left[\exp\left(\frac{Ry}{k^2 T}\right) - 1 - \frac{Ry}{k^2 T} \right],$$

где $Ry \approx 2.18 \cdot 10^{-11}$ эрг — постоянная Ридберга.

Используя приведенные формулы и решая уравнение химического равновесия,

$$\mu_p + \mu_e - \mu_a = 0,$$

окончательно получаем следующее выражение для α :

$$\alpha = \left[1 + n_p \left(\frac{2\pi\hbar^2 m_a}{m_e m_p T} \right)^{3/2} \frac{Z_{PL}}{4} \exp\left(-\frac{e^3 \sqrt{8\pi n_p}}{T^{3/2}}\right) \right]^{-1}. \quad (3.2)$$

Введем обозначение

$$n_0 = n_a + n_p.$$

Тогда

$$n_p = \alpha n_0, \quad n = (1 + \alpha)n_0. \quad (3.3)$$

Уравнения (3.1)–(3.3) дают полное термодинамическое описание водородной плазмы Дебая–Хюккеля.

При малых плотностях слагаемое Дебая–Хюккеля в (3.1) можно отбросить, при этом множитель $\exp(-e^3 \sqrt{8\pi n_p}/T^{3/2})$ в (3.2) исчезает, и в результате получается классическая формула Саха для α , что соответствует хорошо известной модели «идеальной плазмы».

При больших плотностях, как видно из рисунка 2, поведение коэффициента ионизации плазмы Дебая–Хюккеля значительно отличается от предсказываемого формулой Саха.

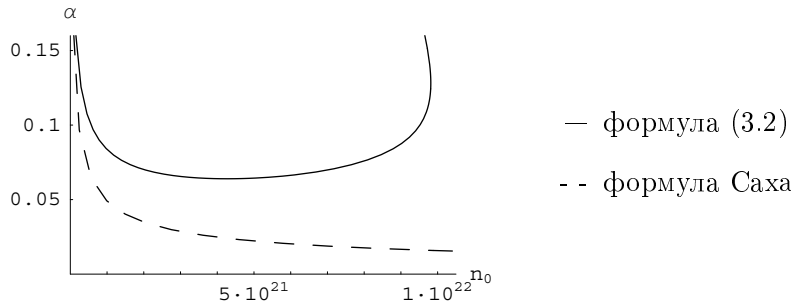


Рис. 2. Зависимость α от n_0 при $T = 20\,000$ К

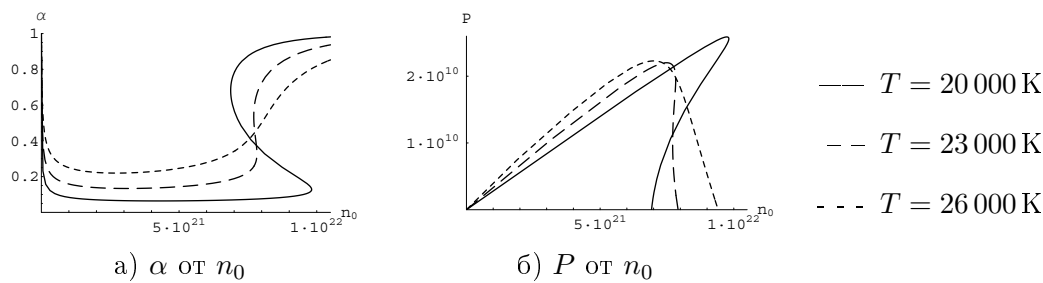


Рис. 3. Гипотетический плазменный фазовый переход

С дальнейшим ростом плотности (вообще говоря, выходящим за пределы применимости самой модели) коэффициент ионизации сначала стабилизируется, а затем, после того, как n_0 превысит значение $\approx 8 \cdot 10^{21}$ частиц/см³, быстро стремится к 1 (см. рис. 3). При температурах меньших $T \approx 23\,000$ К кривая $P(n_0)$ имеет две ветви с положительной производной $(\partial P/\partial n_0)_T$, что соответствует разделению плазмы на две устойчивые фазы. Это явление до сих пор не обнаружено экспериментально, поэтому в литературе оно называется *гипотетическим плазменным фазовым переходом*.

§ 4. Поправки для водородоподобной плазмы Дебая–Хюккеля

Легко видеть, что уравнение состояния (3.1) квазиоднородно вместе с уравнением Гиббса–Дюгема, если положить веса переменных μ_a, μ_e, μ_p, T равными 1, веса n, n_p, s — равными 3, и вес P — равным 4. Это обстоятельство позволяет применить метод обобщенных нормальных форм для нахождения резонансных возмущений модели Дебая–Хюккеля. Для этого перепишем уравнение (3.1) в полиномиальном виде:

$$T(P - nT)^2 - \frac{8\pi}{9}n_p^3 e^6 = 0.$$

При этом левая часть, которую мы примем за невозмущенный гамильтониан, имеет обобщенную степень 9.

Физически допустимые возмущения должны исчезать как при $T \rightarrow \infty$, так и при $n_p \rightarrow 0$, приводя к уравнению состояния смеси идеальных газов, что накладывает дополнительные ограничения на обобщенную нормальную форму.

В частности, в обобщенной степени 10 возмущение в обобщенной нормальной форме должно иметь вид

$$-n_p(an + bn_p + cT^3)(P - nT), \quad (4.1)$$

где a, b, c — постоянные.

Действительно, базис пространства резонансных полиномов обобщенной степени 10 может быть выбран, состоящим из

$$T^{10}, \quad Tn^3, \quad T^7n_p, \quad T^4nn_p, \quad Tn^2n_p, \quad T^4n_p^2, \quad Tnn_p^2, \quad n^2P, \quad T^3n_pP, \\ nn_pP, \quad n_p^2P, \quad T^7n + 7T^6P, \quad Tn_p^3 - T^3nP, \quad 4Tn_p^3 + T^4n^2, \quad Tn_p^3 + 3T^2P^2.$$

Из них от n_p явно зависят только мономы

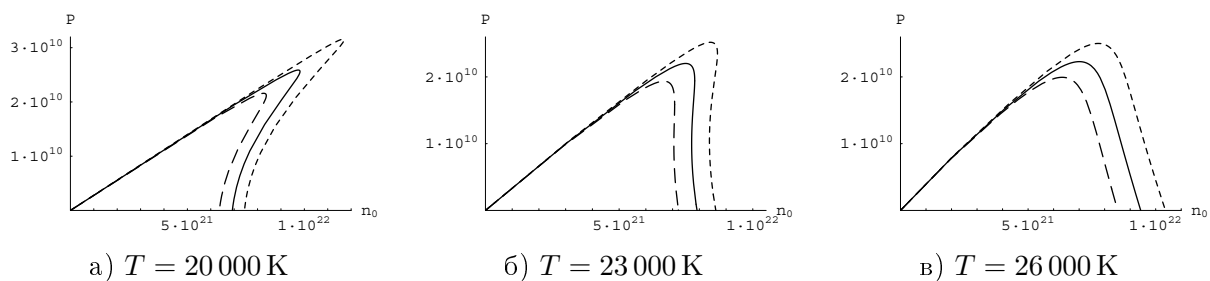
$$T^4nn_p, \quad T^3n_pP, \quad Tn^2n_p, \quad Tnn_p^2, \quad nn_pP, \quad n_p^2P, \quad T^7n_p, \quad T^4n_p^2$$

и двучлены

$$Tn_p^3 - T^3nP, \quad 4Tn_p^3 + T^4n^2, \quad Tn_p^3 + 3T^2P^2.$$

Можно выбрать резонансный набор такой, что представители последних двучленов не содержат n_p , поэтому эти резонансные полиномы также нужно исключить. С учетом упомянутого условия при $T \rightarrow \infty$, из оставшихся резонансных мономов получаем выражение (4.1).

Влияние полученных возмущений на давление в плазме по сравнению с невозмущенной моделью плазмы Дебая–Хюккеля показано на рис. 4–7.



$$- a = 0 \quad - - aT/e^6 = -0.05 \quad - - - aT/e^6 = 0.05$$

Рис. 4. Зависимость P от n_0 при $b, c = 0$

Разрешая возмущенное уравнение состояния относительно давления с учетом знака слагаемого Дебая–Хюккеля и разлагая по параметрам a, b, c , в первом порядке получим следующие поправки к давлению:

$$P \approx nT - \frac{\sqrt{8\pi}}{3T^{1/2}}n_p^{3/2}e^3 + a\frac{nn_p}{2T} + b\frac{n_p^2}{2T} + c\frac{n_pT^2}{2}.$$

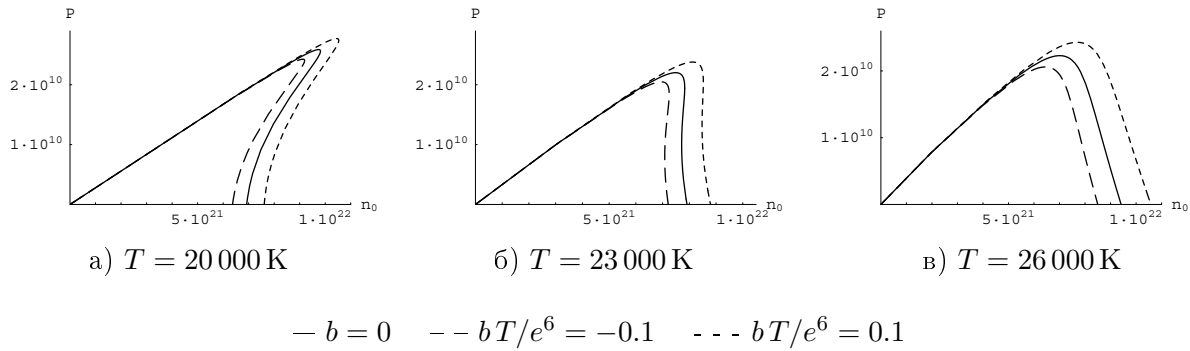


Рис. 5. Зависимость P от n_0 при $a, c = 0$

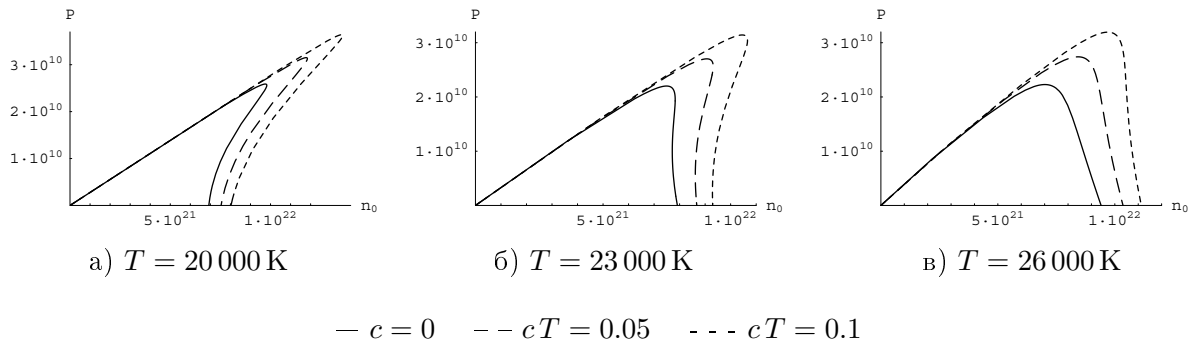


Рис. 6. Зависимость P от n_0 при $a, b = 0, c > 0$

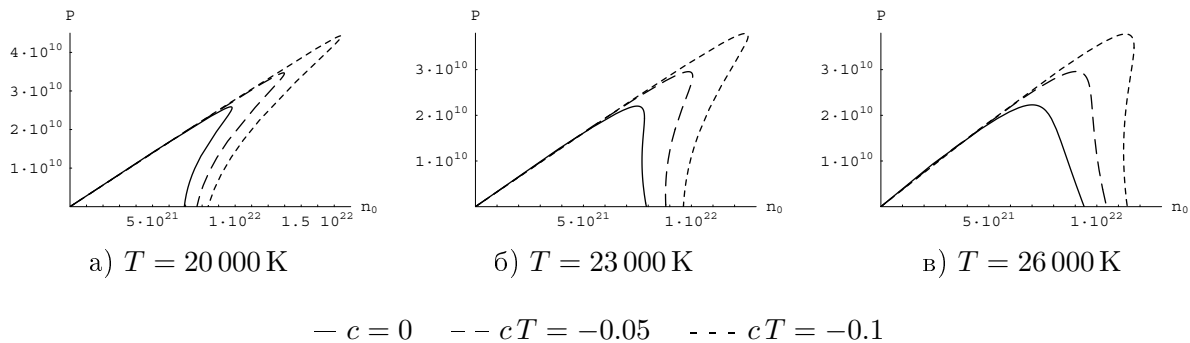


Рис. 7. Зависимость P от n_0 при $a, b = 0, c < 0$

Полученные поправки допускают прозрачную физическую интерпретацию.

Предположим, что нейтральные атомы плазмы имеют собственный электрический дипольный момент. Тогда благодаря эффекту экранирования Дебая–Хюккеля они приобретают дополнительную энергию в поле, создаваемом окружающими их ионами и электронами, обратно пропорциональную квадрату дебаевского радиуса, т. е. пропорциональную n_p/T , а соответствующая поправка к давлению будет пропорциональна $n_a n_p/T$.

Аналогично, если ионы плазмы обладают собственным электрическим дипольным моментом, то соответствующая поправка к давлению пропорциональна n_p^2/T . Кроме того, дипольные электрические поля в плазме могут образовывать близкие друг к другу пары ион-электрон. Такие пары также дают вклад в давление, пропорциональный n_p^2/T .

Таким образом, слагаемые возмущения с коэффициентами a и b описывают дипольное экранирование в плазме, что является явлением следующего порядка малости по сравнению с экранированием заряженных частиц плазмы, которое описывается слагаемым Дебая–Хюккеля.

Чтобы объяснить физический смысл последнего слагаемого, напомним, что свободные электроны в плазме не статичны, а совершают так называемые *ленгмюровские колебания*. При ма-

лых температурах эти колебания можно считать гармоническими. Однако при высоких температурах становятся существенными нелинейные эффекты, вклад которых в свободную энергию пропорционален квадрату температуры (см. [4, гл. VI, § 65]), количеству электронов и логарифму объема. Соответствующий вклад в давление дается слагаемым, пропорциональным $n_p T^2$. Отсюда, слагаемое возмущения с коэффициентом c описывает вклад ангармоничности электронных колебаний в плазме.

Отметим, что собственные электрические дипольные моменты у атома водорода, протона и электрона отсутствуют, поэтому в возмущении водородной плазмы коэффициент a надо положить равным нулю. Таким образом, нетривиальные поправки в наименьшем порядке в водородной плазме определяются двумя коэффициентами: b и c . Окончательно, с учетом поправок в обобщенной степени 10, получаем следующее выражение для давления в плазме:

$$P = nT + b \frac{n_p^2}{2T} + c \frac{n_p T^2}{2} - \frac{n_p \sqrt{32\pi e^6 n_p T + 9(bn_p + cT^3)^2}}{6T}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 440 с.
2. Басов В.В., Ваганян А.С. Нормальные формы гамильтоновых систем // Дифференциальные уравнения и процессы управления (Эл. журнал). 2010. № 4. С. 86–107.
<http://www.math.spbu.ru/diffjournal/pdf/basovvr.pdf>
3. Белицкий Г.Р. Инвариантные нормальные формы формальных рядов // Функциональный анализ и его приложения. 1979. Т. 13. № 1. С. 59–60.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика. Часть I. 5 изд. М.: Физматлит, 2002. 616 с.

Поступила в редакцию 29.02.2016

Ваганян Артур Суменович, аспирант, кафедра дифференциальных уравнений, Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 28.
E-mail: armay@yandex.ru

A. S. Vaganyan

Normal forms of the equations of thermodynamics

Keywords: normal forms, equations of state, non-ideal media, virial expansion, Debye–Hückel plasma.

MSC: 34C20

In this article we consider applications of the theory of normal forms to the questions of thermodynamics of non-ideal media described by thermal equations of state. On the basis of the fundamental Gibbs–Duhem equation the notion of contact equivalence of such equations is introduced. Basic results from formal theory of normal forms for contact systems with a polynomial quasi-homogeneous unperturbed Hamiltonian are given, the definition of normal form of a contact Hamiltonian and the normalization theorem are formulated. From the application point of view, models for a mixture of non-ideal gases and classical hydrogen plasma are considered. For the equation of state of a mixture of non-ideal gases given in the form of a virial expansion it is shown that this equation is contact-equivalent to the equation of state of a mixture of ideal gases. Furthermore, explicit formulae for one of the possible normalizing transformations are given. Non-triviality of the physical effects that take place due to the impact of resonant perturbations on a model of ideal medium is illustrated by the example of perturbed equation for the Debye–Hückel model of hydrogen plasma. For this model the lowest terms of the perturbation in normal form are determined and their physical meaning is explained.

REFERENCES

1. Krichevskii I.R. *Ponyatiya i osnovy termodinamiki* (Concepts and fundamentals of thermodynamics), Moscow: Khimiya, 1970, 440 p.
2. Basov V.V., Vaganyan A.S. Normal forms of Hamiltonian systems, *Differential Equations and Control Processes*, 2010, no. 4, pp. 86–107.
<http://www.math.spbu.ru/diffjournal/pdf/basovve.pdf>
3. Belitskii G.R. Invariant normal forms of formal series, *Functional Analysis and Applications*, 1979, vol. 13, no. 1, pp. 46–47.
4. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika. Tom V. Statisticheskaya fizika. Chast' 1* (Course of Theoretical Physics. Vol. 5. Statistical Physics. Part I), 5th ed., Moscow: Fizmatlit, 2002, 616 p.

Received 29.02.2016

Vaganyan Artur Surenovich, Post-Graduate Student, Department of Differential Equations, Saint Petersburg State University, Universitetskii pr., 28, St. Petersburg, Petrodvorets, 198504, Russia.
E-mail: armay@yandex.ru