Лекция 23.

Расчёт конфигурационного интеграла для реального газа (продолжение). Метод Урселла-Майер.

П. стр.249-257.

Представим $E(q)$ как сумму энергий парных взаимодействий частиц. Третьи частицы не влияют на взаимодействие в одной паре:

$$E(q) = \sum_{ij} U_{ij}(q) \; ; \qquad (1)$$

$U_{ij}(q)$ –энергия взаимодействия между частицами i и j. Эта энергия зависит от расстояния между частицами.

$$Z_V = \int_q e^{-\frac{\sum_{ij} U_{ij}}{kT}} dq = \int_q \left(\prod_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} \right) dq \qquad (2)$$

Хотя энергия U_{ij} относится к одной паре частиц, произведение экспонент зависит от всех координат в системе.

Введем обозначение $e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} = 1 + f_{ij}$, тогда

$$Z_V = \int_q \left(\prod_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} \right) dq = \int_q \left(\prod_{ij} (1 + f_{ij}) \right) dq = \int_q \left(1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{ij,kl} f_{ij} f_{kl} \dots \right) dq$$
$$(3)$$

Интеграл (3) зависит от $3N$ координат.

Ограничимся двумя первыми слагаемыми под знаком интеграла. Потенциал парных взаимодействий таков, что он очень быстро падет с расстоянием. Для того, чтобы произведение хотя бы двух f_{ij} было отлично от нуля, нужно, чтобы в двух парах частицы оказались на небольшом расстоянии. Мы предполагаем, что у нас возможны только такие микросостояния, когда в непосредственной близости друг от друга могут находиться только две частицы. Расстояния между остальными частицами - значительные. Можно считать, что такое приближение описывает очень разреженный газ.

В сумму $\sum_{i,j} f_{ij}$ входят $N \times \frac{N-1}{2} \approx \frac{N^2}{2}$ слагаемых.

Итак,

$$Z = \int_q \left(1 + \sum_{ij} f_{ij}\right) dq \qquad (4)$$

Каждая f_{ij} зависит от координат только двух взаимодействующих частиц (т.е. от шести координат). В каждом f_{ij} интегрирование идет по разным координатам, но координат всегда 6 и все интегралы одинаковы!

Интегрируем (4). Первое слагаемое под интегралом, единицу, можно проинтегрировать по всем $3N$ переменным. Второе слагаемое можно проинтегрировать по $(3N-6)$ координатам, поскольку от этих координат f_{ij} не зависит. Получаем

$$\begin{aligned} Z = \int_q \left(1 + \sum_{ij} f_{ij}\right) dq = V^N + V^{N-2} \int_q \sum_{ij} f_{ij} dq_i dq_j = \\ V^N + V^{N-2} \frac{N^2}{2} \int_q f_{ij} dq_i dq_j \end{aligned} \qquad (5)$$

Величина f_{ij} в (5) зависит от положения частиц i и j в пространстве, т.е. от шести координат. Понятно, что энергия взаимодействия двух частиц зависит не от их абсолютного положения в пространстве, а от расстояния между частицами. Поэтому, выберем в (5) в качестве переменных координаты частицы i и разность между координатами частиц j и i,

$$r_{ij} = q_j - q_i; \;\; dr_{ij} = dq_j$$

проинтегрируем по всем возможным координатам i. Эта математическая операция соответствует переносу начала координат в центр массы частицы i .

На самом деле f_{ij} зависит от одной единственной пространственной координаты: модуля расстояния между частицами. Перейдем к сферическим координатам и проинтегрируем по всем возможным углам:

$$\int_q f_{ij} dq_{i,x} dq_{i,y} dq_{i,z} dq_{j,x} dq_{j,y} dq_{j,z} = V \int_q f_{ij} dr_{ij,x} dr_{ij,y} dr_{ij,z} \qquad (6)$$

$$dr_{ij,x} dr_{ij,y} dr_{ij,z} = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$$\int_q f_{ij} dr_{ij,x} dr_{ij,y} dr_{ij,z} = \int_{r,\theta,\varphi} f_{ij} r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi \qquad (7)$$

После интегрирования по θ (от нуля до π) и φ (от нуля до 2π) получаем:

$$r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2 \times 2\pi r^2 dr = 4\pi r^2 dr \qquad (7a)$$

Учитывая (6), (7) и (7а), перепишем (5) в виде:

$$Z = V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int_0^{\infty} f_{ij} 4\pi r^2 \, dr \qquad (8)$$

Обозначим интеграл значком β, и получим окончательное выражения для Z и ln Z:

$$Z = V^N + V^N \frac{N^2}{2V} \beta = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) \qquad (9)$$

$$\ln Z = N \ln V + \ln\left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) = N \ln V + \frac{N^2}{2V} \beta \qquad (10)$$

Предполагается, что V так велико, и β – мало, что второй логарифм можно преобразовать:

$$\ln(1+x) \approx x$$

$$\left(\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} ...., x^2 < 1 \right)$$

Теперь появляется возможность рассчитать давление в системе и получить уравнение состояния:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2\beta}{2V^2};$$
$$\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{N\beta}{2V} \tag{11}$$

Сравним это выражение с вириальным уравнением состояния (см. Лекцию 1) :

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2}. \tag{12}$$

В правой части можно ограничиться двумя первыми слагаемыми. Второй вириальный коэффициент связан с постоянными в уравнении Ван-дер- Ваальса:

$$B(T) = b_w - a_w/RT \tag{13}$$

Видно, что

$$B(T) = -\frac{N\beta}{2} = -\frac{N}{2}\int_0^\infty f_{ij} 4\pi r^2 dr = 2\pi N\int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{U_{ij}}{kT}}\right) r^2 dr \tag{14}$$

Второй вириальный коэффициент при статистическом рассмотрении связывается с энергией взаимодействия частиц U_{ij}, с функцией f_{ij} .

Теперь есть смысл вернуться к расчету интегралов β. Для этого используем парный потенциал в форме Сазерленда:

$$U_{ij} = \infty \text{ при } 0 \le r < r_0 \text{ и } U_{ij} = -c/r^6 \quad \text{при} \quad r_0 \le r < \infty \tag{15}$$

(см. рисунки 1 и 2)

Частицы - твердые шарики радиуса r_0. Следовательно,

$$U_{ij} = \infty; \;\; \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) = 0; \;\; f_{ij} = -1; \qquad 0 \le r < r_0 = -1 \tag{16}$$

$$f_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij}}{kT}\right) - 1 = \exp\left(\frac{c}{kT*r^6}\right) - 1; \qquad r_0 \le r \le \infty \tag{17}$$

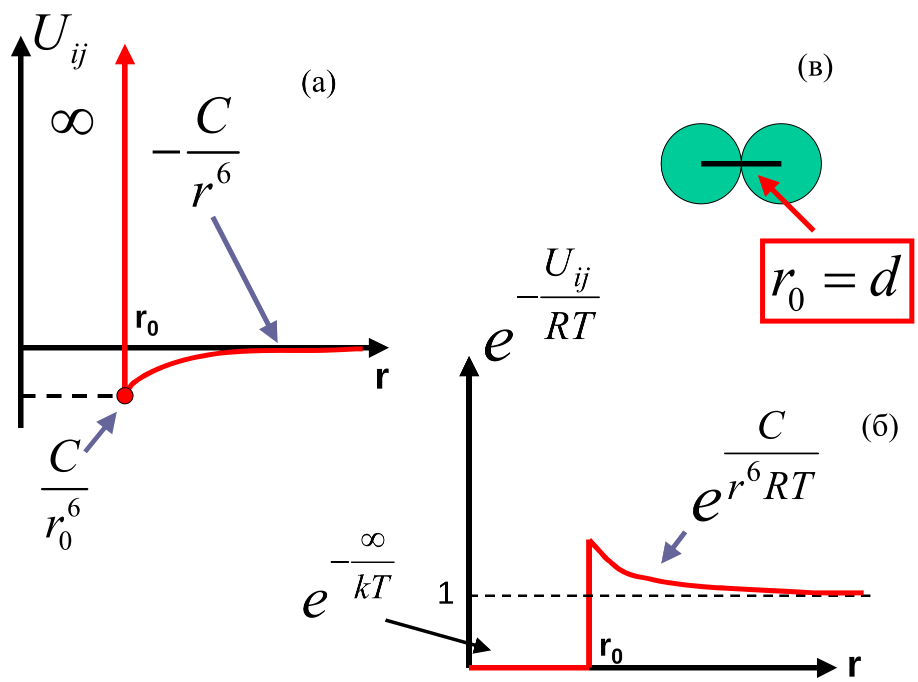

Рис. 1. Потенциал Сазерленда, (а) -.зависимость энергии U_{ij} от расстояния, (б) – зависимость $e^{-\frac{U_{ij}}{RT}}$ от расстояния, (в) максимальное сближение частиц, параметр r_0

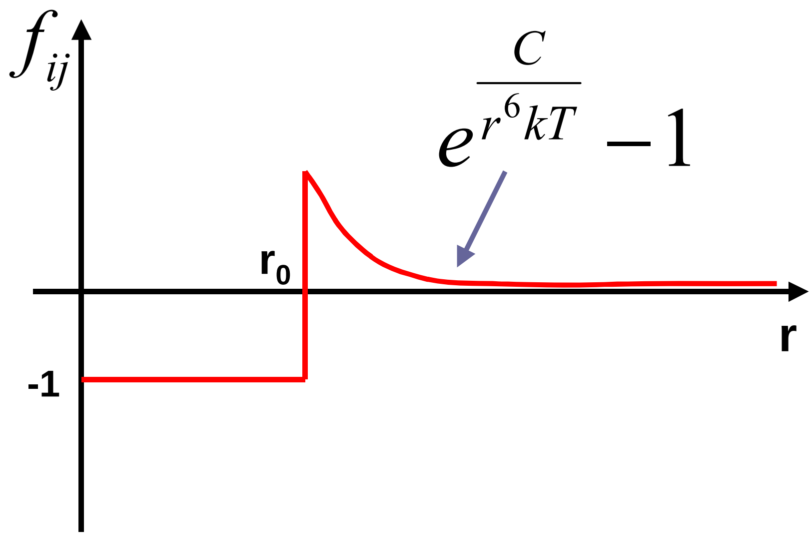

Рис. 2. Зависимость функции f_{ij} (уравнение 17) от расстояния.

Разложив экспоненту в ряд и ограничившись первыми двумя членами, получим:

$$f_{ij} = \frac{c}{kT*r^6} \tag{18}$$

Проводим интегрирование:

$$0 \le r < r_0; \quad \int_0^{r_0} f_{ij} 4\pi r^2 dr = -\frac{4}{3}\pi r_0^3 \tag{19}$$

$$r_0 \le r < \infty; \quad \int_{r_0}^{\infty} f_{ij} 4\pi r^2 dr = \int_{r_0}^{\infty} \frac{c \times 4\pi r^2}{r^6 \times kT} dr = \frac{4\pi c}{kT} \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{r^4} dr =$$

$$= -\frac{4\pi c}{kT}\frac{1}{3} \times \frac{1}{r^3}\Big|_{r_0}^{\infty} = \frac{4\pi c}{3kT} \times \frac{1}{r_0^3} \tag{20}$$

$$\beta = \int_0^\infty f_{ij} \times 4\pi r^2 dr = -\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3}$$
(21)

Итак,

$$\ln Z = N \ln V + \frac{N^2 \beta}{2V} = N \ln V + \frac{N^2 \left(-\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3} \right)}{2V}$$
(22)

Окончательно получаем

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2 \left(-\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3} \right)}{2V^2} \qquad (23)$$

или в привычной форме вириального уравнения:

$$\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{N \left(-\frac{4}{3}\pi r_0^3 + \frac{4\pi c}{3kTr_0^3} \right)}{2V} \qquad (24)$$

Второй вириальный коэффициент равен:

$$B = 2\pi N \left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{c}{3kTr_0^3} \right) \qquad (25)$$

Вспомним связь между вторым вириальным коэффициентом и параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$B = b_W - \frac{a_W}{RT} = 2\pi N\left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{c}{3kTr_0^3}\right) \qquad (26)$$

Отсюда получим

$$b = \frac{2\pi N r_0^3}{3}; \quad a = \frac{2\pi N^2 c}{3r_0^3} \qquad (27)$$

Уравнение Ван-дер – Ваальса можно переписать в виде

$$\left(p + \frac{2\pi c N^2}{3r_0^3 V^2}\right)\left(V - \frac{2\pi N r_0^3}{3}\right) = RT \qquad (28)$$

где объем рассчитан на один моль.

Уравнение (28) связывает параметры p, V, T. Это уравнение состояния реального газа, содержащее три размерных параметра. В данном случае, параметрами служат R (или k), r_0 и c . Две из них, r_0 и c, характеризуют конкретный газ. Это параметры парного потенциала. Если параметров всего три, то уравнение состояния можно перевести в приведенную форму (см. Лекцию 1) , исключить R, r_0, c из уравнения (28) и перейти к безразмерным приведенным переменным.

Таким образом, группа реальных газов, у которых взаимодействие частиц описывается потенциалом одного и того же вида с тремя параметрами (обязательно три параметра!) будут подчиняться одному и тому же приведенному уравнению состояния. Это и есть статистическая трактовка закона соответственных состояний!