Лекция № 11_ОФРГЖ

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

- Метод статистической суммы
- Метод бинарной функции распределения
- Метод теории вириала
- Метод статистической суммы лежит в основе теории свободного объема (теории решеток), которая, в свою очередь, разделяется на две общие категории — теорию ячеек и теорию дырок.

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

- Недостатки теории решеток:
- отсутствует связь между движением молекул в соседних ячейках;
- полностью исключается свободный обмен молекулами между ячейками.
- Для устранения этих недостатков вводятся соответствующие поправки.

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

- Используются методы статистической физики, которые по известному (заданному) закону взаимодействия между молекулами позволяют получить уравнение состояния.
- Метод Гиббса дает возможность исследовать поведение произвольных макроскопических систем, частицы которых взаимодействуют друг с другом сколь угодно сильно.

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

- Положение отдельной одноатомной молекулы задается тремя координатами x, y, z, то есть молекулы изображаются точками в трехмерном конфигурационном пространстве молекулы.

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N$$

$$\vec{r}^{\,N} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

- Импульс отдельной одноатомной молекулы может быть представлен точкой в трехмерном пространстве импульсов молекулы.

$$\vec{p}_1, \vec{p}_2, ..., \vec{p}_N$$

$$\vec{p}^{\,N} \equiv \vec{p}_1, \vec{p}_2, ..., \vec{p}_N$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

- **Фазовым пространством молекулы, или μ-пространством** называется соединение конфигурационного пространства и пространства импульсов молекулы, то есть шестимерное пространство в случае одноатомной молекулы.
- Отдельная точка этого пространства описывает положение и импульс молекулы.

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

- **Фазовое пространство газа, или γ-пространство**, получаем при соединении конфигурационного пространства и пространства импульсов газа и, таким образом, это пространство имеет $6N$ измерений.
- Полное динамическое состояние системы из N частиц в этом случае описывается одной точкой с $6N$ координатами.
- Движение этой точки подчиняется законам движения Ньютона или эквивалентным уравнениям Гамильтона.

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$d\Gamma = d\vec{r}^{\,N} d\vec{p}^{\,N} = dx_1 dy_1 dz_1 dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \ldots dz_N dy_N dz_N dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}$$

$$H\left(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}\right) = \sum_{i=1}^{N} \left[\underbrace{\frac{1}{2m}\left(p_{ix}^{\;2} + p_{iy}^{\;2} + p_{iz}^{\;2}\right)}_{кинетическая} + \underbrace{\Phi\left(x_i, y_i, z_i\right)}_{потенциальная} \right]$$

$dW\left(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}\right)$ $\quad \vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}$ $\quad \vec{r}^{\,N}$ $\quad \vec{r}^{\,N} + d\vec{r}^{\,N}$ $\quad \vec{p}^{\,N}$ $\quad \vec{p}^{\,N} + d\vec{p}^{\,N}$ $\quad d\vec{r}^{\,N} d\vec{p}^{\,N}$

$$dW\left(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}\right) = Z_N^{-1}\, e^{-\frac{H\left(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}\right)}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^s}$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$\frac{1}{N!}\underbrace{\int \ldots \int dW\left(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}\right)}_{6N \quad \textit{интегралов}} = 1$$

$$Z_N = \frac{1}{N!}\underbrace{\iint e^{-\frac{H\left(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}\right)}{kT}} \frac{d\tilde{A}}{h^s}}_{6N} \qquad s = 3N$$

$$F = -kT\ln Z_N \qquad F = U - TS$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

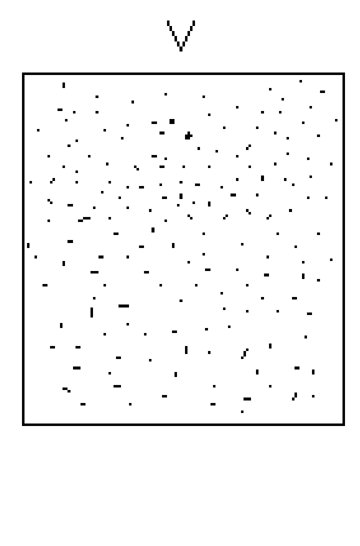
$$dF = dU - TdS - SdT = \left| dU = TdS - pdV \right| =$$

$$= TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT.$$

$$F = F(T,V) \qquad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_T \qquad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(kT\ln Z_N\right)$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы



$$H\left(\vec{r}^{\,N},\vec{p}^{\,N}\right)=\sum_{i=1}^{N}\left[\underbrace{\frac{1}{2m}\left(p_{ix}^{\;2}+p_{iy}^{\;2}+p_{iz}^{\;2}\right)}_{\text{кинетическая}}+\underbrace{\Phi\left(x_i,y_i,z_i\right)}_{\text{потенциальная}}\right]$$

$$Z_N=\frac{1}{N!h^{3N}}\underbrace{\iint \exp\left[-\frac{\sum\limits_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{2m}\left(p_{ix}^{\;2}+p_{iy}^{\;2}+p_{iz}^{\;2}\right)+\hat{O}\left(x_i,y_i,z_i\right)\right]}{kT}\right]}_{6N}dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$\Phi(\vec{r}_i) = 0 \qquad \Phi(\vec{r}_i) = \infty$$

$$\int_V e^{-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}} d\vec{r} = V \qquad V^N$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x = \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \right| = (2\pi mkT)^{1/2}$$

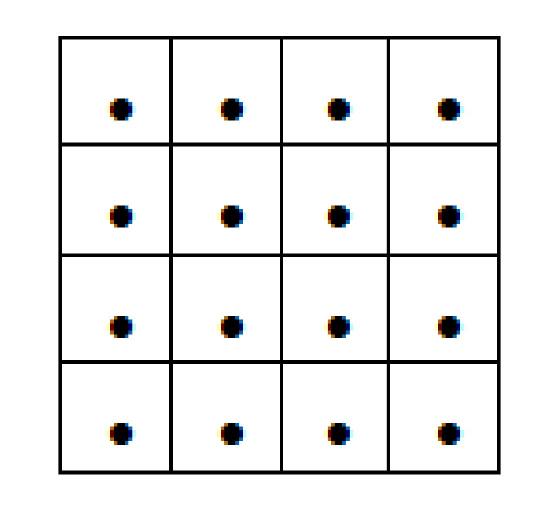
Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$Z_N^{(I)} = \frac{1}{N!h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} V^N$$

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT} \qquad Z_N^{(I)} = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} V^N$$

$$p = kT\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln N!\lambda^{3N}\right)^{-1} + N\frac{\partial}{\partial V}\left(\ln V\right)\right] = \frac{kTN}{V}$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы



$$\upsilon = \frac{V}{N} \qquad Z_N^{(II)} = z^N$$

$$z = \frac{1}{h^3} \int \exp\left\{ - \frac{\frac{1}{2m}\left(p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2\right) + \Phi(x, y, z)}{kT} \right\} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$\frac{V}{N} \qquad \left(\frac{V}{N}\right)^N$$

$$(2\pi mkT)^{3/2} \qquad (2\pi mkT)^{3N/2}$$

$$z = \frac{1}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}\left(\frac{V}{N}\right) \qquad Z_N^{(II)} = \frac{1}{h^{3N}}(2\pi mkT)^{3N/2}\left(\frac{V}{N}\right)^N$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$Z^{(II)} = \lambda^{-3N}\left(\frac{V}{N}\right)^{N}$$

$$F = -kT\ln Z_N^{(II)} = -kT\ln\left[\lambda^{-3N}\left(\frac{V}{N}\right)^{N}\right]$$

$$p = kT\frac{\partial}{\partial V}\left(-3N\ln\lambda + N\ln V - N\ln N\right) = \frac{kTN}{V}$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad F = -kT\ln Z_N$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T}\left[kT\ln Z_N\right] = k\ln Z_N + kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}\right)_V$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$Z_N^{(I)} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3N/2} T^{3N/2} V^N$$

$$S^{(I)} = k\ln Z_N^{(I)} + kT\frac{\partial}{\partial T}\left\{\ln\left[\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3N/2}\right] + \frac{3N}{2}\ln T\right\}_V =$$

$$= k\ln Z_N^{(I)} + \frac{kT}{2}\cdot\frac{3N}{T} = k\ln Z_N^{(I)} + \frac{3}{2}kN$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$Z_N^{(II)} = \left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^N T^{3N/2}$$

$$S^{(II)} = k\ln Z_N^{(II)} + kT\frac{\partial}{\partial T}\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3N/2}\left(\frac{V}{N}\right)^N\right] + \frac{3N}{2}\ln T\right\}_V =$$

$$= k\ln Z_N^{(II)} + \frac{kT}{2}\cdot\frac{3N}{T} = k\ln Z_N^{(II)} + \frac{3}{2}kN$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$S^{(I)} - S^{(II)} = k \ln \frac{Z_N^{(I)}}{Z_N^{(II)}} = k \ln \frac{\frac{1}{N!}\lambda^{-3N} V'^{N}}{\lambda^{-3N}\left(\frac{V}{N}\right)^{N}} = k \ln \frac{N^N}{N!} =$$

$$= k\left(N \ln N - \ln N!\right) = \left| \begin{matrix} \ln N! = N \ln N - N \\ \textit{ФормулаСтирлинга} \end{matrix} \right| = k\left(N \ln N - N \ln N + N\right) = kN.$$

Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы

$$U = F + TS = -kT\ln Z_N + kT\ln Z_N + \frac{3}{2}NkT$$

$$U^{(I)} = -kT\ln Z_N{}^{(I)} + kT\ln Z_N{}^{(I)} + \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}NkT$$

$$U^{(II)} = -kT\ln Z_N{}^{(II)} + kT\ln Z_N{}^{(II)} + \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}NkT$$

$$U^{(I)} = U^{(II)}$$