Лекция № 12_ОФРГЖ

Понятие конфигурационного интеграла

Понятие конфигурационного интеграла

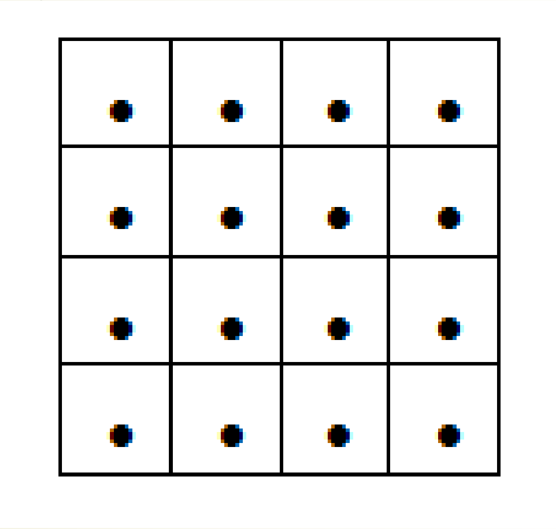
$$Z_N = \frac{1}{N!h^{3N}} \iint \exp\left[-\frac{H\left(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}\right)}{kT}\right] d\vec{r}^{\,N} d\vec{p}^{\,N}$$

$$Z_N = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\Phi\left(\vec{r}^{\,N}\right)}{kT}\right) d\vec{r}^{\,N} = \left(N!\lambda^{3N}\right)^{-1} \int W_N\left(\vec{r}^{\,N}\right) d\vec{r}^{\,N} = \frac{Q_N}{\lambda^{3N}}$$

$$W_N\left(\vec{r}_N\right) = e^{-\frac{\Phi\left(\vec{r}^{\,N}\right)}{kT}}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int W_N\left(\vec{r}^{\,N}\right) d\vec{r}^{\,N} \qquad Z_N \equiv \lambda^{-3N} Q_N$$

Понятие конфигурационного интеграла



$$\upsilon = \frac{V}{N} \qquad \Phi_N\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N\right)$$

$$E(0) \qquad \frac{1}{2} N\, E(0) \qquad E(0) = E(\upsilon)$$

$$\vec{r}_i \qquad \vec{R}_i \qquad \varphi(\vec{R}_i) \qquad \varphi(0) = 0 \qquad \Phi_N = \frac{1}{2} N\, E(0) + \sum_{i=1}^{N} \varphi\left(R_i\right)$$

$$\varphi(\vec{R}\ ) = \varphi(\vec{R}, \upsilon, T)$$

Понятие конфигурационного интеграла

$$W\left(\vec{r}^{\,N}\right) = e^{-\frac{\Phi_N}{kT}} = e^{-\frac{N\,E(0)}{2kT}} \prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{\varphi\left(\vec{R}_i\right)}{kT}} = e^{-\frac{N\,E(0)}{2kT}} \left(e^{-\frac{\varphi\left(\vec{R}\right)}{kT}} \right)^{N}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} e^{-\frac{N\,E(0)}{2kT}} \left\{ \int\limits_{\Delta} e^{-\frac{\varphi\left(\vec{R}\right)}{kT}} d\vec{R} \right\}^{N}$$

$$\upsilon_f = \int\limits_{\Delta} e^{-\frac{\varphi\left(\vec{R}\right)}{kT}} d\vec{R} \qquad\qquad \upsilon_f = \upsilon$$

Понятие конфигурационного интеграла

$$Q_N = \frac{1}{N!} e^{-\frac{N\,E(0)}{2kT}} \upsilon_f^{\,\mathrm{N}}$$

$$z = \lambda^{-3} e^{-\frac{E(0)}{2kT}} \upsilon_f = \frac{Q^{(1)}}{\lambda^3}$$

$$Z_N = z^N$$

$$Z_N = \lambda^{-3N} e^{-\frac{N\,E(0)}{2kT}} \upsilon_f^N$$

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT}$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$Q_N = \frac{1}{N!}\underbrace{\int\ldots\int}_{3N} W_N\left(\vec{r}^{\,N}\right)d\vec{r}^{\,N} \qquad Z_N \equiv \lambda^{-3N} Q_N$$

U-функция $\quad b_l \quad b_1, b_2, \ldots, b_j \quad U_l\left(\vec{r}^{\,\lambda}\right)$

$$U_1(\vec{r}_i) = W_1(\vec{r}_i) = 1 \qquad U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = W_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - W_1(\vec{r}_i)\cdot W_1(\vec{r}_j)$$

$$U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = W_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) - W_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)W_1(\vec{r}_k) - W_2(\vec{r}_j, \vec{r}_k)W_1(\vec{r}_i) -$$
$$- W_2(\vec{r}_k, \vec{r}_i)W_1(\vec{r}_j) + 2W_1(\vec{r}_i)W_1(\vec{r}_j)W_1(\vec{r}_k).$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$(-1)^{n-1}(n-1)!$$

$$W_1(\vec{r}_i)=U_1(\vec{r}_i)=1$$

$$W_2(\vec{r}_i,\vec{r}_j)=U_2(\vec{r}_i,\vec{r}_j)+U_1(\vec{r}_i)\cdot U_1(\vec{r}_j)$$

$$W_3(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k)=U_3(\vec{r}_i,\vec{r}_j,\vec{r}_k)+U_2(\vec{r}_i,\vec{r}_j)U_1(\vec{r}_k)+U_2(\vec{r}_j,\vec{r}_k)U_1(\vec{r}_i)+$$
$$+U_2(\vec{r}_k,\vec{r}_i)U_1(\vec{r}_j)+U_1(\vec{r}_i)U_1(\vec{r}_j)U_1(\vec{r}_k).$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$m_1 \qquad m_2 \qquad m_l \qquad \sum l m_l = N$

$$W_N\left(\vec{r}^{\,N}\right) = \sum \prod U_l\left(\vec{r}^{\,\lambda}\right)$$

$$Q_N = \frac{1}{N!}\int W_N\left(\vec{r}^{\,N}\right) d\vec{r}^{\,N} = \sum \mathop{\Pi}_{i=1}^{N} \frac{\left(V b_l\right)^{m_l}}{m_l!}$$

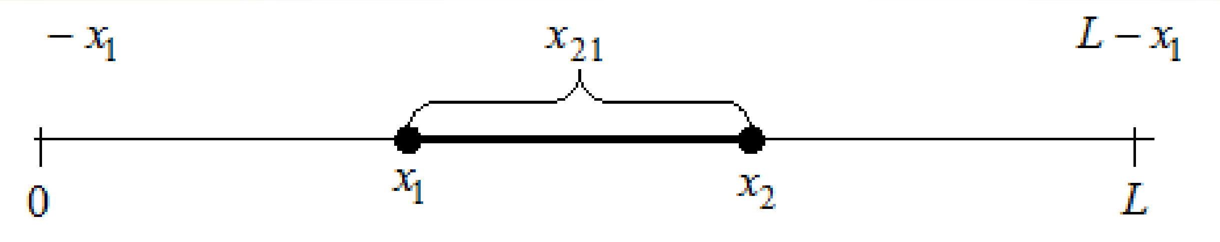
$$b_l = \frac{1}{V l!}\int U_l\left(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_l\right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_l$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$b_1 = \frac{1}{V \cdot 1} \int U_1(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = \frac{1}{V} \int 1 \cdot dr_i = \frac{V}{V} = 1$$

$$b_2 = \frac{1}{V \cdot 2!} \int U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы



$$x_{21} = x_2 - x_1$$

$$b_2 = \frac{1}{2L}\int_0^L\int_0^L U_2(x_1, x_2)\,dx_1 dx_2$$

$$b_2 = \frac{1}{2L}\int_0^L\int_{-x_1}^{L-x_1} U_2(x_2 - x_1)\,d(x_2 - x_1)\,dx_1 = \frac{1}{2L}\int_0^L\int_{-x_1}^{L-x_1} U_2(x_{21})\,dx_{21}\,dx_1$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$U_2(x_{21}) = W_2(x_{21}) - 1 = e^{-\frac{\varphi(x_{21})}{kT}} - 1$$

$$b_2 = \frac{1}{2L}\int\limits_0^L \int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(e^{-\frac{\varphi_{21}}{kT}} - 1\right)dx_{21}dx_1 = \left|\textit{интегрируем по } x_1\right| =$$

$$= \frac{L}{2L}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(e^{-\frac{\varphi_{21}}{kT}} - 1\right)dx_{21} = \frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left(e^{-\frac{\varphi_{21}}{kT}} - 1\right)dx_{21}$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$\ln Z_N = -N \ln z\lambda^3 + \sum_{l=1}^{\infty} V b_l z^l$$

$$z = \frac{aN}{V} = an \qquad n = \frac{N}{V}$$

$$z = n \exp\left(-\sum_{k=1}^{\infty} \beta_k n_k \right)$$

$$\beta_1 = 2b_2 \qquad \beta_2 = 3b_3 - 6b_2^{\,2}$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{V} \right)^k$$

$$B(T) = -\frac{1}{2} N\beta_1$$

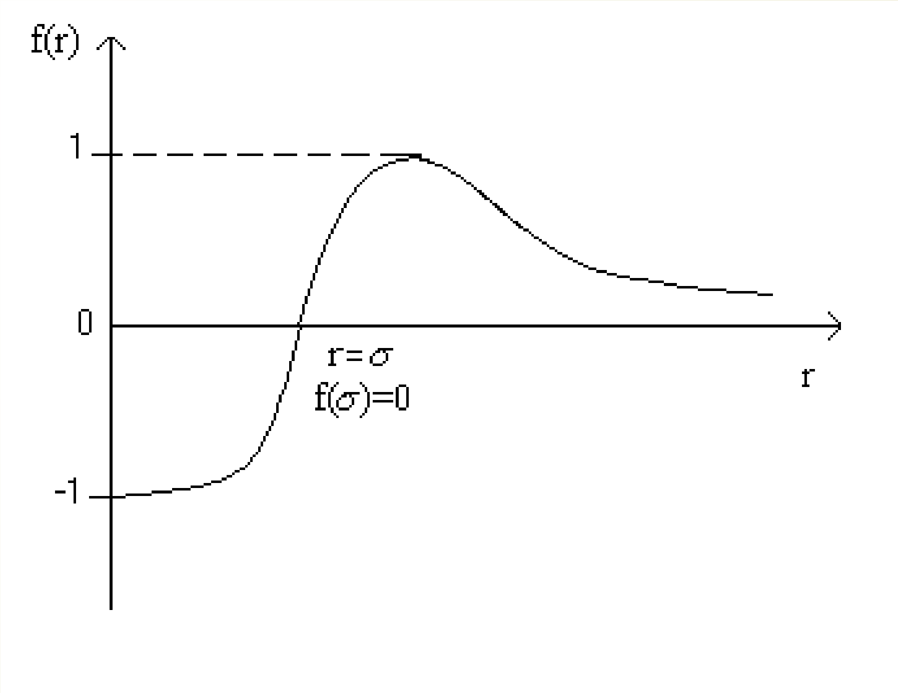
$$C(T) = -\frac{2}{3} \beta_2 N^2$$

Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$\Phi\left(\vec{r}^{\,N}\right)=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varphi_{ij}\left(r_{ij}\right)$$

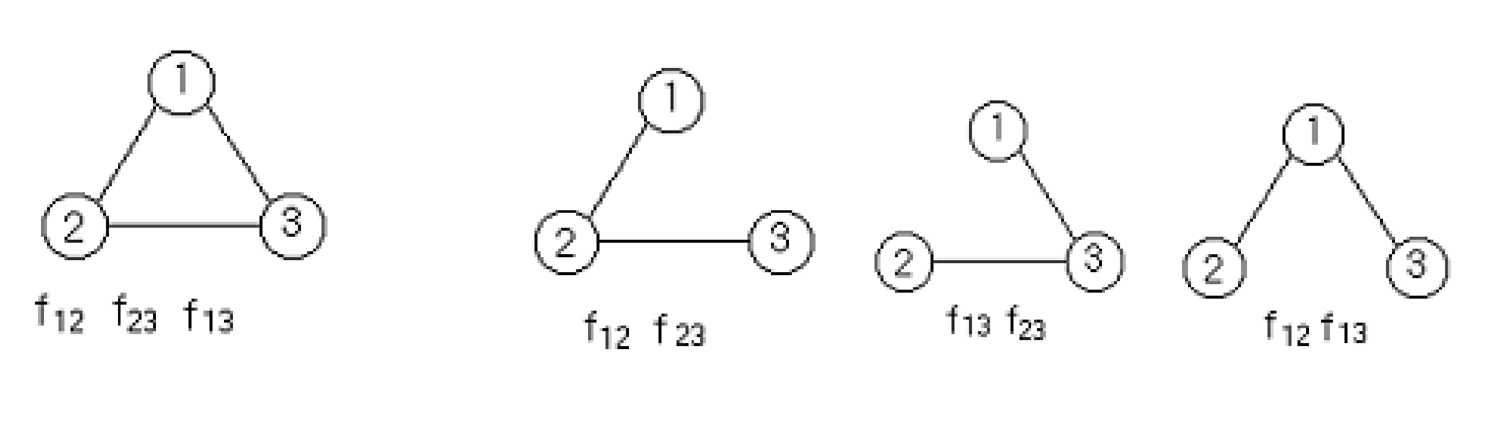
$$r_{ij}=\left|\vec{r}_i-\vec{r}_j\right|$$

$$f_{ij}\left(r_{ij}\right)=e^{-\frac{\varphi_{ij}}{kT}}-1$$



Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

$$U_1(\vec{r}_1)=1,$$
$$U_2(\vec{r}_1,\vec{r}_2)=f_{12},$$
$$U_3(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3)=f_{12}f_{23}f_{13}+f_{12}f_{23}+f_{23}f_{13}+f_{12}f_{13}.$$



Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

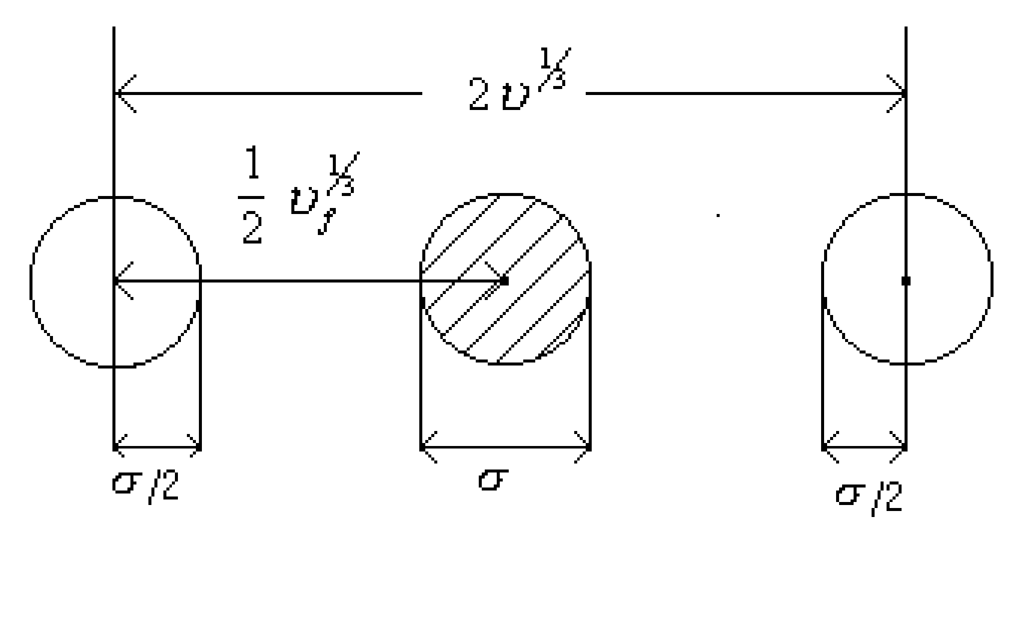
$$b_1 = \frac{1}{V}\int d\vec{r}_1 = 1 \qquad b_2 = \frac{1}{2V}\iint f_{12}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2$$

$$b_3 = \frac{1}{6V}\iiint \left(f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}\right) d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3 .$$

$$B(\mathrm{T}) = -\frac{N}{2V}\iint \left[W_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1\right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = -\frac{N}{2} 2b_2 = -\frac{\mathrm{N}}{2\,V}\iint f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 =$$

$$= \left| \begin{matrix} \textit{переходим к} \\ r_{12} = |r_1 - r_2| \end{matrix} \right| = -\frac{N}{2\,V}\int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varphi}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr = -2\pi\, N \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varphi}{kT}} - 1 \right) r^2 dr.$$

Уравнение состояния Эйринга



$$2(\upsilon^{1/3}-\sigma)$$

$$2\upsilon^{1/3} \qquad 2\upsilon_f^{1/3}$$

$$\upsilon_f^{1/3}=2(\upsilon^{1/3}-\sigma)$$

$$\upsilon_f=8(\upsilon^{1/3}-\sigma)^3=8\left[\left(\frac{\tilde{V}}{N_A}\right)^{1/3}-\sigma\right]^3$$

$$N=N_A \qquad V=\tilde{V}$$

Уравнение состояния Эйринга

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi \frac{\sigma^3}{8} = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 \qquad \sigma^3 = \frac{3}{2}\frac{b}{\pi N_A}$$

$$\sigma = \left(\frac{3}{2}\frac{b}{\pi N_A}\right)^{1/3} = 0{,}7816\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3} \qquad \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} = 0{,}7816$$

$$\upsilon_f = 8\left[\left(\frac{\tilde{V}}{N_A}\right)^{1/3} - 0{,}7816\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}\right]^3$$

Уравнение состояния Эйринга

$$\frac{1}{2}N\,E(0) \qquad \Delta\tilde{U}_{пар} \qquad \frac{a(T)}{\tilde{V}^{n}} \qquad \frac{1}{2}N_A E(0) = -\Delta\tilde{U}_{\text{ïàð}} = -\frac{a(T)}{\tilde{V}}$$

Вещество	n
n-гептан C_7H_{16}	1.09
CCl_4	1.07
C_6H_6 (бензол)	1.05
Этиловый эфир $(C_2H_5)_2O$	1,01
Ацетон C_3H_6O	0.89
Сероуглерод CS_2	0.89
Метиловый спирт CH_3OH	0.34
Ртуть Hg	0.33

Уравнение состояния Эйринга

$$Z_N = \lambda^{-3N_A} \cdot e^{-\frac{N_A E(0)}{2kT}}$$

$$Z_N = \lambda^{-3N_A} \cdot e^{\frac{a}{kT\tilde{V}}} \cdot 8^{N_A} \left[\left(\frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^{1/3} - 0{,}7816 \left(\frac{b}{N_A} \right)^{1/3} \right]^{3N_A}$$

$$\ln Z_N = \ln\left(\lambda^{-3N_A} \cdot 8^{N_A}\right) + \frac{a}{kT\tilde{V}} + 3N_A \ln\left[\left(\frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^{1/3} - 0{,}7816 \left(\frac{b}{N_A} \right)^{1/3} \right];$$

Уравнение состояния Эйринга

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \tilde{V}}\right)_T = -\frac{kTa}{kT\tilde{V}^2} + \frac{kT\frac{1}{3}\left(\frac{1}{N_A}\right)^{1/3}\tilde{V}^{-2/3}3N_A}{\left(\frac{\tilde{V}}{N_A}\right)^{1/3} - 0{,}7816\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}} =$$

$$= -\frac{a}{\tilde{V}^2} + \frac{N_A kT}{\tilde{V} - 0{,}7816\ b^{1/3}\,\tilde{V}^{2/3}}.$$

$$\left(p + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)\left(\tilde{V} - 0{,}7816\ b^{1/3}\,\tilde{V}^{2/3}\right) = RT$$

0,7816 – для простой кубической решетки,
0,7163 – для объёмноцентрированной,
0,6962 – для гранецентрированной.

Уравнение состояния Эйринга

$$\left(p+\frac{a}{\tilde{V}^2}\right)=\frac{RT}{\tilde{V}}\left[1+\frac{b}{\tilde{V}}+0{,}625\left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^2+0{,}2869\left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^3+0{,}1928\left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^4+\ldots\right],$$

Вещество	$\alpha \cdot 10^4$, атм$^{-1}$		$\beta \cdot 10^3$, К$^{-1}$	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.
$(C_2H_5)_2O$ бутиловый спирт	2,12	2,29	1,68	1,58
CCl_4 четыреххлористый углерод	1,07	1,05	1,14	1,23
$CHCl_3$ хлороформ	1,03	1,00	1,31	1,27
C_6H_6 бензол	0,85	0,95	1,12	1,24

$$\alpha=-\frac{1}{\upsilon}\left(\frac{\partial\upsilon}{\partial p}\right)_T \qquad \beta=\frac{1}{\upsilon}\left(\frac{\partial\upsilon}{\partial T}\right)_p$$