Лекция № 13_ОФРГЖ

Уравнение состояния Леннарда-Джонса и Девоншайра

Уравнение состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра

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

$$\upsilon_f = \int\limits_{\Delta} e^{-\frac{\varphi(\vec{R})}{kT}} d\vec{R} \qquad p = kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial V}\right)_T$$

$$\varphi(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]$$

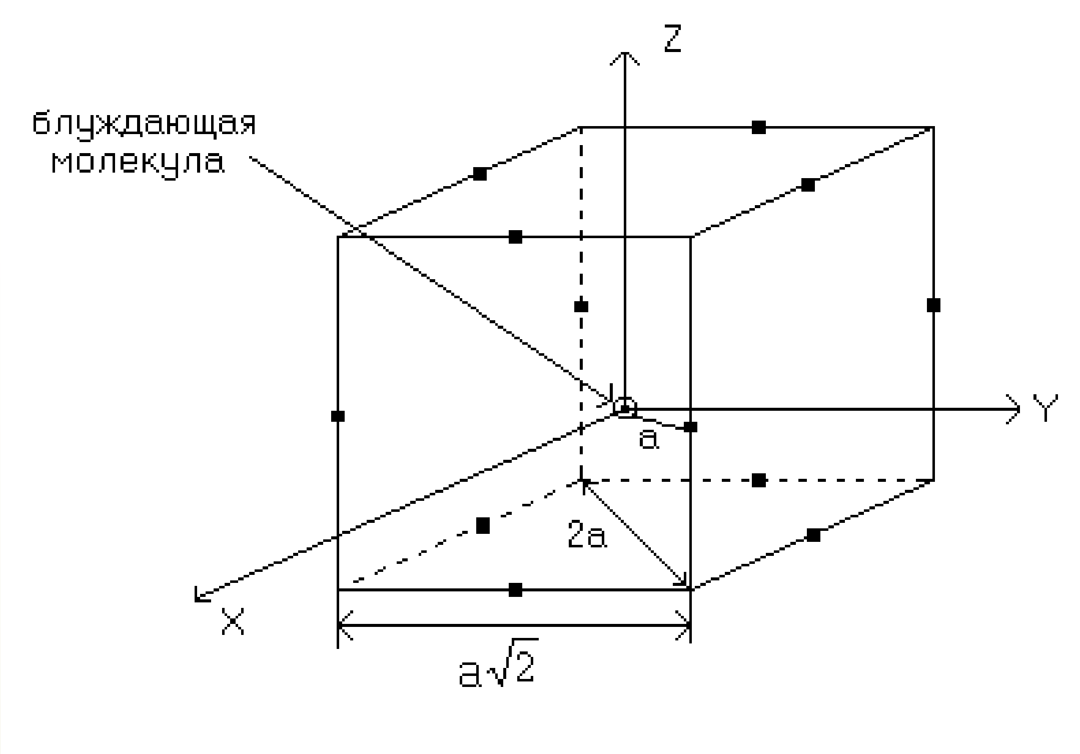
Уравнение состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \qquad r^* = \frac{r}{\sigma} \qquad a^* = \frac{a}{\sigma} \qquad \upsilon^* = \frac{\upsilon}{\sigma^3} \qquad \upsilon_f{}^* = \frac{\upsilon_f}{\sigma^3}$$

$$p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon} \qquad y = \left(\frac{r}{a}\right)^2 = \left(\frac{r^*}{a^*}\right)^2$$

$$g = \frac{\upsilon_f}{2\pi a^3} = \frac{\upsilon_f^*}{2\pi a^{*3}}$$

$$\upsilon = \frac{V}{N} \qquad \upsilon = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$$



Уравнение состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{24}{T^*}\left[\frac{1}{\upsilon^{*4}}\left(1 + \frac{2g_l}{g}\right) - \frac{1}{\upsilon^{*2}}\left(1 + \frac{2g_m}{g}\right)\right]$$

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{24}{T^*}\left[\frac{1}{\upsilon^{*4}}\left(1{,}0110 + \frac{2G_L}{G}\right) - \frac{1}{\upsilon^{*2}}\left(1{,}2045 + \frac{2G_m}{G}\right)\right]$$

Теория дырок для жидкости и плотного газа

$$Z_N = \lambda^{-3N} Q_N = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int e^{-\frac{\hat{O}(\vec{r}^{\,N})}{kT}} d\vec{r}^{\,N}$$

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

$$q = \frac{V}{L} \qquad \upsilon = \frac{V}{N} \qquad q < \upsilon \qquad \Omega = \sum_{i=1}^{N} \omega_i$$

$$c(1-\omega_i)E(0) \qquad \frac{c}{2}(N-\Omega)E(0)$$

Теория дырок для жидкости и плотного газа

$\vec{R} \qquad \varphi(\vec{R}) \qquad (1-\omega_i)c$

$$\Phi(\vec{r}^{\,N}) = \frac{c}{2}\left(N-\Omega\right)E(0) + \sum_{i=1}^{N} c(1-\omega_i)\varphi(\vec{R})$$

$$Z_N = \lambda^{-3N} e^{-\frac{cNE(0)}{2kT}} \sum_{i=1}^{N}\left[j(\omega_1)\,j(\omega_2)\ldots j(\omega_N)\right] e^{\frac{c\Omega E(0)}{2kT}}$$

$$j(\omega) = \int_{\Delta} e^{-\frac{(1-\omega)c}{kT}\varphi(\vec{R})} d\vec{R}$$

Теория дырок для жидкости и плотного газа

$\omega = 0 \qquad j(\omega) = \int\limits_{\Delta} e^{-\frac{c}{kT}\varphi(\vec{R})} d\vec{R} = \upsilon_f$

$\omega = 1 \qquad j(\omega) = q \qquad \ln j(\omega)$

Сопоставление с экспериментом:
для второго вириального коэффициента отличие 15 %, фактор сжимаемости плохо согласуется, критические параметры — ни одна из теорий не дает хорошего согласия с экспериментом.

Вывод: различные теории, использующие представления о решетках, содержат предположения, существенно ограничивающие применимость полученных результатов.

Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

$$\vec{F}_i = \vec{F}_{i\,внутрен} + \vec{F}_{i\,наружн} = \vec{F}_{i\,вн} + \vec{F}_{i\,н}$$

$$< K > = -\frac{1}{2} < \sum_{i-1}^{N} \left(\vec{r}_i , \vec{F}_{i\,вн} \right) > -\frac{1}{2} < \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{r}_i , \vec{F}_{i\,н} \right) >$$

$$\vec{n}\, dS \qquad p\vec{n} dS \qquad - p\, \vec{n}\, dS$$

$$d\vec{F}_н = - p\, \vec{n}\, dS$$

$$-\frac{1}{2}\left(\vec{r}, p\, \vec{n}\, dS \right) = \frac{1}{2} p(\vec{r}, \vec{n})\, dS$$

Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

$$-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{r}_i,\vec{F}_{ii}\right)=\frac{1}{2}p\oint_S(\vec{r},\vec{n})dS=\frac{1}{2}p\int_V div\vec{r}dV=\frac{1}{2}ð\int_V 3dV$$

$$\oint_S \vec{a}\,dS=\oint_S \vec{a}\,\vec{n}\,dS=\int_V div\,\vec{a}\;dV,\quad div\,\vec{r}=\frac{dx}{dx}+\frac{dy}{dy}+\frac{dz}{dz}=3$$

$$<K>=\frac{3}{2}pV-\frac{1}{2}<\sum_{i=1}^{N}\left(\bar{r}_i,\bar{F}_{iвн}\right)>,$$

$$pV=\frac{2}{3}<K>+\frac{1}{3}<\sum_{i=1}^{N}\left(\bar{r}_i,\bar{F}_{i\,вн}\right)>.$$

Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

$$<K> = <\sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m}> = \frac{3}{2} N k T$$

$$pV = NkT + \frac{1}{3} < \sum_{i=1}^{N} \left(\vec{r}_i , \vec{F}_{i\, вн} \right) > .$$

$$<\alpha> = \int_0^\infty \alpha(\upsilon) f(\upsilon) d\upsilon \qquad \int_0^\infty f(\upsilon) d\upsilon = 1$$

Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

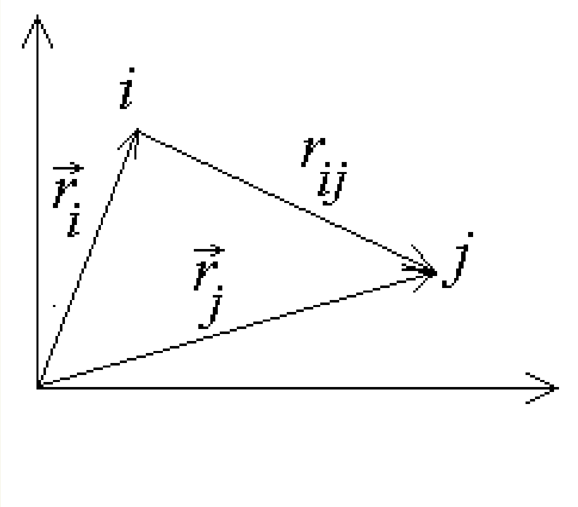
$$X(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N})$$

$$< X > = \iint X(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}) W^{(N)}(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}) d\vec{r}^{\,N} d\vec{p}^{\,N}$$

$$n^{(1)}(\vec{r}_1) \qquad n(\vec{r}_1)$$

$$n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \qquad n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) d\vec{r}_i\, d\vec{r}_j$$

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



Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

$$n^{(2)}(\vec{r}_i,\vec{r}_j) = n(\vec{r}_i)n(\vec{r}_j)g(r_{ij})$$

$$g(r_{i\,j}) \to 1 \qquad r_{i\,j} = \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right| \to \infty$$

$$n(\vec{r}_i) = \frac{N}{V} \qquad n(\vec{r}_j) = \frac{(N-1)}{V}$$

$$n^{(2)}(\vec{r}_i,\vec{r}_i) = \frac{N(N-1)}{V^2}g(r_{ij})$$

Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

$$\vec{F}_{i\,вн} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}\Phi\left(\vec{r}^{\,N}\right) \qquad pV = NkT - \frac{1}{3}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\left(\vec{r}_i, \frac{\partial \Phi\left(\vec{r}^{\,N}\right)}{\partial \vec{r}_i}\right)\right\rangle$$

$$\Phi\left(\vec{r}^{\,N}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\varphi_{ij}\left(r_{ij}\right) \qquad pV = NkT - \frac{1}{6}\left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\vec{r}_i, \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}}\right)\right\rangle$$

$$< \sum_{i=1}^{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\vec{r}_i, \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}}\right) >= \iint r_{ij}\frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j =$$

$$= \left| \begin{array}{l} от\ бинарной\ функции \\ распределения\ перейдем \\ к\ радиальной,\ ф-ла\ (109) \end{array} \right| = \iint \frac{N(N-1)}{V^2} g(r_{ij}) \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} \vec{r}\, d\vec{r}_i d\vec{r}_j .$$

Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

$$\iint d\vec{r}_i d\vec{r}_j = V\int 4\pi r^2 dr = 4\pi V\int r^2 dr$$

$$< \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\left(\vec{r}_i, \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}}\right) >= \frac{N(N-1)4\pi V}{V^2}\int g(r)\frac{d\varphi}{dr} r^3 dr$$

$$\frac{1}{3} < \sum_{i=1}^{N}\left(\vec{r}_i, \vec{F}_{i\,вн}\right) >= -\frac{2\pi N^2}{3V}\int_0^\infty g(r)\frac{d\varphi}{dr} r^3 dr \qquad g(r) = e^{-\frac{\varphi}{kT}} + \ldots$$

$$pV = NkT - \frac{2\pi N^2}{3V}\int_0^\infty e^{-\frac{\varphi}{kT}}\frac{d\varphi}{dr} r^3 dr$$

Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi N}{3kT}\frac{1}{V}\int_0^\infty e^{-\frac{\varphi}{kT}}\frac{d\varphi}{dr}r^3 dr$$

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \ldots$$

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT}\int_0^\infty e^{-\frac{\varphi}{kT}}\frac{d\varphi}{dr}r^3 dr$$