Wykład 8

•) układy oddziałujące

8. Układy oddziałujące

8.1. Gaz Tonksa

→ jednowymiarowy gaz N sztywnych prętów o długości σ mogących się poruszać wzdłuż odcinka o długości L.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} \Phi\left(|x_i - x_j|\right),$$

$$\Phi\left(|x_i - x_j|\right) = \begin{cases} \infty & |x_i - x_j| \le \sigma \\ 0 & \text{w p.p.} \end{cases}$$

x_i - położenie środka i-tego pręta

Kanoniczna suma statystyczna:

•) wkład od pędów $\longrightarrow \lambda^{-N}$

•) konfiguracyjna suma statystyczna

$$Z = \int_{N\sigma - \frac{\sigma}{2}}^{L - \frac{\sigma}{2}} dx_N \cdots \int_{\frac{3}{2}\sigma}^{x_3 - \sigma} dx_2 \int_{\frac{\sigma}{2}}^{x_2 - \sigma} dx_1$$

Brak $N!$ bo pręty uporządkowane $\Rightarrow$ rozróżnialne

$$x_i =: y_i + \left(i - \tfrac{1}{2}\right)\sigma$$

$$\Rightarrow Z = \int_0^{L-N\sigma} dy_N \cdots \int_0^{y_3} dy_2 \int_0^{y_2} dy_1 = \int_0^{L-N\sigma} dy_N \cdots \int_0^{y_3} dy_2\, y_2$$

$$= \int_0^{L-N\sigma} dy_N \cdots \int_0^{y_4} dy_3\, \frac{1}{2} y_3^2 = \ldots = \frac{1}{N!}\left(L - N\sigma\right)^N.$$

Ciśnienie gazu Tonksa

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial L}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{L - Nr}$$

$$\Rightarrow \quad p\underbrace{(L - Nr)} = N k_B T$$

efektywna objętość: porównać z założeniem z ćwiczeń.

8.2. Rzeczywisty gaz jednoatomowy

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i<j} \Phi(r_{ij}) \qquad r_{ij} = |\vec{x}_i - \vec{x}_j|$$

jak poradzić sobie z dowolnym Φ?

→ nie ma jednego sposobu!

→ różne metody w zależności od specyfiki problemu

Chcemy obliczyć:

$$Z(T,V,N) = \int \exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i\neq j}^{N} \phi(r_{ij})\right) \frac{d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{N!}$$

Energia swobodna Helmholtza:

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln\left(\frac{1}{N!\,\lambda^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i\neq j}\phi(r_{ij})\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N\right)$$

$$\cong F_{id} - k_B T \ln\left[\frac{1}{V^N} \int \exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i\neq j}\phi(r_{ij})\right) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N\right)$$

gdzie F_{id} to energia swobodna gazu doskonałego.

$$F_{id} = -Nk_BT \ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right)$$

Jako, że $\int\cdots\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = V^N \Rightarrow$

$$F = F_{id} - k_BT \ln\left[1 + \frac{1}{V^N}\int\left[\exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{i\neq j}\phi(r_{ij})\right) d\vec{r}_1\dots d\vec{r}_N - 1\right] d\vec{r}_1\dots d\vec{r}_N\right]$$

<u>Pomysł:</u> $\ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots = -\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k x^k}{k}$

Funkcja Mayera: $f_{ij} = f(r_{ij}) \equiv \exp(-\beta\Phi(r_{ij})) - 1$

Wtedy:

$$\exp\left(-\beta\sum_{i<j}\phi(r_{ij})\right) = \prod_{i=1}^{N-1}\prod_{j=i+1}^{N} \exp(-\beta\Phi(r_{ij})) =$$

$$= \prod_{i=1}^{N-1}\prod_{j=i+1}^{N} \left(f(r_{ij}) + 1\right)$$

Ostatecznie:

$$F_{odd} = F - F_{id} = -k_BT \ln\left(1 + \frac{1}{V^N}\int\left[\prod_{i=1}^{N-1}\prod_{j=i+1}^{N}\left(f(r_{ij})+1\right) - 1\right] d\vec{r}_1\dots d\vec{r}_N\right)$$

Na razie dokładne obliczenie. Zaraz będziemy przybliżać.

Aby nabrać wyczucia jak wygląda F_{old}, obliczmy całkę pod logarytmem dla kilku najmniejszych wartości N:

•) $N=1$

$$f=0 \quad \text{(bo nie ma oddziaływania)}$$

$$\Rightarrow \quad -\frac{1}{V}\int 0\, d\vec{r}_1 = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \ln 1 = 0$$

$$F_{old}=0$$

•) $N=2$

$$i=1, \; j=2$$

$$\frac{1}{V^2}\int \left((f(r_{12})+1)-1 \right) d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 = \frac{1}{V^2}\int f(r_{12})\, d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

$$\approx \frac{1}{V}\int f(r_{12})\, d\vec{r}_{12}$$

Tutaj przybliżenie polegające na przejściu do współrzędnych środka masy $\rightsquigarrow$ $\rightsquigarrow$ zaniedbaliśmy efekty brzegowe

$$r_{12} = r_1 - r_2 \quad , \quad \tilde{r}_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2}$$

•) $N=3$

$$\frac{1}{V^3}\iiint \left((f_{12}+1)(f_{13}+1)(f_{23}+1) - 1 \right) d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3 =$$

$$= \frac{1}{V^3}\iiint \left(1 + f_{12} + f_{23} + f_{13} + \boxed{f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{13}f_{23}} + f_{12}f_{13}f_{23} - 1 \right)$$

$$= \boxed{\frac{3}{V}\int f_{12}\, d\vec{r}_{12}} + \boxed{\frac{3}{V^2}\left(\int f_{12}\, d\vec{r}_{12}\right)\left(\int f_{13}\, d\vec{r}_{13}\right)} +$$

$$+ \frac{1}{V^3}\iiint f_{12} f_{23} f_{13}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2\, d\vec{r}_3$$

Uproszczenie: będziemy zaniedbywać wyrazy inne niż zielone. Heurystyka: dają mniejszy wkład bo dzielone przez większe potęgi V.

$$\boxed{\frac{3}{V}\int f_{12}\, d\vec{r}_{12}} \quad \text{dla} \quad N = 3.$$

Dla ogólnego N:

$$\frac{1}{V^N}\,\frac{N(N-1)}{2}\,V^{N-2}\iint f_{12}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 =$$

$$= \frac{N(N-1)}{2V}\int f(r_{12})\, d\vec{r}_{12} \approx \frac{N^2}{2V}\underbrace{\int f(r_{12})\, d\vec{r}_{12}}_{=:\, \alpha(T)}$$

Dostajemy:

$$F = F_{id} - k_B T \ln\left(1 + \frac{N^2 \alpha(T)}{2V}\right)$$

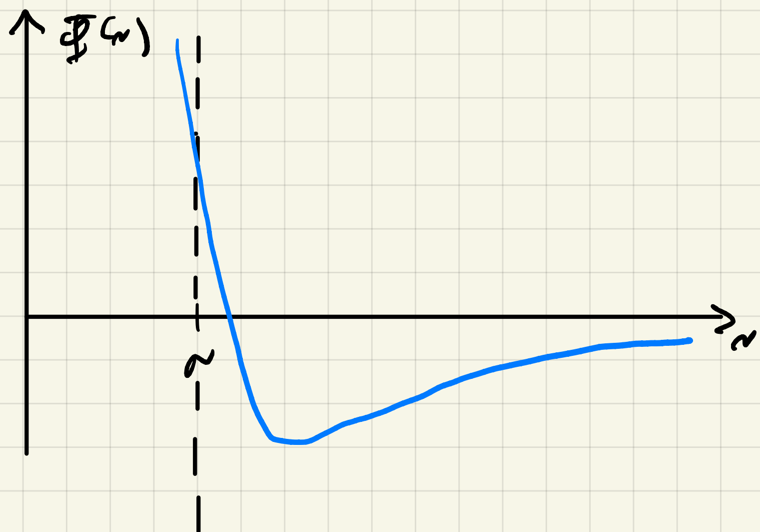
$$\approx F_{id} - k_B T\, \frac{N^2 \alpha(T)}{2V}$$

Kiedy $\frac{N^2}{2V}\alpha(T)$ może ? Np gdy $\beta \to 0$ $(T\to\infty)$

Badamy $\alpha(T)$:

$$\alpha(T) = \int f(|\vec{r}|)\, d\vec{r} = 4\pi \int_0^\infty f(r) r^2 dr = 4\pi \int_0^\infty \left(e^{-\beta\Phi(r)} - 1\right) r^2 dr$$

Przyjmujemy, że Φ składa się z krótkozasięgowego silnego odpychania (twarde kule, $r < \sigma$) oraz długozasięgowego przyciągania $(r > \sigma)$



$$\alpha(T) = 4\pi\left(\underbrace{\int_0^\sigma \left(e^{-\beta\phi(r)} - 1\right) r^2 dr}_{\sigma} + \int_\sigma^\infty \left(e^{-\beta\phi(r)} - 1\right) r^2 dr\right)$$

$\downarrow$ rozwijamy

$\Phi = \infty$

$\Rightarrow -\frac{1}{3}\sigma^2$

$$\alpha(T) \simeq -\frac{4\pi}{3}\sigma^3 - 4\pi\beta \int_\sigma^\infty \Phi_{att}(r)\, r^2 dr$$

$$= \frac{-4\pi}{3}\sigma^3 + 4\pi\beta \int_\sigma^\infty |\Phi_{att}(r)|\, r^2 dr$$

Energia swobodna:

$$F = F_{id} + k_B T \frac{N^2}{2V} \left[\frac{32}{3}\pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 - \frac{4\pi}{k_B T} \int_\sigma^\infty |\Phi_{eff}(r)| r^2 dr \right]$$

$$= F_{id} + \frac{N^2}{V} \Big[\underbrace{\frac{16\pi}{3} k_B T \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3}_{=: k_B T b} - \underbrace{2\pi \int_\sigma^\infty |\Phi_{eff}(r)| r^2 dr}_{=: a} \Big]$$

$$= F_{id} + \frac{N^2}{V} \left[k_B T b - a \right]$$

Podstawiając F_{id}:

$$F = -N k_B T \ln\left(\frac{Ve}{N\lambda^3}\right) + \frac{N^2}{V}(k_B T b - a)$$

$$= -N k_B T \ln\left(\frac{e}{N\lambda^3}\right) - N k_B T \left(\ln V - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V}$$

$$\overset{\frac{Nb}{V} \ll 1}{\approx} -N k_B T \ln\left(\frac{e}{N\lambda^3}\right) - N k_B T \ln\left(V\left(1 - \frac{Nb}{V}\right)\right) - \frac{N^2 a}{V}$$

Energia wewnętrzna:

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_{V,N} = U_{id} - \frac{N^2 a}{V}$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

$$\boxed{\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = N k_B T}$$

równanie stanu gazu van der Waalsa