

ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Лекция 12 Неидеальный газ. Короткодействующие силы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

Неидеальный газ.

План лекции:

Неидеальный газ.

План лекции:

- Вириальное разложение

Неидеальный газ.

План лекции:

- Вириальное разложение
- Газ ван-дер-Ваальса

Неидеальный газ.

План лекции:

- Вириальное разложение
- Газ ван-дер-Ваальса
- Неидеальная полимерная цепь

Неидеальный газ.

Рассмотрим нейтральный разреженный больцмановский газ с учетом взаимодействия между атомами. Считая для простоты все атомы одинаковыми, можем записать статистическую сумму в виде

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\int e^{-p^2/2mT} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right]^N \left(\int e^{-U/T} d^3r_1 \dots d^3r_N \right). \quad (630)$$

Неидеальный газ.

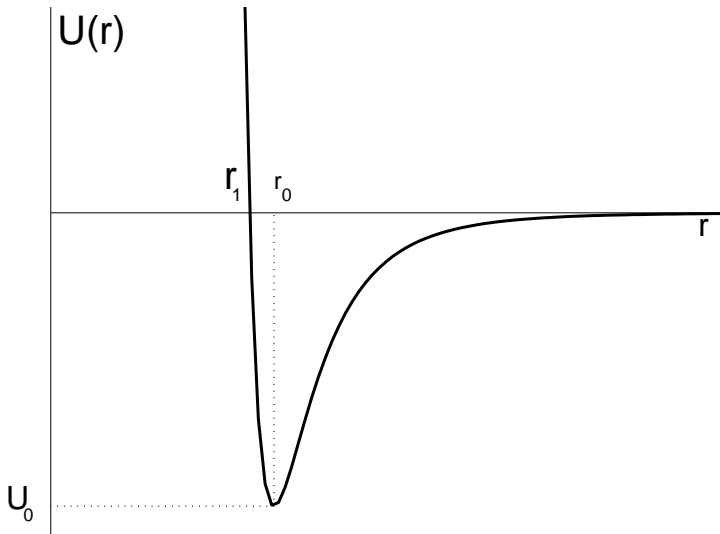


Рис.1 Энергия взаимодействия атомов в зависимости от расстояния между ними.

Неидеальный газ.

Энергию взаимодействия атомов представим в виде суммы парных сферически симметричных потенциалов, что является достаточно хорошим приближением для разреженного инертного газа.

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (631)$$

Характерный вид парного потенциала представлен на рис. 1. Удобно ввести так называемую функцию Майера f_{ij} , определяемую соотношением

$$f_{ij} \equiv \exp(-u_{ij}/T) - 1, \quad (632)$$

которая отлична от нуля только в области пространства, где потенциал парного взаимодействия существует, т.е. когда атомы находятся близко друг от друга.

Неидеальный газ.

Тогда для низкой плотности можно разложить полную энергию взаимодействия U по степеням f .

$$\exp\left(-\frac{U}{T}\right) = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij} = 1 + \frac{N^2}{2} f_{12}, \quad (633)$$

где мы учли, что все атомы одинаковы и сохранили только члены, соответствующие парным столкновениям (число пар равно $N^2/2$ для $N \gg 1$). Тогда

$$\begin{aligned} \int e^{-U/T} d^3 r_1 \dots d^3 r_N &= V^N + \frac{N^2 V^{N-2}}{2} \int f_{12} d^3 r_1 d^3 r_2 = \\ &= V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12}(\mathbf{r}_{12}) d^3 r_{12} \right). \end{aligned} \quad (634)$$

Неидеальный газ.

При получении последнего равенства мы учли, что взаимодействие двух атомов зависит только от относительного расстояния и проинтегрировали по положению их центра масс. Свободная энергия F сейчас имеет вид

$$F = F_{\text{ид}} - T \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int f_{12}(\mathbf{r}_{12}) d^3 r_{12} \right) \approx F_{\text{ид}} + \frac{TN^2}{V} B(T), \quad (635)$$

здесь мы ввели так называемый второй вириальный коэффициент $B(T)$, равный

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int f_{12}(\mathbf{r}_{12}) d^3 r_{12} = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-u_{12}/T} \right) d^3 r_{12}. \quad (636)$$

Неидеальный газ.

Разобьем область интегрирования на две части:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{r_1} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr + 2\pi \int_{r_1}^{\infty} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr, \quad (637)$$

где в точке r_1 на рис.1 потенциал обращается в ноль. В первом интеграле потенциал очень большой, поэтому экспонента мала, так что

$$2\pi \int_0^{r_1} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr \equiv b. \quad (638)$$

Во втором интеграле потенциал мал по сравнению с температурой и получим

$$2\pi \int_{r_1}^{\infty} \left(1 - e^{-u(r)/T}\right) r^2 dr \approx -2\pi \int_{r_1}^{\infty} \frac{|u(r)|}{T} r^2 dr \equiv -\frac{a}{T}. \quad (639)$$

Неидеальный газ.

По порядку величины при достаточно высоких температурах $B(T) \propto r_0^3$ – кубу характерного радиуса парного взаимодействия, так что для достаточно разреженного газа $NB(T)/V \ll 1$. Разложение логарифма требует некоторых комментариев, поскольку нет гарантии, что величина $N^2B/V \ll 1$ для достаточно большого числа частиц в системе. Здесь, однако, уместно вспомнить, что свободная энергия является величиной экстенсивной и мы можем разбить систему на достаточно большое число подсистем i , для каждой из которых неравенство $N_i^2B/V_i \ll 1$ будет выполняться. Это также видно из конечного выражения для свободной энергии где поправка к свободной энергии идеального газа имеет относительный порядок $NB/V \ll 1$.

Неидеальный газ.

Найдем второй вириальный коэффициент для смеси из N_1 и N_2 нейтральных атомов.

Энергию взаимодействия атомов представим в виде суммы парных сферически симметричных потенциалов, что является достаточно хорошим приближением для разреженного инертного газа.

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} u_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (640)$$

где индексы α , β указывают тип частиц.

Удобно ввести так называемую функцию Майера $f_{ij}^{\alpha\beta}$, определяемую соотношением

$$f_{ij}^{\alpha\beta} \equiv \exp(-u_{ij}^{\alpha\beta} / T) - 1, \quad (641)$$

которая отлична от нуля только в области пространства, где потенциал парного взаимодействия существует, т.е. когда атомы находятся близко друг от друга.

Неидеальный газ.

Тогда для низкой плотности можно разложить полную энергию взаимодействия U по степеням f .

$$\exp\left(-\frac{U}{T}\right) = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}^{\alpha\beta}) \approx 1 + \sum_{i < j} f_{ij}^{\alpha\beta} = 1 + \frac{N_1^2}{2} f_{ij}^{11} + \frac{N_2^2}{2} f_{ij}^{22} + N_1 N_2 f_{ij}^{12}, \quad (642)$$

где мы учли, что число пар равно $N_1^2/2$, $N_2^2/2$ для одинаковых частиц и $N_1 N_2$ — для разных. Введем вириальные коэффициенты $B_{\alpha\beta}(T)$, равные

$$B_{\alpha\beta}(T) = -\frac{1}{2} \int f_{ij}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{ij}) d^3 r_{ij} = \frac{1}{2} \int \left(1 - e^{-u_{ij}^{\alpha\beta}/T}\right) d^3 r_{ij}. \quad (643)$$

Неидеальный газ.

Тогда

$$\int e^{-U/T} \prod_{\alpha=1,2} d^3 r_1^\alpha \dots d^3 r_{N_\alpha}^\alpha =$$
$$= V^N \left[1 - \frac{1}{V} (N_1^2 B_{11} + N_2^2 B_{22} + 2N_1 N_2 B_{12}) \right]. \quad (644)$$

При получении последнего равенства мы учли, что взаимодействие двух атомов зависит только от относительного расстояния и проинтегрировали по положению их центра масс. Свободная энергия F сейчас имеет вид

$$F \approx F_{ид} + \frac{TN^2}{V} B(T), \quad (645)$$

где $N = N_1 + N_2$ и второй вириальный коэффициент $B(T)$ равен

$$B(T) = \frac{N_1^2}{N^2} B_{11} + \frac{N_2^2}{N^2} B_{22} + 2 \frac{N_1 N_2}{N^2} B_{12} \quad (646)$$

Неидеальный газ.

Рассмотрим эффект Джоуля-Томсона. Газ проходит через пористую перегородку, исключаящую макроскопический поток газа и позволяющую поддерживать перепад давлений.

Если пропустить объем газа V_2 находившийся под давлением P_2 через такую перегородку, с другой стороны которой поддерживается давление P_1 , $P_1 < P_2$, и пропущенная масса газа займет объем V_1 и, кроме того, исключить теплообмен с окружением, то энергия газа станет

$$E_1 = E_2 + P_2 V_2 - P_1 V_1, \quad (647)$$

то есть в данном процессе остается постоянной энтальпия газа.

Найдем насколько изменится температура газа в этом процессе.

Неидеальный газ.

Из равенств

$$dH = TdS + VdP = 0, \quad (648)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (649)$$

следует

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] \quad (650)$$

Неидеальный газ.

Используя выражение для свободной энергии, получаем уравнение состояния вида

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{BN}{V} \right) \quad (651)$$

С точностью до членов порядка BN/V отсюда получаем

$$V = \frac{NT}{P} + BN \quad (652)$$

и следовательно

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_N = \frac{N}{C_P} \left[T \frac{dB}{dT} - B \right] \quad (653)$$

Неидеальный газ.

Для многих газов характерная зависимость второго вириального коэффициента B от температуры имеет вид

$$B(T) = b - \frac{a}{T}. \quad (654)$$

Тогда мы получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{N}{C_P} \left[\frac{2a}{T} - b \right] = \frac{Nb}{C_P} \left[\frac{T_{inv}}{T} - 1 \right], \quad (655)$$

где мы ввели температуру инверсии $T_{inv} = 2a/b$. При $T < T_{inv}$ газ в результате данного процесса будет охлаждаться. Таким способом можно получать сжиженные газы. Для получения жидкого гелия, у которого температура инверсии низка, необходимо применять предварительное охлаждение для достижения температуры, меньшей температуры инверсии.

Газ Ван-дер-Ваальса

Интерполяционную формулу ван-дер-Ваальса можно получить из

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{BN}{V} \right) = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{bN}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V^2} \approx \frac{NT}{V - bN} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (656)$$

Это выражение следует из интерполяционной формулы для свободной энергии

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{ид}} + \frac{TN^2}{V} B(T) = F_{\text{ид}} + TN \frac{Nb}{V} - \frac{aN^2}{V} \approx \\ &\approx F_{\text{ид}} - NT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{aN^2}{V}. \end{aligned} \quad (657)$$

Энтропия и энергия принимают вид

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S_{\text{ид}} + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right), \quad (658)$$

$$E = F + TS = E_{\text{ид}} - \frac{N^2 a}{V}, \quad (659)$$

Неидеальный газ.

Изменение температуры при расширении газа Ван-дер-Ваальса в пустоту от объема V_1 до V_2 .

При расширении в пустоту сохраняется энергия

$$E_{ид1} - \frac{N^2 a}{V_1} = E_{ид2} - \frac{N^2 a}{V_2}, \quad (660)$$

Используя

$$E_{ид} = C_v T, \quad (661)$$

получим

$$T_2 - T_1 = \frac{N^2 a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (662)$$

Неидеальный газ.

Теплоёмкость газа Ван-дер-Ваальса (C_v и $C_p - C_v$).

Из выражения для энергии получаем

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_{v\text{ид}}. \quad (663)$$

Для вычисления $C_p - C_v$ используем полученную раньше формулу

$$C_p = C_v - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^{-1}. \quad (664)$$

Вычисляем производные

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{N}{V - Nb}, \quad (665)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NT}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3}. \quad (666)$$

В итоге

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - 2Na(V - Nb)^2 / TV^3}. \quad (667)$$

Неидеальный газ.

Закон соответственных состояний

Уравнение ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (668)$$

приближенно описывает переход между жидкостью и газом.
Критическая точка находится из уравнений

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{NT}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3} = 0, \quad (669)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2NT}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2 a}{V^4} = 0. \quad (670)$$

Отсюда находим критические значения объема, давления и температуры

$$V_c = 3Nb, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27b}. \quad (671)$$

Неидеальный газ.

Вводя приведенные значения температуры, давления и объема

$$\tilde{t} = \frac{T}{T_c}, \quad \tilde{p} = \frac{P}{P_c}, \quad \tilde{v} = \frac{V}{V_c} \quad (672)$$

можно записать уравнение ван-дер-Ваальса в универсальном (одинаковым для всех веществ) виде

$$\tilde{p} = \frac{8\tilde{t}}{3\tilde{v} - 1} - \frac{3}{\tilde{v}^2}, \quad (673)$$

Если два вещества имеют две одинаковых приведенных переменных (например, давление и объем), то они должны иметь одинаковую третью приведенную переменную (например температуру) - закон соответственных состояний, рис.2.

Неидеальный газ.

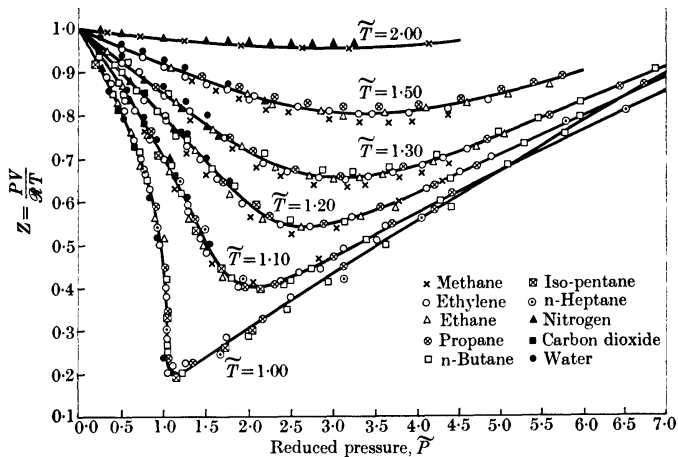


Рис.2 Закон соответственных состояний.

Неидеальный газ.

Неидеальная полимерная цепь

Характерный размер полимерной молекулы изменяется при учете взаимодействия между составляющими ее звеньями цепи.

В качестве модели конфигурации идеальной полимерной цепи мы примем случайные блуждания из N шагов на простой кубической решетке с шагом a . Ранее мы рассмотрели одномерную модель и нашли энтропию цепи

$$S = \ln \frac{N!}{N_+!N_-!}, \quad (674)$$

где N_+ – число звеньев, ориентированных в положительном направлении оси x , N_- – число звеньев, ориентированных в отрицательном направлении оси x . Эти величины определяют величину смещения вдоль оси x как $N_+ - N_- = x/a$. Считая $x \ll Na$, мы можем разложить энтропию до второго порядка по x/a и получить

$$S(x) = S(0) - \frac{x^2}{2Na^2} \quad (675)$$

Неидеальный газ.

Для трехмерной цепи случайные независимые блуждания по каждому из трех измерений имеют $N/3$ шагов – $N_x = N_y = N_z = N/3$ – и выражение для энтропии получается сложением вкладов от каждого измерения

$$S(r) = S(0) - \frac{x^2 + y^2 + z^2}{2(N/3)a^2} = S(0) - \frac{3r^2}{2Na^2} \quad (676)$$

Тогда вероятность $P(r)$, что расстояние между концами цепи есть r , пропорциональна

$$P(r) \propto \exp(S(r)) \propto \exp \left[-\frac{3r^2}{2Na^2} \right], \quad (677)$$

а среднеквадратичное расстояние между концами цепи есть

$$\bar{r}^2 = \frac{\int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r^2} 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty e^{-\alpha r^2} 4\pi r^2 dr} = -\frac{d}{d\alpha} \ln \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} 4\pi r^2 dr = \frac{3}{2\alpha} = Na^2, \quad (678)$$

где мы использовали обозначение $\alpha = 3/2Na^2$.

Неидеальный газ.

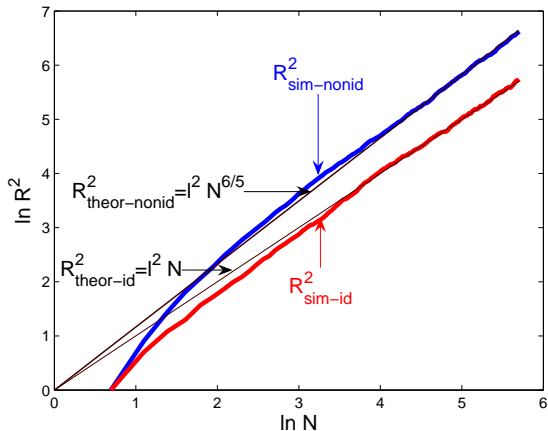


Рис.3 Среднеквадратичные размеры идеальной и неидеальной полимерных цепей, полученные численным моделированием.

Неидеальный газ.

Для идеальной цепи

$$F_0 = E_0 - TS = E_0 + \frac{3r^2 T}{2Na^2}. \quad (679)$$

Для учета взаимодействия между звеньями цепи можно использовать низкую плотность звеньев, которую можно оценить как

$$n_0 = \frac{N}{V} \approx \frac{N}{\bar{r}^3} = N^{-1/2} a^{-3}. \quad (680)$$

Значит мы можем использовать разложение свободной энергии по степеням плотности. Ограничиваясь первым приближением, получим выражение для свободной энергии с учетом взаимодействия между звеньями цепи

$$F \approx F_0 + NT \frac{N}{\bar{r}^3} B(T) \quad (681)$$

Неидеальный газ.

Для гибкой цепи второй вириальный коэффициент $B(T) \approx a^3$.
Оценим теперь среднеквадратичный размер цепи из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial \bar{r}} = \frac{3T\bar{r}}{Na^2} - \frac{3TN^2B}{\bar{r}^4} = 0, \quad (682)$$

откуда

$$\bar{r} = aN^{3/5} \left(\frac{B}{a^3} \right)^{1/5} \quad (683)$$

Таким образом при достаточно высоких температурах $B(T) > 0$, что приводит к отталкиванию между звеньями, и полимерная цепь увеличивается в своих размерах по сравнению с идеальной. Этот эффект становится довольно заметным для достаточно длинных цепей с числом звеньев $N = 10^4 - 10^5$.

Неидеальный газ.

На рис.3 проведено сравнение данных численного моделирования для идеальной и неидеальной полимерных цепей с теоретическими предсказаниями.

В случае $B(T) < 0$ свободная энергия, в первом приближении, не имеет минимума и поэтому цепь должна неограниченно сжиматься. Однако при сжатии цепи плотность звеньев возрастает и поэтому следует учитывать следующий член в разложении свободной энергии по степеням плотности, пропорциональный $(N/\bar{r}^3)^2$, который ограничивает минимальный размер цепи на уровне $\bar{r} \approx aN^{-1/3}$.