ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 13 Неидеальные газы. Дальнодействующие силы.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Энергия взаимодействия ионов в плазме

План лекции:

- Энергия взаимодействия ионов в плазме
- Поправки к термодинамическим величинам

План лекции:

- Энергия взаимодействия ионов в плазме
- Поправки к термодинамическим величинам
-

Неидеальные газы.

Найдем поправки к термодинамическим величинам, связанные с кулоновским взаимодействием между заряженными частицами, используя приближение самосогласованного поля.
Имеются частицы сорта a с зарядами $Z_a e$ и средней концентрацией n_{a0}. Условие электронейтральности – $\sum_a Z_a n_{a0} = 0$. Мы предполагаем, что температура газа T достаточно большая, так что кулоновское взаимодействие является малой поправкой

$$\frac{Z_a e^2}{\bar{r}} \ll T, \quad \bar{r} = n_{a0}^{-1/3}, \tag{684}$$

что эквивалентно

$$n_{a0} \ll \left(\frac{T}{Z_a e^2}\right)^3. \tag{685}$$

Полная энергия кулоновского взаимодействия E

$$E_{\text{вз}} = \frac{V}{2}\sum_a Z_a e n_{a0}\varphi_a, \tag{686}$$

где V – объем системы, φ_a – потенциал, создаваемый всеми частицами плазмы в точке расположения частицы a. Чтобы найти φ, решим уравнение Пуассона

$$\triangle\varphi = -4\pi\sum_b Z_b e n_b, \tag{687}$$

здесь мы предполагаем, что плотность частиц сорта b имеет больцмановское распределение вблизи некоторой выделенной частицы сорта a

$$n_b = n_{b0}\exp\left[-\frac{Z_b e\varphi}{T}\right]. \tag{688}$$

В случае слабой неидеальности экспоненту можно разложить, получая уравнение Пуассона в виде

$$\triangle\varphi = \frac{4\pi e^2}{T}\sum_b Z_b^2 n_{b0}\varphi, \tag{689}$$

где мы использовали условие электронейтральности. Сферически симметричное решение этого уравнения имеет вид

$$\varphi = Const\frac{\exp(-\kappa r)}{r}, \tag{690}$$

где $\kappa = \sqrt{(4\pi e^2/T)\sum_b Z_b^2 n_{b0}}$. $Const$ находится из условия, что при $r \to 0$ получается потенциал точечного заряда $\varphi \to Z_a e/r$. Нас же интересует не полный потенциал, а лишь часть, создаваемая всеми другими зарядами в точке расположения выделенного иона сорта a

$$\lim_{r\to 0}\left(\varphi - \frac{Z_a e}{r}\right) = -\kappa Z_a e. \tag{691}$$

Тогда

$$E_{\text{вз}} = -\frac{V}{2}\sum_a Z_a^2 e^2 n_{a0}\kappa = -e^3\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2}, \tag{692}$$

$N_a = n_{a0}V$ – полное число частиц сорта a в объеме V. Поскольку энергия получена как функцию V и T, нужно найти свободную энергию F, для которой эти переменные являются естественными, так что другие термодинамически величины получаются простым дифференцированием. Так как

$$E = E_{\text{ид}} + E_{\text{вз}} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right), \tag{693}$$

то

$$F = F_{\text{ид}} + F_{\text{вз}} = -T\int\frac{E}{T^2}dT = F_{\text{ид}} - \frac{2e^3}{3}\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2}. \tag{694}$$

Тогда легко находим

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{\sum_a N_a T}{V} - \frac{e^3}{3V}\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2}, \tag{695}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = S_{\text{ид}} - \frac{e^3}{3T}\sqrt{\frac{\pi}{TV}}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2}. \tag{696}$$

Знак минус у поправки к давлению за счет взаимодействия означает, что в среднем заряды в плазме притягиваются друг к другу , т.е. в среднем заряды противоположных знаков ближе друг к другу. Знак минус у добавки к энтропии означает, что плазма является более упорядоченной средой по сравнению с идеальным газом.

Неидеальные газы.

Найдем поправки к теплоемкости при постоянном объеме и давлении. Обозначим через $N = \sum_a N_a$ – полное число частиц и

$$\alpha \equiv e^3 \sqrt{\pi} \left(\frac{\sum_a N_a Z_a^2}{\sum_a N_a} \right)^{3/2} . \tag{697}$$

Тогда удельные (отнесенные к полному числу частиц) энергия e и энтропия s имеют вид

$$e = e_0 - \frac{\alpha}{\sqrt{Tv}}, \quad s = s_0 - \frac{\alpha}{3\sqrt{T^3 v}}, \tag{698}$$

где $v = V/N$ – удельный объем, а e_0 и s_0 – удельные энергия и энтропия идеального газа.

Давление равно

$$P = \frac{T}{v} - \frac{\alpha}{3\sqrt{Tv^3}}. \quad (699)$$

Тогда

$$c_v = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_v = c_{v0} + \frac{\alpha}{2\sqrt{T^3 v}}. \quad (700)$$

Найдем энтальпию

$$h = e + Pv = e_0 - \frac{\alpha}{\sqrt{Tv}} + T - \frac{\alpha}{3\sqrt{Tv}} = h_0 - \frac{4\alpha}{3\sqrt{Tv}} = h_0 - \frac{4\alpha\sqrt{P}}{3T}. \quad (701)$$

Поскольку поправка мала, в последнем члене использовали нулевое приближение $v \approx T/P$. Важно, что e_0 не зависит от объема. Теперь получим

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_{p0} + \frac{4\alpha\sqrt{P}}{3T^2} = c_{p0} + \frac{4\alpha}{3\sqrt{T^3 v}}. \quad (702)$$

Неидеальные газы.

Имеем

$$c_p - c_v = 1 + \frac{5\alpha}{6\sqrt{T^3 v}}. \qquad (703)$$

Проверим полученный результат.

$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = T\frac{\partial(s,P)}{\partial(T,P)} = T\frac{\partial(s,P)}{\partial(T,v)}\frac{\partial(T,v)}{\partial(T,P)} =$$

$$= T\left[\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right]\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T^{-1} =$$

$$= c_v - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v^2\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T^{-1}, \qquad (704)$$

где использовали, что

$$c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \qquad (705)$$

Из уравнения состояния

$$P = \frac{T}{v} - \frac{\alpha}{3\sqrt{Tv^3}}. \tag{706}$$

получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{v} + \frac{\alpha}{6\sqrt{T^3 v^3}} = \frac{1}{v}\left(1 + \frac{\alpha}{6\sqrt{T^3 v}}\right),$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{T}{v^2} + \frac{\alpha}{2\sqrt{Tv^5}} = -\frac{T}{v^2}\left(1 - \frac{\alpha}{2\sqrt{T^3 v}}\right). \tag{707}$$

В итоге

$$c_p - c_v = \left(1 + \frac{\alpha}{6\sqrt{T^3 v}}\right)^2 \left(1 - \frac{\alpha}{2\sqrt{T^3 v}}\right)^{-1} \approx 1 + \frac{5\alpha}{6\sqrt{T^3 v}}. \tag{708}$$

Найдем поправку к осмотическому давлению за счет кулоновского взаимодействия ионов Na и Cl при растворении в воде 0.1 моль/литр поваренной соли $NaCl$.
Обозначим n концентрацию ионов Na^+ и Cl^-. Тогда

$$P = \frac{\sum_a N_a T}{V} - \frac{e^3}{3V}\sqrt{\frac{\pi}{\varepsilon^3 TV}}\left(\sum_a N_a Z_a^2\right)^{3/2} =$$

$$= 2nT\left[1 - \frac{\sqrt{2\pi}}{3}\left(\frac{e^2 n^{1/3}}{\varepsilon T}\right)^{3/2}\right], \tag{709}$$