

Termodynamika gazów

Jacek Jurkowski, Fizyka Statystyczna

Instytut Fizyki

2015

- Opisujemy nierozróżnialne cząstki klasyczne

- Opisujemy nierozróżnialne cząstki klasyczne
- Termodynamikę można uzasadnić na gruncie fizyki statystycznej

- Opisujemy nierozróżnialne cząstki klasyczne
- Termodynamikę można uzasadnić na gruncie fizyki statystycznej
- Hamiltonian dla układów gazowych zależy parametrycznie od objętości jaką zajmuje gaz $H(\underline{q}, \underline{p}; V)$

Definicja

Ciśnienie określamy jako

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = -\frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \rho^*(\underline{q}, \underline{p}) \frac{\partial H(\underline{q}, \underline{p}; V)}{\partial V} d\underline{q} d\underline{p}.$$

Definicja

Ciśnienie określamy jako

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = -\frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \rho^*(\underline{q}, \underline{p}) \frac{\partial H(\underline{q}, \underline{p}; V)}{\partial V} d\underline{q} d\underline{p}.$$

Równanie stanu

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Definicja

Ciśnienie określamy jako

$$p = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle = -\frac{1}{N!} \int_{\Gamma} \rho^*(\underline{q}, \underline{p}) \frac{\partial H(\underline{q}, \underline{p}; V)}{\partial V} d\underline{q} d\underline{p}.$$

Równanie stanu

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Trzeba tylko znać sumę statystyczną $Z(\underline{q}, \underline{p}; V)$!

Suma statystyczna dla gazu doskonałego

Suma statystyczna dla gazu doskonałego

- Hamiltonian gazu doskonałego

$$H(\underline{q}, \underline{p}; V) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q})$$

Brak oddziaływania pomiędzy cząstkami

Suma statystyczna dla gazu doskonałego

- Hamiltonian gazu doskonałego

$$H(\underline{q}, \underline{p}; V) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q})$$

Brak oddziaływania pomiędzy cząstkami

- Suma statystyczna

$$Z(\beta; V) = \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_p \times \Gamma_q} e^{-\beta H(\underline{q}, \underline{p}; V)} d\underline{q} d\underline{p}$$

$\Gamma_p = \mathbb{R}^{3N}$ Γ_q — część położeniowa przestrzeni fazowej o objętości V^N

Suma statystyczna dla gazu doskonałego

- Hamiltonian gazu doskonałego

$$H(\underline{q}, \underline{p}; V) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q})$$

Brak oddziaływania pomiędzy cząstkami

- Suma statystyczna

$$Z(\beta; V) = \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_p \times \Gamma_q} e^{-\beta H(\underline{q}, \underline{p}; V)} d\underline{q} d\underline{p}$$

$\Gamma_p = \mathbb{R}^{3N}$ Γ_q — część położeniowa przestrzeni fazowej o objętości V^N

- W wyniku dostaniemy

Suma statystyczna dla gazu doskonałego

- Hamiltonian gazu doskonałego

$$H(\underline{q}, \underline{p}; V) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}_V(\underline{q})$$

Brak oddziaływania pomiędzy cząstkami

- Suma statystyczna

$$Z(\beta; V) = \frac{1}{N!} \int_{\Gamma_p \times \Gamma_q} e^{-\beta H(\underline{q}, \underline{p}; V)} d\underline{q} d\underline{p}$$

$\Gamma_p = \mathbb{R}^{3N}$ Γ_q — część położeniowa przestrzeni fazowej o objętości V^N

- W wyniku dostaniemy

$$Z(\beta; V) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2}$$

Równanie stanu dla gazu doskonałego

- Równanie stanu gazu doskonałego

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta V}$$

- Równanie stanu gazu doskonałego

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta V}$$

- Porównując z równaniem Clapeyrona otrzymujemy interpretację β

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Równanie stanu dla gazu doskonałego

- Równanie stanu gazu doskonałego

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{\beta V}$$

- Porównując z równaniem Clapeyrona otrzymujemy interpretację β

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

- Równanie energetyczne dla gazu doskonałego

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$$

I zasada termodynamiki

- Entropia $S = k \ln Z + \frac{U}{T}$

- Entropia $S = k \ln Z + \frac{U}{T}$
- Energia swobodna (wielkość termodynamiczna)

$$F(T, V) = -kT \ln Z(T; V)$$

I zasada termodynamiki

- Entropia $S = k \ln Z + \frac{U}{T}$
- Energia swobodna (wielkość termodynamiczna)

$$F(T, V) = -kT \ln Z(T; V)$$

- Po przekształceniach otrzymamy

I zasada termodynamiki

$$dU = TdS - pdV = dQ - dW$$

- Przykład: Poszerzenie dopplerowskie linii widmowej
- Przykład: Rozkład prędkości cząstek gazu doskonałego

- Termodynamika układów jednorodnych operuje pięcioma zmiennymi termodynamicznymi (T, U, V, p, S)

- Termodynamika układów jednorodnych operuje pięcioma zmiennymi termodynamicznymi (T, U, V, p, S)
- Z fizyki statystycznej wiadomo, że stan równowagowy układu termodynamicznego opisany jest trzema relacjami

- Termodynamika układów jednorodnych operuje pięcioma zmiennymi termodynamicznymi (T, U, V, p, S)
- Z fizyki statystycznej wiadomo, że stan równowagowy układu termodynamicznego opisany jest trzema relacjami
 - ❶ relacja fundamentalna $F(T, V) = -kT \ln Z(T, V)$

- Termodynamika układów jednorodnych operuje pięcioma zmiennymi termodynamicznymi (T, U, V, p, S)
- Z fizyki statystycznej wiadomo, że stan równowagowy układu termodynamicznego opisany jest trzema relacjami
 - 1 relacja fundamentalna $F(T, V) = -kT \ln Z(T, V)$
 - 2 równanie stanu $p = - \frac{\partial F(T, V)}{\partial V}$

- Termodynamika układów jednorodnych operuje pięcioma zmiennymi termodynamicznymi (T, U, V, p, S)
- Z fizyki statystycznej wiadomo, że stan równowagowy układu termodynamicznego opisany jest trzema relacjami
 - 1 relacja fundamentalna $F(T, V) = -kT \ln Z(T, V)$
 - 2 równanie stanu $p = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial V}$
 - 3 relacja energetyczna $U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$ lub entropowa $S = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial T}$

- Termodynamika układów jednorodnych operuje pięcioma zmiennymi termodynamicznymi (T, U, V, p, S)
- Z fizyki statystycznej wiadomo, że stan równowagowy układu termodynamicznego opisany jest trzema relacjami
 - ❶ relacja fundamentalna $F(T, V) = -kT \ln Z(T, V)$
 - ❷ równanie stanu $p = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial V}$
 - ❸ relacja energetyczna $U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$ lub entropowa $S = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial T}$
- Zmiennymi niezależnymi, związanymi z wyborem relacji fundamentalnej na energię swobodną $F(T, V)$ są tu (T, V)

Inny wybór zmiennych niezależnych

- Możliwe są inne wybory zmiennych niezależnych, które prowadzą do nowych potencjałów termodynamicznych

- Możliwe są inne wybory zmiennych niezależnych, które prowadzą do nowych potencjałów termodynamicznych

Potencjały termodynamiczne

- (T, V) — energia swobodna $F(T, V)$: $dF = -SdT - pdV$
- (S, V) — energia wewnętrzna $U(S, V)$: $dU = -TdS - pdV$
- (S, p) — entalpia $H(S, p)$: $dH = -TdS + Vdp$
- (T, p) — potencjał Gibbsa $G(T, p)$: $dG = -SdT + Vdp$

- Możliwe są inne wybory zmiennych niezależnych, które prowadzą do nowych **potencjałów termodynamicznych**

Potencjały termodynamiczne

- (T, V) — energia swobodna $F(T, V)$: $dF = -SdT - pdV$
 - (S, V) — energia wewnętrzna $U(S, V)$: $dU = -TdS - pdV$
 - (S, p) — entalpia $H(S, p)$: $dH = -TdS + Vdp$
 - (T, p) — potencjał Gibbsa $G(T, p)$: $dG = -SdT + Vdp$
- Potencjały termodynamiczne są **funkcjami stanu**, tzn. że zmiana potencjału termodynamicznego spowodowana pewnym procesem termodynamicznym zależy tylko od stanu początkowego i końcowego tego procesu, a nie od samego przebiegu procesu

Lemat

Niech f_1, f_2 będą funkcjami różniczkowalnymi w sposób ciągły na całej płaszczyźnie $\mathbb{R}^2$. Całka krzywoliniowa wzdłuż krzywej L

$$\int_L f_1(x, y)dx + f_2(x, y)dy$$

nie zależy od krzywej całkowania L , wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x}\right)_y.$$

Lemat

Niech f_1, f_2 będą funkcjami różniczkowalnymi w sposób ciągły na całej płaszczyźnie $\mathbb{R}^2$. Całka krzywoliniowa wzdłuż krzywej L

$$\int_L f_1(x, y)dx + f_2(x, y)dy$$

nie zależy od krzywej całkowania L , wtedy i tylko wtedy, gdy

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f_2}{\partial x}\right)_y.$$

- Każdy potencjał termodynamiczny generuje jedną relację Maxwella

- 1 energia swobodna: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
- 2 potencjał Gibbsa: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
- 3 entalpia: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
- 4 energia wewnętrzna: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

Inne relacje termodynamiczne

- Równanie kalorymetryczne

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

- Równanie kalorymetryczne

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

- Ciepła molowe

$$C_p = \frac{N_A}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$C_V = \frac{N_A}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

$$C_p - C_V = \frac{N_A}{N} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = N_A T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

- Równanie kalorymetryczne

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

- Ciepła molowe

$$C_p = \frac{N_A}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

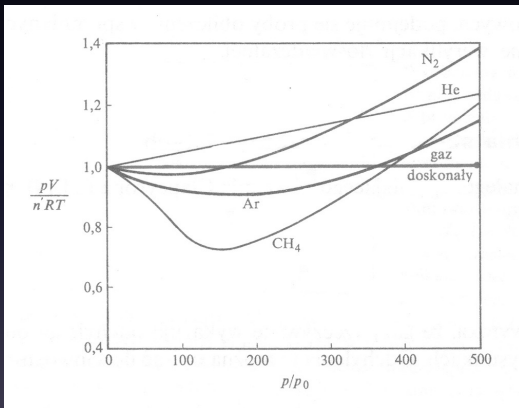
$$C_V = \frac{N_A}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

$$C_p - C_V = \frac{N_A}{N} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = N_A T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

- Współczynnik rozszerzalności objętościowej przy stałym ciśnieniu

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

- Odstępstwa od równania Clapeyrona



- 1 Trzeba uwzględnić oddziaływanie pomiędzy cząstkami

- 1 Trzeba uwzględnić oddziaływanie pomiędzy cząstkami
- 2 Trzeba uwzględnić rozmiary cząstek

- 1 Trzeba uwzględnić oddziaływanie pomiędzy cząstkami
- 2 Trzeba uwzględnić rozmiary cząstek

Modele doświadczalne

- 1 Trzeba uwzględnić oddziaływanie pomiędzy cząstkami
- 2 Trzeba uwzględnić rozmiary cząstek

Modele doświadczalne

- model van der Waalsa: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$

- 1 Trzeba uwzględnić oddziaływanie pomiędzy cząstkami
- 2 Trzeba uwzględnić rozmiary cząstek

Modele doświadczalne

- model van der Waalsa: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$
- model Dieterriciego: $p(v - b) = kT e^{-a/kTv}$

- 1 Trzeba uwzględnić oddziaływanie pomiędzy cząstkami
- 2 Trzeba uwzględnić rozmiary cząstek

Modele doświadczalne

- model van der Waalsa: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$
- model Dieterriciego: $p(v - b) = kT e^{-a/kTv}$
- model Berthelota: $\left(p + \frac{A}{Tv^2}\right)(v - B) = kT$

- 1 Trzeba uwzględnić oddziaływanie pomiędzy cząstkami
- 2 Trzeba uwzględnić rozmiary cząstek

Modele doświadczalne

- model van der Waalsa: $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$
- model Dieterriciego: $p(v - b) = kT e^{-a/kTv}$
- model Berthelota: $\left(p + \frac{A}{Tv^2}\right)(v - B) = kT$
- i inne

Modele teoretyczne

Modele teoretyczne

- modele rozwinięcia wirialnego z potencjałem oddziaływania bliskiego zasięgu (np. najbliższych sąsiadów)

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(T) \left(\frac{1}{v}\right)^n$$

$b_n(T)$ są tzw. **współczynnikami wirialnymi**

Modele teoretyczne

- modele rozwinięcia wirialnego z potencjałem oddziaływania bliskiego zasięgu (np. najbliższych sąsiadów)

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n(T) \left(\frac{1}{v}\right)^n$$

$b_n(T)$ są tzw. **współczynnikami wirialnymi**

- modele średniego pola z potencjałem oddziaływania dalekiego zasięgu — model van der Waalsa

Przykładowe związki termodynamiczne dla różnych modeli

1 Różnica ciepł molowych

1 Różnica ciepł molowych

- gaz doskonały: $C_p - C_V = N_A k = R$

1 Różnica ciepł molowych

- gaz doskonały: $C_p - C_V = N_A k = R$
- gaz van der Waalsa: $C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{kv^3T}} > R$

2 Współczynnik rozszerzalności objętościowej przy stałym ciśnieniu

1 Różnica ciepł molowych

- gaz doskonały: $C_p - C_V = N_A k = R$
- gaz van der Waalsa: $C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{kv^3T}} > R$

2 Współczynnik rozszerzalności objętościowej przy stałym ciśnieniu

- gaz doskonały: $\alpha = \frac{1}{T}$

1 Różnica ciepł molowych

- gaz doskonały: $C_p - C_V = N_A k = R$
- gaz van der Waalsa: $C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{kv^3T}} > R$

2 Współczynnik rozszerzalności objętościowej przy stałym ciśnieniu

- gaz doskonały: $\alpha = \frac{1}{T}$
- gaz van der Waalsa: $\alpha = \frac{1}{T} \left[1 - \frac{1}{v} \left(b - \frac{2a}{kT} \right) \right] + \dots$

1 Różnica ciepł molowych

- gaz doskonały: $C_p - C_V = N_A k = R$
- gaz van der Waalsa: $C_p - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{kv^3T}} > R$

2 Współczynnik rozszerzalności objętościowej przy stałym ciśnieniu

- gaz doskonały: $\alpha = \frac{1}{T}$
- gaz van der Waalsa: $\alpha = \frac{1}{T} \left[1 - \frac{1}{v} \left(b - \frac{2a}{kT} \right) \right] + \dots$
- dla modelu rozwinięcia wirialnego:
$$\alpha = \frac{1}{T} \left[1 + \frac{1}{v} \left(a_1(T) - \frac{1}{2} (T a_1(T))' \right) \right] + \dots$$

Proces Joule'a-Thompsona

Proces Joule'a-Thompsona

- W nieprzewodzącym ciepła naczyniu

$$\Delta U = -W$$

$$U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

$$H = U + pV = \text{const.} \quad \text{proces izoentalpowy}$$

- W nieprzewodzącym ciepła naczyniu

$$\Delta U = -W$$

$$U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

$$H = U + pV = \text{const.} \quad \text{proces izoentalpowy}$$

- Wybieramy (p, T) jako zmienne niezależne

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

- W nieprzewodzącym ciepła naczyniu

$$\begin{aligned}\Delta U &= -W \\ U_2 - U_1 &= -p_2 V_2 + p_1 V_1 \\ H &= U + pV = \text{const.} \quad \text{proces izoentalpowy}\end{aligned}$$

- Wybieramy (p, T) jako zmienne niezależne

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

- Ponieważ proces jest izoentalpowy $0 = dH = TdS + Vdp$

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_H = \frac{VT}{C_p} \left(\alpha - \frac{1}{T}\right)$$

Ochładzanie izoentalpowe

- Proces Joule'a-Thompsona został wykorzystany przy procesach skraplania gazu do ich ochładzania

- Proces Joule'a-Thompsona został wykorzystany przy procesach skraplania gazu do ich ochładzania
- W ramach modelu gazu doskonałego nie jest możliwa zmiana temperatury gazu w procesie izoentalpowym, bowiem $\alpha = 1/T$ (ściśle)

- Proces Joule'a-Thompsona został wykorzystany przy procesach skraplania gazu do ich ochładzania
- W ramach modelu gazu doskonałego nie jest możliwa zmiana temperatury gazu w procesie izoentalpowym, bowiem $\alpha = 1/T$ (ściśle)
- Dla modelu gazu van der Waalsa możliwe jest oziębienie gazu przy jego rozprężeniu ($\Delta p < 0$), jeśli $\alpha > 1/T$, czyli (w przybliżeniu)

$$T < T_{\text{inv}} = \frac{2a}{kb}$$

Model rozwinięcia wirialnego

- 1 Hamiltonian jest postaci

$$H(\underline{q}, \underline{p}; V) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

gdzie $\mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$ jest energią potencjalną oddziaływania zależną tylko od odległości pomiędzy cząstkami

- 1 Hamiltonian jest postaci

$$H(\underline{q}, \underline{p}; V) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

gdzie $\mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$ jest energią potencjalną oddziaływania zależną tylko od odległości pomiędzy cząstkami

- 2 Suma statystyczna daje się zapisać w postaci

$$Z(\beta; V) = Z_0(\beta; V) Q_N(\beta, V)$$

- 1 Hamiltonian jest postaci

$$H(\underline{q}, \underline{p}; V) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

gdzie $\mathcal{V}(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$ jest energią potencjalną oddziaływania zależną tylko od odległości pomiędzy cząstkami

- 2 Suma statystyczna daje się zapisać w postaci

$$Z(\beta; V) = Z_0(\beta; V) Q_N(\beta, V)$$

gdzie **całka konfiguracyjna** jest postaci

$$Q_N(\beta, V) = \frac{1}{V^N} \int_{\Gamma_q} \exp \left[-\beta \sum_{i < j} \mathcal{V}(q_{ij}) \right] d\underline{q}$$

- W przybliżeniu małej gęstości gazu można znaleźć całkę konfiguracyjną w postaci

$$\ln Q_N(\beta, V) = \frac{N^2}{2V} a_1(\beta) ,$$

- W przybliżeniu małej gęstości gazu można znaleźć całkę konfiguracyjną w postaci

$$\ln Q_N(\beta, V) = \frac{N^2}{2V} a_1(\beta),$$

$$\text{gdzie } a_1(\beta) = \int_0^d 4\pi q^2 \left(e^{-\beta \mathcal{V}(q)} - 1 \right) dq$$

Model rozwinięcia wirialnego

- W przybliżeniu małej gęstości gazu można znaleźć całkę konfiguracyjną w postaci

$$\ln Q_N(\beta, V) = \frac{N^2}{2V} a_1(\beta),$$

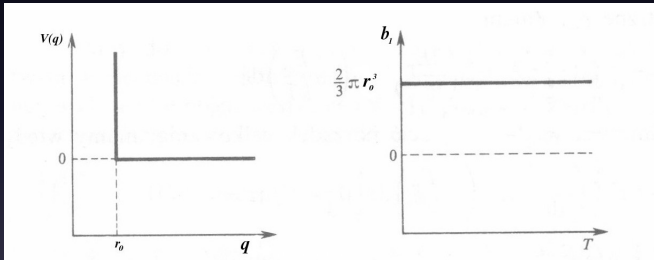
gdzie $a_1(\beta) = \int_0^d 4\pi q^2 \left(e^{-\beta \mathcal{V}(q)} - 1 \right) dq$

- d jest efektywnym promieniem sfery oddziaływania cząstek

Jakie energie potencjalne?

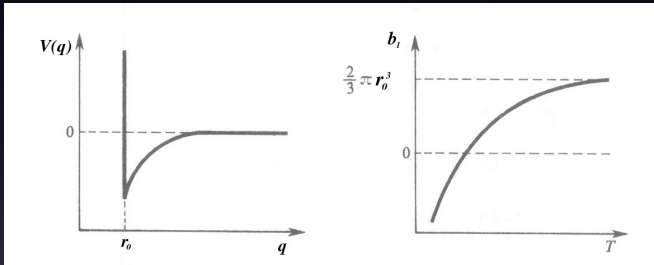
Jakie energie potencjalne?

1. modelowa prostokątna energia potencjalna (i podobne)



Jakie energie potencjalne?

2. potęgowa energia potencjalna



3. energia potencjalna Lenarda-Jonesa: $\mathcal{V}(q) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{q} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{q} \right)^6 \right]$

Rozwinięcie wirialne

- Uwzględnienie oddziaływań wielocząstkowych prowadzi do poprawek w równaniu gazu doskonałego:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{V}{N} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{N}{V} \right)^n b_n(T),$$

- Uwzględnienie oddziaływań wielocząstkowych prowadzi do poprawek w równaniu gazu doskonałego:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{V}{N} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{N}{V} \right)^n b_n(T),$$

- oraz w równaniu energetycznym

$$U = \frac{3}{2} NkT - \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}$$

- Uwzględnienie oddziaływań wielocząstkowych prowadzi do poprawek w równaniu gazu doskonałego:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{V}{N} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{N}{V}\right)^n b_n(T),$$

- oraz w równaniu energetycznym

$$U = \frac{3}{2}NkT - \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}$$

gdzie $b_n(T)$ są współczynnikami wirialnymi

- Uwzględnienie oddziaływań wielocząstkowych prowadzi do poprawek w równaniu gazu doskonałego:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{V}{N} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{N}{V}\right)^n b_n(T),$$

- oraz w równaniu energetycznym

$$U = \frac{3}{2}NkT - \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta}$$

gdzie $b_n(T)$ są współczynnikami wirialnymi

- W przybliżeniu oddziaływań dwucząstkowych otrzymaliśmy, że $b_1(T) = -\frac{1}{2}a_1(T)$

Model van der Waalsa

Założenia modelu:

Założenia modelu:

- 1 Energia potencjalna oddziaływania $\mathcal{V}(q_{ij})$ może być rozseparowana na dwie części

$$\mathcal{V}(q_{ij}) = \underbrace{\mathcal{V}_a(q_{ij})}_{\text{przyciąganie}} + \underbrace{\mathcal{V}_r(q_{ij})}_{\text{odpychanie}}$$

Założenia modelu:

- 1 Energia potencjalna oddziaływania $\mathcal{V}(q_{ij})$ może być rozseparowana na dwie części

$$\mathcal{V}(q_{ij}) = \underbrace{\mathcal{V}_a(q_{ij})}_{\text{przyciąganie}} + \underbrace{\mathcal{V}_r(q_{ij})}_{\text{odpychanie}}$$

- 2 Część odpychająca pojawia się tylko przy zderzeniu i ma postać

$$\mathcal{V}_r(q_{ij}) = \begin{cases} \infty & q_{ij} < 2r_0 \\ 0 & q_{ij} > 2r_0 \end{cases} = \text{średnica twardej kulki}$$

Założenia modelu:

- 1 Energia potencjalna oddziaływania $\mathcal{V}(q_{ij})$ może być rozseparowana na dwie części

$$\mathcal{V}(q_{ij}) = \underbrace{\mathcal{V}_a(q_{ij})}_{\text{przyciąganie}} + \underbrace{\mathcal{V}_r(q_{ij})}_{\text{odpychanie}}$$

- 2 Część odpychająca pojawia się tylko przy zderzeniu i ma postać

$$\mathcal{V}_r(q_{ij}) = \begin{cases} \infty & q_{ij} < 2r_0 \\ 0 & q_{ij} > 2r_0 \end{cases} = \begin{matrix} \text{średnica twardej kulki} \\ \end{matrix}$$

- 3 Oddziaływanie przyciągające jest typu średniego pola, tzn.

$$\int_V \mathcal{V}_a(|\vec{q}_j - \vec{q}|) d\vec{q} = \text{const} = -a$$

Cząstka j oddziałuje ze średnim polem pochodzącym od pozostałych cząstek rozmieszczonych jednorodnie w przestrzeni

- Wówczas można policzyć, że . . .

- Wówczas można policzyć, że ...
 - ❶ całka konfiguracyjna

$$Q_N(\beta, V) = \left(\frac{V - Nb}{V} \right)^N \exp \left(\frac{a\beta N^2}{V} \right)$$

- Wówczas można policzyć, że ...

❶ całka konfiguracyjna

$$Q_N(\beta, V) = \left(\frac{V - Nb}{V} \right)^N \exp \left(\frac{a\beta N^2}{V} \right)$$

❷ Równanie stanu i równanie energetyczne mają odpowiednio postać

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

$$U = \frac{3}{2}NkT - \frac{N^2 a}{V}$$

- Wówczas można policzyć, że ...

❶ całka konfiguracyjna

$$Q_N(\beta, V) = \left(\frac{V - Nb}{V} \right)^N \exp \left(\frac{a\beta N^2}{V} \right)$$

❷ Równanie stanu i równanie energetyczne mają odpowiednio postać

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

$$U = \frac{3}{2} NkT - \frac{N^2 a}{V}$$

- Rozwinięcie wirialne dla modelu van der Waalsa jest nieskończone!