Лекция 10
От статфизики - к термодинамике

Статистический интеграл

$$w(X) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right)$$

- Ранее мы сосчитали дифференциал энтропии dS. Вычислим теперь саму энтропию:

$$S = -k \langle \ln w \rangle + S_0 = k \left\langle \ln Z + \frac{\mathcal{H}}{kT} \right\rangle + S_0 = k \ln Z + \frac{U}{T} + S_0$$

- Перегруппируем слагаемые, чтобы найти свободную энергию $F = U - TS$:

$F = U - TS = -kT \ln Z - TS_0$, для многих задач можно положить $S_0 = 0$

свободная энергия

$$F = -kT \ln Z$$

статистический интеграл

$$Z = \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right) dX$$

так свершается переход от статфизики к термодинамике

Несколько полезных формул

$$F = -kT\ln Z$$

объем V должен быть внешним параметром, то есть $Z = Z(V,T)$

- Энтропия S (только через Z):

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\ln Z + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = -\frac{F}{T} + kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

- Давление p (термическое уравнение состояния):

$$\mathrm{p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$$

- Внутренняя энергия U (калорическое уравнение состояния):

$$U = F + TS = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

- Теплоемкость C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{2U}{T} + kT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V$$

Z идеального одноатомного газа

$$\boxed{Z = \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{kT}\right) dX}$$

- Просто «газ в коробке», без внешней потенциальной энергии:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}..., \mathbf{p}...) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m},$$ но разрешенные $\mathbf{r}_i$ ограничены выбранным объемом системы

- Каноническое распределение Гиббса в этом случае легко факторизуется:

$$w(\mathbf{r}..., \mathbf{p}...) = \frac{1}{Z} \prod_{i=1}^{N} \exp\left(-\frac{|\mathbf{p}_i^2|}{2mkT}\right)$$

- Интеграл по dX распадается на произведение интегралов:

$$Z = \prod_{i=1}^{N} \int \exp\left(-\frac{|\mathbf{p}_i^2|}{2mkT}\right) d\mathbf{p}_i \cdot \int_V d\mathbf{r}_i = (2\pi mkT)^{3N/2} V^N \equiv Z_N^{(\text{ид})} \equiv \left(Z_1^{(\text{ид})}\right)^N$$

$$\boxed{F^{(\text{ид})} = -kT \ln Z_N^{(\text{ид})} = -NkT \ln Z_1^{(\text{ид})} = -NkT \left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V + \underbrace{\frac{3}{2}\ln(2\pi mk)}_{\text{можно убрать в } s_0}\right)}$$

Z идеального одноатомного газа

• Про

темы

• Ка

• Инт

$i=1$

энтропия

$$S^{(\text{ид})} = -\frac{F}{T} + NkT\left(\frac{\partial \ln Z_1^{(\text{ид})}}{\partial T}\right)_V = Nk\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V + \frac{3}{2}[1+\ln(2\pi mk)]\right)$$

давление

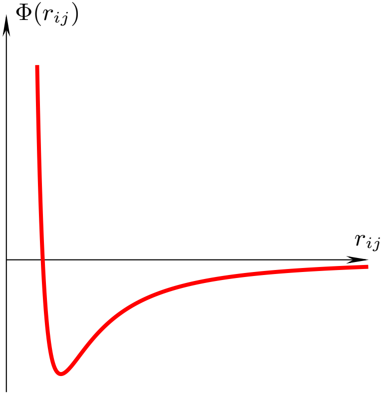
$$\mathrm{p}^{(\text{ид})} = NkT\left(\frac{\partial \ln Z_1^{(\text{ид})}}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}$$

внутренняя энергия

$$U^{(\text{ид})} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z_1^{(\text{ид})}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}NkT$$

$$F^{(\text{ид})} = -kT\ln Z_N^{(\text{ид})} = -NkT\ln Z_1^{(\text{ид})} = -NkT\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V + \underbrace{\frac{3}{2}\ln(2\pi mk)}_{\text{можно убрать в } s_0}\right)$$

Учет взаимодействия частиц



$\Phi(r_{ij})$ **немонотонна:**

$\Phi'(r_{ij}) < 0$ — отталкивание

$\Phi'(r_{ij}) > 0$ — притяжение

- Добавим к гамильтониану идеального газа энергию парного взаимодействия частиц Φ:

$$\mathcal{H}(X) = \sum_{i=1}^{N} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{\{ij\}} \Phi(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

- В выражении для Z изменится вторая половина:

$$Z = \underbrace{\prod_{i=1}^{N} \int \exp\left(-\frac{|\mathbf{p}_i^2|}{2mkT}\right) d\mathbf{p}_i}_{=Z_N^{(\text{ид})}/V^N} \cdot \int \prod_{\{ij\}} \exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right) d\mathbf{r}\ldots$$

- Сведем к предыдущему: $Z = Z_N^{(\text{ид})} Q_N$, где

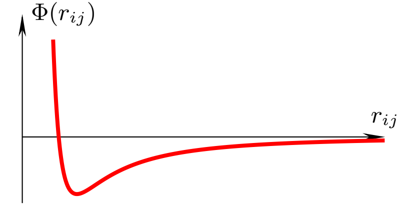
$$Q_N = \int \prod_{\{ij\}} \exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right) \frac{d\mathbf{r}\ldots}{V^N}$$

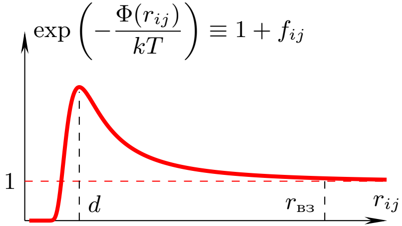
конфигурационный интеграл

- Получим поправки к свободной энергии и т. д.

$$F = -kT \ln Z = \underbrace{-kT \ln Z_N^{(\text{ид})}}_{F^{(\text{ид})}} \underbrace{-kT \ln Q_N}_{+\Delta F}$$

Расчет Q_N в линейном приближении





функция f_{ij} имеет маленький носитель $r_{\text{вз}} \sim$ нескольких d

- Представим $\exp\left(-\dfrac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right) = 1 + f_{ij}$. Отметим, что

$$\int f_{ij}(\boldsymbol{\rho})\frac{d\boldsymbol{\rho}}{V} \sim \frac{r_{\text{вз}}^3}{V} \ll 1 \text{ — вот наш малый параметр}$$

- Вычислим $Q_N = \displaystyle\int \prod_{\{ij\}} \exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right)\frac{d\mathbf{r}\ldots}{V^N}$

$$Q_N = \int \prod_{\{ij\}} (1 + f_{ij})\frac{d\mathbf{r}\ldots}{V^N} \approx \int \left(1 + \sum_{\{ij\}} f_{ij}\right)\frac{d\mathbf{r}\ldots}{V^N}$$

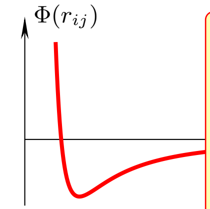
$$= 1 + \sum_{\{ij\}} \int f_{ij}\frac{d\mathbf{r}\ldots}{V^N} = 1 + \frac{N(N-1)}{2}\int f_{12}\frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V^2}$$

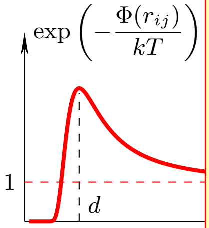
- Сделаем замену переменных в последнем интеграле:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \boldsymbol{\rho}/2,\ \ \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \boldsymbol{\rho}/2\text{:}\ \ \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \boldsymbol{\rho} \text{ и } |J| = 1$$

$$\int f_{12}\frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V^2} = \int f_{12}(\rho)\frac{d\mathbf{R}d\boldsymbol{\rho}}{V^2} = \frac{4\pi}{V}\int_0^\infty \rho^2 f_{12}(\rho)d\rho$$

Расчет Q_N в линейном приближении





функция
маленький ...
$r_{вз} \sim$ нескольких d

Q_N частично рассчитан:

$$Q_N \approx 1 + \frac{N^2}{V} I(T)$$

$$\text{где } I(T) = \int\limits_0^{\infty} 2\pi\rho^2 \left[\exp\left(-\frac{\Phi(\rho)}{kT}\right) - 1\right] d\rho$$

и поправки ΔF, ΔS, Δp... частично рассчитаны:

$$\Delta F = -kT \ln Q_N \approx -kT \frac{N^2}{V} I(T)$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = k\frac{N^2}{V}\left(I(T) + TI'(T)\right)$$

$$\Delta \text{p} = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_T = -kT\frac{N^2}{V^2} I(T)$$

...метим, что

...й параметр

...$f_{ij}\Big)\dfrac{d\mathbf{r}\dots}{V^N}$

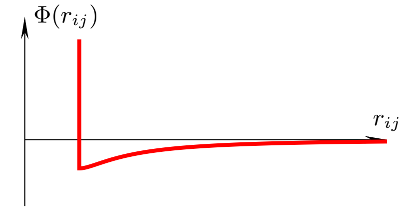
...$f_{12}\dfrac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{V^2}$

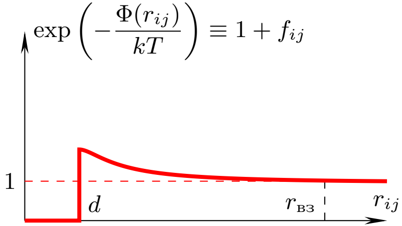
... интеграле:

$\boldsymbol{\rho}$ и $|J| = 1$

...$^2 f_{12}(\rho) d\rho$

Модель абсолютно упругих шариков





- Отталкивание будем полагать абсолютно жестким:

$$\Phi(r_{ij}) = +\infty, \quad f_{ij} = -1 \text{ при } r_{ij} < d$$

- Притяжение будем полагать слабым:

$$f_{ij} = \exp\left(-\frac{\Phi(r_{ij})}{kT}\right) - 1 \approx -\frac{\Phi(r_{ij})}{kT} \text{ при } r_{ij} > d$$

- Интеграл $I(T)$ разбивается на два: $I(T) = I_1 + I_2(T)$

$$I_1 = \int\limits_0^d 2\pi\rho^2 \cdot (-1)d\rho = -\frac{2\pi d^3}{3} \equiv -\beta$$

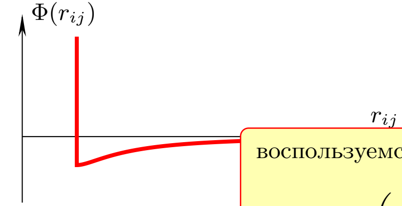
$$I_2(T) = \int\limits_d^\infty 2\pi\rho^2 \cdot \left(-\frac{\Phi(\rho)}{kT}\right) d\rho \equiv \frac{\alpha}{kT} > 0$$

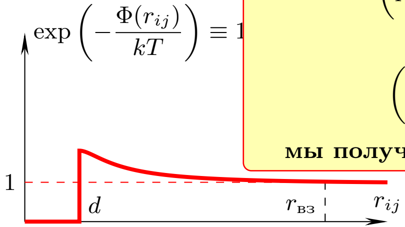
- Вычислим давление с поправкой $\Delta \mathrm{p} = -kTN^2 I(T)/V^2$:

$$\mathrm{p} = \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2}{V^2}\left(\frac{\alpha}{kT} - \beta\right) \text{ или}$$

$$\mathrm{p} + \frac{\alpha N^2}{V^2} = \frac{NkT}{V}\left(1 + \frac{N\beta}{V}\right) \text{ что бы это могло быть...?}$$

Модель абсолютно упругих шариков





- Отталкивание будем полагать абсолютно жестким:

$$\Phi(r_{ij}) = +\infty, \quad f_{ij} = -1 \text{ при } r_{ij} < d$$

- Притяжение будем полагать слабым:

при $r_{ij} > d$

$T) = I_1 + I_2(T)$

> 0

воспользуемся тем, что $1 + x \approx (1 - x)^{-1}$ при $x \ll 1$:

$$\left(\mathrm{p} + \frac{\alpha N^2}{V^2}\right)\left(1 - \frac{N\beta}{V}\right) = \frac{NkT}{V}$$

или

$$\left(\mathrm{p} + \frac{\alpha N^2}{V^2}\right)(V - N\beta) = NkT$$

мы получили уравнение Ван-дер-Ваальса

- Вычислим давление с поправкой $\Delta\mathrm{p} = -kTN^2 I(T)/V^2$:

$$\mathrm{p} = \frac{NkT}{V} - \frac{kTN^2}{V^2}\left(\frac{\alpha}{kT} - \beta\right) \text{ или}$$

$$\mathrm{p} + \frac{\alpha N^2}{V^2} = \frac{NkT}{V}\left(1 + \frac{N\beta}{V}\right) \text{ что бы это могло быть...?}$$