

Boltzmannův neideální plyn

- započtení částicových interakcí pro reálné plyny (klasické)
- potenciální energie interakce částic i,k závisí pouze na jejich vzdálenosti

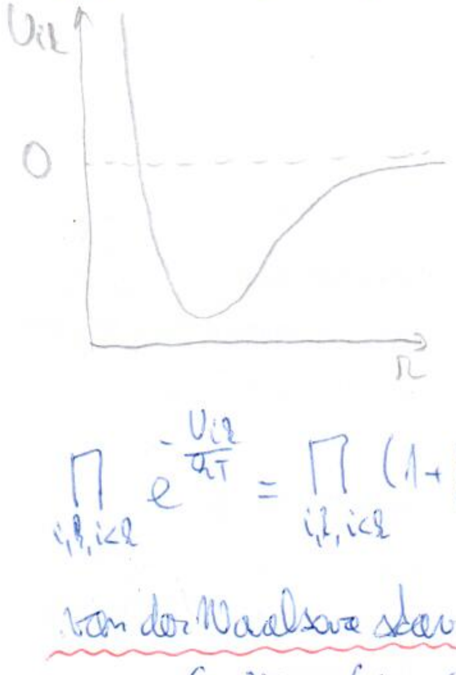
hamiltonián: $H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \sum_{i,k,i<k} U_{ik}\left(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|\right)$

- kanonická partiční funkce $Z = \frac{1}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} \int d^{3N}p\, e^{-\frac{\sum_i \vec{p}_i^{\,2}}{2mkT}} \int d^{3N}r\, e^{-\frac{1}{kT}\sum_{i<k} U_{ik}} =$

$= \frac{1}{N!}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot \underbrace{\int d^{3N}r \prod_{i,k,i<k} e^{-\frac{U_{ik}}{kT}}}_{\text{konfigurační integrál } Q_N}$

volná energie $F = -kT\ln Z = -kTN\ln\left[\frac{e}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right] - kT\ln\int d^{3N}r \prod_{i,k,i<k} e^{-\frac{U_{ik}}{kT}}$

(Př) Pro $U_{ik}=0$ je $Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \cdot V^N$, $F = -kTN\ln\left[\frac{Ve}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$ id. plyn



- potenciál (odp.) je silně odpudivý pro malé vzdálenosti, přitažlivý pro větší vzdálenosti a $\lim_{r\to\infty} U_{ik} = 0$

⇒ pro malé hustoty a vysoké teploty ($\langle U_{ik}\rangle \ll kT$):

ideální plyn → rozvoj do odchylek od odpovídajícího ideálního plynu: $f_{ik} = e^{-\frac{U_{ik}}{kT}} - 1$, $f_{ik} \ll 1$ pro $U_{ik} \ll kT$

$$\prod_{i,k,i<k} e^{-\frac{U_{ik}}{kT}} = \prod_{i,k,i<k}(1+f_{ik}) = 1 + \sum_{i,k,i<k} f_{ik} + \sum_{iklm} f_{ik} f_{lm} + \dots$$

↪ předělat, problém s $U_{ik}\to\infty$

van der Waalsova stavová rovnice – zahrnutí prvních dvou členů rozvoje

$$Q_N = \int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i,k,i<k} f_{ik}\right) = \underbrace{V^N}_{\text{id. plyn}} + \underbrace{V^{N-2}\sum_{i,k,i<k} \int d^3r_i \int d^3r_k \left(e^{-\frac{U_{ik}}{kT}} - 1\right)}_{\text{oprava na vzájemnou interakci}}$$

substituce: $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_i + \vec{r}_k)$, $\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{r}_k$, $|\det J| = 1$

$$Q_N = V^N + V^{N-1}\cdot \underbrace{\frac{1}{2}N(N-1)}_{\text{stejné členy}} \underbrace{\int d^3r \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1\right)}_{a(T) = 4\pi\int r^2 dr \left(e^{-\frac{U(r)}{kT}} - 1\right)}$$

⇒ pro $N \gg 1$ je $Z = \frac{1}{N!}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} V^N\left[\cancel{V}\, 1 + \frac{1}{2V}N^2 a(T)\right]$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = +\frac{\partial}{\partial V}(kT\ln Z) = \frac{NkT}{V} - \frac{\frac{a}{2}\cdot\frac{N^2}{V^2}}{1 + \frac{a}{2}\frac{N^2}{V}} \approx \frac{NkT}{V}\left(1 - \frac{a}{2}\frac{N}{V}\right)$$

Sutherlandův potenciál: $U(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -U_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6, & r \geq r_0 \end{cases}$ odpovídající tuhým koulím o poloměru $\frac{r_0}{2}$: $a(T) = -4\pi\int_0^{r_0} r^2\,dr + 4\pi \int_{r_0}^{\infty} r^2 \left(e^{\frac{U_0}{kT}\left(\frac{r_0}{r}\right)^6} - 1\right) dr =$
(pro $U_0 \ll kT$ je $e^{\frac{U_0}{kT}\left(\frac{r}{r_0}\right)^6} \simeq 1 + \frac{U_0}{kT}\left(\frac{r_0}{r}\right)^6$) $= -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4\pi U_0}{kT}\frac{1}{3} r_0^3 = -\frac{4\pi}{3} r_0^3\left(1 - \frac{U_0}{kT}\right)$

$$p = \frac{NkT}{V}\left[1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v}\left(1 - \frac{U_0}{kT}\right)\right], \quad v = \frac{V}{N}$$

$$p + \frac{2\pi r_0^3 U_0}{3v^2} = \frac{kT}{v}\left(1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right) \simeq \frac{kT}{v}\left(1 - \frac{2\pi r_0^3}{3v}\right)^{-1} \Rightarrow \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT$$

$$a = \frac{2\pi}{3} r_0^3 U_0, \quad b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$$

Mayerův rozvoj pomocí clusterových integrálů

$$Q_N = \int d^{3N}r \left(1 + \sum_{i,l}' f_{il} + \sum_{i_1,i_2,l_1,l_2}' f_{i_1l_1} f_{i_2l_2} + \dots \sum_{i_1,\dots,i_p,l_1,\dots,l_p}' f_{i_1l_1} \cdots f_{i_pl_p}\right), \quad p = \frac{1}{2}N(N-1)$$

' značí podmínky pro indexy: $i_1 < l_1, i_2 < l_2, \dots, i_p < l_p$, v sumě navíc nevystupují všechny členy, pokud se přiřadí každému členu (páru) (i,l) pořadí $n(i,l)$, potom v sumě vystupují jen členy s $n(i_1,l_1) < n(i_2,l_2) < \dots$ – např. v poslední sumě je jen 1 člen

grafické reprezentace integrálů u jednotlivých členů rozvoje:

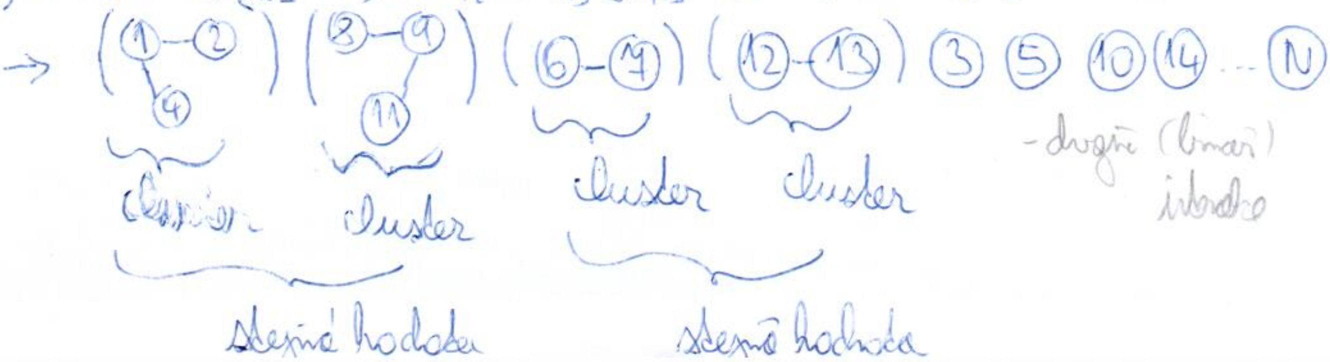
$\int d^{3N}r \to$ (1) (2) (3) ... (N)

$\int d^{3N}r\, f_{12} \to$ (1)–(2) (3) ... (N)

$\int d^{3N}r\, f_{24} \to$ (1) (2) (3) (4) ... (N) přeuspořádání: (1)–(2) (3) ... (N)

→ stejná hodnota jako v předchozím případě

$$\int d^{3N}r\, f_{12} f_{14} f_{67} f_{89} f_{9,11} f_{12,13} = \int d^3r_1 d^3r_2 d^3r_4 f_{12} f_{14} \int d^3r_8 d^3r_9 d^3r_{11} f_{89} f_{9,11} \cdot \int d^3r_6 d^3r_7 f_{67} \cdot \int d^3r_{12} d^3r_{13} f_{12,13} \cdot \int d^3r_3 \int d^3r_5 \int d^3r_{10} \int d^3r_{14} \int \dots$$



m_l … počet clusterů řádu l → označíme $Q_N = \sum\limits_{\{m_1,\dots,m_N\}}' S(m_1,\dots,m_N)$, kde ' značí podmínku $\sum_{l=1}^{N} m_l l = N$ a $S(m_1,\dots,m_N)$ je suma všech integrálů s danými $m_1,\dots,m_N$

integrál pro dané l skup.

vyjádření pomocí veličiny $b_l(V,T)$: $S(m_1,\dots,m_N) = N!\,\lambda_T^{3N} \prod_{l=1}^{N} \frac{1}{m_l!}\left(b_l \frac{V}{\lambda_T^3}\right)^{m_l}$

- clusterový integrál řádu 1 dává výsledek V, u vyšších řádů se předpokládá úměrnost $\sim \lambda_T^3$ (vyjádření objemu v jednotkách λ_T^3)

konfigurační integrál $Q_N = N!\,\lambda_T^{3N} \sum\limits_{\{m_1,\dots,m_N\}}' \prod_{l=1}^{N} \frac{1}{m_l!}\left(b_l \frac{V}{\lambda_T^3}\right)^{m_l}$

kanonická partiční funkce $Z = \frac{1}{N!}\lambda_T^{-3N} Q_N = \sum\limits_{\{m_1,\dots,m_N\}}' \prod_{l=1}^{N} \frac{1}{m_l!}\left(b_l \frac{V}{\lambda_T^3}\right)^{m_l}$

problém s podmínkou $\sum_{l=1}^{N} m_l l = N$ ⇒ zavedení grandkanonické partiční funkce

$$\Xi = \sum_N \sum_n e^{\frac{-E_{nN}+\mu N}{kT}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_n e^{-\frac{E_{nN}}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)^N \cdot Z$$

$$\left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)^N = \left(e^{\frac{\mu}{kT}}\right)^{\sum l m_l} = \prod_{l=1}^{N} (z^l)^{m_l}, \quad z = e^{\frac{\mu}{kT}} \text{ … fugacita}$$

splněno

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_1,\dots,m_N\}}' \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!}\left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_l} = \sum_{m_1,\dots,m_N=0}^{\infty} \prod_{l=1}^{\infty} \frac{1}{m_l!}\left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_l} =$$

$$= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!}\left(b_l z^l \frac{V}{\lambda^3}\right)^{m_l} = \prod_{l=1}^{\infty} e^{b_l z^l \frac{V}{\lambda^3}} = \exp\left[\frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l\right]$$

velký kanonický potenciál $\Omega = -kT \ln \Xi = -kT \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$

$$p = -\frac{\Omega}{V} = \frac{kT}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l, \quad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{z}{kT} kT \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^{l-1} = \frac{V}{\lambda_T^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l$$

Mayerův clusterový rozvoj

viriálový rozvoj stavové rovnice

- z Mayerova rozvoje: z závisí na $\frac{N\lambda_T^3}{V}$ ⇒ existuje rozvoj $z = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \left(\frac{N\lambda_T^3}{V}\right)^l$
- dosazením do rozvoje pro p viriálový rozvoj stavové rovnice

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\frac{N\lambda_T^3}{V}\right)^{l-1}$$