

Лекция 23

Расчет констант равновесия статистическим методом.

Закон равнораспределения.

Расчет конфигурационного интеграла для реального газа.

Закон соответственных состояний.

Лекция 22

Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая (без вывода).

Вращательная и ядерная сумма по состояниям.

**Средняя кинетическая энергия и средняя скорость
молекул в идеальном газе.
Найдите верные утверждения!**

1

балла

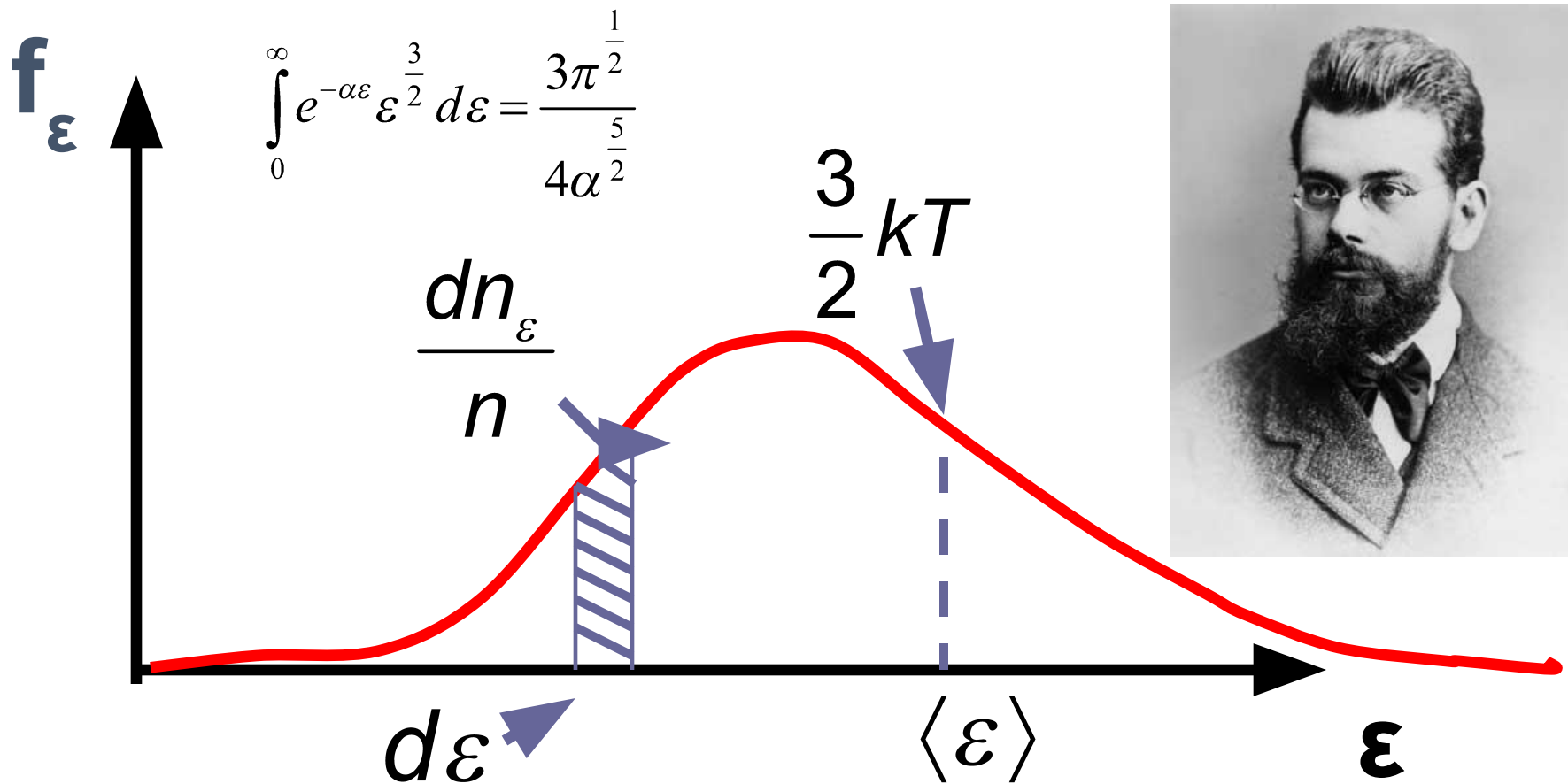
1. **Значительная доля молекул имеет энергию выше средней**

2. **Средняя скорость растет с увеличением массы**

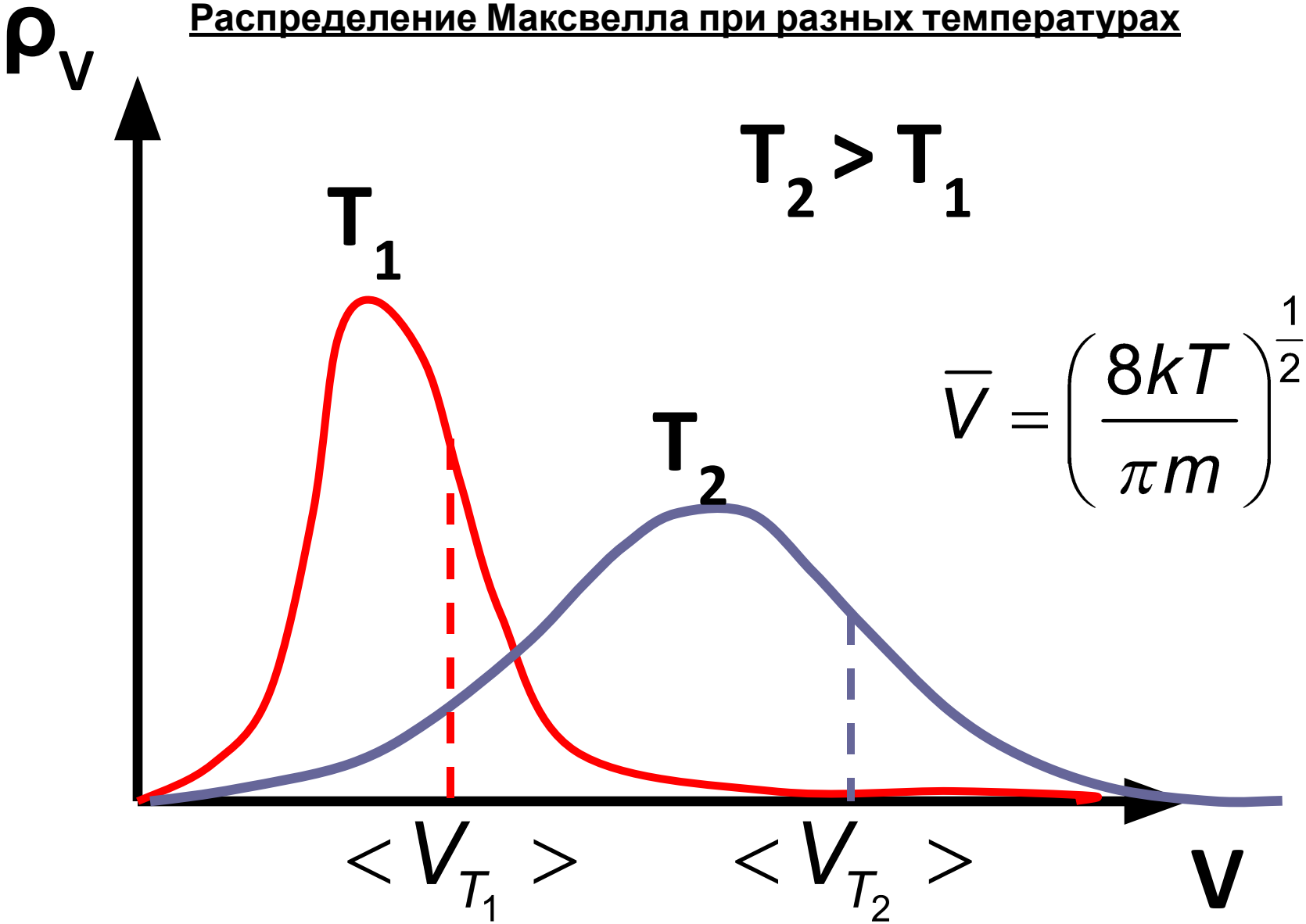
3. **Средняя энергия растет с увеличением массы**

4.
$$\varepsilon_{cp} = \frac{m(\overline{V})^2}{2}$$

Средняя энергия



Распределение Максвелла при разных температурах



$$\frac{m(\bar{V})^2}{2} = \frac{m \left(\left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \right)^2}{2} = \frac{4}{\pi} kT < \varepsilon_{cp} = \frac{3}{2} kT$$

$$\varepsilon_{cp} = \frac{\overline{mV^2}}{2} = \frac{m}{2} \overline{V^2}$$

$$\bar{V} = \int_{-\infty}^{\infty} V \rho_V dV; \quad \overline{V^2} = \int_{-\infty}^{\infty} V^2 \rho_{V^2} (dV^2)$$

$$dV^2 = 2VdV$$

Для расчета суммы по состояниям Q существуют формулы (1) и (2)

$$Q = \int_{\mu} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dpdq \quad (1), \quad Q = \sum_i z_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (2)$$

какой из них нужно пользоваться?

1. нужно воспользоваться формулой (1)
2. можно воспользоваться формулой (2), но лучше – формулой (1)
3. иногда верна формула (1), а иногда – формула (2)
4. формула (2) верна всегда, а формула (1) – только в особых случаях

1

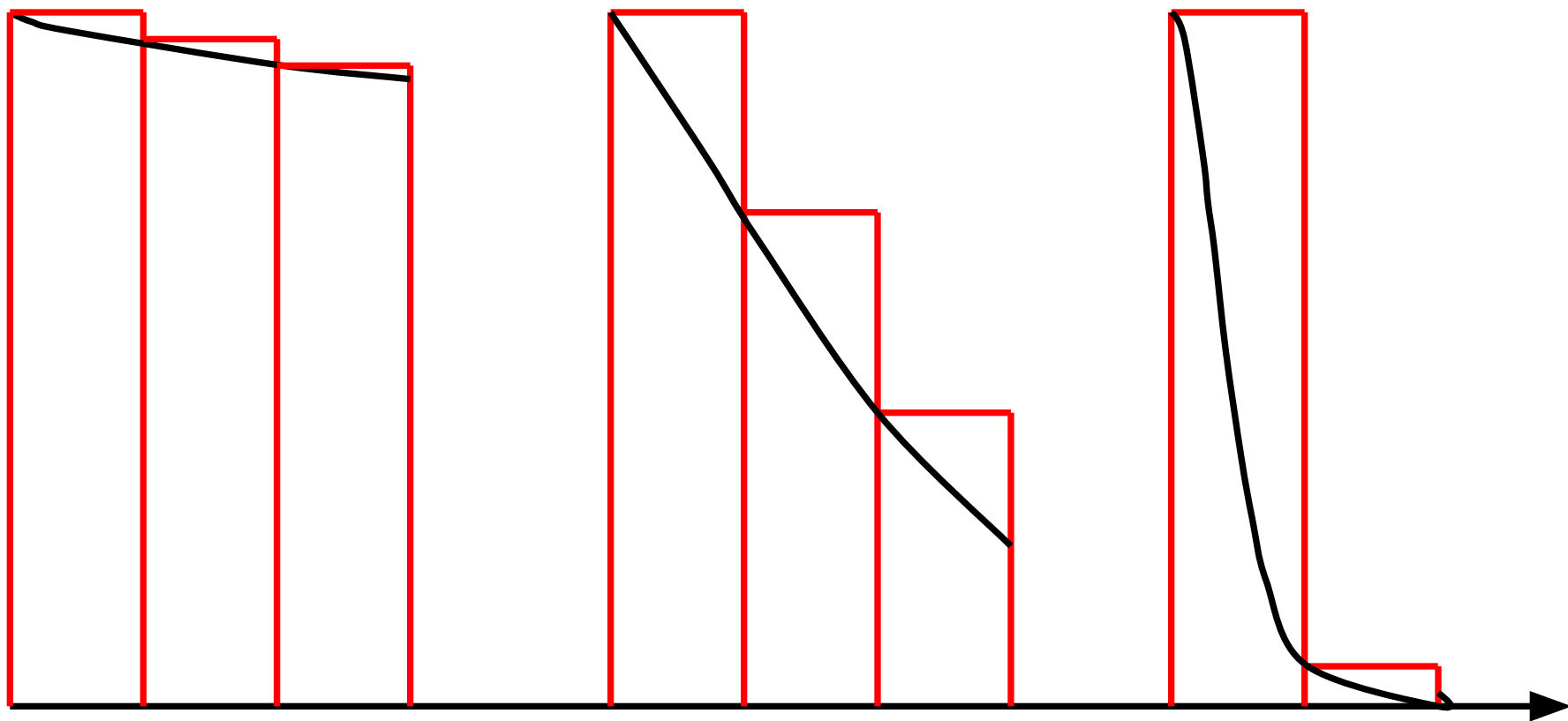
балла

Суммирование? Интегрирование?

$$Z = \int; \theta \ll T$$

$$Z = \sum; \theta > T$$

$$Z = z_0; \theta \ll T$$



**Чем мембранное равновесие отличается от фазового?
Найдите верные утверждения!**

2

балла

При мембранном равновесии :

- 1. Не во всех фазах температура одинакова.*
- 2. Не во всех фазах давление одинаково.*
- 3. Не во всех фазах энтропия смешения одинакова.*
- 4. Не во всех фазах работает уравнение Менделеева – Клапейрона.*
- 5. Не во всех фазах работает уравнение Гиббса – Дюгема*

Какая из формул неверна для системы «идеальный газ»?

$$1. F - E_0 = -kT \ln Z$$

1
балла

$$2. F - E_0 = -RT \ln Q$$

$$3. c_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V$$

$$4. c_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V$$

Максимальная теплоемкость C_V идеального газа CO равна:

1. $\frac{3}{2}R$

2. $\frac{5}{2}R$

3. $3R$

4. $\frac{7}{2}R$

1

балла

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДВУХАТОМНОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА.

НАЙДИТЕ ПРАВИЛЬНОЕ УТВЕРЖДЕНИЕ

1

балла

1. РАВНА R
2. МОЖЕТ БЫТЬ БОЛЬШЕ R ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
3. МОЖЕТ БЫТЬ БОЛЬШЕ R ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
4. МОЖЕТ БЫТЬ БОЛЬШЕ R ЗА СЧЕТ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ
5. МОЖЕТ БЫТЬ БОЛЬШЕ R у ГОМОЯДЕРНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Ниже приводятся несколько утверждений относительно правила фаз Гиббса. Выберите из них правильные.

а) Правильного утверждения здесь нет!

2

балла

б) При выводе правила фаз используется уравнение Клаузиуса-Клапейрона;

в) Правило фаз описывает движение системы к термодинамическому равновесию

г) Правило фаз показывает, что в пятикомпонентной системе максимальное число фаз в равновесии при постоянном давлении - 7;

д) Правило фаз показывает, что в трехкомпонентной системе максимальное число фаз в равновесии - 4;

е) Правило фаз утверждает, что $s = k + 2 - f$, где s - число степеней свободы, k - число компонентов, f - количество уравнений Гиббса-Дюгема, которые можно записать в системе.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ
ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Расчет термодинамических функций

$$Z; \quad Z = \frac{Q^N}{N!}$$

$$\ln Z = N \ln \frac{Qe}{N}; \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = N \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V; \quad \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = N \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V$$

$$F - E_0 = -kT \ln Z = -RT \ln \frac{Qe}{N}$$

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

$$U - E_0 = F - E_0 + TS = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

$$G - E_0 = F - E_0 + pV = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Qe}{N} + RT \ln e = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

Расчет термодинамических функций

$$\mu - E_0 = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

$$H - E_0 = U - E_0 + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT$$

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

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_p = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_p + R$$

Энтропия HCl, $S^0_{298\text{K,эксп.}} = 186,6$ {Дж/моль/град}

$$S^0_{\text{пост+элек.}} = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} V}{h^3 N} + \frac{5}{2} R + R \ln z_0 = 153,5$$

$$S_{\text{вр}} = R \ln \frac{1}{\sigma} \frac{(8\pi^2 I kT)}{h^2} + R = 33,1$$

$$S_{\text{кол}} = R \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}} \right) + R \left(\frac{\frac{h\nu_i}{kT} e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) = 6,7 \times 10^{-6}$$

Молекулярные параметры, нужные для расчета Q

Квантовохимический расчет!

Учет изотопного
распределения

$$\frac{Q_{\text{ном}}}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \times V}{Nh^3}; \quad \text{Расчет } I \quad !$$

Молекула Cl₂

$$\chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,35 \\ 2 \end{smallmatrix}) = 0,574; \quad \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) = 0,367; \quad \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 37,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) = 0,058$$

$$S(\text{Cl}_2) = \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,35 \\ 2 \end{smallmatrix}) \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,35 \\ 2 \end{smallmatrix}) + \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) + \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 37,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,35 \\ 2 \end{smallmatrix}) + \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,35 \\ 2 \end{smallmatrix}) \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 37,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) + \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 37,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) + \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 37,37 \\ 2 \end{smallmatrix}) \chi(\text{Cl } \begin{smallmatrix} 35,35 \\ 2 \end{smallmatrix})$$

Расчет константы равновесия

Расчет константы равновесия

$$\Delta G_{\text{продукты}}^0 - \sum_i \omega_i \mu_i^0 - \left(\Delta G_{\text{реагенты}}^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0 \right) = - RT \ln K$$

$$\mu - E_0 = - RT \ln \frac{Q}{N} = - RT \ln \frac{Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}}}{N}$$

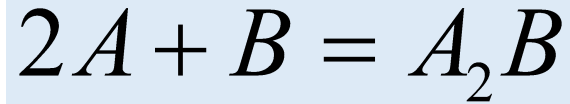
Стандартизац ия

$$\Delta G_{\text{продукты}}^0 - \sum_i \nu_i \mu_i^0 - \left(\Delta G_{\text{реагенты}}^0 - \sum_j \nu_j \mu_j^0 \right) = - RT \ln K$$

$$\mu - E_0 = - RT \ln \frac{Q}{N} = - RT \ln \frac{Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}}}{N}$$

$$\frac{Q_{\text{пост}}^0}{N_{\text{пар}}} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \times V}{Nh^3} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times \frac{RT}{p=1}; \quad \text{Стандартизация!}$$

$$\mu^0 = - RT \ln \frac{Q^0}{N} + E_0 = - RT \ln \frac{Q_{\text{пост}}^0 Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}}}{N} + E_0$$



$$K = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} \quad \Delta G_T^0 = \mu_{A_2B}^0 - 2\mu_A^0 - \mu_B^0$$

$$\mu^0 = -RT \ln \frac{Q^0}{N} + E_0 = -RT \ln \frac{Q_{\text{пост}}^0 Q_{\text{вр}}^0 Q_{\text{кол}}^0 Q_{\text{эл}}^0 Q_{\text{яд}}^0}{N} + E_0$$

$$K = \frac{\frac{Q_{A_2B}^0}{N} Q_{A_2B, A}^0 Q_{B, A}^0 Q_{B, B}^0, (g_{A_2B, A}^0, g_{B, A}^0)^2 g_{A_2B, B}^0}{\left(\frac{Q_{A_{\text{пост}}}^0}{N} Q_{A_{\text{вр}}}^0 Q_{A_{\text{кол}}}^0 Q_{A_{\text{эл}}}^0 \right)^2 \frac{Q_{B_{\text{пост}}}^0}{N} Q_{B_{\text{вр}}}^0 Q_{B_{\text{кол}}}^0 Q_{B_{\text{эл}}}^0 (g_{A, \text{яд}}^0)^2 g_{B, \text{яд}}^0}} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}}$$

$$\Delta E_0 = \Delta H_0^0 = E_0(A_2B) - 2E_0(A) - E_0(B)$$



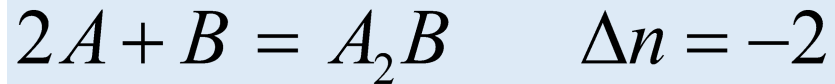
$$Q(\text{ж}) = 1 - 5 e^{-6 \frac{\theta_{\text{ep}}}{T}} + \dots$$

$$K = \frac{p(\text{O}_2, \text{ж})}{p(\text{O}_2, \text{г})} = \frac{Q(\text{ж})}{Q(\text{г})} \times e^{-\frac{1140}{RT}} \approx \frac{1}{3}$$

$$Q(\text{г}) = 3 e^{-2 \frac{\theta_{\text{ep}}}{T}} - 7 e^{-12 \frac{\theta_{\text{ep}}}{T}} + \dots$$

$$\Delta H^0(\text{O}_2(\text{ж}) - \text{O}_2(\text{г})) = -1,4 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Практические константы равновесия



$$K; \quad \frac{Q_{\text{пост}}^0}{p} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times \frac{RT}{p=1};$$

$$K_p = K \times (p=1)^{\Delta n}; \quad \frac{Q_{\text{пост}}}{N} = \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} \times (p=1)^{\Delta n} \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times$$

$$K_c = K \times \left(\frac{p_{\text{атм}}}{RT} \right)^{\Delta n}; \quad \frac{Q_{c,\text{пост}}}{N} = \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} \times \left(\frac{p_{\text{атм}}}{RT} \right)^{\Delta n} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3}$$

$$K_c = \frac{\frac{Q_{\text{пост}B}}{N} \cdot Q_{\text{вр}B, A} \cdot Q_{\text{кэл}, A} \cdot Q_{\text{эл}, A}}{\left(\frac{Q_{\text{пост}A}}{N} \cdot Q_{\text{вр}A} \cdot Q_{\text{кэл}A} \cdot Q_{\text{эл}A} \right)^2 \cdot \frac{Q_{\text{пост}C}}{N} \cdot Q_{\text{вр}C} \cdot Q_{\text{кэл}C} \cdot Q_{\text{эл}C}} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}}$$

Закон равнораспределения энергии по степеням свободы в идеальном газе

СТЕПЕНИ СВОБОДЫ – это координаты молекулы в фазовом пространстве μ .

КООРДИНАТЫ: поступательные $p_x p_y p_z q_x q_y q_z$ и вращательные $p_x p_y p_z q_x q_y q_z$

У ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ЕСТЬ ТОЛЬКО КИНЕТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ. ОНА ЗАВИСИТ ТОЛЬКО ОТ ИМПУЛЬСОВ.

В нашей задаче степени свободы – это поступательные $p_x p_y p_z$ и вращательные $p_x p_y p_z$

СРЕДНЯЯ ЭНЕРГИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА РАВНОМЕРНА
РАСПРЕДЕЛЕНА МЕЖДУ
6-Ю СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ.

Колебательную и электронную энергию не рассматриваем (пока!)

Расчет сумм по состоянию, Q.

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{пост.}} &= \frac{V}{h^3} \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \\
 &= \left(\frac{V^{1/3}}{h} \times (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \right)^3 = \frac{3}{2} = \frac{3}{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{вращ.}} &= \frac{8\pi^2}{\sigma h^3} \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_x^2}{2I_x kT}} dM_x \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_y^2}{2I_y kT}} dM_y \times \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{M_z^2}{2I_z kT}} dM_z \\
 &= \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_x kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{(8\pi^2 I_y kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \times \frac{(8\pi^2 I_z kT)^{\frac{1}{2}}}{h} = \\
 &= b_1 \times B_2 \times \mathcal{B}_3 \times T^{\frac{3}{2}} = \times \frac{3}{2}
 \end{aligned}$$

Расчет поступательной и вращательной теплоемкости

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

$Q_{\text{пост.}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$ — число степеней свободы $Q_{\text{пост.}}$ $a + \frac{n}{2} \ln T$ $n -$

$Q_{\text{вращ.}} = Q^{n/2}$; $\ln Q_{\text{вращ.}} = \ln T + \frac{n}{2} \ln$ число степеней свободы

$c_V = \frac{n}{2} R$; $\frac{3}{2} R$ — поступательная; $\frac{3}{2} R$ (R) — вращательная

Число степеней свободы $\frac{3}{2} R$ — вращательная $\frac{3}{2} R$ (R) —

ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ это :

1. Низкая характеристическая температура, близко лежащие уровни энергии, возможность замены суммирования на интегрирование

+

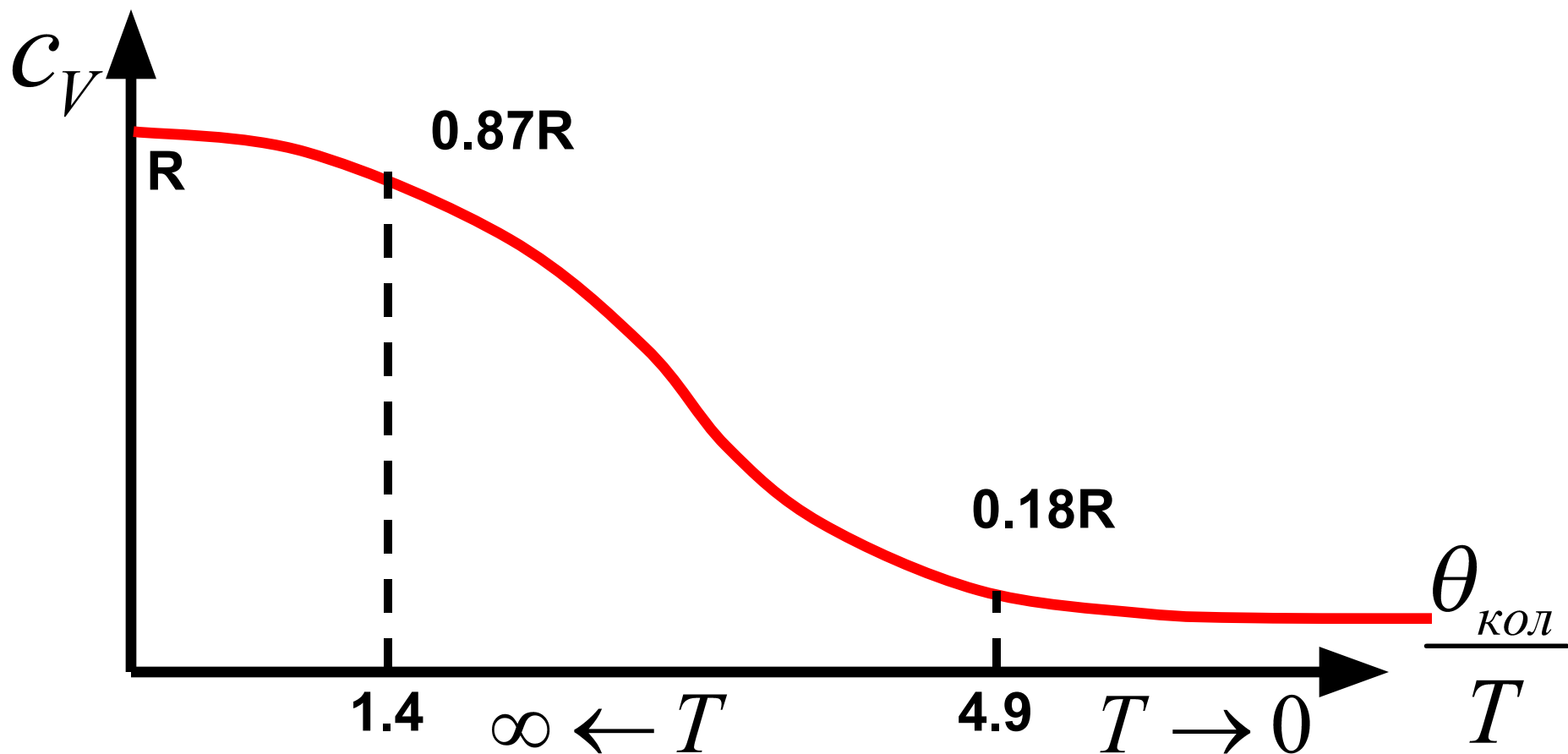
2. Конкретный вид интеграла:

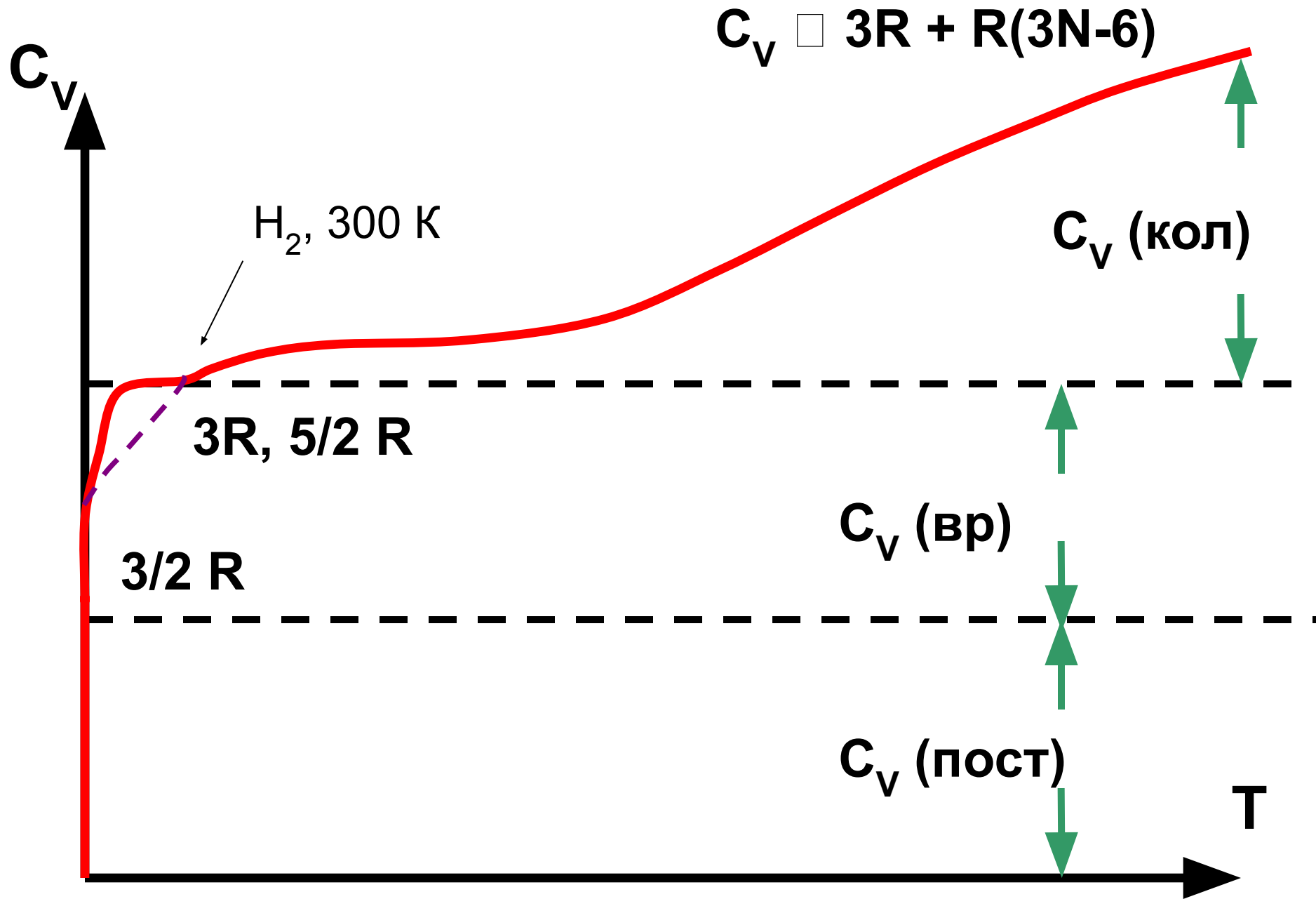
$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} T^{\frac{1}{2}}$$

ЗАКОН РАВНОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ не РАСПРОСТРАНЯЕТСЯ на
КОЛЕБАТЕЛЬНУЮ и ЭЛЕКТРОННУЮ ЭНЕРГИЮ

Колебательная теплоемкость, NH₃, 1000K

$$c_V = R \left(\frac{\theta_{\text{кол}}}{T} \right)^2 \exp \left(- \frac{\theta_{\text{кол}}}{T} \right) \times \left(\exp \left(- \frac{\theta_{\text{кол}}}{T} \right) - 1 \right)^{-2}$$





РАСЧЕТ КОНФИГУРАЦИОННОГО ИНТЕГРАЛА
ДЛЯ
РЕАЛЬНОГО ГАЗА

ЭНЕРГИЯ E И ИНТЕГРАЛ Z В ПРОСТРАНСТВЕ Ω :

$$E = E(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{i,y}; q_{i,y} \dots p_{N,z}; q_{N,z} \dots) + E + E + \dots$$

$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{i,y}; q_{i,y} \dots p_{N,z}; q_{N,z} \dots) = E(p_{1,x}; \dots p_{i,y} \dots p_{N,z}) + E(q_{1,x}; \dots q_{i,y} \dots q_{N,z} \dots)$$

$$Z = Z(p, q) \times Z_{\text{внут}} = Z(p) \times Z(q) \times Z_{\text{внут}}$$

$$Z = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(p_{1,x} \dots p_{N,z})}{kT}} dp_{1,x} \dots p_{N,z} \times \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(q_{1,x} \dots q_{N,z})}{kT}} dq_{1,x} \dots q_{N,z} \times Z$$

Конфигурационный интеграл :

$$Z_{\text{конф.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(q_{1x} \dots q_{Nz})}{kT}} dq_{1x} \dots q_{Nz}$$

$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{i,y}; q_{i,y} \dots p_{N,z}; q_{N,z} \dots) = E(p_{1,x}; \dots p_{i,y} \dots p_{N,z}) + E(q_{1,x}; \dots q_{i,y} \dots q_{N,z} \dots)$$

Как мы будем учитывать зависимость энергии от координат $q_{i,j}$ в фазовом пространстве?

$$E(p_{1,x}; q_{1,x} \dots p_{i,y}; q_{i,y} \dots p_{N,z}; q_{N,z} \dots) = E(p_{1,x}; \dots p_{i,y} \dots p_{N,z}) + E(q_{1,x} \dots; q_{i,y} \dots q_{N,z} \dots)$$

$$Z_{\text{конф.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(q_{1x} \dots q_{Nz})}{kT}} dq_{1x} \dots q_{Nz}$$

$$E(q_{1x} \dots q_{Nz}) = U_{1,2}(q_{1x} q_{1y} q_{1z} \dots q_{2z}) + U_{1,3}(q_{1x} \dots$$

Как мы учитывали зависимость энергии от координат $q_{i,j}$ в фазовом пространстве?

$$Q_{\text{ном.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3}$$

$$Q_{\text{ном.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{\varepsilon(p,q)}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z dq_x dq_y dq_z}{h^3} = \iiint_{\Omega} dq_x dq_y dq_z \times \iiint_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

$$V \times \iiint_{\Omega} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2kTm}} \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

$$Q_{\text{ном.}}(q_{i,x}; q_{i,y}, q_{i,z}) = V; \quad Z_{\text{ном.}}(q_{1,x}; q_{1,y}, \dots, q_{N,z}, \dots) = \frac{V^N}{N!} = Z_{\text{конф.}}$$

Как мы будем учитывать зависимость энергии от координат $q_{i,j}$ в фазовом пространстве?

$$Z_{\text{конф.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(q_{1x} \dots q_{Nz})}{kT}} dq_{1x} \dots q_{Nz}$$


$$E(q_{1x} \dots q_{Nz}) = U_{1,2}(q_{1x} q_{1y} q_{1z} \dots q_{2z}) + U_{1,3}(q_{1x} \dots$$

$$Z_{\text{конф.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(q_{1x} \dots q_{2z})}{kT}} \times \dots \times e^{-\frac{E(q_{N-1x} \dots q_{Nz})}{kT}} dq_{1x} \dots q_{Nz}$$

1. Упрощаем интеграл

$$Z_{\text{конф.}} = \iiint_{\Omega} e^{-\frac{E(q_{1x} \dots q_{Nz})}{kT}} dq_{1x} \dots q_{Nz}$$

3N
переменных



2. Вводим потенциал взаимодействия между молекулами (атомы)

$$E(r) = \frac{a}{r^6} - \frac{b}{r^{12}}$$

3. Считаем конфигурационный интеграл $Z_{\text{конф.}}$

Посчитаем давление:

Для идеального
газа:

$$Z_{\text{конф.}} = V$$

$$kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф.}}}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = p = RT \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V}$$

Для реального
газа:

$$kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф.}}}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = p = ? \quad \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

Упрощаем интеграл

$$E(\underbrace{q_{1x} \dots q_{nz}}_{3N}) = U_{1,2}(\underbrace{q_{1x} q_{1y} q_{1z} \dots q_{2z}}_6) + U_{1,3}(q_{1x} \dots)$$

$$e^{-\frac{E}{kT}} \underbrace{dq_{1x} \dots dq_{nz}}_{3N} = \prod_{ij} e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} \underbrace{dq_{1x} \dots dq_{nz}}_{3N}$$

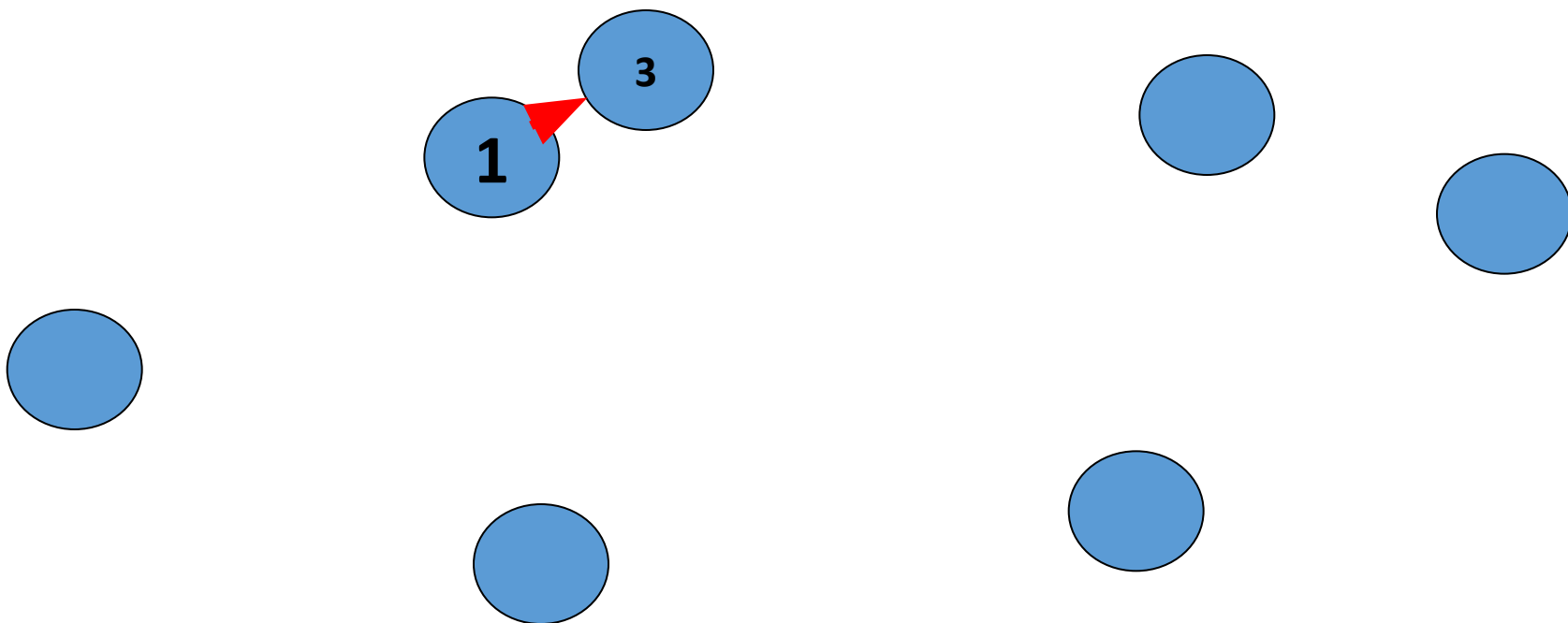
$$e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} = 1 + f_{ij}$$

$$\begin{aligned} U_{ij} \rightarrow 0, & \quad f_{ij} \rightarrow 0 \\ U_{ij} \rightarrow \infty, & \quad f_{ij} \rightarrow -1 \end{aligned}$$

$$e^{-\frac{U_{ij}}{kT}} = 1 + f_{ij}$$

$$\begin{aligned} e^{-\frac{E}{kT}} dq_{1x} \dots dq_{nz} &= \prod_{ij} (1 + f_{ij}) dq_{1x} \dots dq_{nz} \\ &= \left(1 + \sum_i f_{ij} + \sum_i f_{ij} f_{kl} + \dots \right) dq_{1x} dq_{Nz} \approx \\ &\approx \left(1 + \sum_i f_{ij} \right) dq_{1x} dq_{Nz}; \end{aligned}$$

$$\left(1 + \sum_i f_{ij} + \sum_i f_{ij} f_{kl} + \dots \right) \approx \left(1 + \sum_i f_{ij} \right)$$



$$U_{kl} \rightarrow 0; \quad f_{ij} \neq 0, \quad f_{ij} f_{kl} = 0 \quad (?)$$

$$\int_q \left(1 + \sum_i f_{ij} \right) \underbrace{dq_{1x} dq_{Nz}}_{3N} = V^N + V^{N-2} \int_q \sum_i f_{ij} \underbrace{dq_{ix} dq_{jz}}_6$$

$$= V^N + V^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \int_q f_{ij} \underbrace{dq_{ix} dq_{jz}}_6$$

$$= V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int_r f_{ij} \underbrace{dr_{x,ij} dr_{y,ij} dr_{z,ij}}_3$$

$$dr_{x,ij} dr_{y,ij} dr_{z,ij} = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$= V^N + V^{N-1} \frac{N^2}{2} \int_r 4\pi f_{ij}(r) r^2 dr$$

$$= V^N + V^N \frac{N^2}{2V} \beta = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) = Z_q$$

$$\ln Z_q = N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) = N \ln V + \frac{N^2}{2V} \beta$$

$$\boxed{\ln(1+x) \approx x, x \ll 1}$$

$$\ln Z_q = N \ln V + \frac{N^2}{2V} \beta;$$

$$F_{\text{конф.}} - E_0 = -kT \ln Z_q = -kTN \ln V - \frac{kTN^2}{2V} \beta$$

Вводим потенциал взаимодействия
между молекулами (атомами)

Потенциал Сазерленда

