

Klasyczna mechanika statystyczna Gibbsa III

Wypracowane dotychczas metody mechaniki statystycznej Gibbsa posłużyły nam jedynie do opisu gazu idealnego, co trudno uznać za oszałamiający sukces. Gdyby na tym miało się zakończyć, mechanika Gibbsa niewiele byłaby warta. Jednak jej metody można zastosować, choć nie bez trudności, do gazów rzeczywistych, w których występuje oddziaływanie między cząsteczkami gazu. Zmierzymy się z tym problemem, sprowadzającym się do wyliczenia sumy statystycznej, bowiem zastosujemy tutaj zespół kanoniczny. Ponadto rozważymy prosty model kryształu i policzymy jego pojemność cieplną.

Gaz rzeczywisty

- Funkcja Hamiltona gazu tworzonych przez N jednakowych cząsteczek o masie m ma postać

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (1)$$

gdzie drugi człon reprezentuje energię potencjalną spowodowaną oddziaływaniami między cząsteczkami gazu. Aby energię oddziaływania każdej pary cząstek uwzględnić tylko raz, a nie dwa razy biorąc $v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ oraz $v_{ji}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)$, wprowadzono dodatkowy warunek $i < j$ przy sumowaniu po indeksach i, j .

- Podstawiając funkcję Hamiltona (1) do wzoru na sumę statystyczną, znajdujemy

$$Q_N(T, V) \equiv \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T}\right] = \frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} Z_N, \quad (2)$$

gdzie całkę po pędach wykonano tak samo jak w przypadku gazu doskonałego, zaś wielkość Z_N zwana całką konfiguracyjną wynosi

$$Z_N \equiv \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \exp\left[-\beta \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right], \quad (3)$$

gdzie $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$. Widzimy, że cała trudność związana z uwzględnieniem oddziaływań międzycząstkowych polega na obliczeniu całki konfiguracyjnej.

- Wprowadźmy oznaczenie

$$e^{-\beta v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \equiv 1 + f_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (4)$$

dzięki któremu możemy napisać

$$\exp\left[-\beta \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right] = \prod_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N (1 + f_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)). \quad (5)$$

- Przyjmujemy teraz kluczowe założenie fizyczne, że średnia energia potencjalna cząsteczki gazu jest dużo mniejsza od energii kinetycznej, czyli

$$k_B T \gg \langle v_{ij} \rangle. \quad (6)$$

Innymi słowy zakładamy, że oddziaływanie ma tylko nieznaczny wpływ na zachowanie gazu, który będzie mocno przypominać gaz idealny.

- Jeśli spełniony jest warunek (6), argument eksponenty w definicji (4) jest po uśrednieniu małą liczbą, a co za tym idzie małą liczbą jest f_{ij} . Z tego powodu w iloczynie (5) uwzględnimy tylko człony liniowe w f_{ij} , co daje

$$\exp \left[-\beta \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right] = 1 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N f_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (7)$$

- Podstawiając wyrażenie (7) do definicji całki konfiguracyjnej (3), znajdujemy

$$Z_N = \int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \left(1 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N f_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right) = V^N + V^{N-2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \int d^3r_i d^3r_j f_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (8)$$

Łatwo policzyć, że ostatnia suma w wyrażeniu (8) daje $\frac{N(N-1)}{2}$ takich samych wyrazów, czyli

$$Z_N = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d^3r_1 d^3r_2 f_{12}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (9)$$

- Aby obliczyć ostatnią całkę, wprowadzamy zmienne środka masy pary cząsteczek 1 i 2

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}, \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (10)$$

i otrzymujemy

$$Z_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int d^3r f(\mathbf{r}), \quad (11)$$

gdzie wykonaliśmy całkowanie po \mathbf{R} , które daje V , zastąpiliśmy $N(N-1)$ przez N^2 bo $N \gg 1$ oraz usunęliśmy jako zbędne indeksy 12 przy f .

- Podstawiając wyrażenie (11) do wzoru (2), suma statystyczna przybiera postać

$$Q_N(T, V) = Q_N^0(T, V) \left(1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3r f(\mathbf{r}) \right), \quad (12)$$

gdzie $Q_N^0(T, V)$ jest sumą statystyczną gazu idealnego równą

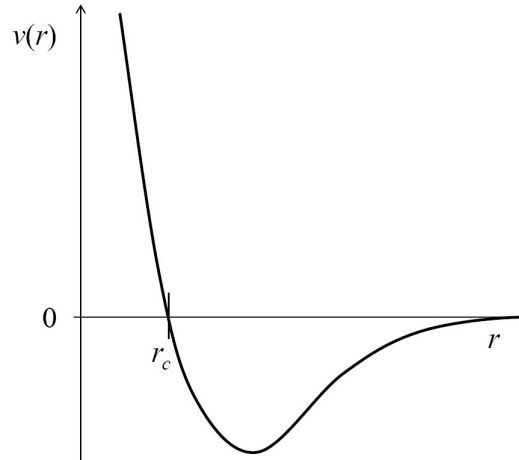
$$Q_N^0(T, V) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}}. \quad (13)$$

- Przyjmujemy, że potencjał międzycząsteczkowy nie zależy od orientacji wektora \mathbf{r} łączącego środka molekuł, lecz tylko od odległości między nimi $r \equiv |\mathbf{r}|$. Wówczas, wyrażając f zgodnie z definicją (4), mamy

$$\int d^3r f(\mathbf{r}) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 (e^{-\beta v(r)} - 1). \quad (14)$$

- Rysunek 1 pokazuje typowy przebieg potencjału międzycząsteczkowego: dla małych odległości jest silnie odpychający, zaś dla większych przyciągający. Przyjmiemy dla uproszczenia, że $\beta v(r) \gg 1$, gdy $r < r_c$ oraz $|\beta v(r)| \ll 1$ dla $r > r_c$. Wówczas

$$e^{-\beta v(r)} - 1 \approx \begin{cases} -1 & \text{gdy } r < r_c, \\ -\beta v(r) & \text{gdy } r > r_c. \end{cases} \quad (15)$$



Rysunek 1: Typowa postać potencjału międzycząsteczkowego.

Przy zastosowaniu przybliżenia (15), całka (14) wynosi

$$\int d^3r f(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3} r_c^3 + 4\pi\beta\alpha, \quad (16)$$

gdzie (dodatni) parametr α równy jest

$$\alpha \equiv \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 |v(r)|. \quad (17)$$

- Podstawiając wynik (16) do wyrażenia (12), znajdujemy ostateczną postać sumy statystycznej

$$Q_N(T, V) = Q_N^0(T, V) \left[1 + \frac{N^2}{V} \left(-\frac{2\pi r_c^3}{3} + \frac{2\pi\alpha}{k_B T} \right) \right], \quad (18)$$

która poza N , V i T zależy od dwóch parametrów dynamicznych: r_c , który można zidentyfikować z promieniem cząsteczki, i α , charakteryzujący wielkość przyciągania między cząsteczkami. Zwróćmy też uwagę, że zgodnie z logiką całego wyprowadzenia, drugi człon w nawiasie kwadratowym, będący poprawką pochodzącą od oddziaływania, jest dużo mniejszy od jedności.

- Energia swobodna równa jest

$$F(T, V) \equiv -k_B T \ln Q_N(T, V) = F^0(T, V) + \frac{2\pi r_c^3}{3} \frac{k_B T N^2}{V} - 2\pi\alpha \frac{N^2}{V}, \quad (19)$$

gdzie $F^0(T, V)$ jest energią swobodną gazu doskonałego. Aby otrzymać finalne wyrażenie na energię swobodną (19), skorzystaliśmy z przybliżenia $\ln(1+x) \approx x$, poprawnego, gdy $|x| \ll 1$.

- Energię wewnętrzną gazu znajdujemy jako

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B T - 2\pi\alpha \frac{N^2}{V}. \quad (20)$$

Widzimy, że oddziaływanie odpychające nie ma wpływu na energię wewnętrzną gazu, natomiast oddziaływanie przyciągające spowodowało jej zmniejszenie w porównaniu z gazem idealnym.

- Ciśnienie gazu obliczamy następująco

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{2\pi r_c^3}{3} \frac{k_B T N^2}{V^2} - 2\pi\alpha \frac{N^2}{V^2}. \quad (21)$$

Zgodnie z fizyczną intuicją, oddziaływanie odpychające zwiększa ciśnienie, natomiast przyciągające zmniejsza w porównaniu z gazem idealnym.

- Jest rzeczą ciekawą porównać uzyskany wynik (21) z ciśnieniem wynikającym z ustanowionego w drodze licznych eksperymentów równania stanu van der Waalsa¹, które zwykle zapisuje się w postaci

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T, \quad (22)$$

gdzie parametry a i b charakteryzują określony gaz. Jeśli człony z a i b uznać jedynie za małe poprawki, to ciśnienie gazu van der Waalsa można wyrazić jako

$$p = \frac{Nk_B T}{V} - a \frac{N^2}{V^2} + b \frac{k_B T N^2}{V^2}. \quad (23)$$

Porównując wyrażenia (21) i (23) otrzymujemy relacje

$$a = 2\pi\alpha, \quad b = \frac{2\pi}{3} r_c^3. \quad (24)$$

W ten sposób zrealizowaliśmy program mechaniki statystycznej - fenomenologiczne parametry a i b wyraziliśmy przez wielkości mikroskopowe α i r_c .

- Można się domyślić, że przedstawioną metodę obliczenia sumy statystycznej można systematycznie poprawiać, biorąc pod uwagę w równaniu (7) nie tylko wyrazy liniowe w f , ale kolejno wyrazy kwadratowe, kubiczne itd. Metodę tę nazywa się rozwinięciem *klastrowym*, *gronowym* czy *grupowym* (w języku polskim nie utrzymało się, niestety, jedno tłumaczenie angielskiego terminu *cluster expansion*). Wówczas w wyrażeniach na energię wewnętrzną i ciśnienie gazu pojawia się trzecia, czwarta i wyższe potęgi gęstości $\frac{N}{V}$, która jest małym parametrem rozwinięcia.

Prosty model kryształu

- Przyjmijmy, że kryształ to układ N niezależnych od siebie oscylatorów harmoniczych, których hamiltonian dany jest formułą

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{\chi}{2} (\mathbf{a}_i - \mathbf{r}_i)^2 \right), \quad (25)$$

w której χ jest modułem sprężystości, a \mathbf{a}_i położeniem równowagi i -tego oscylatora.

- Suma statystyczna wynosi

$$Q_N(T, V) = \int d^{3N} r \frac{d^{3N} p}{(2\pi\hbar)^{3N}} \exp \left[-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T} \right] = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Z_N, \quad (26)$$

¹Johannes Diderik van der Waals (1837 - 1923) - fizyk holenderski, laureat nagrody Nobla w dziedzinie fizyki w roku 1910 za badania równania stanu gazów i cieczy rzeczywistych.

gdzie nie uwzględniliśmy czynnika $1/N!$, gdyż oscylatory traktujemy jako rozróżnialne z powodu różnych położeń równowagi. Całki po pędach wykonaliśmy tak jak w przypadku gazu idealnego, a całka konfiguracyjna tym razem równa jest

$$Z_N = \prod_{i=1}^N \int d^3 r_i \exp\left(-\frac{\beta\chi}{2}(\mathbf{a}_i - \mathbf{r}_i)^2\right). \quad (27)$$

Wprowadziwszy zmienne $\mathbf{q}_i \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{a}_i$ i stosując współrzędne kartezjańskie znajdujemy

$$Z_N = \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq \exp\left(-\frac{\beta\chi}{2}q^2\right) \right]^{3N} = \left(\frac{2\pi k_B T}{\chi}\right)^{\frac{3N}{2}}. \quad (28)$$

Suma statystyczna wynosi więc

$$Q_N(T, V) = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{2\pi k_B T}{\chi}\right)^{\frac{3N}{2}} = \left(\frac{k_B T}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{\chi}}\right)^{3N}. \quad (29)$$

- Energię kryształu obliczamy jako

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Q_N(T, V) = 3Nk_B T, \quad (30)$$

co daje pojemność cieplną

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B. \quad (31)$$

Widzimy, że pojemność cieplna jednego mola substancji w postaci kryształu jest dwa razy większa niż pojemność cieplna jednego mola gazu.