X1-060 (2009/05/22)

ویریال و معادله یِ فان دِر والس

محمد خرمی mamwad@mailaps.org

بر اساس ِ قضیه یِ ویریال، تقریب ِ فان دِر والس [a] برا یِ معادله یِ حالت بررس‌ی می‌شود.

1 قضیه یِ ویریال

سیستم ی شامل ِ N ذره را در نظر ب‌گیرید. مکان ِ ذره یِ i را با $\mathbf{r}_i$، و نیرو یِ وارد بر ذره یِ i را با $\mathbf{F}_i$ نمایش می‌دهیم. ویریال ِ این سیستم را با $\mathcal{V}$ نشان می‌دهیم و آن را چن‌ین تعریف می‌کن‌یم.

$$\mathcal{V} := \overline{\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i}. \tag{1}$$

$\bar{X}$ میان‌گین ِ زمان‌ی یِ X است. داریم

$$\begin{aligned}\overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i} &= \overline{\mathbf{r}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i},\\ &= -\overline{\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i} + \overline{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i)},\\ &= -\overline{\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i}, \end{aligned} \tag{2}$$

که $\mathbf{p}_i$ تکانه یِ ذره یِ i است، و در تساوی یِ آخر از این استفاده شده که میان‌گین ـِ زمان‌ی یِ مشتق ـِ هر کمیت ـِ کران‌دار صفر است. هم‌چنین فرض شده مکان و تکانه یِ ذره کران‌دار اند. با فرض ـِ ارگُدیک‌بودن ـِ سیستم، می‌شود به جا یِ میان‌گین ـِ زمان‌ی میان‌گین ـِ مجموعه‌ای گذاشت:

$$\mathcal{V} = -\left\langle \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i \right\rangle, \tag{3}$$

که $\langle X\rangle$ میان‌گین ـِ مجموعه‌ای یِ X است. با استفاده از

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \nabla_{\mathbf{p}_i} H, \tag{4}$$

که H هَمیلتِن‌ی است، و با استفاده از قضیه یِ هم‌پارش داریم

$$\mathcal{V} = -3\, N\, k_{\mathrm{B}}\, T, \tag{5}$$

که T دما و k_{B} ثابت ـِ بُلتس‌مان [b] است. این‌ها را می‌شود در مثلَن [1] یافت.

2 گاز ـِ کامل

گاز ـِ کامل یک مجموعه ذره است که با هم برهم‌کنش ندارند. وقت ی چنین مجموعه ای در یک ظرف باشد، تنهانیرو یِ وارد بر ذره‌ها یِ گاز نیرو یِ ناشی از دیواره‌ها است. این نیرو عمود بر دیواره‌ها است و می‌شود آن را با فشار توصیف کرد، چن‌ان که $\mathrm{d}\mathbf{F}$ (نیرو یِ وارد بر بخش ی از دیواره به مساحت ـِ $\mathrm{d}S$) می‌شود

$$\mathrm{d}\mathbf{F} = \hat{\mathbf{n}}\, \mathrm{d}S\, P, \tag{6}$$

که $\hat{\mathbf{n}}$ بردار ـِ یکه یِ عمود بر دیواره به طرف ـِ بیرون، و P فشار است. این نیرو ناشی از تغییر ـِ تکانه یِ ذرات در اثر ـِ برخورد با دیواره است. ضربه یِ وارد بر یک دیواره یِ فرضی در $\mathbf{r}_i(t)$ به خاطر ـِ ذره یِ i را با $J_i(t)$ نمایش می‌دهیم. در این صورت،

$$\mathbf{F}_i = -\sum_a J_i(t)\, \delta(t - t_{i\,a})\, \hat{\mathbf{n}}[\mathbf{r}_i(t)], \tag{7}$$

که $t_{i\,a}$ زمان ـِ برخورد ـِ a ـِ ذره یِ i با دیواره است. از این‌جا فشار ـِ ناشی از ذره یِ i می‌شود

$$P_i = \sum_a J_i(t)\,\delta(t - t_{i\,a})\,\delta[\mathbf{r}_\parallel - \mathbf{r}_{i\,\parallel}(t)], \tag{8}$$

که $\mathbf{X}_\parallel$ تصویر ِ $\mathbf{X}$ بر دیواره است. با استفاده از

$$\delta[\mathbf{r}_\perp - \mathbf{r}_{i\,\perp}(t)] = \sum_a \frac{1}{v_{i\,\perp}(t)}\,\delta(t - t_{i\,a}), \tag{9}$$

که $X_\perp$ مئلفه یِ X در جهت ِ $\hat{\mathbf{n}}$ و $\mathbf{v}_i$ سرعت ِ ذره یِ i است، نتیجه می‌شود

$$P_i = J_i(t)\,v_{i\,\perp}(t)\,\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)]. \tag{10}$$

نیرو یِ وارد بر ذره یِ i با انتگرال‌گیری از این فشار به دست می‌آید:

$$\mathbf{F}_i = -\oint_{\partial V} \mathrm{d}S\;\hat{\mathbf{n}}\,P_i, \tag{11}$$

که ∂V دیواره یِ ظرف است. از آن‌جا،

$$\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i = -\oint_{\partial V} \mathrm{d}S\;\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r}\,P_i, \tag{12}$$

از ترکیب ِ (1) و (12) نتیجه می‌شود

$$\mathcal{V} = -\oint_{\partial V} \mathrm{d}S\;\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r}\,\overline{\left(\sum_i P_i\right)}, \tag{13}$$

یا

$$\mathcal{V} = -\oint_{\partial V} \mathrm{d}S\;\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r}\,\left\langle\sum_i P_i\right\rangle, \tag{14}$$

که نتیجه می‌دهد

$$\mathcal{V} = -\oint_{\partial V} \mathrm{d}S\;\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r}\,P. \tag{15}$$

از (10) دیده می‌شود $\langle P_i\rangle$ به $\mathbf{r}$ بسته‌گی ندارد. در واقع،

$$\langle P_i\rangle = \langle J_i(t)\,v_{i\,\perp}(t)\rangle\,\frac{1}{V}, \tag{16}$$

که V حجم ِ ظرف است. پس می‌شود P را از انتگرال ِ طرف ِ راست ِ (15) بیرون آورد. با استفاده از قضیه یِ دیورژانس،

$$\oint_{\partial V} \mathrm{d}S\;\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{r} = 3\,V, \tag{17}$$

و از آن‌جا،

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_0, \tag{18}$$

که $\mathcal{V}_0$ ویریال ِ ناشی از دیواره است:

$$\mathcal{V}_0 = -3\,P\,V. \tag{19}$$

از ترکیب ِ این‌ها با (5) نتیجه می‌شود

$$P\,V = N\,k_{\mathrm{B}}\,T. \tag{20}$$

این همان معادله یِ حالت ِ گاز ِ کامل است.

3 ذره‌ها یِ برهم‌کن‌ش‌دار

ذره‌ها یِ واقعی علاوه بر برهم‌کن‌ش با دیواره، بک یک‌دیگر هم برهم‌کن‌ش دارند. فرض می‌کن‌یم برهم‌کن‌ش ِ بین ِ دو ذره به فقط جابه‌جایی یِ نسبی یِ آن‌ها بسته‌گی دارد (تقارن ِ انتقالی)، در فاصله‌ها یِ دور به‌سرعت از بین می‌رود (جای‌گزیده‌گی)، و در فاصله‌ها یِ نزدیک به‌سرعت بزرگ و ران‌نده می‌شود. برهم‌کن‌ش را با یک انرژی‌یِ‌پتانسیل ِ دوذره‌ای ($U_{i\,j}$) نمایش می‌دهیم، که $U_{i\,j}$ تابع ِ $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ است. به این ترتیب نیرو یِ وارد بر ذره یِ i دو بخش دارد: یک بخش ناشی از دیواره، و یک بخش ناشی از بقیه یِ ذره‌ها. از این‌جا،

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_0 + \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \sum_j \mathbf{F}_{j\to i}, \tag{21}$$

که $\mathbf{F}_{j\to i}$ نیرو یی است که ذره یِ j به ذره یِ i وارد می‌کن‌د. داریم

$$\mathbf{F}_{j\to i} = -\nabla U_{i\,j}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \tag{22}$$

$U_{i\,j}$ به ازا یِ مقدارها یِ بزرگ ِ متغیر به‌سرعت به صفر، و به ازا یِ مقدارها یِ کوچک ِ متغیر به‌سرعت به بی‌نهایت می‌گراید. این تابع را با یک تابع ِ نرم برا یِ $\mathbf{r} \notin V_0$، و

یک برهم‌کن‌ش ـِ جسمِ‌سخت ($U_{ij} \to \infty$) برا یِ $\mathbf{r} \in V_0$ تقریب می‌کن‌یم. V_0 حجم ی اطراف ـِ یک ذره است که ذره‌ها یِ دیگر ن‌می‌توان‌ند وارد ـِ آن شوند.

برا یِ محاسبه یِ جمله یِ دوم ـِ طرف ـِ راست ـِ (21) دو ره‌یافت به کار می‌بریم. در ره‌یافت ـِ اول بخش ـِ جسمِ‌سخت ـِ برهم‌کن‌ش را مثل ـِ دیواره‌ها یی جدید در نظر می‌گیریم و برا یِ محاسبه یِ ویریال ـِ ناشی از آن روش ی مشابه ـِ روش ـِ بخش ـِ پیش به کار می‌بریم. در ره‌یافت ـِ دوم اثر ـِ برهم‌کن‌ش ـِ جسمِ‌سخت را به شکل ـِ تغییر در چگال‌ی یِ ذرات در اثر ـِ وجود ـِ ذرات ـِ دیگر وارد می‌کنیم و دوبخش ـِ برهم‌کن‌ش را با هم در نظر می‌گیریم.

3.1 جسم ـِ سخت و حجم ـِ مئثر

نیرو یِ ناشی از برهم‌کن‌ش ـِ جسمِ‌سخت وارد بر ذره یِ i را با $\mathbf{F}_i^{\mathrm{h}}$ نشان می‌دهیم. داریم

$$\begin{aligned}\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\mathrm{h}} &= \sum_{ij} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{j\to i}^{\mathrm{h}},\\ &= \frac{1}{2}\sum_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{j\to i}^{\mathrm{h}}.\end{aligned} \tag{23}$$

مشابه با (12) نتیجه می‌شود

$$(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{j\to i}^{\mathrm{h}} = \oint_{\partial V_{ij}} \mathrm{d}S\ \hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\, P_i, \tag{24}$$

که V_{ij} حجم ی اطراف ـِ ذره یِ j است که ذره یِ i ن‌می‌تواند وارد ـِ آن شود. به تفاوت ـِ علامت در طرف‌ها یِ راست ـِ (12) و (24) هم توجه کن‌ید. این تفاوت به خاطر ـِ آن است که در (24) بردار ـِ یکه یِ عمود بر مرز ($\hat{\mathbf{n}}$) را به طرف ـِ بیرون ـِ حجم ـِ V_{ij} (یعنی درون ـِ حجم ـِ باقی‌مانده برا یِ ذره یِ i) گرفته ایم. از این‌جا به بعد، با استدلال ی مشابه ـِ آن چه به (18) انجامید معلوم می‌شود

$$\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\mathrm{h}} = 3\,P\,\left(\frac{N}{2}\,V_0\right). \tag{25}$$

همه یِ V_{ij} ها را یک‌سان و برابر ـِ V_0 گرفته ایم. N را هم چن‌ان بزرگ گرفته ایم که بشود $(N-1)$ را با N تقریب کرد. از مقایسه یِ (25) با (19) دیده می‌شود اثر ـِ

برهم‌کنش ِ جسمِ‌سخت این است که به جا ی ِ حجم ِ V یک حجم ِ مئثر ($V_{\rm eff}$) ظاهر می‌شود:

$$V_{\rm eff} := V - N\,b, \tag{26}$$

که

$$b := \frac{V_0}{2}. \tag{27}$$

برا ی ِ محاسبه‌ ی ِ ویریال ِ ناشی از نیروها ی ِ نرم ($\mathbf{F}_i^{\rm s}$) هم بخش ِ نرم ِ انرژی ِ ی پتانسیل ($U_{i\,j}^{\rm s}$) را در نظر می‌گیریم. از رابطه ای مشابه با (23) نتیجه می‌شود

$$\sum_i \mathbf{r}_i\cdot\mathbf{F}_i^{\rm s} = -\frac{1}{2}\,\sum_{i\,j}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)\cdot\nabla U_{i\,j}^{\rm s}(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j), \tag{28}$$

و از آن‌جا،

$$\left\langle\sum_i \mathbf{r}_i\cdot\mathbf{F}_i^{\rm s}\right\rangle = -\frac{N^2}{2}\,\frac{1}{V}\,\int_V {\rm d}V\ \mathbf{r}\cdot\nabla U_{i\,j}^{\rm s}(\mathbf{r}). \tag{29}$$

این محاسبه تا مرتبه‌ ی ِ یک نسبت به انرژی ِ ی پتانسیل انجام شده و به همین خاطر چگالی ِ ی ذرات تا مرتبه‌ ی ِ صفر وارد شده، که V^{-1} است. باز هم تعداد ِ ذرات را زیاد، و انرژی‌ی ِ پتانسیل‌ها ی ِ دوذره‌ای را یک‌سان گرفته ایم. با فرض ِ این که $U_{i\,j}^{\rm s}$ به ازا ی ِ مقدارها ی ِ بزرگ ِ متغیر َ ش سریع‌تر از عکس ِ مکعب ِ اندازه‌ ی ِ متغیر صفر شود (جای‌گزیده‌گی)، می‌شود در حد ِ ترمودینامیک ناحیه‌ ی ِ انتگرال‌گیری در طرف ِ راست ِ رابطه‌ ی ِ بالا را کل ِ فضا گرفت. نتیجه می‌شود

$$\left\langle\sum_i \mathbf{r}_i\cdot\mathbf{F}_i^{\rm s}\right\rangle = -\frac{3\,N^2}{V}\,a, \tag{30}$$

که

$$a := -\frac{1}{2}\,\int_V {\rm d}V\ U_{i\,j}^{\rm s}(\mathbf{r}). \tag{31}$$

از ترکیب ِ (25) و (30) نتیجه می‌شود

$$\mathcal{V}-\mathcal{V}_0 = 3\,P\,N\,b - \frac{3\,N^2}{V}\,a, \tag{32}$$

3.2 تقریب ـِ حذف ـِ هم‌بسته‌گی‌ها یِ بیش‌ازدوجسم‌ی

داریم

$$\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \sum_j \mathbf{F}_{j\to i} = -\frac{1}{2} \sum_{i\,j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \nabla U_{i\,j}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \tag{33}$$

و از آن‌جا،

$$\mathcal{V} - \mathcal{V}_0 = -\frac{N^2}{2}\,\frac{1}{V} \int_V \mathrm{d}V\ \exp[-\beta\, U_{i\,j}(\mathbf{r})]\, \mathbf{r} \cdot \nabla U_{i\,j}(\mathbf{r}). \tag{34}$$

این بسیار شبیه ـِ (29) است، جز این که چگال‌ی یِ دوذره‌ای به کار رفته، که با $\exp(-\beta\, U)$ متناسب است. باز با فرض ـِ جای‌گزیده‌گی می‌شود در حد ـِ ترمودینامیک ناحیه یِ انتگرال‌گیری در طرف ـِ راست ـِ رابطه یِ بالا را کل ـِ فضا گرفت. پس،

$$\begin{aligned} \mathcal{V} - \mathcal{V}_0 &= \frac{N^2}{2\,\beta\, V} \int \mathrm{d}V\ \mathbf{r} \cdot \nabla \{\exp[-\beta\, U_{i\,j}(\mathbf{r})] - 1\}, \\ &= -\frac{3\,N^2}{2\,\beta\, V} \int \mathrm{d}V\ \{\exp[-\beta\, U_{i\,j}(\mathbf{r})] - 1\}. \end{aligned} \tag{35}$$

برا یِ محاسبه یِ این انتگرال، ناحیه یِ انتگرال‌گیری را دو بخش می‌کن‌یم. یک بخش به حجم ـِ V_0 که در آن انرژی یِ پتانسیل بسیار بزرگ است (بخش ـِ متناظر با برهم‌کن‌ش ـِ جسمِ‌سخت)، و بخش ـِ باقی‌مانده که در آن برهم‌کن‌ش نرم است. برا یِ انتگرال‌ده این تقریب را به کار می‌بریم.

$$\exp[-\beta\, U_{i\,j}(\mathbf{r})] = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \in V_0, \\ 1 - \beta\, U_{i\,j}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \notin V_0 \end{cases}, \tag{36}$$

که نتیجه می‌دهد

$$\mathcal{V} - \mathcal{V}_0 = \frac{3\,N^2}{\beta\, V}\, b - \frac{3\,N^2}{V}\, a. \tag{37}$$

تعریف‌ها یِ a و b به‌ترتیب هم‌ان (27) و (31) است.

3.3 معادله‌یِ‌حالت ـِ اصلاح‌شده

رابطه‌ها یِ (32) و (37) با هم یک تفاوت دارند، و آن در جمله یِ اول ـِ طرف ـِ راست است. اما این دوجمله هم تا مرتبه یِ یک نسبت به a و b یک‌سان اند. پس (32) و (37) تا

مرتبه یِ یک نسبت به a و b یک‌سان اند، که این هم‌ان مرتبه یِ اعتبار ِ این دورابطه است.
به این ترتیب معادله‌یِ‌حالت ِ اصلاح‌شده می‌شود

$$P\,V - P\,N\,b + \frac{N^2}{V}\,a = N\,k_{\mathrm{B}}\,T, \tag{38}$$

که تا مرتبه یِ یک نسبت به a و b هم‌ارز است با

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)\,(v - b) = k_{\mathrm{B}}\,T, \tag{39}$$

که v حجم ِ ویژه است:

$$v := \frac{V}{N}. \tag{40}$$

(39) هم‌ان معادله‌یِ‌حالت ِ فان دِر والس [a] است.

4 مرجع

[1] P. K. Pathria; “Statistical mechanics”, (Pergamon Press, 1993) chapter 2

5 اسم‌ها یِ خاص

[a] van der Waals

[b] Boltzmann