

НЕИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 74. Отклонение газов от идеальности

Уравнение состояния идеального газа часто может применяться с достаточной точностью к реальным газам. Это приближение, однако, может оказаться недостаточным, и тогда возникает необходимость в учете отклонений реального газа от идеальности, связанных со взаимодействием составляющих его молекул.

Мы сделаем это здесь, считая газ все же достаточно разреженным — настолько, чтобы можно было пренебречь тройными, четверными и т. д. столкновениями молекул и предположить, что их взаимодействие осуществляется лишь путем парных столкновений.

Для упрощения записи формул рассмотрим сначала одноатомный реальный газ. Движение его частиц можно рассматривать классически, так что его энергия напишется в виде

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^N \frac{p_a^2}{2m} + U, \quad (74,1)$$

где первый член есть кинетическая энергия N атомов газа, а U — энергия их взаимодействия друг с другом. У одноатомного газа U есть функция только взаимных расстояний атомов. Статистический интеграл $\int e^{-E(p, q)/T} d\Gamma$ разбивается на произведение интеграла по импульсам атомов и интеграла по их координатам. Последний имеет вид

$$\int \dots \int e^{-U/T} dV_1 \dots dV_N,$$

где интегрирование по каждому из $dV_a = dx_a dy_a dz_a$ производится по всему занимаемому газом объему V . Для идеального газа $U=0$, и этот интеграл был бы равен просто V^N . Ясно поэтому, что при вычислении свободной энергии по общей формуле (31,5) мы получим

$$F = F_{ид} - T \ln \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-\frac{U}{T}} dV_1 \dots dV_N, \quad (74,2)$$

где $F_{ид}$ — свободная энергия идеального газа. Прибавляя и вычитая из подынтегрального выражения по единице, перепишем

эту формулу в виде

$$F = F_{ид} - T \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int \left(e^{-\frac{U}{T}} - 1 \right) dV_1 \dots dV_N + 1 \right\}. \quad (74,3)$$

Для проведения дальнейших вычислений мы воспользуемся следующим формальным приемом. Предположим, что газ не только достаточно разрежен, но и что количество его достаточно мало — так, чтобы можно было считать, что в газе одновременно сталкивается не более одной пары атомов. Такое предположение несколько не повлияет на общность получающихся формул, ибо в силу аддитивности свободной энергии заранее известно, что она должна иметь вид $F = Nf(T, V/N)$ (см. § 24), и потому формулы, выведенные для небольшого количества газа, автоматически справедливы и для любого его количества.

Взаимодействие между атомами не очень мало только тогда, когда соответствующие два атома находятся очень близко друг от друга, т. е. практически сталкиваются. Поэтому подынтегральное выражение в формуле (74,3) заметно отлично от нуля только в тех случаях, когда какие-нибудь два атома очень близки друг к другу. Согласно сделанному предположению этому условию может удовлетворять одновременно не больше одной пары атомов, причем эту пару можно выбрать из N атомов $1/2 N(N-1)$ способами. Вследствие этого интеграл в (74,3) можно написать в виде

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \left(e^{-\frac{U_{12}}{T}} - 1 \right) dV_1 \dots dV_N,$$

где U_{12} — энергия взаимодействия двух атомов (каких именно — не имеет значения ввиду их одинаковости); U_{12} зависит уже только от координат каких-либо двух атомов. По всем остальным можно, следовательно, проинтегрировать, что даст V^{N-2} . Кроме того, можно, конечно, написать N^2 вместо $N(N-1)$, поскольку N — очень большое число; подставляя получающееся выражение в (74,3) вместо стоящего там интеграла и воспользовавшись тем, что $\ln(1+x) \approx x$ при $x \ll 1$, имеем¹⁾

$$F = F_{ид} - \frac{TN^2}{2V^2} \iint (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_1 dV_2,$$

где $dV_1 dV_2$ — произведение дифференциалов координат двух атомов.

Но U_{12} есть функция только взаимного расстояния обоих атомов, т. е. разностей их координат. Поэтому, если ввести вместо координат каждого из атомов координаты их общего центра инерции и их относительные координаты, то U_{12} будет зависеть

¹⁾ Мы увидим ниже, что первый член под знаком логарифма в формуле (74,3) пропорционален N^2/V . Поэтому произведенное разложение связано именно со сделанным выше предположением — не только плотность (N/V) газа мала, но и его количество невелико.

только от вторых (произведение дифференциалов которых мы обозначим через dV). По координатам общего центра инерции можно, следовательно, проинтегрировать, причем это даст снова объем V . Окончательно получаем

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2TB(T)}{V}, \quad (74,4)$$

где

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-U_{12}/T}) dV. \quad (74,5)$$

Отсюда находим давление $P = -\partial F/\partial V$:

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} \right) \quad (74,6)$$

(так как $P_{\text{ид}} = NT/V$). Это — уравнение состояния газа в рассматриваемом приближении.

Согласно теореме о малых добавках (§ 15) изменения свободной энергии и термодинамического потенциала при малом изменении внешних условий или свойств тела равны друг другу, причем одно берется при постоянном объеме, а другое — при постоянном давлении. Если рассматривать отклонение газа от идеальности как такое изменение, то из (74,4) можно непосредственно перейти к Φ . Для этого надо только в поправочном члене в (74,4) выразить объем через давление, причем это следует сделать по уравнению состояния идеального газа:

$$\Phi = \Phi_{\text{ид}} + NBP. \quad (74,7)$$

Отсюда можно выразить объем через давление:

$$V = \frac{NT}{P} + NB. \quad (74,8)$$

Все сказанное относилось к одноатомным газам. Те же формулы остаются, однако, в силе и для многоатомных газов. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия молекул друг с другом зависит не только от их взаимного расстояния, но и от взаимной ориентации. Если, как это почти всегда имеет место, вращение молекул может рассматриваться классически, то можно сказать, что U_{12} есть функция координат центров инерции молекул и каких-либо вращательных координат (углов), которые определяют их ориентацию в пространстве. Легко сообразить, что все отличие от случая одноатомного газа сведется к тому, что под dV_a надо будет понимать произведение дифференциалов всех перечисленных координат молекулы. Но вращательные координаты всегда можно выбрать таким образом, чтобы интеграл $\int dV_a$ был по-прежнему равен объему газа V . Действительно, интегрирование по координатам центра инерции дает этот объем V ,

а интегрирование по углам дает некоторую постоянную, причем углы могут быть всегда нормированы так, чтобы эта постоянная была равна единице. Поэтому все выведенные в этом параграфе формулы сохраняют тот же вид и для многоатомных газов с той лишь разницей, что в (74,5) dV есть теперь произведение дифференциалов координат, определяющих относительное расстояние между двумя молекулами, а также их относительную ориентацию¹⁾.

Все полученные формулы имеют смысл, разумеется, при условии сходимости интеграла (74,5). Для этого во всяком случае необходимо, чтобы силы взаимодействия между молекулами достаточно быстро убывали с расстоянием: на больших расстояниях U_{12} должна убывать быстрее, чем $1/r^3$ ²⁾.

Если это условие не удовлетворяется, то газ, состоящий из одинаковых частиц, вообще не может существовать как однородное тело. В этом случае на каждый участок вещества будут действовать очень большие силы со стороны удаленных частей газа.

Поэтому участки, находящиеся вблизи и вдаль от границы занимаемого газом объема, будут находиться в существенно различных условиях, в результате чего и нарушится однородность газа.

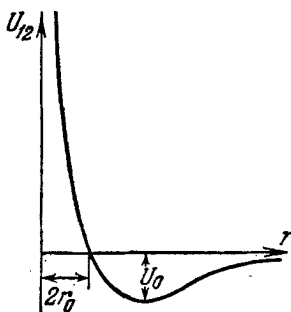


Рис. 11.

Для одноатомных газов функция $U_{12}(r)$ имеет вид, изображенный на рис. 11; по оси абсцисс отложено расстояние r между атомами. На малых расстояниях U_{12} увеличивается с уменьшением расстояния, что соответствует силам отталкивания между атомами; начиная примерно с места, где кривая пересекает ось абсцисс, она круто идет вверх, так что U_{12} скоро делается

чрезвычайно большой, соответственно взаимной «непроницаемости» атомов (на этом основании расстояние r_0 иногда называют радиусом атома). На больших расстояниях U_{12} медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Увеличение U_{12} с расстоянием соответствует взаимному притяжению атомов. Точка минимума U_{12} соответствует некоторому устойчивому равновесию. При этом абсолютное значение энергии в этой точке, U_0 , обычно невелико (U_0 — порядка величины критической температуры данного вещества).

¹⁾ Если частицы газа обладают спином, то вид функции U_{12} зависит, вообще говоря, от направления спинов. В этом случае к интегрированию по dV добавляется суммирование по направлениям спина.

²⁾ Для всех атомных или молекулярных газов это условие всегда выполняется — силы взаимодействия между электрически нейтральными атомами или молекулами (в том числе дипольными), усредненные по взаимным ориентациям частиц, убывают на больших расстояниях по закону $U_{12} \propto 1/r^6$ (см. III, § 89).

В случае многоатомного газа энергия взаимодействия имеет аналогичный характер, хотя, конечно, уже не может быть изображена в виде кривой рис. 11, так как является функцией от большего числа переменных.

Этих сведений о характере функции U_{12} достаточно для того, чтобы определить знак $B(T)$ в предельных случаях высоких и низких температур. При высоких температурах ($T \gg U_0$) во всей области $r > 2r_0$ имеем $|U_{12}|/T \ll 1$, и подынтегральное выражение в $B(T)$ (74,5) близко к нулю. Поэтому значение интеграла в основном определяется областью $r < 2r_0$, в которой U_{12}/T положительно и велико; в этой области, следовательно, подынтегральное выражение положительно, а потому положителен и весь интеграл. Таким образом, при высоких температурах $B(T)$ положительно.

Напротив, при низких температурах ($T \ll U_0$) основную роль в интеграле играет область $r > 2r_0$, в которой теперь U_{12}/T отрицательно и велико по абсолютной величине. Поэтому при достаточно низких температурах $B(T)$ должно быть отрицательным, причём зависимость $B(T)$ от температуры в основном определяется экспоненциальным множителем: $-\exp(U_0/T)$. Будучи положительным при высоких и отрицательным при низких температурах, $B(T)$ должно проходить при некоторой температуре через нуль¹⁾.

Наконец, рассмотрим процесс Джоуля—Томсона, происходящий с неидеальным газом. Изменение температуры при этом процессе определяется производной

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (74,9)$$

(см. (18,2)). Для идеального газа эта производная, естественно, обращается в нуль. Для газа же с уравнением состояния (74,8) получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) = \frac{N}{2C_p} \int \left[e^{-U_{12}/T} \left(1 - \frac{U_{12}}{T} \right) - 1 \right] dV. \quad (74,10)$$

Аналогично тому, как это было сделано для $B(T)$, легко убедиться в том, что при высоких температурах будет $(\partial T/\partial P)_W < 0$, т. е. переход газа в процессе Джоуля—Томсона от более высокого давления к более низкому приводит к повышению температуры газа. При низких температурах $(\partial T/\partial P)_W > 0$, т. е. тем-

¹⁾ Температура T_B , при которой $B(T_B) = 0$, называется *точкой Бойля*. Если изображать кривые зависимости величины PV/T от P при заданных T , то изотерма $T = T_B$ имеет при $P \rightarrow 0$ горизонтальную касательную и разделяет изотермы с положительным и отрицательным начальным наклоном (все изотермы начинаются из одной точки $PV/T = 1, P = 0$).

температура газа понижается вместе с уменьшением давления. При определенной для каждого газа температуре (*точка инверсии*) эффект Джоуля—Томсона должен, следовательно, менять знак¹⁾.

Задачи

1. Определить $B(T)$ для газа, частицы которого отталкиваются друг от друга по закону $U_{12} = \alpha/r^n$ ($n > 3$).

Решение. Пишем в (74,5) $dV = 4\pi r^2 dr$ и интегрируем по dr по частям (в пределах от 0 до ∞); после этого подстановкой $\alpha/Tr^n = x$ интеграл приводится к Γ -функции и получается

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\alpha}{T}\right)^{3/n} \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right).$$

2. *Летучестью* газа называется давление P^* , которое он имел бы при заданных значениях температуры и химического потенциала, будучи столь разреженным, чтобы его можно было считать идеальным. Определить летучесть газа с термодинамическим потенциалом (74,7).

Решение. Химический потенциал газа есть ($\mu_{ид}$ из (42,6))

$$\mu = \mu_{ид} + BP = T \ln P + \chi(T) + BP.$$

Приравнявая его по определению летучести к выражению $T \ln P^* + \chi(T)$, получим (с той же точностью, с которой справедливо выражение (74,7))

$$P^* = P \left(1 + \frac{BP}{T}\right) = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{2NB}{V}\right).$$

§ 75. Разложение по степеням плотности

Полученное в предыдущем параграфе уравнение состояния (74,6) представляет собой по существу первые два члена разложения давления по степеням $1/V$:

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \dots\right). \quad (75,1)$$

Первый член разложения соответствует идеальному газу. Второй член получается при учете парного взаимодействия молекул, а в следующих членах должно участвовать взаимодействие молекул по три, по четыре и т. д.²⁾

Коэффициенты B, C, \dots в разложении (75,1) называют вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами*. Для определения этих величин удобно начать с вычисления не свободной энергии, а потенциала Ω . Снова рассматриваем одноатомный газ и исходим из общей формулы (35,5), которая в применении к

¹⁾ Напомним, что мы рассматриваем слабо неидеальный газ, т. е. сравнительно малые давления. Только в этом приближении справедлив полученный результат — не зависящая от давления точка инверсии (ср. задачу 4 к § 76).

²⁾ Безразмерным малым параметром, по которому производится разложение, является в действительности отношение Nv_0/V «объема» одной молекулы v_0 к приходящему на одну молекулу объему газа V/N .