

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. Писем 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))

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

§ 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 .

газу из одинаковых частиц гласит:

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p, q)/T} d\Gamma_N. \quad (75,2)$$

Мы ввели множитель $1/N!$, после чего интегрирование производится просто по всему фазовому пространству системы N частиц (ср. (31,7)).

В последовательных членах суммы по N энергия $E_N(p, q)$ имеет следующий вид. При $N=0$, разумеется, $E_0(p, q) \equiv 0$. При $N=1$ это есть просто кинетическая энергия одного атома: $E_1(p, q) = p^2/2m$. При $N=2$ она складывается из кинетической энергии двух атомов и энергии их взаимодействия:

$$E_2(p, q) = \sum_{a=1}^2 \frac{p_a^2}{2m} + U_{12}.$$

Аналогично

$$E_3(p, q) = \sum_{a=1}^3 \frac{p_a^2}{2m} + U_{123},$$

где U_{123} — энергия взаимодействия трех атомов (не сводящаяся, вообще говоря, к сумме $U_{12} + U_{13} + U_{23}$), и т. д.

Подставим эти выражения в (75,2) и введем обозначение

$$\xi = \frac{e^{\mu/T}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT} d^3 p = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/T}. \quad (75,3)$$

Ниже мы увидим, что это выражение есть не что иное, как

$$\xi = \frac{P_{ид}}{T},$$

где $P_{ид}$ — давление идеального газа при данных T и V . Получим

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} \iint e^{-U_{12}/T} dV_1 dV_2 + \frac{\xi^3}{3!} \iiint e^{-U_{123}/T} dV_1 dV_2 dV_3 + \dots \right\}.$$

Каждая из U_{12} , U_{123} , ... есть функция только от взаимных расстояний атомов; поэтому, вводя относительные координаты атомов (скажем, относительно первого атома), мы уменьшим кратность интегралов на единицу, получив при этом по лишнему множителю V :

$$\Omega = -PV = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int e^{-U_{12}/T} dV_2 + \frac{\xi^3 V}{3!} \iint e^{-U_{123}/T} dV_2 dV_3 + \dots \right\}.$$

Наконец, разлагаем это выражение по степеням ξ ; получающийся ряд может быть представлен в виде

$$P = T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n, \quad (75,4)$$

где

$$J_1 = 1, \quad J_2 = \int (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_2, \quad (75,5)$$

$$J_3 = \iint (e^{-U_{123}/T} - e^{-U_{12}/T} - e^{-U_{13}/T} - e^{-U_{23}/T} + 2) dV_2 dV_3$$

и т. д. Интегралы J_n построены по очевидному закону: подынтегральное выражение в J_n заметно отлично от нуля, лишь если n атомов близки друг к другу, т. е. при столкновении n атомов.

Продифференцировав (75,4) по μ , мы получим число частиц в газе, так как

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Имея в виду, что согласно определению (75,3) $\partial \xi / \partial \mu = \xi / T$, получим

$$N = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n. \quad (75,6)$$

Два уравнения (75,4) и (75,6) определяют в параметрическом виде (параметр ξ) связь между P , V и T , т. е. уравнение состояния газа. Исключая из них ξ , можно получить уравнение состояния в виде ряда (75,1) с любым желаемым числом членов¹⁾.

§ 76. Формула ван-дер-Ваальса

В газах взаимодействие между молекулами весьма слабо. По мере его усиления свойства газа все больше отклоняются от свойств идеальных газов, и в конце концов газ переходит в конденсированное тело — жидкость. В последней взаимодействие между молекулами велико, и свойства этого взаимодействия (а потому и свойства жидкости) сильно зависят от конкретного рода

¹⁾ В первом приближении $P = T\xi$, $N = V\xi$, откуда $P = NT/V = P_{ид}$. Во втором приближении

$$P = T\xi \left(1 + \frac{J_2}{2}\xi\right), \quad N = V\xi (1 + J_2\xi);$$

исключая из этих равенств ξ (с той же точностью), получим

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{N^2 T}{2V^2} J_2,$$

что совпадает с (74,6).