

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).

жидкости. По этой причине невозможно, как уже указывалось, установить какие-либо общие формулы, которые бы количественно описывали свойства жидкости.

Можно, однако, найти некоторую *интерполяционную формулу*, качественно описывающую переход между жидкостью и газом. Эта формула должна давать правильные результаты в двух предельных случаях. Для разреженных газов она должна переходить в формулы, справедливые для идеальных газов. При увеличении же плотности, когда газ приближается к жидкости, она должна учитывать ограниченную сжимаемость вещества. Такая формула будет тогда качественно описывать поведение газа и в промежуточной области.

Для вывода такой формулы исследуем более подробно отклонение от идеальности при высоких температурах. Как и в предыдущих параграфах, будем сначала рассматривать одноатомный газ; по тем же соображениям, что и ранее, все получающиеся формулы будут в равной степени применимы и к многоатомным газам.

Описанный в § 74 характер взаимодействия атомов газа (рис. 11) позволяет определить вид первых членов разложения $B(T)$ по степеням обратной температуры; при этом мы будем считать малым отношение

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \quad (76,1)$$

Имея в виду, что U_{12} есть функция только расстояния r между атомами, пишем в интеграле (74,5) $dV = 4\pi r^2 dr$. Разбивая область интегрирования по dr на две части, пишем:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr.$$

Но при значениях r между 0 и $2r_0$ потенциальная энергия U_{12} в общем очень велика. Поэтому в первом интеграле можно пренебречь членом $\exp(-U_{12}/T)$ по сравнению с единицей. Тогда этот интеграл становится равным положительной величине $b = 16\pi r_0^3/3$ (если для одноатомного газа рассматривать r_0 как радиус атома, то b есть его учетверенный объем). Во втором интеграле везде $|U_{12}|/T \leq U_0/T \ll 1$. Поэтому можно разложить подынтегральное выражение в нем по степеням U_{12}/T , ограничившись первым исчезающим членом. Тогда второй интеграл становится равным

$$-\frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} |U_{12}| r^2 dr = -\frac{2a}{T},$$

где a — положительная постоянная. Таким образом, находим, что

$$B(T) = b - \frac{a}{T}. \quad (76,2)$$

Подставив это выражение в (74,4) и (74,7), находим свободную энергию газа

$$F = F_{ид} + \frac{N^2}{V}(bT - a) \quad (76,3)$$

и его термодинамический потенциал

$$\Phi = \Phi_{ид} + NP \left(b - \frac{a}{T} \right). \quad (76,4)$$

Искомую интерполяционную формулу можно получить из формулы (76,3), которая сама по себе не удовлетворяет необходимым условиям, так как не учитывает ограниченную сжимаемость вещества. Подставим в (76,3) выражение для $F_{ид}$ из (42,4). Мы получим тогда

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \quad (76,5)$$

При выводе формулы (74,4) для свободной энергии газа мы предполагали, что газ, хотя и недостаточно разрежен для того, чтобы считаться идеальным, однако все же имеет достаточно большой объем (так, чтобы можно было пренебречь тройными и т. д. столкновениями молекул), т. е. расстояния между молекулами в общем значительно больше, чем их размеры. Можно сказать, что объем V газа во всяком случае значительно больше чем Nb . Поэтому

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \approx \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

Следовательно, (76,5) можно написать в виде

$$\begin{aligned} F &= Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} (V - Nb) - \frac{N^2 a}{V} = \\ &= F_{ид} - NT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \end{aligned} \quad (76,6)$$

В таком виде эта формула удовлетворяет поставленным выше условиям, так как при больших V она переходит в формулу для свободной энергии идеального газа, а при малых V она обнаруживает невозможность беспредельного сжатия газа (при $V < Nb$ аргумент логарифма делается отрицательным).

Зная свободную энергию, можно определить давление газа:

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

или

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = NT. \quad (76,7)$$

Это и есть искомое интерполяционное уравнение состояния реального газа — *уравнение ван-дер-Ваальса*. Разумеется, оно является лишь одной из бесчисленных возможных интерполяционных формул, удовлетворяющих поставленным требованиям, и нет никаких физических оснований для выбора одной из них. Формула ван-дер-Ваальса является лишь наиболее простой и удобной¹⁾.

Из (76,6) можно найти энтропию газа

$$S = S_{ид} + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V}\right), \quad (76,8)$$

а затем его энергию $E = F + TS$.

$$E = E_{ид} - \frac{N^2 a}{V}. \quad (76,9)$$

Отсюда видно, что теплоемкость $C_v = (\partial E / \partial T)_v$ ван-дер-ваальсовского газа совпадает с теплоемкостью идеального газа, она зависит только от температуры и, в частности, может быть постоянной. Теплоемкость же C_p , как легко убедиться (см. задачу 1), зависит не только от температуры, но и от объема, и потому не может сводиться к постоянной.

Второй член в (76,9) соответствует энергии взаимодействия молекул газа; он, естественно, отрицателен, так как между молекулами в среднем преобладают силы притяжения.

Задачи

1. Найти $C_p - C_v$ для неидеального газа, описываемого формулой ван-дер-Ваальса.

Решение. С помощью формулы (16,10) и уравнения ван-дер-Ваальса находим:

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^2} (V - Nb)^2}.$$

2. Найти уравнение адиабатического процесса для ван-дер-ваальсовского газа с постоянной теплоемкостью C_v .

Решение. Подставляя в (76,8) $S_{ид} = N \ln V + Nc_v \ln T$ (несущественные постоянные опускаем) и приравнявая S постоянной, найдем соотношение

$$(V - Nb) T^{c_v} = \text{const.}$$

¹⁾ При конкретном применении этой формулы значения постоянных a и b следует выбирать так, чтобы получить наилучшее согласие с опытом. Постоянную b при этом уже отнюдь нельзя рассматривать как учетверенный объем молекулы, — даже в случае одноатомного газа.

Оно отличается от соответствующего уравнения для идеального газа заменой V на $V - Nb$.

3. Для такого же газа найти изменение температуры при расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 .

Решение. При расширении в пустоту остается постоянной энергия газа. Поэтому из формулы (76,9) (с $E_{ид} = NC_v T$) находим

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

4. Для ван-дер-ваальсовского газа найти зависимость точки инверсии процесса Джоуля—Томсона от температуры.

Решение. Точка инверсии определяется равенством $(\partial T / \partial V)_P = T/V$ (см. (74,9)). После подстановки T из (76,7) оно дает уравнение, которое должно быть решено совместно с (76,7). Алгебраическое вычисление приводит к следующей зависимости точки инверсии от давления:

$$T_{инв} = \frac{2a}{9b} \left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a} P} \right)^2.$$

При каждом давлении $P < a/3b^2$ имеется две точки инверсии, между которыми производная $(\partial T / \partial P)_W$ положительна, а вне этого интервала температур отрицательна. При $P > a/3b^2$ точки инверсии отсутствуют и везде $(\partial T / \partial P)_W < 0$.

§ 77. Связь вириального коэффициента с амплитудой рассеяния

При вычислении вириальных коэффициентов в §§ 74—76 мы исходили из классической статистики, что практически всегда оправдано. Представляет, однако, методический интерес вопрос о вычислении этих коэффициентов в квантовом случае; реально такой случай может представить гелий при достаточно низких температурах. Покажем, каким образом может быть вычислен второй вириальный коэффициент с учетом квантования парного взаимодействия частиц газа (*E. Beth, G. E. Uhlenbeck, 1937*). Мы будем рассматривать одноатомный газ, атомы которого не обладают электронным моментом; имея в виду случай гелия, будем для определенности считать также, что ядра атомов не имеют спина и что атомы подчиняются статистике Бозе.

В интересующем нас приближении достаточно сохранить в формуле (35,3), определяющей потенциал Ω , лишь первые три члена суммы по N :

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T} \right\}. \quad (77,1)$$

Здесь E_{1n} обозначают уровни энергии отдельного атома, а E_{2n} — уровни энергии системы двух взаимодействующих атомов. Нашей целью является вычисление лишь тех поправочных членов в термодинамических величинах, которые связаны с непосредственным

1) Рассмотренному в конце § 74 случаю соответствует верхняя точка инверсии при $P \rightarrow 0$ ($T_{инв} = 2a/b$). Нижняя точка инверсии при малых P в газе может отсутствовать ввиду его конденсации в жидкость.