

СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

§ 46. Взаимодействие между молекулами в неидеальных газах

До сих пор мы ограничивались изучением свойств настолько разреженных газов, чтобы взаимодействием между молекулами можно было пренебречь. Теперь мы перейдем к рассмотрению статистического поведения систем взаимодействующих частиц.

В § 6 мы уже коснулись вопроса о характере межмолекулярного взаимодействия. На больших расстояниях между молекулами это взаимодействие сводится к слабым силам притяжения, которые быстро убывают с расстоянием между центрами молекул. На малых расстояниях, когда молекулы вплотную подходят друг к другу, так что происходит взаимное проникновение их электронных оболочек, возникает весьма сильное отталкивание. Благодаря этому отталкиванию невозможно заметное проникновение молекул друг в друга и их деформация при столкновениях. В дальнейшем мы ограничимся одноатомным газом и будем считать, что взаимодействие зависит только от расстояния между атомами.

Ход потенциальной энергии взаимодействия двух молекул изображен на рис. 60. Мы будем предполагать, что силы притяжения являются настолько слабыми, что наибольшее значение потенциальной энергии притяжения — при сближении молекул вплотную (расстояние между центрами равно диаметру d). Но $|u(d)|$ все же мало по сравнению с тепловой энергией kT ,

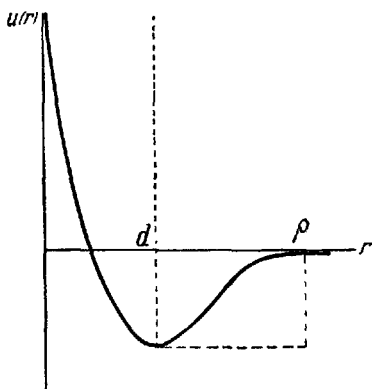


Рис. 60.

$$|u(d)| \ll kT. \quad (46,1)$$

Потенциальная энергия настолько быстро убывает с расстоянием, что она практически обращается в нуль уже при расстояниях между центрами молекул, составляющих несколько диаметров. Введем формально некоторое расстояние ρ , дальше которого взаимодействием можно полностью пренебречь. Это расстояние мы будем называть радиусом взаимодействия. Это означает, что истинную кривую потенциальной энергии мы заменим упрощенной кривой, изображенной на рис. 60 пунктиром и выражаемой формулой

$$u = \begin{cases} 0, & r \geq \rho, \\ -u(r), & \rho > r > d, \\ \infty, & d \geq r. \end{cases} \quad (46,2)$$

Здесь через r обозначено расстояние между центрами i -й и k -й молекул. Это означает, что взаимодействие отсутствует, когда расстояние между центрами молекул превышает ρ , представляет притяжение (знак минус при $u(r)$), когда расстояние между центрами меньше ρ , но больше d , так что молекулы непосредственно не соприкасаются, и превращается в очень сильное (бесконечно сильное в нашем приближении) отталкивание, когда молекулы приходят в непосредственный контакт. Величина ρ обычно равна трем-четырем диаметрам молекул.

Если газ не является очень плотным, то среднее расстояние между молекулами весьма велико по сравнению с их размерами. Поэтому можно считать, что, как правило, на расстояние взаимодействия одновременно сближается не более двух молекул сразу. Иначе говоря, можно считать, что молекулы взаимодействуют только парами. Такие конфигурации, когда в сфере взаимодействия одновременно находится «рой» из трех, четырех и так далее частиц, встречаются редко, и мы будем ими пренебрегать.

Вычислим функцию состояний газа при этом условии. Энергия всего газа ε может быть написана в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{кин}} + U. \quad (46,3)$$

Первый член в (46,3) выражает сумму кинетических энергий молекул. Он совпадает с энергией идеального газа. Второй член представляет потенциальную энергию взаимодействия молекул, зависящую только от их взаимных расстояний. Воспользовавшись этим выражением для ε , можно написать функцию состояний газа в виде

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \left(\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right)^N \left(\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N \right), \quad (46,4)$$

где $dV_1 \dots dV_N$ — произведение дифференциалов пространственных координат $dx dy dz$ для каждой молекулы. Первый множитель не отличается от соответствующей величины для идеального газа. В силу результатов § 37 его можно написать в виде

$$\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z = (2\pi mkT)^{3/2},$$

так что

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \left(\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N \right). \quad (46,5)$$

Здесь же нам нужно вычислить второй множитель, именуемый конфигурационным интегралом:

$$J = \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N. \quad (46,6)$$

Для его вычисления воспользуемся тем, что молекулы взаимодействуют между собой только попарно. Поэтому энергию взаимодействия можно представить в виде суммы энергий взаимодействия пар молекул

$$U = \sum u(r_{ik}), \quad (46,7)$$

где под парой мы подразумеваем две молекулы, сблизившиеся на расстояние, меньшее расстояния взаимодействия ρ . Энергия взаимодействия каждой пары обозначена через u ; она определена формулой (46,2). Число слагаемых в сумме (46,7) равно числу пар, образующихся в газе из N молекул. Оно равно числу сочетаний из N элементов по два, т. е. $\frac{N(N-1)}{2}$. При большом N можно считать это число равным $\frac{N^2}{2}$. Тогда

$$e^{-\frac{U}{kT}} = e^{-\frac{\sum u(r_{ik})}{kT}} = \prod e^{-\frac{u(r_{ik})}{kT}},$$

где произведение берется по всем парам, т. е.

$$e^{-\frac{U}{kT}} = e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}} \cdot e^{-\frac{u(r_{13})}{kT}} \dots \quad (46,8)$$

Это произведение содержит $\frac{N^2}{2}$ сомножителей. Каждый член в этом произведении при $r_{ik} > \rho$ стремится к единице, поскольку $u(r_{ik}) \rightarrow 0$. Удобнее ввести функцию f_{ik} , определенную равенством

$$f_{ik} = e^{-\frac{u(r_{ik})}{kT}} - 1, \quad (46,9)$$

которая стремится к нулю при $r_{ik} > \rho$ и отлична от нуля только при $r_{ik} < \rho$. Тогда, очевидно, $e^{-\frac{u(r_{ik})}{kT}} = 1 + f_{ik}$ и

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \prod (1 + f_{ik}) = (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{14}) \dots = \\ = 1 + (f_{12} + f_{13} + f_{14} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots \quad (46,10)$$

Действительно, попарные, тройные и так далее произведения функций f_{ik} по определению этой функции и в силу предположения об отсутствии роев всегда весьма малы. Так, например, для того, чтобы $f_{12} \cdot f_{13}$ было существенно отлично от нуля, нужно, чтобы одновременно были отличны от нуля f_{12} и f_{13} , т. е. одновременно малы (меньше ρ) расстояния r_{12} и r_{13} . Это значит, что первая, вторая и третья молекулы одновременно попали в область взаимодействия ρ , образовав не пару, а тройку молекул. Точно так же $f_{12} \cdot f_{13} \cdot f_{14}$ отлично от нуля, только если одновременно не равны нулю f_{12} , f_{13} и f_{14} . Последнее имеет место только тогда, когда первая, вторая, третья и четвертая молекулы одновременно оказались в области порядка ρ . Поэтому с достаточной степенью точности можно написать

$$e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) = 1 + \sum f_{ik}. \quad (46,11)$$

Число слагаемых в $\sum f_{ik}$ равно числу пар, т. е. $\frac{N^2}{2}$. Поскольку все молекулы одинаковы, можно считать, что все f_{ik} также одинаковы, так что

$$e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 + \frac{N^2}{2} f(r_{ik}). \quad (46,12)$$

Подставляя выражение $e^{-\frac{U}{kT}}$ из (46,12) в (46,6), имеем

$$J = \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 \dots dV_N = \int \left(1 + \frac{N^2}{2} f_{ik} \right) dV_1 \dots dV_N = \\ = \int dV_1 \dots dV_N + \frac{N^2}{2} \int f_{ik} dV_1 \dots dV_N. \quad (46,13)$$

Первый интеграл в (46,13) равен, очевидно, V^N . Во втором интегрирование по всем элементам объема, кроме i -го и k -го, дает

$$\int dV_1 \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_{k-1} dV_{k+1} \dots dV_N \int f_{ik} dV_i dV_k = \\ = V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k.$$

Таким образом,

$$J = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k.$$

Для выполнения последнего интегрирования введем сферические координаты с центром, помещенным в одной из молекул. Тогда $r_{ik} = r$ и

$$\int f_{ik} dV_i dV_k = \int \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) dV_i dV_k = \int dV \int \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr,$$

где 4π — результат интегрирования по углам. Поэтому, обозначив

$$4\pi \int \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr = \beta, \quad (46,14)$$

получаем

$$\int f_{ik} dV_i dV_k = V\beta.$$

Для J окончательное выражение будет следующим:

$$J = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right). \quad (46,15)$$

Подставляя выражение (46,15) для J в (46,5), имеем

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} V^N}{N! h^{3N}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} \beta \right) = Z_{ид} \left(1 + \frac{N^2 \beta}{2V} \right), \quad (46,16)$$

где через $Z_{ид}$ обозначена функция состояний идеального одноатомного газа. Заметим, что величина $\frac{N^2}{2V} \beta = \frac{N}{V} \cdot \frac{N\beta}{2}$ мала при малой плотности газа $\frac{N}{V}$.

§ 47. Уравнение состояния неидеального газа

С помощью функции состояний (46,16) можно вычислить термодинамические функции газа, слабо отклоняющегося от идеального. Мы ограничимся вычислением давления, поскольку уравнение состояния газа представляет первоочередный интерес.

Отклонение газа от идеального учитывается с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса, которое для малых плотностей газа может быть записано в виде

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \approx \frac{NkT}{V} + \frac{N^2 kTb}{V^2} - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (47,1)$$