

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

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

Поскольку в ходе расчетов предыдущего параграфа мы не учитывали «роев», полученные результаты относятся к малым плотностям газа. Простой расчет давления, основанный на функции состояния (46,16), приводит к выражению, в точности совпадающему с (47,1). Действительно, по (32,5) давление p равно

$$p = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = kT \frac{\partial \ln Z_{ид}}{\partial V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left(1 + \frac{N^2 \beta}{2V} \right) \approx \\ \approx p_{ид} + kT \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{N^2 \beta}{2V} \right) = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 kT \beta}{2V^2}. \quad (47,2)$$

Здесь, считая плотность малой, мы разложили логарифм в ряд по степеням величины $\frac{N^2 \beta}{2V}$, которая весьма мала по сравнению с единицей, и ограничились первым членом разложения.

Сравнивая формулу (47,2) с (47,1), убеждаемся в полной тождественности обоих выражений, если только положить

$$\frac{\beta}{2} = \frac{a}{kT} - b. \quad (47,3)$$

Таким образом, формула (47,2) представляет уравнение Ван-дер-Ваальса, теоретически выведенное для небольших плотностей газа. Предыдущий расчет относился к случаю одноатомных газов. Можно, однако, показать, что и в случае сложных многоатомных газов качественная сторона вывода не изменится, хотя явный вид величины β будет более сложным.

Для выяснения смысла постоянных a и b , фигурирующих в уравнении Ван-дер-Ваальса, рассмотрим подробнее величину β .

По определению

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr. \quad (47,4)$$

Подставляя в (47,4) выражение для $f(r)$, имеем

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr. \quad (47,5)$$

Разобьем интеграл (47,5) на две части — интеграл в промежутке $0 \leq r \leq d$ и в промежутке $d \leq r \leq \infty$, т. е.

$$\beta = 4\pi \int_0^d \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr + 4\pi \int_d^{\infty} \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr.$$

В первой области в силу (46,2) $e^{-\frac{u(r)}{kT}} \approx 0$, и в первом интеграле экспоненциальный член можно опустить. Во втором интеграле потенциальная энергия взаимодействия молекул в силу (46,1) мала по сравнению с тепловой энергией kT , так что можно приближенно написать

$$e^{-\frac{u(r)}{kT}} \approx 1 - \frac{u(r)}{kT} = 1 + \frac{|u(r)|}{kT}.$$

Тогда имеем

$$\beta = -4\pi \int_0^d r^2 dr + \frac{4\pi}{kT} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} d^3 + \frac{4\pi}{kT} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr.$$

Подставляя β в (47,3), получим

$$-\frac{2\pi d^3}{3} + \frac{2\pi}{kT} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr = \frac{a}{kT} - b. \quad (47,6)$$

Сравнивая в (47,6) коэффициенты при $\frac{1}{T}$ и постоянные члены, находим

$$b = \frac{2\pi d^3}{3} = 4v_0, \quad (47,7)$$

где v_0 — объем, занимаемый молекулой. Таким образом, постоянная b в уравнении Ван-дер-Ваальса оказывается равной учетверенному объему молекулы. Далее,

$$a = \frac{1}{2} \cdot 4\pi \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr.$$

Постоянная a выражается через интеграл от потенциальной энергии взаимодействия двух молекул. Поскольку функция $u(r)$ быстро убывает с расстоянием между молекулами, этот интеграл быстро сходится.

Таким образом,

$$\beta = \frac{2a}{kT} - 8v_0. \quad (47,8)$$

В зависимости от температуры β может быть как положительной, так и отрицательной. При достаточно низкой температуре $\beta > 0$, при высокой температуре $\beta < 0$.

Если подставить найденные нами выражения для постоянных a и b в уравнение Ван-дер-Ваальса, то получаем

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{4v_0 N}{V} - \frac{2\pi N}{VkT} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr \right). \quad (47,9)$$

В первом приближении, когда плотность газа достаточно мала, чтобы вероятностью одновременной встречи трех и более молекул в сфере взаимодействия можно было пренебречь, давление в неидеальном газе отличается от давления в идеальном газе двумя слагаемыми. Первое из них представляет отношение учетверенного объема всех молекул ко всему объему газа. Смысл этой (положительной) поправки к давлению состоит в том, что она учитывает объем реальных молекул.

Вторая поправка к давлению отрицательна и по абсолютной величине равна отношению

$$\frac{N^2}{2V} \left(\frac{4\pi}{V} \int_a^\infty |u(r)| r^2 dr \right).$$

Это отношение также имеет простой физический смысл. Величина

$$\frac{1}{V} \cdot 4\pi \int_a^\infty |u(r)| r^2 dr = \bar{u}$$

представляет собой среднее значение от потенциальной энергии взаимодействия пары молекул. Это среднее значение берется по всевозможным расстояниям молекул друг от друга, т. е. по всему объему, доступному для движения молекул. Тогда, очевидно, $\frac{N^2 \bar{u}}{2V}$ является средним значением энергии взаимодействия всех пар молекул, существующих в единице объема газа.

Вторая поправка характеризует, таким образом, уменьшение давления молекул газа на стенки сосуда из-за их притяжения друг к другу. Иначе можно выразить этот факт словами: в газе существует внутреннее давление, обусловленное притяжением молекул.

Как известно, уравнение Ван-дер-Ваальса описывает не только свойства газов со сравнительно малой плотностью, но также и весьма плотных газов и даже жидкостей. Однако в этом случае оно уже не может быть выведено теоретически и представляет чисто эмпирическое уравнение, которое должно рассматриваться как более или менее удачная экстраполяция из области малых плотностей. Как именно должна совершаться эта экстраполяция, видно из уравнения (47,1), если его переписать в виде

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V^2}. \quad (47,10)$$

Уравнение справедливо при

$$\frac{Nb}{V} \ll 1,$$

т.е. когда объем $4Nv_0$, занимаемый всеми молекулами, очень мал по сравнению с объемом газа.

Если, однако, плотность газа возрастает, что можно охарактеризовать уменьшение объема V при фиксированном N , то формула (47,10) теряет свою силу. Физически ясно, что при сжатии газа до предела при плотной упаковке молекул с минимальным зазором правильная формула для давления должна была бы указывать на бесконечное возрастание давления. Дальнейшее сжатие, связанное с деформацией атомов, было бы связано с такими огромными давлениями, которые были бы бесконечно велики по сравнению с обычными давлениями в газах или жидкостях. Из геометрических соображений ясно, что плотной упаковке шарообразных молекул соответствует объем системы, равный $4v_0N = Nb$. Следовательно, правильная формула для давления должна приводить к неограниченно возрастающим значениям p при $V \rightarrow Nb$. Между тем формула (47,10) не имеет подобного характера. Если, однако, рассматривать множитель $\left(1 + \frac{Nb}{V}\right)$ как результат разложения в ряд величины $\frac{1}{1 - \frac{Nb}{V}}$, то сразу получаем следующую формулу для давления:

$$p = \frac{NkT}{V\left(1 - \frac{Nb}{V}\right)} - \frac{N^2a}{V^2}, \quad (47,11)$$

удовлетворяющую требуемым условиям:

1) p неограниченно возрастает при $V \rightarrow Nb$;

2) при $V \gg Nb$ формула (47,11) переходит в теоретическую формулу (47,1).

Формула (47,11) является полным уравнением Ван-дер-Ваальса, описывающим состояние газов в широком интервале плотностей. Из самого характера вывода ясно, однако, что оно не может иметь того важного теоретического смысла, который имеет уравнение (47,1). При больших плотностях газа постоянные a и b не имеют уже точного смысла и могут лишь приближенно рассматриваться как характеристики объема молекул и их взаимодействия. Это видно, в частности, из того факта, что для получения количественного совпадения уравнения (47,11) с опытными данными приходится отказаться от постоянства величин a и b и считать их функциями температуры. Недобство последнего побудило многих исследователей предложить другие эмпирические уравнения состояния, Тем не менее,

Большим достоинством уравнения Ван-дер-Ваальса является то, что качественно оно очень правильно передает поведение газов и содержит указания на переход газа в жидкое состояние и критические явления.

§ 48. Метод коррелятивных функций и его применение к теории плотных газов и жидкостей

Мы видели, что прямое вычисление конфигурационного интеграла для системы взаимодействующих частиц оказывается достаточно сложной процедурой.

В последние годы в связи со стремлением создать статистическую теорию жидкостей усиленно развиваются различные методы подхода к рассмотрению статистических свойств систем взаимодействующих частиц. Одним из весьма эффективных оказался метод коррелятивных функций, развитый Н. Н. Боголюбовым и независимо Кирквудом, Борном и Грином.

В методе коррелятивных функций вычисление конфигурационного интеграла заменяется получением некоторой цепочки интегро-дифференциальных уравнений, связывающих между собой систему функций, характеризующих их взаимную корреляцию в пространственном расположении частиц.

Подчеркнем с самого начала, что метод коррелятивных функций является непосредственным следствием гиббсовской статистики. Нас в дальнейшем будет интересовать пространственное распределение системы взаимодействующих частиц.

Интегрируя распределение Гиббса по всем импульсам, находим выражение для вероятности данной конфигурации системы частиц:

$$d\omega_r = \int_p d\omega = \frac{1}{I} e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 dr_2 \dots dr_N, \quad (48,1)$$

где I — конфигурационный интеграл:

$$I = \int e^{-\frac{U}{kT}} dr_1 dr_2 \dots dr_N. \quad (48,2)$$

Если проинтегрировать $d\omega_r$ по координатам всех частиц, кроме одной, то получаем

$$d\omega_r^{(1)} = dr_1 \int e^{-\frac{U(r_1, r_2, \dots, r_N)}{kT}} dr_2 \dots dr_N. \quad (48,3)$$

Очевидно, что $d\omega_r^{(1)}$ представляет вероятность того, что частица № 1 находится в элементе объема dr_1 при любых положениях