

Нормировочный множитель, входящий в соотношение (17.12), равен

$$B_r = \left[\int_{R_0}^{R_{\max}} e^{-\frac{\gamma m M}{rkT}} r^2 dr \right]^{-1}.$$

Интеграл в этом выражении расходится при $R_{\max} \rightarrow \infty$. Это обстоятельство связано с отсутствием статистического равновесия вследствие растекания газа в космическое пространство. С физической точки зрения рассеивание атмосферы становится понятным, если учесть, что среди молекул всегда имеются такие, скорости которых превышают вторую космическую.

Характер полученных результатов не изменится, если учесть непостоянство температуры и состава атмосферы на различных расстояниях от Земли. Можно показать также, что более легкие частицы рассеиваются быстрее тяжелых.

§ 18. НЕИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

18.1*. Вычисление статистического интеграла для неидеального одноатомного газа

Наличие сил взаимодействия между молекулами реального газа осложняет вычисление статистического интеграла. Обычно расчет производится путем ряда приближений. При этом действительная газовая система описывается какой-нибудь упрощенной моделью. Основные допущения состоят в предположениях о малой плотности и малом радиусе действия сил притяжения между атомами.

Если энергию газа записать как

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (18.1)$$

то статистический интеграл (7.22) можно привести к виду

$$Z = \frac{1}{N! (2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right]^N \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N$$

(см. § 16). Здесь введено обозначение: $dV_i = (dxdydz)_i$.

Интеграл по импульсам нами уже вычислялся. Если использовать формулу (16.4), то

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N.$$

Вся трудность состоит в расчете оставшегося, так называемого конфигурационного интеграла. Если переменные не разделяются, то даже с помощью ЭВМ интегрирование оказывается невозможным, так как это $3N$ -кратный интеграл.

Предположим, что всю потенциальную энергию можно разбить на слагаемые, соответствующие взаимодействиям отдельных пар частиц:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k).$$

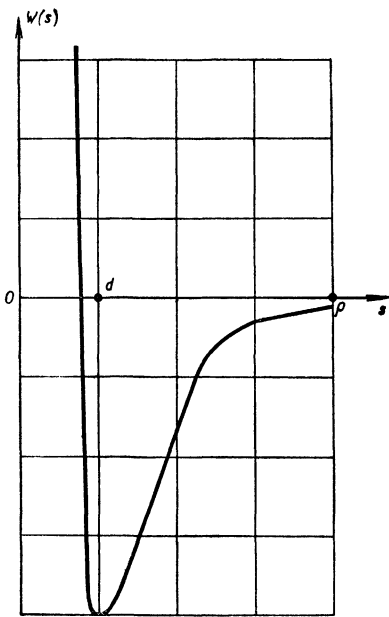


Рис. 25

Далее допустим, что взаимодействие между любыми двумя атомами зависит только от расстояния между ними:

$$U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) = W(r_{ik}),$$

где $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$.

Функция $W(s)$ одна и та же для всех пар атомов (s — расстояние между их центрами). Примерный ход этой кривой дан на рисунке 25. Отрезок d приблизительно равен сумме радиусов атомов. При $s < d$ происходит взаимное проникновение атомов друг в друга, сопровождающееся деформацией электронных оболочек. При этом возникает отталкивание, предотвращающее дальнейшее сближение. При $s > d$ взаимодействие имеет характер притяжения. Обычно силы взаимодействия частиц быстро убывают с расстоянием, так что при $s > \rho$, где ρ примерно в 3—4 раза больше

d , они практически равны нулю.

Точный вид кривой $W(s)$ обычно неизвестен. На практике для представления функции $W(s)$ используется много различных полуэмпирических аналитических выражений. Среди них широко известны потенциал Леннарда-Джонса

$$W(s) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{s} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s} \right)^6 \right],$$

функция Морзе

$$W(s) = D [1 - e^{-a(s-d)}]^2$$

и др. (Здесь ϵ , D , σ , a и d — постоянные, подбираемые по данным эксперимента. $s = d$ есть точка минимума кривой $W(s)$, ϵ и D — глубина потенциальной ямы, $\sigma = d/2^{1/6}$.)

Для последующих выкладок потенциальную энергию взаимодействия всех атомов удобнее записать в виде однократной суммы:

$$U = \sum_{i, k} W(r_{ik}).$$

Суммирование ведется по всем возможным парам атомов. Тогда

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \prod_{i, k} e^{-\frac{W(r_{ik})}{kT}}. \quad (18.2)$$

Введем вспомогательные функции

$$f_{ik} = e^{-\frac{W(r_{ik})}{kT}} - 1.$$

С их помощью формулу (18.2) можно представить как

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{U}{kT}} &= \prod_{i, k} (1 + f_{ik}) = \\
 &= (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + f_{1, N})(1 + f_{23}) \dots (1 + f_{N-1, N}) = \\
 &= 1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{1N} + f_{23} + \dots + f_{N-1, N} + \\
 &\quad + f_{12}f_{13} + \dots
 \end{aligned} \tag{18.3}$$

В сумме (18.3) произведениями f_{ik} можно пренебречь. Как легко видеть, величина f_{ik} заметно отлична от нуля, если $r_{ik} < \rho$. В этом интервале функция $W(r_{ik})$ не мала по модулю. Чтобы произведение, например $f_{12}f_{13}$, не было пренебрежимо мало, необходимо одновременное выполнение двух неравенств: $r_{12} < \rho$ и $r_{13} < \rho$. Это означает, что три атома оказались в один момент на небольшом расстоянии друг от друга в пределах сферы радиуса ρ . Если газ достаточно разрежен, то вероятность образования таких групп из трех и более частиц очень мала. Поэтому тройными и большей кратности столкновениями атомов газа можно пренебречь, что и позволяет ограничиться линейными по f_{ik} членами в формуле (18.3). Строгое математическое исследование этого вопроса подтверждает сделанный качественный вывод.

Итак, в силу сказанного с достаточной точностью

$$e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 + \sum_{ik} f_{ik}$$

и

$$\begin{aligned}
 \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N &= \int (1 + \sum_{i, k} f_{ik}) dV_1 dV_2 \dots dV_N = \\
 &= \int dV_1 dV_2 \dots dV_N + \sum_{i, k} \int f_{ik} dV_i dV_k \int dV_1 dV_2 \dots \\
 &\quad \dots dV_{i-1} dV_{i+1} \dots dV_{k-1} dV_{k+1} \dots dV_N.
 \end{aligned} \tag{18.4}$$

Первый интеграл в (18.4) равен V^N , где V — объем системы. Вследствие полной одинаковости и равноправия всех частиц отдельные слагаемые в сумме по i и k в выражении (18.4) будут численно равны. Из этого следует:

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k.$$

Объясним появление множителя $\frac{N^2}{2}$. Число слагаемых в сумме равно числу всевозможных пар частиц. Его можно найти как число сочетаний из N по 2. При $N \gg 1$

$$C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}.$$

Для вычисления интеграла от f_{ik} введем сферические координаты

r , θ и φ с центром, помещенным на i -й частице. Они служат для задания положения k -й молекулы относительно i -й.

$$\begin{aligned} \int f_{ik} dV_i dV_k &= \int dV_i \int f_{ik} dV_k = \int dV_i \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \\ &= 4\pi V \int_0^\infty \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr. \end{aligned} \quad (18.5)$$

Последний интеграл в (18.5) зависит от конкретного вида кривой $W(r)$ и не может быть вычислен в общем виде. Введем обозначение:

$$\beta = 4\pi \int_0^\infty \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr. \quad (18.6)$$

Тогда получаем, во-первых,

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

во-вторых,

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \dots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \beta$$

и, в-третьих,

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left(1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right). \quad (18.7)$$

Вычисление статистического интеграла для неидеального газа завершено. Отличие от идеального газа состоит в множителе

$$1 + \frac{\beta N^2}{2V}.$$

Параметр β при заданном законе взаимодействия частиц будет зависеть только от температуры.

18.2. Уравнение состояния реального одноатомного газа

Уравнение состояния реальных газов, предложенное Ван-дер-Ваальсом

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT, \quad (18.8)$$

значительно точнее описывает свойства газов, чем уравнение Менделеева — Клапейрона. Дадим теоретическое обоснование введению поправок a и b .

Сначала учтем, что $\frac{Nb}{V} \ll 1$. Используем приближенную формулу

$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x \quad (|x| \ll 1),$$

с помощью которой уравнение (18.8) можно записать так:

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2bkT}{V^2} - \frac{N^2a}{V^2}. \quad (18.9)$$

Затем выведем термическое уравнение состояния для газа, пользуясь выражением для статистического интеграла (18.7) и термодинамическим соотношением (12.7). Свободная энергия неидеального газа равна

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - kT \ln \left(1 + \frac{\beta N^2}{2V} \right).$$

В интеграле (18.6) подынтегральная функция всюду ограничена и отлична от нуля только на малом отрезке вблизи начала координат при $r \leq \rho$. Поэтому

$$\int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr \approx \int_0^{\rho} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr = \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] \frac{1}{3} \rho^3 \sim d^3.$$

Отсюда следует малость величины β .

Если помимо этого мала плотность газа и невелико также общее число частиц в системе, то имеет место неравенство

$$\frac{\beta N^2}{2V} \ll 1.$$

Проведем дальнейший расчет для этого случая. (Существенно, что результат оказывается правильным и для любой массы газа, взятого при той же плотности и температуре. Это связано с аддитивностью свободной энергии и ее специфической зависимостью (13.9) от числа частиц.)

Согласно приближенной формуле

$$\ln(1+x) \approx x \quad (|x| \ll 1)$$

получаем:

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - kT \frac{\beta N^2}{2V}.$$

На основании (12.7)

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{\beta N^2 kT}{2V^2}. \quad (18.10)$$

Очевидно, что выражения (18.9) и (18.10) совпадут, если

$$\beta = 2 \left(\frac{a}{kT} - b \right). \quad (18.11)$$

Если представить формулу (18.6) для β в виде (18.11), то выяснится физический смысл поправок a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

По определению

$$\beta = 4\pi \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr.$$

Разобьем этот интеграл на два слагаемых:

$$\beta = 4\pi \int_0^d \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr + 4\pi \int_d^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr. \quad (18.12)$$

В области, где $r \leq d$,

$$e^{-\frac{W(r)}{kT}} \ll 1$$

и

$$4\pi \int_0^d \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr \approx -4\pi \int_0^d r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} d^3.$$

Так как d равно удвоенному радиусу молекулы, то первое слагаемое в (18.12) по модулю равно восьмикратному объему атома v_0 .

Допустим теперь, что

$$|W(d)| \ll kT. \quad (18.13)$$

Точка d есть точка минимума потенциальной кривой, при других значениях r $|W(r)| < |W(d)|$. Поэтому $|W(r)| \ll kT$, если $r \geq d$. Физический смысл соотношения (18.13) заключается в следующем: предполагается, что силы взаимодействия невелики и их вклад в общую энергию системы значительно меньше, чем от поступательного движения частиц.

В области $r \geq d$ примем приближенное соотношение

$$e^{-W(r)/kT} \approx 1 - \frac{W(r)}{kT} = 1 + \frac{|W(r)|}{kT},$$

которое будет достаточно точным в силу неравенства (18.13). Тогда

$$4\pi \int_d^{\infty} \left[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr \approx \frac{4\pi}{kT} \int_d^{\infty} |W(r)| r^2 dr.$$

Отсюда

$$b = 4v_0; \quad a = 2\pi \int_d^{\infty} |W(r)| r^2 dr.$$

Поправка a может быть истолкована следующим образом: выражение

$$\frac{4\pi}{V} \int_d^{\infty} |W(r)| r^2 dr = \bar{U}_{вз}$$

есть средняя энергия взаимодействия двух молекул, если усреднение производится по всем возможным положениям этих частиц внутри объема, занимаемого газом (расстояния, меньшие d , исключаются из рассмотрения). Добавочное слагаемое в первой скобке уравнения Ван-дер-Ваальса (18.8)

$$\frac{N^2 a}{V^2} = \frac{N^2}{2} \cdot \frac{\bar{U}_{вз}}{V} \quad (18.14)$$

есть энергия взаимодействия всех пар молекул, приходящаяся на единицу объема. Добавочное слагаемое (18.14) есть «внутреннее давление» в газе, возникающее за счет притяжения частиц. Именно на столько меньшее давление оказывает реальный газ на стенки сосуда по сравнению с идеальным газом, занимающим тот же объем при той же температуре.

Nb есть учетверенный собственный объем всех молекул, если их представить в виде твердых непроницаемых шариков. Смысл этой поправки заключается в том, что для реальных газов молекулы нельзя рассматривать как материальные точки.

Переход от теоретической формулы (18.9) к обычной форме записи уравнения Ван-дер-Ваальса (18.8) обосновывается в рамках той же приближенной модели. В пределах точности расчета оба выражения дают одни и те же результаты, но формула (18.8) учитывает еще и следующий эффект: при сжатии газа по мере приближения объема к значению Nb давление должно неограниченно возрастать.

Уравнение Ван-дер-Ваальса с большой точностью описывает свойства разреженных газов при достаточно высоких температурах. Но в плотном газе и при температурах, близких к температуре конденсации, это уравнение в количественном отношении неудовлетворительно. Поэтому неоднократно предлагались другие, более точные уравнения состояния реальных газов. Широкое использование уравнения Ван-дер-Ваальса связано, во-первых, с его относительно простой математической структурой, а во-вторых, с тем, что оно качественно правильно передает свойства плотных газов и содержит указания на переход в жидкое состояние и критические явления.

Вне границ применимости используемой модели газа (низкая плотность, высокая температура и т. д.) константам a и b уже нельзя приписывать тот физический смысл, о котором говорилось выше. Это эмпирические постоянные, которые подбираются так, чтобы уравнение (18.10) было более точным. Естественно, что они будут иметь различные значения в разных интервалах плотностей и температур.