

Отсюда определяем v_k , p_k и T_k :

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (1.24)$$

Из этих формул следует, что

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (1.25)$$

В действительности это отношение для большинства веществ ближе к 3.7.

В гл. VIII приведены более подробные сведения и указан более общий вывод формул типа (1.24), пригодный и для других уравнений состояния.

1.8. Уравнения Дитеричи, Бертело, Камерлинг-Оннеса

В 1899 г. Дитеричи предложил несколько видоизменить уравнение Ван-дер-Ваальса. По Ван-дер-Ваальсу, каков бы ни был закон взаимодействия молекул, давление поверхностного слоя вещества на внутренние слои должно быть пропорционально, во-первых, числу «притягивающих молекул», стремящихся вовлечь любую молекулу, находящуюся в поверхностном слое, внутрь тела, т. е. пропорционально плотности, и, во-вторых, оно должно быть пропорционально числу «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, т. е. еще раз должно быть пропорционально плотности. Следовательно, в результате внутреннее давление должно быть пропорционально квадрату плотности, или, иначе, обратно пропорционально квадрату мольного (или удельного) объема.

Дитеричи внес в это рассуждение поправку. Он прежде всего обратил внимание на различие понятий объемной, поверхностной и линейной плотности. Линейная плотность, пропорциональная числу молекул, расположенных вдоль линии, равна кубическому корню из объемной плотности. Поверхностная плотность, пропорциональная числу молекул, расположенных на поверхности, равна квадрату кубического корня из объемной плотности. Дитеричи указал, что, выясняя зависимость внутреннего давления от плотности, надо число «притягивающих молекул», распределенных внутри объема, считать, как это и было сделано выше, пропорциональным объемной плотности, но число «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, следует считать пропорциональным поверхностной, а не объемной плотности. Это верно, если разумеется под «слоем притягиваемых молекул» поверхностный мономолекулярный слой, т. е. слой, толщина которого не превышает диаметра молекулы. Таким образом, вместо a/v^2 для внутреннего давления получается $a/v^{1/3}$. Ван-дер-ваальсовскую объемную поправку Дитеричи оставил без изменения и придал уравнению состояния такой вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^{1/3}}\right)(v - b) = RT. \quad (1.26)$$

Форма изотерм, вычерченных по этому уравнению, мало отличается от изотерм, вычерченных по уравнению Ван-дер-Ваальса. Для критического состояния получается

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{15}{4} = 3,75, \quad (1.27)$$

что ближе к действительности, чем значение, полученное по (1.25). Дитеричи предложил также другое, но менее удобное для расчетов уравнение состояния:

$$p = \frac{RT}{v - b} e^{-\frac{a}{vT}} \quad (1.28)$$

Вышеприведенные соображения о зависимости внутреннего давления от плотности имеют грубо ориентировочный характер. При ближайшем рассмотрении вопрос оказывается много сложнее. В частности, несомненно, что внутреннее давление зависит не только от плотности, но и от температуры.

Учитывая, что внутреннее давление при повышении температуры, вообще говоря, убывает, Бертелло предложил следующее уравнение состояния:

$$\left(p + \frac{a}{v^2T}\right)(v - b) = RT. \quad (1.29)$$

Для слабо сжатых газов это уравнение лучше других согласуется с данными опыта, но при большой степени сжатия и, в особенности, при переходе к конденсированному состоянию и оно оказывается совершенно неудовлетворительным.

Различными авторами было предложено большое число уравнений состояния. Здесь упомянем лишь еще одно уравнение, предложенное Камерлинг-Оннесом и предназначенное для точного описания данных опыта. Это эмпирическое уравнение. Неприятной особенностью эмпирических уравнений является необходимость обновления и усовершенствования их. Точность эксперимента быстро растет; поэтому постоянно возникает необходимость вносить в старые эмпирические формулы поправки или, если формулы эти не были приспособлены по своему виду к уточнению путем поправок, приходится взамен старых подыскивать новые формулы. Уравнение Камерлинг-Оннеса построено с таким расчетом, чтобы всегда имелась возможность привести это уравнение к согласию с данными опыта простым вписыванием дополнительных членов, без изменения формы уравнения. Оно таково:

$$pv = A \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}\right). \quad (1.30)$$

Здесь $A = RT$. Коэффициенты B, C, \dots, F называются *вириальными коэффициентами* и представляются в виде многочленов, расположенных по возрастающим степеням T :

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^3} + \frac{b_5}{T^4}.$$

Аналогичный вид имеют многочлены для C, D, E, F . Уравнение содержит, таким образом, 25 констант, численные значения которых подбираются на основании данных опыта. Уравнение Камерлинг-Оннеса показательно в двух отношениях: его 25 констант наглядно характеризуют точность современного эксперимента: громоздкость формулы дает представление о трудностях, связанных с проблемой уравнения состояния.

Обзор уравнений состояния газов можно найти в книгах: М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнения состояния реальных газов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1948; J. R. Partington, An advanced treatise on Physical Chemistry. Volume one. Fundamental Principles. The Properties of Gases. 1951. (Прим. ред.)