

обратно пропорционально седьмой степени расстояния (так как  $F = -dU/dx$ ). Поэтому член  $-a_2/x^6$  может считаться обоснованным теоретически (при больших  $x$ ). Что касается первого члена, то на него следует смотреть как на простую аппроксимацию.

В теории уравнения состояния Ван-дер-Ваальса применяется еще более грубая аппроксимация. Так как кривая  $U(x)$  слева круто поднимается вверх, то этот участок кривой заменяется вертикальной прямой, как это изображено на рис. 94 пунктиром. Если  $d$  — расстояние этой прямой от начала координат, то центры взаимодействующих частиц не могут сблизиться на расстояние, меньшее  $d$ . Рассматриваемая аппроксимация соответствует поэтому модели *твердых упругих шаров*, между которыми действуют силы притяжения. Этой моделью мы и будем пользоваться в дальнейшем. Силы отталкивания учитываются тем, что размеры шаров считаются конечными. Эти силы проявляются только в моменты столкновений. Расстояние  $d$  играет роль *диаметра молекулы*. Конечно, диаметр молекулы относится к числу не вполне четко определенных величин.

Еще менее четко определенным является понятие *сферы молекулярного действия*, которое иногда вводится. Оно определяется тем, что силы притяжения молекулы проявляются только внутри сферы молекулярного действия, а вне этой сферы считаются равными нулю. Ясно, что радиус сферы молекулярного действия не может быть указан совершенно точно, так как это зависит от степени точности, предъявляемой к расчету. Ориентировочно он порядка  $10^{-7}$  см.

## § 98. Уравнение Ван-дер-Ваальса

1. Учтем теперь влияние молекулярных сил на вид уравнения состояния газов, пользуясь моделью твердых упругих шаров. Начнем сначала с влияния сил отталкивания или, что то же самое, с влияния конечных размеров молекул. Будем предполагать, что силы притяжения между молекулами не действуют. Влияние конечных размеров молекул качественно понять легко. При одних и тех же температурах и концентрациях число ударов о стенку больше в случае молекул конечного размера, чем в случае точечных молекул. Это объясняется тем, что передача количества движения в газе по пространству, не занятому молекулами, происходит с *тепловыми скоростями*, а по пространству, заполненному абсолютно твердыми молекулами, — с *бесконечной скоростью*. В результате давление газа возрастает.

Исследуем теперь вопрос количественно. Будем предполагать, что плотность газа не очень велика. Тогда случаи, когда одновременно сталкиваются и приходят во взаимодействие три молекулы или больше, будут относительно очень редки. Много чаще будут встречаться такие случаи, когда сталкиваются между собой только две молекулы, а остальные молекулы в момент столкновения на них

не действуют. Такие столкновения называются *парными*. Мы учтем только парные столкновения и полностью пренебрежем влиянием тройных, четверных и прочих столкновений. Ясно, что таким путем нельзя получить уравнение состояния газа, пригодное при больших плотностях. Можно рассчитывать лишь на получение поправок к уравнению Клапейрона.

Допустим сначала, что в сосуде объема  $V$  с гладкими стенками находятся две одинаковые молекулы 1 и 2, совершающие тепловое движение (рис. 95). Молекулы сталкиваются со стенками и между собой. Из-за этого возникает давление на стенки. Величина давления определяется *суммарной кинетической энергией* обеих молекул и не зависит от того, как эта энергия распределена между молекулами (см. § 59). При вычислении давления можно считать, что одна молекула, например 2, все время остается неподвижной, а другая (молекула 1) движется с удвоенной кинетической энергией. Результат расчета от этого не изменится.

Центры молекул не могут сблизиться на расстояние, меньшее  $d$ . Окружим молекулу 2 *сферой ограждения* радиуса  $d$ , как это мы делали в § 86 при вычислении средней длины свободного пробега. Движущуюся молекулу 1 можно считать точечной. Очевидно, она не может проникнуть внутрь сферы ограждения неподвижной молекулы. Это значит, что объем, доступный молекуле 1, благодаря присутствию молекулы 2 уменьшается на объем сферы ограждения, т. е. на величину  $\frac{4}{3}\pi d^3$ . Эта величина равна учетверенной сумме объемов обеих молекул.

Пусть теперь в сосуде имеется  $N$  одинаковых молекул. При вычислении давления на стенку сосуда можно рассуждать так, как если бы половина из них  $\frac{1}{2}N$  покоилась и была заменена соответствующими сферами ограждения, а молекулы другой половины были точечными и двигались с удвоенной кинетической энергией. Тогда мы имели бы идеальный газ из  $N' = N/2$  точечных молекул с температурой  $T' = 2T$ . Этим молекулам был бы доступен объем сосуда  $V$  за исключением объема, занимаемого  $N/2$  сферами ограждения других молекул. Обозначим этот последний объем символом  $b$ . Тогда объем, доступный движущимся молекулам, будет равен  $V - b$ . Давление, оказываемое этими молекулами на стенки сосуда, равно

$$P = n'kT' = \frac{N'}{V-b}kT' = \frac{NkT}{V-b}.$$

Если в сосуде находится моль газа, то

$$P(V-b) = RT, \quad (98.1)$$

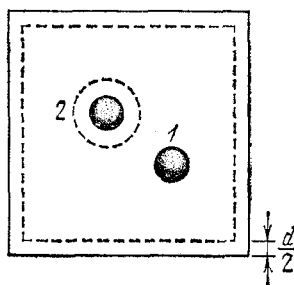


Рис. 95.

Величина  $b$ , очевидно, равна  $b = \frac{N}{2} \frac{4\pi}{3} d^3 = \frac{2\pi}{3} N d^3$ , т. е. учетверенному объему всех  $N$  молекул газа.

2. При выводе мы пренебрегли следующим обстоятельством. Центр движущейся молекулы не может подойти к стенке на расстояние, меньшее  $d/2$ . Для него недоступен объем пристеночного слоя толщины  $d/2$ . Граница такого слоя на рис. 95 изображена пунктиром. Его объем равен  $S \cdot d/2$ , где  $S$  — площадь внутренней поверхности сосуда. Такой объем учтен не был. Это можно делать, когда  $S \cdot d/2 \ll b$ , т. е.  $S \ll \frac{1}{3}\pi N d^2$ . Если сосуд имеет форму шара радиуса  $R$ , то это условие сводится к

$$R \ll d\sqrt{N}. \quad (98.2)$$

Для одного моля при  $d \sim 10^{-8}$  см это дает  $R \ll 10^4$  см = 100 м. Давление газа в шаре такого радиуса было бы  $\sim 10^{-9}$  атм.

3. Так как давление газа  $P$  не может быть отрицательным, то из формулы (98.1) следует, что при всех давлениях  $V > b$ . Значение  $V = b$  достигается только при  $P = \infty$ . Это заключение неправильно. Постоянная  $b$  равна учетверенному объему всех молекул газа. Между тем твердые шары, каковыми в нашей модели являются молекулы, можно разместить в меньшем объеме. Их, конечно, невозможно разместить в объеме  $b/4$ , в точности равном сумме объемов всех шаров. Даже при наиболее плотной упаковке останутся промежутки между шарами. При наиболее плотной упаковке (см. рис. 175, а) общий объем всех шаров  $b/4$  составляет  $\pi/(3\sqrt{2}) = 0,74$  объема всего тела (см. § 134). Отсюда следует, что минимальный объем, до которого может быть сжата наша модель газа, равен  $\frac{3\sqrt{2}}{4\pi} b = 0,337 b$ , а не  $b$ , как это было получено из уравнения (98.1).

Почему же уравнение (98.1) привело нас к неправильному заключению? Потому, что мы вывели его в предположении парных столкновений, а использовали тогда, когда это условие не выполняется. При всякой более плотной упаковке каждый шар одновременно касается нескольких соседних шаров, а такие случаи при выводе были исключены из рассмотрения.

4. Рассмотрим теперь влияние сил молекулярного притяжения. Предполагая, что сил отталкивания нет, изменим модель газа. Молекулы будем считать точками, между которыми действуют силы притяжения. В отличие от сил отталкивания, действующих на близких расстояниях, силы молекулярного притяжения являются силами дальнего действия. Во взаимодействии участвует сразу много молекул, и схема парных столкновений становится непригодной. Окружим каждую молекулу сферой молекулярного действия. Если эта сфера целиком находится внутри газа, то силы, действующие на рассматриваемую молекулу со стороны окружающих молекул, в среднем уравновешиваются (рис. 96).

Но этого не будет, когда молекула находится вблизи границы газа со стенкой. Здесь сфера молекулярного действия лишь частично проходит в газе. Появляется избыток молекул, тянущих рассматриваемую молекулу внутрь газа, над молекулами, тянущими ее наружу. Таким образом, вблизи стенки возникает *пристеночный слой газа*, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия. Каждая молекула этого слоя в среднем подвергается действию силы  $f$ , направленной в сторону газа. Величина силы  $f$  максимальна, когда молекула находится у самой стенки, и убывает при удалении от нее.

Когда молекула газа летит к стенке, а затем отражается от нее, то меняется ее импульс. Изменение импульса подсчитывается совершенно так же, как это делалось в § 59 при вычислении давления идеального газа. Ежесекундное изменение импульса всех молекул, падающих на единицу площади стенки и отражающихся от нее, равно  $\frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$ . Однако, в отличие от идеальных газов, импульс налетающих молекул изменяется не только под действием сил давления со стороны стенки, но и под действием сил, с которыми их тянут внутрь газа молекулы пристеночного слоя. В частности, под действием этих последних сил молекула может отразиться внутри пристеночного слоя, не долетев до стенки. Вместо сил, действующих на налетающие молекулы, можно по третьему закону Ньютона ввести равные им и противоположно направленные силы, действующие на стенку и на молекулы пристеночного слоя. Пусть  $P$  — средняя сила давления газа на стенку, а  $P_i$  — средняя сила (отнесенная к единице площади), с которой молекулы пристеночного слоя втягиваются внутрь газа. Тогда

$$P + P_i = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle,$$

или

$$P + P_i = nkT. \quad (98.3)$$

Из изложенного видно, что давление на стенку  $P$  не зависит от материала стенки. Роль стенки может выполнять сам газ. Проведем мысленно произвольное сечение, разделяющее газ на две части. Давление одной части на другую будет таким же, как если бы эта другая часть была твердой стенкой. Оно равно  $P$ , а не  $P + P_i$  или какой-либо другой комбинации этих величин. Именно это давление  $P$  входит в уравнение гидродинамики и газодинамики.

Сила  $P_i$  называется *внутренним* или *молекулярным давлением*. Ее можно представить в виде  $P_i = \langle N_{сл} \bar{f} \rangle$ , где  $\bar{f}$  — сила, действующая на молекулу пристеночного слоя, а  $N_{сл}$  — число молекул

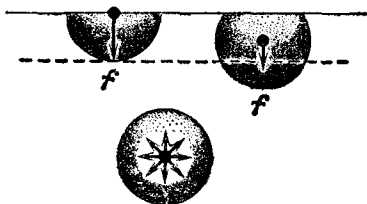


Рис. 96.

в нем, отнесенное к единице площади. Можно также написать  $P_i \sim \langle N_{c,l} \rangle \langle f \rangle$ . Обе величины  $\langle N_{c,l} \rangle$  и  $\langle f \rangle$  пропорциональны плотности или обратно пропорциональны объему газа. Предполагая опять, что газ взят в количестве одного моля, можно положить

$$P_i = \frac{a}{V^2}, \quad (98.4)$$

где  $a$  — постоянная, характерная для рассматриваемого газа. Тогда (98.3) переходит в

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) V = RT. \quad (98.5)$$

5. Теперь надо учесть совместное действие сил притяжения и сил отталкивания. Для неплотных газов, к которым относятся наши рассуждения, поправки на силы притяжения и отталкивания можно вводить *независимо*. Тогда в результате комбинации формул (98.1) и (98.5) получится

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (98.6)$$

Это уравнение называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*. Ван-дер-Ваальс получил его теоретически в 1873 г. Теоретический вывод уравнения (98.6) применим при выполнении условий

$$b \ll V, \quad \frac{a}{V^2} \ll P. \quad (98.7)$$

Кроме того, вывод предполагает, что молекулы газа сферически симметричны, поскольку он относится к модели твердых упругих шаров. С этим связано то обстоятельство, что в действительности даже для неплотных газов величины  $a$  и  $b$  зависят от температуры.

Для плотных газов уравнение Ван-дер-Ваальса, как количественное соотношение, не годится. Однако качественно оно правильно передает поведение и таких газов. Поэтому для изучения качественного поведения вещества мы будем в дальнейшем применять уравнение Ван-дер-Ваальса во всей области изменения давлений и температур. Но тогда на него надо смотреть как на *приближенное полуэмпирическое уравнение*. Газы, точно подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса, называются *газами Ван-дер-Ваальса*. Ясно, что они являются идеализациями.

Нетрудно записать уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного числа  $\nu$  молей газа. Если газ занимает объем  $V$ , то молярный объем будет  $V/\nu$ . Этой величиной надо заменить  $V$  в уравнении (98.6). В результате получится

$$\left( P + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) \left( \frac{V}{\nu} - b \right) = RT, \quad (98.8)$$

или

$$\left( P + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT. \quad (98.9)$$

6. Согласно закону Бойля — Мариотта произведение  $PV$  для идеальных газов остается постоянным, если только температура поддерживается постоянной. Посмотрим, как ведет себя это произведение для газа Ван-дер-Ваальса. Экспериментально удобно исследовать зависимость  $PV$  от  $P$ , оставляя температуру постоянной. Теоретически, однако, проще получить зависимость  $PV$  от плотности газа  $\delta = \mu/V$ . Перепишем уравнение (98.6) в виде

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (98.10)$$

После умножения на  $V$  и замены в правой части  $V$  на  $\mu/\delta$  получим

$$PV = \frac{\mu RT}{\mu - b\delta} - \frac{a}{\mu} \delta,$$

где  $\mu$  — молекулярный вес газа. Для отыскания экстремума этого выражения находим его производную по  $\delta$ . Приравнявая ее нулю и учитывая, что  $\mu > b\delta$ , найдем, что экстремум имеет место при

$$\delta = \frac{\mu}{b} \left( 1 - \sqrt{\frac{RTb}{a}} \right). \quad (98.11)$$

Исследование второй производной показывает, что это есть минимум. Таким образом, если изотермически сжимать газ из состояния бесконечного разрежения, то сначала он будет сжиматься сильнее идеального газа, а после прохождения через минимум  $PV$  — слабее. Это и понятно. Для разреженного газа большую роль играют силы притяжения, способствующие сжатию, чем силы отталкивания, препятствующие сжатию. Напротив, для плотных газов более существенное влияние на их поведение оказывают силы отталкивания. С повышением температуры минимум  $PV$  смещается в сторону меньших  $\delta$ . Это связано с тем, что с повышением температуры увеличивается число столкновений, а потому возрастает роль сил отталкивания. Если  $RTb/a = 1$ , то минимум смещается в начало координат  $\delta = 0$ . Температура, при которой это происходит, называется *температурой Бойля*. Она равна

$$T_B = \frac{a}{Rb}. \quad (98.12)$$

Ниже температуры Бойля при сжатии газа произведение  $PV$  проходит через минимум. Так ведет себя при комнатных температурах большинство газов. Выше температуры Бойля силы отталкивания всегда перевешивают силы притяжения: с возрастанием  $\delta$  произведение  $PV$  растет монотонно. При комнатных температурах так ведут себя водород и гелий.