

§ 99. Другой метод введения поправки на силы притяжения между молекулами. Уравнение Дитеричи

1. Влияние пристеночного молекулярного слоя на уравнение состояния можно учесть другим способом, который приводится ниже. Отвлечемся сначала от молекулярных сил притяжения, с которыми стенка может действовать на молекулы газа. Будем предполагать, что стенка действует на молекулы газа только при столкновениях с ними. Как выяснено в предыдущем параграфе, молекулы пристеночного слоя подвергаются действию результирующей силы, направленной внутрь газа. Вследствие этого концентрация молекул в пристеночном слое должна убывать при приближении к стенке в соответствии с формулой Больцмана

$$n = n_{\infty} e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (99.1)$$

где U — потенциальная энергия молекулы. Этим и объясняется уменьшение давления газа на стенку. Энергия U является функцией расстояния x молекулы от стенки. Она максимальна у самой стенки и быстро убывает с возрастанием x . Ее значение на бесконечности U_{∞} условимся считать равным нулю. (Бесконечными считаются расстояния больше радиуса сферы молекулярного действия.) Давление на стенку определяется пристеночной концентрацией n_0 , а не внутренней концентрацией n_{∞} . Считая молекулы точечными, можем написать, как для идеального газа:

$$P = n_0 kT = n_{\infty} kT e^{-\frac{U_0}{kT}}, \quad (99.2)$$

где U_0 — значение потенциальной энергии молекулы у стенки сосуда. Если выполнено условие $U_0 \ll kT$, то $e^{-\frac{U_0}{kT}} \approx 1 - \frac{U_0}{kT}$, а потому

$$P + n_{\infty} U_0 = n_{\infty} kT. \quad (99.3)$$

Сила притяжения, действующая на пристеночную молекулу, а с ней и потенциальная энергия U_0 , пропорциональны концентрации молекул газа $n_{\infty} = N/V$. Поэтому можно написать $U_0 = \alpha n_{\infty}$, где α — постоянная для рассматриваемого газа величина. Предыдущая формула преобразуется к виду $(P + \alpha n_{\infty}^2) = n_{\infty} kT$, или

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) V = RT, \quad (99.4)$$

если ввести новую постоянную $a = \alpha N^2$. Этот результат совпадает с (98.5). Заметим еще, что через постоянную a потенциальная энергия U_0 выражается формулой

$$U_0 = \frac{a}{NV}. \quad (99.5)$$

2. Молекулы пристеночного слоя притягиваются не только молекулами газа, но и молекулами стенки. Это должно привести к уплотнению пристеночного слоя и к увеличению давления газа на стенку. Получается парадоксальный результат: давление газа на стенку и постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса должны зависеть от материала стенки. Этот результат не согласуется с опытом, а вывод его неверен. Разберемся в этом вопросе.

Сила F , действующая на единицу площади стенки из-за ударов налетающих молекул, действительно возрастет. Но это не единственная сила, действующая

на стенку. Стенка притягивает газ. По третьему закону Ньютона газ притягивает стенку с равной, но противоположно направленной силой. Обозначим величину ее F_1 . Чтобы получить давление газа на стенку, силу F_1 надо вычесть из F . Покажем, что в пределах точности расчета, принятой при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса, результат не будет зависеть от материала стенки.

Пусть $U'(x)$ — потенциальная энергия молекулы в поле сил притяжения стенки. Формулу Больцмана теперь надо писать в виде

$$n = n_{\infty} e^{-\frac{U + U'}{kT}}.$$

Поэтому вместо (99.3) мы придем к соотношению

$$F = n_{\infty} kT - n_{\infty} (U_0 + U'_0).$$

Вычислим теперь силу F_1 . Стенка притягивает молекулу с силой f_1 , абсолютная величина которой равна $f_1 = dU'/dx$. Число молекул в слое единичной площади и толщины dx есть ndx . Следовательно,

$$F_1 = \int_0^{\infty} n f_1 dx = \int_0^{\infty} n \frac{dU'}{dx} dx = \int_{U'_0}^0 n dU'.$$

В принятом приближении зависимость концентрации n от координаты x учитывать не надо, а потому $F_1 = -n_{\infty} U'_0$. Вычитая эту величину из F , найдем

$$P = F - F_1 = n_{\infty} kT - n_{\infty} U_0,$$

что совпадает с (99.3). Таким образом, давление P не зависит от материала стенки.

Обобщить это доказательство на случай произвольно больших плотностей газа, положив в основу рассмотрение механизма явления, довольно затруднительно. Однако в этом и нет необходимости. Независимость давления газа на стенку сосуда от материала стенки можно доказать на основе общих соображений. Рассмотрим закрытый цилиндрический сосуд, наполненный газом, противоположные основания которого AB и CD сделаны из различных материалов (рис. 97). Допустим, что установилось состояние равновесия. Если бы давления на стенки AB и CD были разными, то сосуд пришел бы в движение, и равновесие, вопреки предположению, было бы невозможно.



Рис. 97.

3. Вернемся к формуле (99.2), но не будем аппроксимировать показательную функцию линейной. Тогда с учетом соотношения (99.5) получим

$$P = n_{\infty} kT e^{-\frac{a}{RTV}} = \frac{RT}{V} e^{-\frac{a}{RTV}}.$$

Введем сюда поправку на конечный объем молекул совершенно так же, как это делалось в предыдущем параграфе. Тогда

$$P(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RTV}}. \quad (99.6)$$

Это уравнение Дитеричи. В пределе, когда $b \ll V$, а $a \ll RTV$, уравнение (99.6) переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса. Чтобы выполнить такой предельный переход, аппроксимируем в формуле (99.6) показательную функцию линейной. Получим

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V - b)}.$$

В последнем слагаемом величиной b следует пренебречь. Это приводит к ошибке второго порядка по малым поправкам a и b . Величинами же такого порядка при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса мы пренебрегали. Таким образом, мы снова возвращаемся к уравнению (98.10).

Уравнение Дитеричи является таким же полуэмпирическим уравнением, что и уравнение Ван-дер-Ваальса. Оба уравнения можно считать теоретически обоснованными только при выполнении условий (98.7). Для умеренных давлений уравнение Дитеричи значительно лучше уравнения Ван-дер-Ваальса, но зато совершенно непригодно для высоких давлений.

4. Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса, было предложено много эмпирических или полуэмпирических уравнений состояния реальных газов. За счет увеличения эмпирических постоянных, входящих в эти уравнения, удается достигнуть лучшего согласия с опытом по сравнению с тем, что дает уравнение Ван-дер-Ваальса. Однако уравнение Ван-дер-Ваальса благодаря своей простоте и ясному физическому смыслу входящих в него постоянных до сих пор является наиболее распространенным уравнением для анализа качественного поведения реальных газов и жидкостей. Приводим некоторые из наиболее известных уравнений состояния.

Уравнение Бертло:

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \quad (99.7)$$

Уравнение Клаузиуса:

$$\left(P + \frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V - b) = RT. \quad (99.8)$$

Уравнение Камерлингга — Оннеса:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right), \quad (99.9)$$

где B_2, B_3, \dots называются вторым, третьим и последующими *вириальными коэффициентами*. Они являются функциями температуры. Таким уравнением мы уже пользовались в § 33 при приведении шкалы газового термометра к термодинамической шкале. Там же было показано, что уравнение состояния всякого газа может быть приведено к виду (99.9). Однако уравнение (99.9) получает конкретное содержание только после того, как будут найдены выражения для входящих в него вириальных коэффициентов, как функций температуры.

Уравнения Бертло и Клаузиуса отличаются от уравнения Ван-дер-Ваальса поправками, вводимыми чисто эмпирически. Уравнение Бертло вблизи критической точки (см. следующий параграф) не имеет никаких преимуществ по сравнению с уравнением Ван-дер-Ваальса. Зато при умеренных давлениях оно лучше согласуется с опытом. Уравнение Клаузиуса точнее уравнения Ван-дер-Ваальса, поскольку оно содержит третью эмпирическую постоянную c . Благодаря этому с помощью уравнения Клаузиуса можно учесть отклонения от закона соответственных состояний (см. следующий параграф).

ЗАДАЧА

Вычислить температуру Бойля для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

О т в е т.

$$T_B = \frac{a}{Rb}. \quad (99.10)$$