

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Глава 4. Реальные газы. Фазовые превращения.

4.1. Взаимодействие молекул газа. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

4.1.1. Взаимодействие молекул.

Уравнение состояния идеального газа $pV = \nu RT$ годится для описания реальных газовых систем лишь в узкой области температур и давлений: а именно при высоких температурах T , малых давлениях p и, следовательно, малых плотностях. Вне этого интервала наблюдаются существенные отклонения от поведения, предсказываемого этим уравнением. Так, при этом произведение pV само зависит от p .

Эксперимент показывает: при низких давлениях сжать реальный газ легче, чем идеальный, а при высоких давлениях - реальный газ сжимается труднее идеального. Т.е. существуют силы притяжения и отталкивания. Их необходимо учитывать, чтобы описать поведение газа в более широком интервале. Так, идеальный газ не превращается в жидкость или в твердое тело, а реальные газы превращаются, и причина тому - *взаимодействие между молекулами*.

В основе межмолекулярного взаимодействия лежат электромагнитные силы, которые на малых расстояниях имеют характер отталкивания, а на больших - характер притяжения.

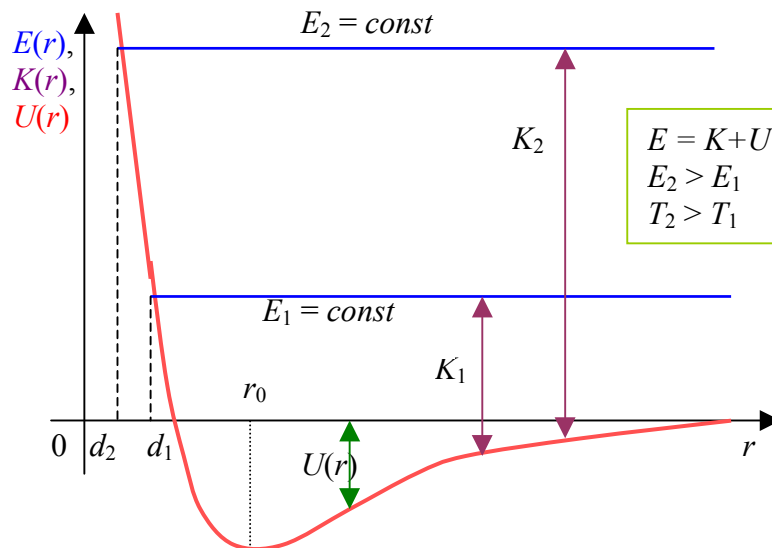
Притяжение между молекулами или *взаимодействие Ван-дер-Ваальса*, потенциальная энергия $U \sim \frac{1}{r^6}$. Основные физические причины притяжения между молекулами:

- 1) электрическая поляризация - образование дипольного момента (дисперсионные силы);
- 2) дипольно-ориентационные силы (для полярных молекул).

Отталкивание возникает за счет проникновения электронных оболочек друг в друга.

Хорошее приближение для описания взаимодействия пары молекул, учитывающее отталкивание и притяжение, - *потенциал Леннарда - Джонса*:

$$U(r) = \frac{\alpha_1}{r^{12}} - \frac{\alpha_2}{r^6}, \quad (4.1.1)$$

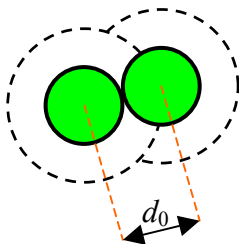
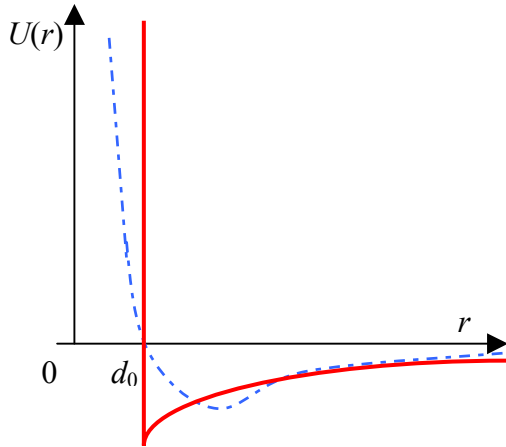


где r расстояние между центрами молекул, а α_1 и α_2 - постоянные. На графике слева показана зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами. На малых расстояниях имеем отталкивание, на больших - притяжение. При столкновении молекул они могут подойти на расстояние d_1 или d_2 в зависимости от энергии столкновения E . Минимальное сближение, определяемое точками поворота d_1 или d_2 , где кинетическая энергия обращается в 0, носит название *эффективного диаметра*. Он слабо

зависит от температуры, или, что то же самое, от энергии сталкивающихся молекул: с ростом T растет E и уменьшается эффективный диаметр, т.е. уменьшаются эффективные размеры атома или молекулы.

4.1.2. Модель Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является наиболее простым и удобным обобщением уравнения состояния идеального газа, оно получено опытным путем и отличается от уравнения состояния идеального газа поправками к давлению и объему газа. Эти поправки происходят от учета в простейшем модельном представлении отталкивания на малых расстояниях и притяжения на больших. Качественно это уравнение



уравнении состояния идеального газа на доступный для движения объем $(V - b)$, то получаем

$$p(V - b) = RT_k, \quad (4.1.3)$$

т.е. при увеличении давления p газ можно сжать лишь до минимального объема, равного b (далее возникает сильнейшее отталкивание).

2). Учет поправки на притяжение. Она приводит к дополнительному давлению на газ. Рассмотрим это дополнительное давление через взаимодействие газа со

стенкой сосуда.

Молекулы идеального газа, сталкиваясь со стенками сосуда, оказывают на него давление. При учете притяжения на каждую подлетающую к стенке молекулу действует сила “отталкивающая” ее от стенки обратно в объем - сила притяжения. Это ослабляет силу удара молекул о стенку и давление на стенку уменьшается на некоторую величину Δp . Последняя пропорциональна числу молекул, ударяющихся о единичную площадку стенки сосуда (т.е. $\Delta p \sim N/V = n_0$ пропорционально концентрации), и пропорциональна числу молекул, “отталкивающих” другие подлетающие молекулы от стенки (т.е. снова $\sim N/V = n_0$). Откуда получаем, что поправка к давлению пропорциональна квадрату концентрации:

$\Delta p \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2$. Тогда для одного моля можно записать:

$$\Delta p = \frac{a}{V^2} \quad (4.1.4)$$

Таким образом, вводится поправка к давлению, уменьшающая его величину:

$$p = \frac{RT_k}{(V - b)} - \frac{a}{V^2} \quad (4.1.5)$$

Окончательно *уравнение Ван дер Ваальса* для одного моля записывается в виде:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_k \quad (4.1.6)$$

Заметим, что это не вывод уравнения Ван дер Ваальса, а просто рассуждения, поясняющие опытную формулу (4.1.6). Уравнение Ван дер Ваальса удовлетворительно описывает термодинамические свойства неидеального газа в довольно широком интервале температур и давления.

Входящие в (4.1.6) константы a и b имеют свое значение для каждого газа и определяются из опыта для наилучшего согласия с ним. Константа (параметр) a характеризует *дальнодействие* сил взаимодействия между молекулами, параметр b характеризует *близкодействие* сил взаимодействия. При этом имеем следующую размерность констант:

$$[a] = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{(\text{Кмоль})^2}, \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{Кмоль}} \quad (4.1.7)$$

Можно записать уравнение Ван дер Ваальса для ν молей путем замены $V \Rightarrow \nu V$:

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT_k \quad (4.1.8)$$

Во всех рассуждениях мы ограничивались только парным взаимодействием молекул. Одновременное сближение 3-х, 4-х и более молекул маловероятно, что справедливо для газа малой плотности. В плотном газе тройными (и более) соударениями пренебрегать нельзя и параметры a и b теряют свой простой физический смысл.

Вывод уравнения Ван дер Ваальса из статистики (подобный выводу уравнения состояния идеального газа) достаточно сложен. Это связано с тем, что в явном виде нужно вычислять интеграл

$$\int \exp\left(-\frac{U}{T}\right) d\Gamma,$$

где U - потенциальная энергия взаимодействия всех молекул друг с другом, а $d\Gamma$ - многомерный фазовый объем. В то же время точный вид энергии потенциального взаимодействия между молекулами не может быть представлен в аналитическом виде и является различным для разных молекул. Поэтому чаще используют модельные взаимодействия (типа потенциала Леннарда-Джонса) и проводят сложные расчеты на ЭВМ. Поскольку такие расчеты сложны, то они проведены только для некоторых неидеальных газов.

4.1.3. Внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса.

Внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса складывается из внутренней энергии молекул, составляющих газ, и кинетической энергии движения молекул (эта величина определяется температурой и равна $C_V T$) и потенциальной энергии взаимного притяжения (см рисунок модели взаимодействия), которая отрицательна. Последняя равна работе, которую нужно затратить против сил притяжения для удаления молекул на бесконечное расстояние, где взаимодействие отсутствует. Давление за счет притяжения между молекулами

газа в уравнении (4.1.6) равно $\Delta p = \frac{a}{V^2}$. Тогда потенциальная энергия взаимодействия определяется:

$$U = \int_{\infty}^V \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} \quad (4.1.9)$$

Откуда изменение полной внутренней энергии газа Ван дер Ваальса и ее величина равны, соответственно:

$$\begin{aligned} dE &= C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \\ E &= C_V T - \frac{a}{V} \end{aligned} \quad (4.1.10)$$

Видно, что с увеличением объема внутренняя энергия реального газа совпадает со внутренней энергией идеального газа.