

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, для малых плотностей. Вне этого интервала наблюдаются существенные отклонения от поведения, предсказываемого этим уравнением. Так, например, само произведение pV , стоящее в левой части уравнения состояния, становится само зависящим от давления p .

Эксперимент показывает следующее. При низких давлениях сжать реальный газ легче, чем идеальный, а при высоких давлениях – реальный газ сжимается труднее идеального. Т.е. опыт показывает, что между молекулами газа 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 испытывают такие превращения. Причина фазовых превращений – *взаимодействие между молекулами*.

В основе межмолекулярного взаимодействия лежат силы электромагнитной природы, эти силы на малых расстояниях имеют характер отталкивания, а на больших – характер притяжения. Впервые взаимодействие между атомами и молекулами рассматривал и учитывал при определении уравнения состояния реального газа И. Ван-дер-Ваальс, поэтому межмолекулярное взаимодействие часто называют *взаимодействием Ван-дер-Ваальса*.

Притяжение между молекулами имеет ту же природу, что и притяжение двух электрических диполей. Диполь – это система, состоящая из двух зарядов, противоположных по знаку, но одинаковых по модулю, и находящихся на некотором расстоянии друг от друга (подробнее см раздел Электромагнетизм). При этом потенциальная энергия этого притяжения достаточно быстро убывает с расстоянием между молекулами

$$U(r) \sim -\frac{1}{r^6}.$$

Основные физические причины возникновения притяжения между молекулами состоят в следующем:

- 1) электрическая поляризация молекул и, как следствие, – образование дипольного момента у каждой молекулы (дисперсионные силы);
- 2) дипольно-ориентационные силы возникают для полярных молекул, которые изначально имеют дипольные моменты.

Отталкивание возникает за счет проникновения атомных или молекулярных электронных оболочек друг в друга и отталкивания зарядов одинакового знака. Отталкивающий потенциал очень резко увеличивается при уменьшении расстояния между центрами молекул.

Точно учесть межмолекулярное взаимодействие не представляется возможным. Даже приближенный учет этого взаимодействия, исходя из микроскопических представлений об атомной или молекулярной структуре, являет собой достаточно сложную задачу. Поэтому на практике часто используются приближенные параметрические потенциалы для описания межмолекулярного взаимодействия. Параметры этого потенциала для различных молекул и атомов подбираются из наилучшего согласия вычислений и экспериментальных данных.

Успешным приближением для описания взаимодействия пары молекул, учитывающим и отталкивание, и притяжение одновременно, является *потенциал Ленарда–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 величины (параметры) для каждой пары взаимодействующих молекул. На рисунке 1.1 показана примерная зависимость потенциальной энергии взаимодействия от расстояния между молекулами. На малых расстояниях получаем отталкивание между молекулами, на больших расстояниях – притяжение.

Пусть одна молекула с полной энергией E налетает на другую неподвижную молекулу. Или, что то же, рассматриваем процесс столкновения 2-х частиц как движение одной частицы приведенной массы в центральном поле (рис. 1.1). Энергия E сохраняется в процессе столкновения. При столкновении молекул они могут подойти друг к другу на расстояние d_1 или d_2 (см рис. 1.1) в зависимости от энергии

столкновения E . Минимальное сближение, определяемое классическими точками поворота d_1 или d_2 , где кинетическая энергия обращается в 0, носит название *эффективного диаметра молекулы*. Он

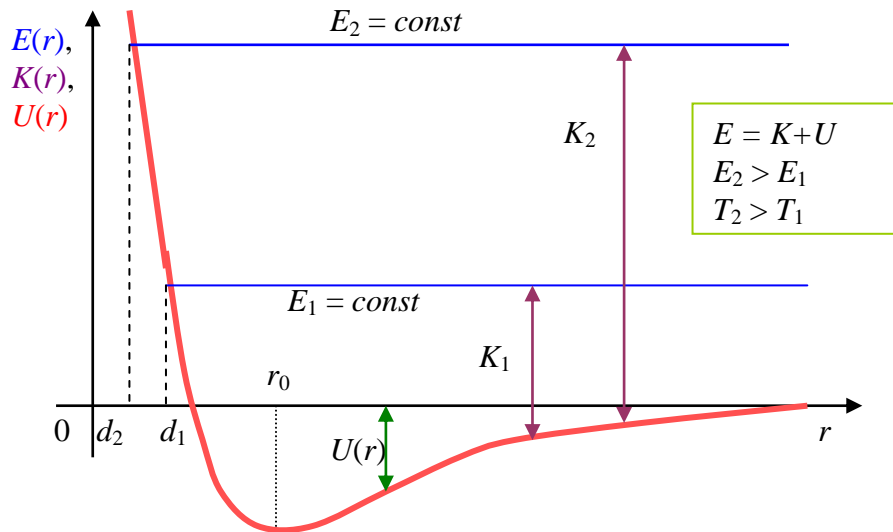


Рис. 1.1.

зависит от энергии сталкивающихся молекул E , или, что то же самое, от температуры, поскольку с ростом температуры T растет E и уменьшается эффективный диаметр, т.е. уменьшаются эффективные размеры атома или молекулы. Однако эта зависимость довольно слабая, если потенциальная энергия резко возрастает с уменьшением расстояния r .

4.1.2. Модель Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для описания состояния реального газа является наиболее простым и удобным обобщением уравнения состояния идеального газа. Оно было получено опытным путем и

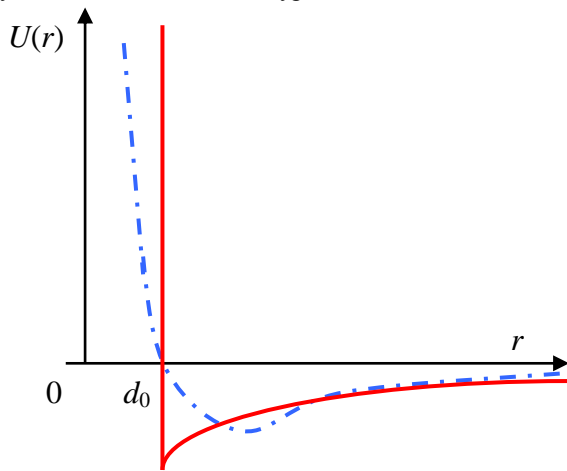


Рис. 1.2.

отличается от уравнения состояния идеального газа поправками к давлению и объему газа. Эти поправки происходят от учета в рамках простейших модельных представлениях отталкивания молекул на малых расстояниях и притяжения на больших. Качественно это уравнение можно получить путем замены реального взаимодействия между молекулами (см штрихпунктирную кривую на рис. 1.2) упрощенным потенциалом (сплошная красная линия на рис. 1.2) в рамках следующих рассуждений.

1) Учет *отталкивание на малых расстояниях*. Пусть в простейшем случае имеем сферически симметричную молекулу диаметром d_0 . Отталкивание сводится к тому, что молекула не допускает проникновения другой молекулы в ее занимаемый объем диаметром $d = 2d_0$. Этот объем равен *эффективному объему молекулы*

$$b_0 = \frac{\pi(2d_0)^3}{6} = \frac{4}{3}\pi d_0^3,$$

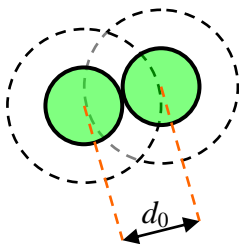


Рис. 1.3.

приходящемуся на пару молекул (см пунктирную сферу на рис. 1.3). Пусть имеем один моль газа, тогда объем доступный для движения молекул газа равен $(V - b)$, где b представляет собой суммарный (эффективный) недоступный объем молекул одного моля:

$$b = \frac{N_A}{2} b_0 = \frac{N_A}{2} \frac{\pi d^3}{6} = \frac{N_A}{2} \frac{\pi 8d_0^3}{6} = 4N_A V_0, \quad (4.1.2)$$

Здесь $V_0 = 1/6 \cdot \pi d_0^3$ – объем одной молекулы, а коэффициент $1/2$ учитывает то, что объем b_0 приходится на пару молекул. Если заменить объем в 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 , дальше возникает сильнейшее отталкивание.

2). Учет *притяжение между молекулами*. Притяжение приводит к дополнительному давлению внутри газа. 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 подлетевшую к стенке молекулу действует сила, “отталкивающая” ее от стенки обратно в объем – сила притяжения молекул объема. Это притяжение молекул со стороны объема ослабляет силу удара молекул о стенку, при этом давление на стенку уменьшается на некоторую величину Δp . Эта величина пропорциональна, во-первых, числу молекул, ударяющихся о единичную площадку стенки сосуда, т.е. пропорционально концентрации $\Delta p \sim N/V = n_0$, и во-вторых, числу молекул, “оттягивающих” другие подлетающие молекулы от стенки, т.е. снова концентрации $\sim N/V = n_0$. Откуда получаем, что поправка к давлению пропорциональна квадрату концентрации молекул: $\Delta p \sim (N/V)^2$. Тогда для одного моля поправку к давлению можно записать в виде:

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

где a – некоторая постоянная величина. 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 взаимодействие между молекулами на больших расстояниях – *дальнодействие* сил, параметр b характеризует взаимодействию на малых расстояниях – *близкодействие* сил взаимодействия. При этом имеем следующую размерность этих 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 $V_{\text{моль}} \Rightarrow V/\nu$ в уравнении (4.1.6):

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

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 Ленарда-Джонса) и проводят сложные расчеты на компьютерах. 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 самих молекул, составляющих газ, а также из кинетической энергии движения молекул и потенциальной энергии взаимного притяжения. Кинетическая энергия молекул определяется, как и для идеального газа, температурой и для одного моля газа равна $C_V T$. Потенциальная энергия молекул (см модель межмолекулярного взаимодействия на рис. 1.2) – отрицательна. Эта энергия равна работе, которую нужно затратить против сил притяжения для удаления молекул на бесконечное расстояние, где взаимодействие между ними отсутствует.

Давление за счет притяжения между молекулами газа в уравнении (4.1.6) равно $\Delta p = \frac{a}{V^2}$. Тогда

потенциальная энергия взаимодействия 1 моля газа определяется:

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

Откуда изменение полной внутренней энергии одного моля 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 с внутренней энергией идеального газа. При получении уравнения (4.1.10) предполагалось, что внутренняя энергия самой молекулы не меняется и ее можно не учитывать.

*Примечание 1. Иоханнес Дидерик Ван-дер-Ваальс, нидерландский физик, 1837–1923, Нобелевская премия в 1910 г. за работы, содержащие уравнения агрегатных состояний газов и жидкостей;
Джон Эдвард Ленард-Джонс, английский физик-теоретик, 1894–1954*
