

**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени АЛЬ-ФАРАБИ**

**Корзун И.Н., Поярков И.В.**

**Физика реального газа  
и жидкости**

**Алматы  
“Қазак университеті”  
2006**

*Рекомендовано к изданию Ученым советом  
Физического факультета и РИСО КазНУ им. аль-Фараби*

***А в т о р ы:***

Корзун Ирина Николаевна, Поярков Игорь Викторович

**Рецензенты:**

доктор физико-математических наук, профессор Косов В.Н.  
доктор педагогических наук, профессор Молдабекова М.С.

В настоящем учебном пособии изложены основные вопросы учебной программы, которые позволят студентам получить представление о проблемах и методах современного подхода при изучении физических процессов в газах и жидкостях, помогут им как специалистам ориентироваться в специальной литературе для дальнейшего углубления своих знаний. Пособие составлено в соответствии с действующими программами Казахского национального университета им. аль-Фараби.

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина “Физика реальных газов и жидкостей” включена в рабочие и учебные планы магистратуры и бакалавриата по специальностям “Физика” и “Техническая физика”. Отклонение свойств реальных газов от свойств идеальных объясняется наличием у молекул собственного объема и существованием сил межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярные силы слабы, но благодаря им возможны такие явления, как конденсация и кристаллизация, смачивание и несмачивание, эффекты смещения, в частности, барический эффект смещения, то есть увеличение давления при смешивании реальных газов.

В учебном пособии изложены основы физики реальных газов и жидкостей. Рассматриваются силы и потенциалы межмолекулярного взаимодействия, а именно: причины возникновения межмолекулярных сил, наиболее употребительные потенциалы, от простых до более сложных, таких как, потенциалы Сюзерленда и Леннарда-Джонса.

К настоящему времени предложено около 300 уравнений состояния реального газа, в пособии приводится около 20, в том числе уравнения Ван-дер-Ваальса, Битти-Бриджмена и уравнение состояния в вириальной форме, являющееся физически наиболее обоснованным.

В пособии говорится о роли физики реального газа и жидкости в научных исследованиях и при решении практических задач.

По спецкурсам, как правило, нет единого учебника или учебного пособия, в котором был бы изложен весь программный материал. Данное учебное пособие восполняет этот пробел.

## 1. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса Фазовая диаграмма. Условия фазового равновесия

Начнём рассмотрение свойств реальных газов и жидкостей с однокомпонентных систем.

Компонентом системы называется всякое химически индивидуальное вещество. Если компоненты не вступают в химические реакции, они называются независимыми. Химически реагирующие компоненты называются зависимыми. Системы, которые не обмениваются веществом с окружающей средой, называются закрытыми. Открытые системы - системы с переменной массой.

Фаза – часть термодинамической системы, однородная по своим макроскопическим свойствам. Различные фазы отделены друг от друга физическими поверхностями раздела, которые, в отличие от геометрических поверхностей, имеют конечную толщину. Через физические поверхности раздела происходит обмен веществом между фазами. Для газообразного состояния понятия “фаза” и “агрегатное состояние” тождественны. Для жидкостей и кристаллических тел это не так. У жидких кристаллов две фазы – аморфная и жидкокристаллическая, жидкий Не имеет две фазы– сверхтекучий Не II и обычный Не I.

Для твердых тел понятие “фаза” относится только к определенной кристаллической модификации.

Состояние вещества определяется физическими условиями, в которых оно находится, – главным образом, значением давления  $p$  и температуры  $T$ . В зависимости от этих условий вещество будет находиться в той или иной фазе.

Две (или три) фазы могут находиться в состоянии термодинамического равновесия, которое бывает устойчивым (стабильным), относительно устойчивым (метастабильным) и неустойчивым (лабильным).

Условия существования термодинамического равновесия между фазами:

- 1)  $p_1 = p_2 = p$  — условие механического равновесия,
- 2)  $T_1 = T_2 = T$  — условие термического равновесия,
- 3)  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$  — условие химического равновесия.

Здесь  $\mu$  - химический потенциал или удельный потенциал Гиббса  $g$  :  

$$\mu \equiv g = u + p\nu - Ts,$$
где  $u$ ,  $\nu$ ,  $s$  - удельные значения внутренней энергии, объема и энтропии.

В изобарно-изотермических условиях химическое равновесие может быть нарушено только за счёт диффузии.

Химический потенциал  $\mu$  является термодинамической силой, связанной с переходом молекул из одной фазы в другую. Его можно определить как энергию, на которую изменяется любой из термодинамических потенциалов системы ( $U$  – внутренняя энергия,  $H$  – энтальпия,  $F$  – свободная энергия,  $G$  – термодинамический потенциал Гиббса) при добавлении к ней одной частицы  $i$ -ого сорта (при постоянстве всех остальных переменных, от которых зависит данный термодинамический потенциал):

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j} \quad (1)$$

Эквивалентное определение:  
химический потенциал  $\mu$  равен работе, затрачиваемой на изменение числа молекул  $i$ -го сорта в системе на единицу при постоянстве всех остальных переменных.

Можно показать, что в случае устойчивого равновесия выполняются следующие условия:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{— условие механической устойчивости,}$$

$$C_v > 0 \quad \text{— условие термической устойчивости.}$$

Условия фазового равновесия  $T_1 = T_2$ ,  $p_1 = p_2$  и  $\mu_1 = \mu_2$  можно объединить в виде соотношения:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p). \quad (2)$$

Из этого соотношения можно сделать следующие выводы:  
1) при равновесии однокомпонентной двухфазной системы давление  $p$  и температура  $T$  связаны между собой, то есть перестают быть независимыми параметрами; график функции  $p = f(T)$

- кривая фазового равновесия двухфазной системы;

2) условие равновесия (2) не зависит от масс отдельных фаз, оно справедливо при любом соотношении масс, включая предельные случаи, когда масса одной фазы полностью перешла в другую.

*Процесс перехода одной фазы данного вещества в другую, осуществляемый при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$  до полного исчезновения этой фазы, называется равновесным фазовым переходом.*

Так как в (2) конкретный вид функции  $\mu(T, p)$  неизвестен, то уравнение кривой равновесия  $p = f(T)$  также невозможно получить в явном виде. Однако дифференциальное уравнение кривой равновесия имеет гораздо более простой вид и связывает между собой легко измеряемые величины. Дифференцируя (2), получим:

$$d\mu_1(T, p) = d\mu_2(T, p),$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T dp.$$

Отсюда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T}. \quad (3)$$

Так как  $\mu = u + pv - Ts$ , то  $d\mu = du + pdv + vdp - Tds - sdT$ .

Здесь  $u, v, s$  - удельные величины.

Используем термодинамическое тождество:  $Tds = du + pdv$ .

Отсюда  $du = Tds - pdv$ .

Тогда  $d\mu = Tds - pdv - Tds - s dT + pdv + vdp = -s dT + v dp$  и

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v.$$

Тогда из (3) получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}. \quad (4)$$

Здесь  $s_2$  и  $s_1$  — удельные энтропии второй и первой фаз,  
 $v_2$  и  $v_1$  — удельные объемы второй и первой фаз.

Формула (4) - уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Так как  $q_{12} = T(s_2 - s_1)$  - удельная теплота фазового перехода,  $T$  - температура фазового перехода, то уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно записать в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \quad (5)$$

Уравнение (5) справедливо для любых видов фазового равновесия в чистом веществе. После интегрирования оно дает связь между  $p$  и  $T$  в случае равновесия между фазами. Это интегрирование можно выполнить при некоторых упрощающих предположениях и получить в явном виде кривую фазового перехода. Совокупность кривых фазового перехода – фазовая диаграмма (см. рис.1).

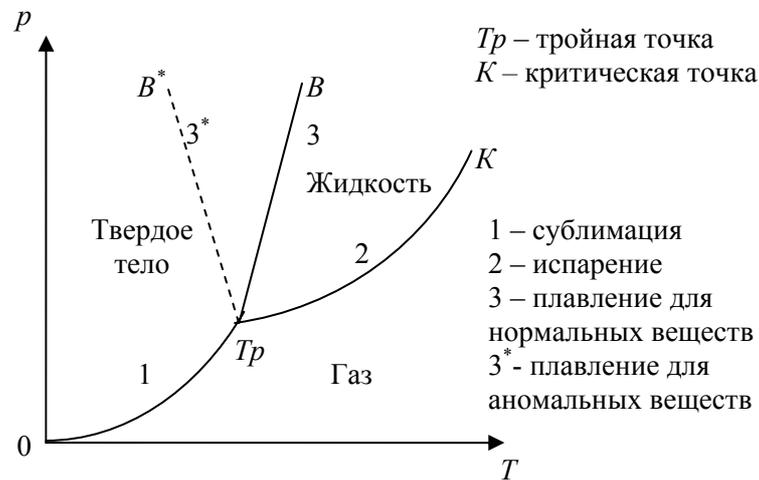


Рис.1.

Тройная точка – состояние, при котором три фазы однокомпонентного вещества находятся в динамическом равновесии;

параметры тройной точки – давление и температура - физические константы вещества и находятся из эксперимента.

Критическая точка – состояние, при котором нет различия между жидкостью и ее насыщенным паром.

Для кривой плавления критическая точка не обнаружена, хотя для ряда веществ равновесие твёрдое тело – жидкость исследовалось до очень высоких давлений (Бриджмен – 425 тыс. атм).

Для нормальных веществ на линии всех фазовых переходов, в том числе и на линии плавления,  $v_2 > v_1$ , т.е. твердое тело тонет в собственном расплаве, поэтому должно быть:  $\frac{dp}{dT} > 0$

(линия 3 на рис. 1).

Для аномальных веществ  $v_2 < v_1$ , т.е. твердое тело плавает в собственном расплаве, поэтому  $\frac{dp}{dT} < 0$  (линия 3\* на рис. 1).

Аномальные вещества – вода, чугун, висмут, германий, таллий.

## 2. Фазовые переходы первого и второго рода

Классификация фазовых переходов была предложена Паулем Эренфестом (1880-1933) в зависимости от того, первые или вторые производные от потенциала Гиббса  $G$  или химического потенциала  $\mu$  в точке фазового перехода терпят разрыв (т.е. изменяются скачком).

### 2.1. Фазовые переходы первого рода

Экспериментальные данные при фазовых переходах первого рода:

- 1) скачком изменяется удельный объем  $v$  или плотность  $\rho = \frac{1}{v}$ ,
- 2) скачком изменяется  $s$ , то есть  $q_{12} \neq 0$ , то есть необходима затрата теплоты фазового перехода,
- 3) возможны метастабильные состояния.

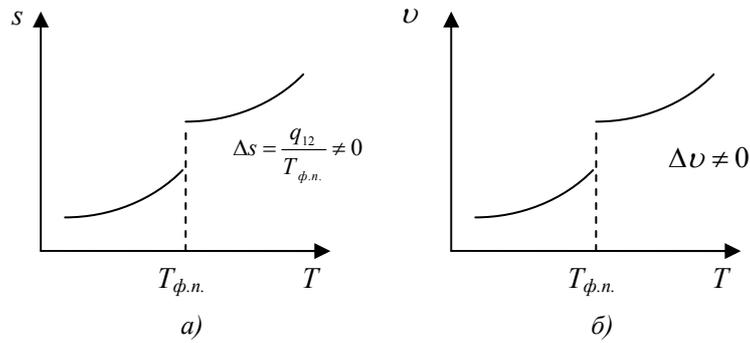
Примеры: все переходы из одного агрегатного состояния в другое, многие переходы из одних кристаллических модификаций в другие (переход серы ромбической в моноклинную и обратно), переход сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в магнитном поле и другие.

Так как  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$ ,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$ , из эксперимента следует, что

$$v_1 \neq v_2, \quad \Delta v \neq 0, \quad \text{т.е.} \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T,$$

$$s_1 \neq s_2, \quad \Delta s \neq 0, \quad q_{12} \neq 0, \quad \text{т.е.} \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p,$$

в соответствии с классификацией Эренфеста (см. рис. 2).



$T_{ф.п.}$  – температура фазового перехода

Рис. 2.

## 2.2. Фазовые переходы второго рода

Экспериментальные данные:

- 1) нет теплоты фазового перехода,  $q_{12} = 0$ ,  $\Delta s = 0$ ,
- 2) нет скачка  $v$  (или  $\rho$ ),
- 3) нет метастабильных состояний,
- 4) меняются скачком  $C_p$ ,  $\alpha_T$ ,  $\beta_p$ ,

где  $C_p$  - теплоемкость при постоянном объеме,

$\alpha_T$  - коэффициент изотермической сжимаемости,  $\alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ ,

$$\beta_p - \text{коэффициент объемного расширения, } \beta_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Примеры: переход ферромагнетика в парамагнетик в отсутствие магнитного поля, переход сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в отсутствие магнитного поля, гелия в сверхтекучее состояние, переход в критическое состояние, переходы в бинарных сплавах, связанные с изменением упорядоченности кристалла. Фазовый переход второго рода еще иначе называют точкой Кюри или  $\lambda$ -точкой.

При фазовых переходах второго рода из эксперимента следует, что  $v_1 = v_2$ ,  $s_1 = s_2$ , то есть

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \quad \text{и} \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p.$$

Покажем, что для этих фазовых переходов должны выполняться соотношения:

$$\left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2} \right)_T \neq \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2} \right)_T, \quad \left( \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_p \neq \left( \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_p, \quad \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p \partial T} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p \partial T}. \quad (6)$$

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов второго рода дает неопределенность:  $\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{0}{0}$ . Рас-

кроем ее по правилу Лопиталья.

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\left( \frac{\partial}{\partial T} (s_2 - s_1) \right)_p}{\left( \frac{\partial}{\partial T} (v_2 - v_1) \right)_p} = \left| \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right| = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} = \\ &= \frac{C_{p2} - C_{p1}}{T \left[ \left( \frac{\partial v_2}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial v_1}{\partial T} \right)_p \right]} = \frac{\frac{\Delta C_p}{T}}{\Delta \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}. \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial p}(s_2 - s_1)\right)_T}{\left(\frac{\partial}{\partial p}(v_2 - v_1)\right)_T} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}, \quad (8)$$

так как

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) = -\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right) = \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p},$$

тогда  $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ .

Приравнявая (7) и (8), получим:

$$\frac{\frac{\Delta C_p}{T}}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} \quad \text{или} \quad \Delta C_p \cdot \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + T \left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2 = 0. \quad (9)$$

Формула (9) - объединенное соотношение Эренфеста.

Соотношению Эренфеста можно придать другой вид.

Из определения величин  $\alpha_T$  и  $\beta_p$  найдем:

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -v \cdot \Delta\alpha_T, \quad \left[\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]^2 = v^2 \cdot \Delta\beta_p^2.$$

Тогда  $-\Delta C_p \cdot v \cdot \Delta\alpha_T + T \cdot v^2 (\Delta\beta_p)^2 = 0$  или  $\Delta C_p = T v \frac{(\Delta\beta_p)^2}{\Delta\alpha_T}$ . (10)

Формула (10) также называется соотношением Эренфеста.

Свяжем  $C_p$ ,  $\alpha_T$ ,  $\beta_p$  со вторыми производными от  $\mu$ :

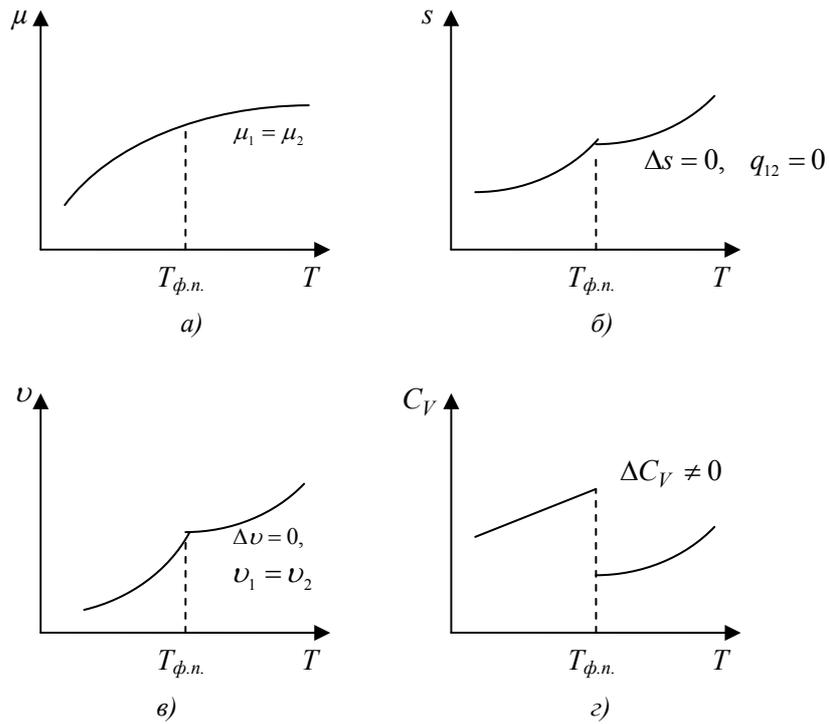
$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p, \quad -v \cdot \alpha_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}\right)_p,$$

$$v \cdot \beta_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \cdot \partial T}.$$

Следовательно,  $\Delta C_p$ ,  $\Delta \alpha_T$ ,  $\Delta \beta_p$  связаны с  $\Delta \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p$ ,

$$\Delta \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T, \Delta \left( \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \cdot \partial T} \right).$$

При фазовых переходах второго рода скачком изменяются вторые производные от  $\mu$ , что и требовалось доказать. Уравнения Эренфеста заменяют для фазовых переходов второго рода уравнение Клапейрона-Клаузиуса, связывая производную вдоль кривой равновесия второго рода со скачками вторых производных от химического потенциала фаз.



$T_{ф.н.}$  – температура фазового перехода

Рис. 3

### 2.3. Понятие о теории Ландау фазовых переходов второго рода

Фазовые переходы второго рода наблюдаются сразу во всем объеме и обязательно связаны с изменением внутренней симметрии системы. Поскольку переход реализуется сразу во всем объеме, не существует пространственного разделения фаз и их нахождения в равновесии друг с другом. Поэтому нет скачка внутренней энергии, так как иначе фазовый переход одновременно во всем объеме был бы просто невозможен из-за закона сохранения энергии. Это означает, что фазовый переход второго рода не сопровождается выделением или поглощением теплоты фазового перехода.

В отличие от фазовых переходов первого рода, при которых симметрия в точке перехода меняется скачком (например, плавление и кристаллизация), при фазовых переходах второго рода наблюдается непрерывное изменение симметрии. Это позволяет считать, что состояние системы при фазовых переходах второго рода также меняется непрерывно. Непрерывность изменения состояния математически выражается в том, что вблизи точки перехода некоторая величина  $\eta$ , характеризующая симметрию, принимает сколько угодно малые значения. Поэтому в окрестности точки перехода можно разложить характеристическую функцию (например, потенциал Гиббса  $G$ ) в ряд по степеням  $\eta$ :

$$G(p, T, \eta) = G_0 + \alpha \eta + \beta \eta^2 + \gamma \eta^3 + \dots$$

В условиях равновесного перехода в точке перехода характеристическая функция имеет минимальное значение. Поэтому

$$\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2} > 0.$$

Итак, для данного физического явления, представляющего собой фазовый переход второго рода, устанавливается физическая величина, характеризующая симметрию (параметр  $\eta$ ). Характеристическая функция разлагается в ряд по степеням величины  $\eta$ . Вычисляются первая и вторая производные по параметру  $\eta$ . Путем анализа этих производных устанавливаются

характеристики рассматриваемого фазового перехода второго рода. Например, при переходе из ферромагнетика в парамагнетик такой физической величиной, характеризующей изменение симметрии системы, является магнитный момент  $M$ .

### 3. Уравнение состояния вещества и его роль в науке

Состояние вещества определяется параметрами состояния, которые разделяются на термические и калорические.

Термические величины: давление  $p$ , объем  $V$ , температура  $T$ , термические коэффициенты  $\alpha_T$ ,  $\beta_p$ ,  $\gamma$ ;

$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  - коэффициент изотермической сжимаемости,

$\beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  - коэффициент объемного расширения,

$\gamma = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  - термический коэффициент давления,

$[\alpha_T] = \text{Па}^{-1}$ ,  $[\beta_p] = \text{К}^{-1}$ ,  $[\gamma] = \text{К}^{-1}$ .

Калорические величины: внутренняя энергия  $U$ , энтропия  $S$ , энтальпия  $H$ , свободная энергия  $F$ , потенциал Гиббса  $G$ , теплоёмкость  $C_p$  или  $C_v$ .

Уравнение состояния описывает равновесное состояние системы.

Термическое уравнение — в качестве одного из параметров состояния входит температура:  $f(p, V, T, m_1, \dots) = 0$ .

Калорическое уравнение — в качестве одного из параметров входит внутренняя энергия:  $f(p, V, T, U, M, \dots) = 0$ .

Уравнение состояния в компактной аналитической форме содержит широкую информацию о различных свойствах вещества. С помощью уравнения состояния можно:

1) вычислить значения теплоёмкостей  $C_p$  или  $C_v$ , термические коэффициенты  $\alpha_T, \beta_p, \gamma$ , скорость звука в зависимости от параметров состояния;

2) удобно исследовать вопросы, связанные с фазовым равновесием и фазовыми переходами, термодинамической устойчивостью, критические явления и другие;

3) можно исследовать температурную зависимость физических констант (например, коэффициента диффузии  $D$ , вязкости  $\eta$ , теплопроводности  $\lambda$  и т.д.);

4) теоретически обоснованное уравнение состояния позволяет на основе данных по термическим свойствам вещества получить представление о межмолекулярном взаимодействии и других микросвойствах вещества.

Таким образом, роль уравнения состояния в науке велика и отыскание рациональной формы уравнения состояния, способного правильно описать термодинамическое поведение вещества в широкой области параметров состояния, приобретает большое значение.

Уравнение состояния должно удовлетворять ряду принципиальных требований:

1) должно хорошо описывать  $pVT$ -данные, то есть с погрешностью, не превышающей погрешность экспериментальных данных;

2) должно удовлетворять предельному переходу, то есть при  $p \rightarrow 0$  любое уравнение состояния должно переходить в уравнение состояния идеального газа;

3) должно описывать критическую точку, то есть удовлетворять критическим условиям:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{кр}, V_{кр}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{кр}, V_{кр}} = 0.$$

Уравнение состояния является необходимым дополнением к термодинамическим законам и позволяет применять их к реальным веществам. Уравнение состояния не может быть выведено с помощью одних только законов термодинамики, оно определяется из опыта или рассчитывается теоретически на основе представления о строении вещества методами статистической физики, что является очень сложной задачей, решенной только для простейших моделей.

Поэтому большое распространение получили различные эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния, описывающие поведение ограниченного класса веществ в ограниченной области параметров состояния. Особенно это актуально для жидкостей.

Для получения эмпирических уравнений состояния вещества используются следующие способы:

- 1) обработка  $pVT$  - данных;
- 2) на основании исследований  $C_p = f(p, T)$  или  $C_p = f(V, T)$ ;
- 3) на основании исследования эффекта Джоуля - Томсона (для газов).

#### 4. Жидкое состояние вещества

Область существования вещества в жидком состоянии ограничена, с одной стороны, кристаллизацией, с другой – кипением. Для каждого вещества характерна критическая температура, выше которой жидкость не может существовать.

Важной характеристикой вещества является отношение средней потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия к средней кинетической энергии хаотического поступательного движения молекул:  $\varepsilon = \frac{W_{пот}}{W_{кин}}$ . Это отношение зависит от температуры и давления, то есть  $\varepsilon = \varepsilon(p, T)$ .

Для твердых тел (при  $T \ll T_{плав}$ )  $\varepsilon \gg 1$ . Это приводит к тому, что силы сцепления между молекулами, несмотря на тепловое движение, удерживают молекулы вблизи равновесных положений (дальний порядок) – твёрдые тела имеют собственный объём и форму.

В газах реализуется другой предельный случай:  $\varepsilon \ll 1$ , силы притяжения недостаточны, чтобы удержать молекулы друг возле друга, вследствие чего положения и скорости молекул распределены хаотически. Поэтому газы полностью заполняют сосуд, в котором они находятся, не имея ни собственного объёма, ни формы. Правда, исследования последних лет показали (рентгеноструктурный анализ), что и в газах (плотных) можно гово-

речь о некоторой упорядоченности в расположении ближайших молекул.

Что же касается жидкостей, то в них  $\varepsilon \sim 1$ . Это приводит к тому, что жидкости имеют определенный объем, но текучи и принимают форму того сосуда, в которой налиты. В расположении молекул жидкости наблюдается ближний порядок, то есть число ближайших соседей молекулы (координационное число) и их расположение в среднем одинаковы для всех молекул.

Твердые тела, газы и жидкости отличаются и характером теплового движения молекул в них.

Тепловое движение в газах – броуновское движение, в кристаллах – гармонические колебания относительно положения равновесия и редкие перескоки в новое положение равновесия.

Трансляционное движение молекул в жидкостях бывает двух типов:

- 1) активированные (т.е. требующие сообщения молекуле энергии активации) одночастичные перемещения, как в кристаллах;
- 2) многочастичный коллективный эффект, то есть перемещение молекулы вместе со своими ближайшими соседями (первой координационной сферой) за счет текучести.

Первый тип движения молекул в жидкостях был рассмотрен Я.И.Френкелем (см. монографию “Кинетическая теория жидкостей”). Согласно его представлениям, тепловое движение атомов или молекул жидкости вдали от критической точки состоит из нерегулярных колебаний со средней частотой  $\frac{1}{\tau_0}$ , близкой к

частотам колебаний атомов в кристаллах, и амплитудой, определяемой размерами “свободного объема”, представленного данной частице её соседями (“дырки”). Центр колебаний определяется полем соседних частиц и смещается вместе со смещением этих частиц. Поэтому, в отличие от кристаллов, мы здесь имеем дело только с временными и неустойчивыми положениями равновесия. Существует такое среднее время  $\tau$  (время “оседлой жизни”), причем  $\tau \gg \tau_0$ , в течение которого центр колебаний каждой частицы смещается на величину межатомного расстояния. Это есть характерное время, связанное с само-

диффузией. Если обозначить через  $r_1$  среднее межатомное расстояние в жидкости, то для коэффициента самодиффузии  $D$  получим:  $D \sim \frac{r_1^2}{6\tau}$ .

Если использовать аналогию с газами, то средняя длина свободного пробега эквивалентна среднему межатомному расстоянию  $r_1$ , средняя скорость теплового движения  $v$  заменяется на  $\frac{r_1}{\tau}$ . Множитель  $\frac{1}{6}$  появляется из-за того, что существует 6 равновероятных направлений движения.

В связи с большой плотностью частиц в жидкости и их сильным взаимодействием следует ожидать, что перемещения частиц на расстояние порядка  $r_1$  за время  $\tau$  будут совершаться в виде активированных скачков с преодолением потенциального барьера, разделяющего две возможные области колебаний одной частицы. Тогда характерное время  $\tau$  есть время "оседлой жизни" атома во временном положении равновесия между двумя активированными скачками. Из общих статистических соображений

следует:  $\tau \sim \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}$ , где  $W$  – энергия активации.

Таким образом, тепловое движение молекул или атомов в жидкости выглядит как сравнительно редкие перескоки частиц из одних временных положений равновесия в другие и тепловых колебаний в промежутках между скачками. В случае несферических молекул к этому должны быть добавлены вращения и вращательные качания частиц. Длительность пребывания молекулы во временном положении равновесия сильно зависит от температуры, уменьшаясь с ростом  $T$ .

Средний период колебаний молекулы  $\tau_0$  имеет порядок  $10^{-12}$  с. Время  $\tau$  может быть самым различным, но всегда  $\tau \gg \tau_0$ . Для маловязких жидкостей  $\tau \sim 10^{-11}$  с, а для стекол достигает несколько часов или даже суток.

Оба этих фактора – сильное взаимодействие между молекулами жидкости и хаотичность их движения – затрудняют создание теории жидкого состояния. До настоящего времени для жидко-

сти нет теоретически обоснованного уравнения состояния, способного передать все закономерности и особенности жидкости, но в этом направлении ведется интенсивная работа. Наряду с этим было получено большое число эмпирических уравнений состояния жидкости.

Структура и физические свойства реальных жидкостей в сильнейшей степени зависят от химической индивидуальности образующих ее частиц и от характера и интенсивности сил, действующих между этими частицами. Размеры и форма молекул жидкостей отличаются большим разнообразием, от одноатомных простых жидкостей, состоящих из сферически симметричных бездипольных частиц (сюда относятся сжиженные благородные газы) до белковых молекул, содержащих не одну сотню тысяч атомов. Соответственно этому различными являются и конкретные физические свойства различных жидкостей.

Например, водород в критическом состоянии имеет плотность около  $0,03 \text{ г/см}^3$ , плотность гелия примерно  $0,07 \text{ г/см}^3$ , плотность ртути при нормальных условиях  $13,6 \text{ г/см}^3$ , а плотность расплавленных металлов порядка нескольких  $\text{г/см}^3$ . (Для сравнения: плотности водорода и гелия при нормальных условиях равны соответственно  $0,09 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$  и  $0,18 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ ).

Показатель преломления жидкостей меняется не в столь широких пределах: у воды  $n_D^{20} = 1,3330$ , у сероуглерода  $C_2S$   $n_D^{20} = 1,6280$ . В то же время показатель преломления газов очень немного отличается от единицы:  $n_{He} = 1,000034$ ,  $n_{H_2} = 1,000139$ .

Показатель преломления льда 1,31, то есть меньше чем у воды, у алмаза — 2,42, а у различных сортов стекол меняется от 1,5 (легкий крон) до 2,0 (тяжелый флинт) и выше.

Характеристика, присущая только жидкостям, — коэффициент поверхностного натяжения — меняется в довольно широких пределах - от  $0,02 \text{ Н/м}$  у спирта до  $0,5 \text{ Н/м}$  у ртути. У расплавленных металлов коэффициент поверхностного натяжения  $1,1 - 1,3 \text{ Н/м}$ . Но более всего жидкости различаются по вязкости. Жидкий водород имеет вязкость  $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , вода — около  $10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , а глицерин при  $0^\circ\text{C}$   $1,2 \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

При изменении концентрации вязкость водных растворов глицерина меняется в тысячи раз, в то время как плотность меняется незначительно.

Таким образом, видно, что жидкости очень разнообразны по своим физико-химическим свойствам. Но, если учесть, что большое число явлений в природе (биология, живые организмы) и подавляющее большинство технологических процессов в химической, нефтяной, пищевой и других отраслях промышленности полностью или частично протекает в жидкой фазе, то очевидно, что изучение свойств вещества в жидком состоянии представляет собой важную область физических исследований.

Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами, вследствие чего в них сохраняются отдельные черты как газов, так и твердых тел. И теории жидкого состояния в качестве отправных точек берут теории газообразного или кристаллического состояний.

Первая теория жидкости, развитая Ван-дер-Ваальсом, подчеркивала непрерывность перехода между газообразным и жидким состояниями вещества, которые рассматривала как полностью неупорядоченные и отличающиеся только плотностью частиц системы. В пользу такого взгляда говорило то, что жидкости, подобно газам, в большинстве случаев изотропны и, так же, как и газы, не имеют определенной формы. Аналогия между свойствами жидкостей и газов, находящихся под большим давлением, особенно хорошо проявляется при высоких температурах, близких к критической.

Однако после первых рентгеноструктурных исследований жидкостей выяснилось, что жидкости вовсе не бесструктурны, а имеют структуру, напоминающую кристаллическую, но более рыхлую. На близость жидкостей и кристаллических тел и в некоторых других отношениях обратили внимание Я.И.Френкель и Дебай. Во многих случаях плотности твердых тел и их расплавов примерно равны, что говорит о примерно одинаковых межатомных расстояниях и примерно одинаковых по интенсивности межатомных взаимодействиях. Также близки многие термодинамические свойства кристаллов и жидкостей вблизи точки плавления, например, теплоемкость. Эти и другие экспериментальные факты вызвали к жизни большое число различных квазикри-

сталлических моделей жидкости, и, более того, позволили Френкелю рассматривать кинетическую теорию жидкостей как обобщение и развитие кинетической теории твердых тел, объединяя оба этих агрегатных состояния под общим названием конденсированных сред.

## 5. Уравнение Ван-дер-Ваальса

### 5.1. Отступления от законов идеального газа

Исторически первым уравнением состояния вещества был закон Бойля (1661) - Мариотта (1676)  $pV = const$  при  $T = const$  и уравнение Клапейрона (1831)  $\frac{pV}{T} = const$ .

Отклонения от закона Бойля-Мариотта были обнаружены вскоре его после открытия. Однако лишь в середине 19-го века были сделаны первые попытки количественно описать эти отклонения путем введения в уравнение Бойля-Мариотта поправок. Все эти попытки были в достаточной степени случайными и не основывались на сколько-нибудь убедительном теоретическом фундаменте.

Молекулярно-кинетическую модель идеального газа разработал Ломоносов в работе “Опыт теории упругости воздуха” (1748), вслед за кинетической теорией теплоты. Эта модель в своих основных чертах совпадает с моделью, которая была затем принята физикой в середине 19-го века (отличие заключалось лишь в механизме взаимодействия между частицами). Он же указывал, что для сильно сжатого воздуха закон Бойля – Мариотта не выполняется, и одна из причин этого – конечный размер молекул воздуха.

Отступление от законов идеального газа хорошо видно на диаграмме  $pV = f(p)$  при  $T = const$  (рис. 4).

В реальном газе на сжимаемость влияют два фактора – наличие в нем сил сцепления между молекулами и конечность объема молекул. Реальный газ вследствие конечности объема молекул должен быть менее сжимаемым, чем идеальный, так как свободный объем у реального газа меньше, чем у идеального. С другой стороны, наличие сил взаимного притяжения между молекулами делает реальный газ более сжимаемым, чем идеаль-

ный. Так как оба фактора противоположны по действию, то в зависимости от того, какой из них превалирует в данных условиях, реальный газ может быть более сжимаем или менее сжимаем, чем идеальный.

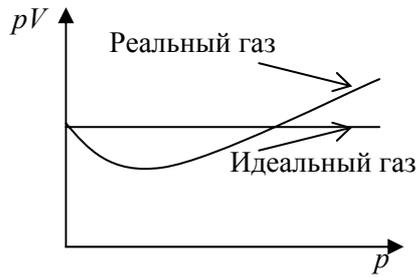


Рис. 4.

Для области не очень высоких температур при низких давлениях, когда объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с общим объемом газа, действуют только силы взаимного притяжения между молекулами, и реальный газ более сжимаем, чем идеальный (изотермы в диаграмме  $pV = f(p)$

идут вниз).

По мере повышения давления второй фактор становится все более существенным, сжимаемость реального газа начинает приближаться к сжимаемости идеального и затем при дальнейшем уменьшении объема становится меньше, чем у идеального (изотермы в диаграмме идут вверх). При очень высоких температурах реальный газ по свойствам приближается к идеальному и изотермы его в диаграмме  $pV = f(p)$  близки к горизонтальным прямым (см. рис.5).

$T_B$  — температура Бойля — температура, при которой минимум на изотерме совпадает с осью ординат. Точки Бойля — минимумы на изотермах. Кривая Бойля — кривая, соединяющая минимумы на изотермах.

Закон Бойля – Мариотта удовлетворительно выполняется только при небольших давлениях и достаточно высоких температурах. Некоторые газы подчиняются этому закону в довольно широком интервале температур и давлений, другие газы уже при температурах  $+250^{\circ}\text{C}$  и ниже дают значительные отклонения от закона Бойля – Мариотта.

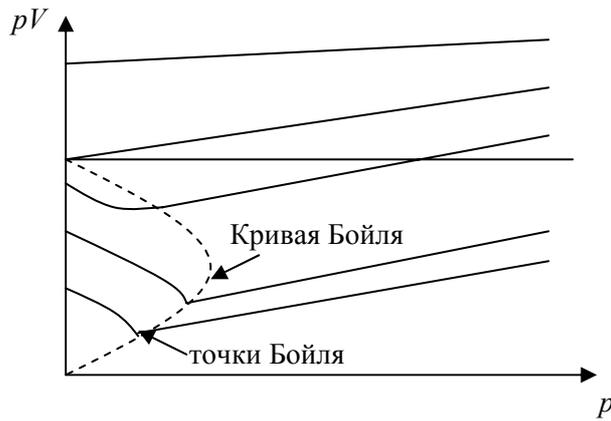


Рис. 5.

## 5.2. Изотермы Эндрюса

В 1861 году приступил к своим опытам ирландский физик Томас Эндрюс (1813 – 1885). Результаты первого цикла исследований над процессом сжижения углекислоты были им опубликованы в работе “О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества” (1869).

Рассмотрим однокомпонентную газовую систему, состояние которой характеризуется тремя параметрами  $p, V, T$ .

Пусть начальное состояние газа на диаграмме  $(p, V)$  изображается точкой  $a$  (см. рис.6). Если газ изотермически сжимать, то давление его будет возрастать (ветвь  $ab$ ). Начиная с точки  $b$ , дальнейшее уменьшение объема не будет вызывать увеличение давления, участок  $bc$  параллелен оси объемов;  $bc$  - участок двухфазного состояния – жидкого и газообразного. В точке  $b$  начинается конденсация, в точке  $c$  — заканчивается, весь газ сконденсировался в жидкость. Дальнейшее незначительное уменьшение объема вызывает резкое увеличение давления, участок  $cd$  - жидкость. Для более высокой температуры горизонтальный участок будет короче — кривая 2 на рисунке. И, наконец, при некоторой температуре  $T_k$  горизонтальный участок изотермы вырождается в точку перегиба  $K$ , которая называется критической. Эта изотерма называется критической, при крити-

ческой температуре. Давление в критической точке  $p_k$ . При температурах выше критической газ ни при каких давлениях не может быть переведен в жидкость.

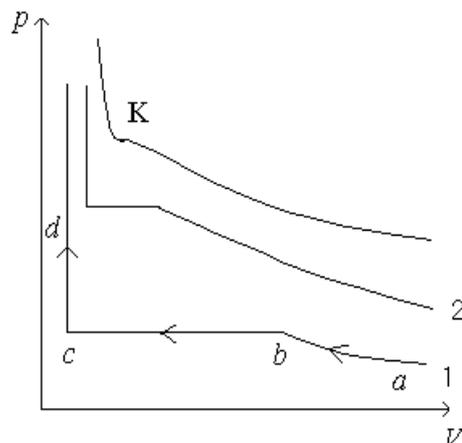


Рис. 6.

Экспериментальные исследования Эндрюса были теоретически обобщены Ван-дер-Ваальсом, который в 1873 году предложил свое гениальное уравнение. Исходя из молекулярно-кинетических представлений, Ван-дер-Ваальс теоретически обосновал необходимость учета сил взаимодействия между молекулами газа и их собственного объема. На основании этих представлений он получил своё уравнение состояния реального газа, показал глубокую связь между жидким и газообразным состоянием вещества, объяснил их непрерывный переход друг в друга и развил молекулярную теорию критических явлений. В рамках развитой им теории получили объяснение опыты Эндрюса и все известные к тому времени экспериментальные факты в области реальных газов. Теория Ван-дер-Ваальса предсказывала также существование неустойчивых и малоустойчивых состояний вещества.

### 5.3. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса

При рассмотрении идеального газа вводится понятие кинетического, или термического, давления, которое обусловлено тепловым движением молекул и которое есть поток импульса к

стенке и является результатом взаимодействия молекул газа и стенки. Стенка выступает в роли внешней силы, действует на молекулу и изменяет её импульс. По третьему закону Ньютона, газ с той же по величине силой действует на стенку. Такой подход приводит к основному уравнению молекулярно-кинетической теории газов:

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle, \quad (11)$$

где  $n$  – числовая плотность, т.е. число частиц в единице объема газа,  $n = \frac{N}{V}$ ,  $m$  – масса одной молекулы,

$\langle v^2 \rangle$  – квадрат средней квадратичной скорости молекул.

Пусть молекулы – твердые упругие шарики диаметром  $\sigma$  (см. рис. 7). Тогда термическое давление в реальном газе будет больше, чем в идеальном. Действительно, при данной температуре, то есть при определенной средней кинетической энергии молекул импульс молекул, а, следовательно, и сила удара о стенку не изменится, но зато увеличится число соударений молекул со стенкой.

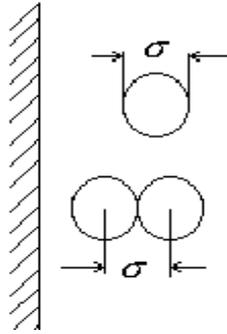


Рис. 7.

При столкновении молекул наблюдается обмен скоростями. При соударениях молекул, имеющих диаметр  $\sigma$ , наблюдается “перескок” импульса на расстояние  $\sigma$ . Поэтому в реальном газе поток импульса к стенке будет больше, чем в идеальном. Если учесть косые соударения, в среднем “перескок” импульса при каждом

соударении будет на  $\frac{\sigma}{2}$ . Если молекула идеального газа пройдет до стенки путь  $x$ , то молекула реального газа пройдет путь  $x_1 = \left( x - v \frac{\sigma}{2} \right)$  (учитывая соударения и “перескок” импульса).

Здесь  $\nu$  — число соударений (рассматривается не само движение молекулы, а механизм передачи импульса).

Из курса молекулярной физики известно, что  $\nu = \frac{x}{\lambda}$ , где  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега молекул,  $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}$ ,  $n$  — числовая плотность, т.е. число молекул газа в единице объема. Тогда

$$x_1 = x - x\sqrt{2}\pi\sigma^2 n \frac{\sigma}{2} = x \left( 1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \pi n \sigma^3 \right).$$

Если  $r$  — радиус молекулы, то объем молекулы равен:

$$b_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{1}{6} \pi \sigma^3.$$

Тогда 
$$x_1 = x(1 - 3\sqrt{2} b_0 n) = x \left( 1 - 3\sqrt{2} b_0 \frac{N}{V} \right) = x \left( 1 - \frac{b}{V} \right),$$

где  $b = 3\sqrt{2} b_0 N \approx 4N b_0$  — учетверенный собственный объем молекул газа в сосуде.

Число соударений молекул со стенкой увеличится во столько раз, во сколько уменьшится расстояние  $x_1$  по сравнению с  $x$ .

$\frac{x}{x_1} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}}$  Это есть относительное увеличение числа ударов молекул о стенку или относительное увеличение давления в реальном газе по сравнению с идеальным.

Тогда  $\frac{p_{\text{тер}}}{p_{\text{ид}}} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}}$ , где  $p_{\text{ид}} = \frac{RT}{V}$  (из уравнения Менделеева

- Клапейрона для одного моля идеального газа). Следовательно,

$$p_{\text{тер}} = p_{\text{ид}} \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \frac{RT}{V \left( 1 - \frac{b}{V} \right)} = \frac{RT}{V - b}. \quad (12)$$

Термическое давление реального газа всегда больше, чем идеального, и притом тем больше, чем выше плотность газа и чем больше размеры его молекул.

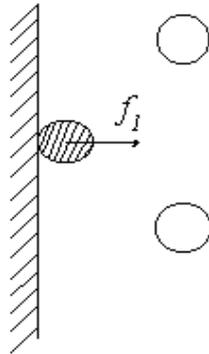
Значение  $b$  можно уточнить, учитывая распределение молекул по скоростям.

Внутреннее, или кохезионное, давление  $p_i$  обусловлено взаимным притяжением молекул;  $p_i$  всегда противоположно  $p_{мер}$ , чаще всего  $p_i < p_{мер}$ , но бывает и наоборот. Если  $p$  — давление, наблюдаемое на опыте (показания манометра), то

$$p = p_{мер} - p_i. \quad (13)$$

Силы, действующие на молекулу внутри газа со стороны остальных молекул, скомпенсированы, то есть результирующая сила равна нулю (так как число “соседей” со всех сторон одинаково). Силы взаимодействия проявляются только в поверхностном слое и направлены внутрь газа.

Выделим в поверхностном слое одну молекулу и рассмотрим силы, действующие на нее со стороны остальных молекул (см. рис. 8).



$f_1$  — сила, действующая на выделенную молекулу поверхностного слоя со стороны остальных молекул. Сила  $f_1$  пропорциональна числовой плотности  $n$ ,  $p_i$  пропорционально числу молекул в поверхностном слое, то есть можно считать, что  $p_i \sim f_1 \cdot n \sim n^2$ .

Рис. 8.

$$n = \frac{N}{V} \Rightarrow p_i \sim \frac{1}{V^2}, \quad p_i = \frac{a}{V^2}.$$

Методов вычисления поправки  $a$  нет.

В итоге получим:

$$p = p_{мер} - p_i = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{или}$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (14)$$

Уравнение (14) - уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля реального газа.

Для произвольной массы газа:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{m}{M} b\right) = \frac{m}{M} RT. \quad (15)$$

Здесь  $m$  – масса газа,  $M$  - его молярная масса.

Поправки  $a$  и  $b$  для каждого вещества свои и определяются экспериментально. Единицы измерения поправок в СИ следующие:

$$[a] = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}, [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Физический смысл поправок  $a$  и  $b$ :

поправка  $a$  учитывает силы притяжения между молекулами;

поправка  $b$  учитывает собственный объём молекул.

Нестрогости при выводе уравнения:

1) приравнены между собой поверхностная и объёмная плотность числа частиц;

2) считается, что при каждом соударении в среднем перескок

$$\text{импульса на } \frac{\sigma}{2}.$$

#### 5.4. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса

Рассмотрим газ, взятый в количестве одного моля (уравне-

ние(14): 
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

Разрешим его относительно  $p$ :

$$pV + \frac{aV}{V^2} - pb - \frac{ab}{V^2} = RT; \quad pV^3 + aV - pbV^2 - ab = RTV^2.$$

Получим уравнение третьей степени относительно  $V$ :

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0.$$

Оно должно иметь три корня (при  $T < T_k$  три действительных корня, при  $T > T_k$  один действительный и два мнимых).

В координатах ( $pV$ ) по этому уравнению можно построить изотерму, которая будет отличаться от изотермы Бойля – Мариотта. Рассмотрим какую-либо изотерму, построенную по уравнению Ван-дер-Ваальса (см. рис. 9).

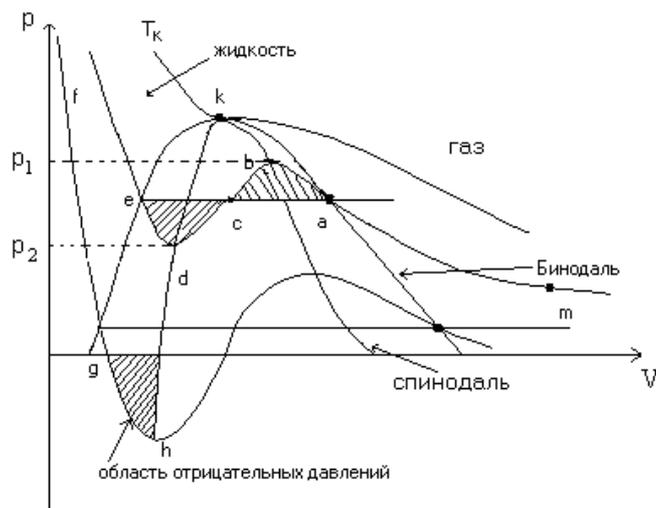


Рис. 9.

Участок  $ta$  – сжатие газа (вначале совпадает с изотермой идеального газа). Точка  $a$  — начало конденсации, здесь давление пара равно насыщенному давлению при данной температуре. Экспериментальная изотерма идёт по прямой  $ac$  — газ конденсируется. Но экспериментально можно осуществить и участок  $ab$  — пересыщенный, или переохлажденный, пар (если осторожно охладить насыщенный пар, лишенный пылинок и других центров конденсации). Точка  $e$  — жидкость, весь пар сконденсировался,  $ef$  — сжатие жидкости. Участок  $de$  также осуществляется экспериментально и соответствует перегретой жидкости. Перегретую жидкость можно получить, если нагреть её выше температуры кипения при атмосферном давлении. Если жидкость очень чистая, лишенная центров парообразования, она не закипит, а будет находиться в перегретом состоянии. Перегретую жидкость можно получить, не нагревая её, а понижая

внешнее давление ниже давления насыщенных паров при данной температуре.

Состояния, изображаемые участками  $ab$  и  $de$ , называются метастабильными, или малоустойчивыми. Вещество мгновенно выводится из метастабильного состояния, если начинается процесс образования зародышей другой фазы. Метастабильные состояния используются в камерах для ядерных исследований.

“Характерна ситуация, которая возникла при использовании пузырьковых камер. Механизм иницирующего действия частиц высокой энергии на образование пузырьков оказался менее ясным, чем наблюдаемые в камерах явления ядерных превращений” (В.П.Скрипов, “Метастабильная жидкость”, стр 12).

Стабильным состояниям соответствует прямая  $ae$  — конденсация, но она не описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Изотермический фазовый переход осуществляется скачком, который не может быть описан уравнением Ван-дер-Ваальса, так как здесь действует новый физический механизм (более сложные, чем парные, соударения, приводящие к образованию комплексов, или кластеров).

Уравнение Ван-дер-Ваальса хорошо описывает однофазные однокомпонентные системы.

Участок  $bd$  — абсолютно неустойчивые состояния. На этом участке  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ , что не соответствует условию устойчивости

системы. Даже если в результате флуктуаций система окажется на участке  $bd$ , она очень быстро переходит в метастабильное состояние. Малейшая флуктуация плотности, возникшая на участке  $bd$ , действием внутренних сил не только не рассасывается, но наоборот, непрерывно усиливается, обуславливая переход вещества из неустойчивого состояния в метастабильное.

Экспериментальная изотерма Ван-дер-Ваальса распадается на две ветви. Невозможен непрерывный изотермический переход одновременно всей массы газа из одной фазы в другую. Изотермический переход осуществляется скачком (см. рис.10).

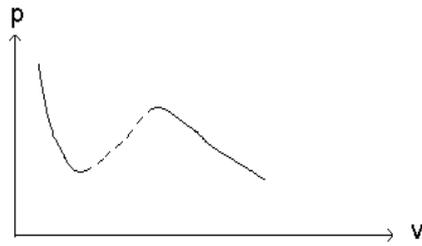


Рис. 10.

При увеличении температуры “завитки” на изотермах уменьшаются и при  $T = T_k$  вырождаются в точку перегиба. Если соединить на изотермах точки  $a$  и  $e$ , соответствующие началу и окончанию конденсации, то получится плавная кривая, охватывающая область двухфазных состояний — бинодаль. Критическая точка — точка максимума для бинодали.

В точках  $b$  и  $d$  выполняется условие  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$  (как

в точках экстремума) и они являются границами метастабильных состояний. Соединив точки максимумов и минимумов на изотермах, получим спинодаль (с экстремумом в критической точке). Внутри спинодали — область неустойчивых состояний. Между бинодалью и спинодалью — область метастабильных состояний.

Точки  $a$  и  $e$  соответствуют началу и окончанию конденсации. Эти точки можно найти и на теоретических изотермах, если провести прямую  $ae$  таким образом, чтобы заштрихованные площади фигур  $cedc$  и  $cbac$  были равны друг другу (см. рис. 11). Это легко показать.

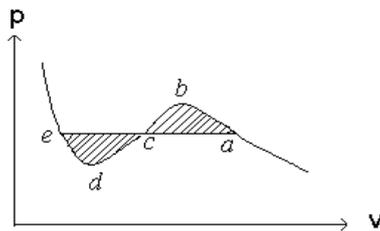


Рис. 11.

Рассмотрим замкнутый цикл  $edcbace$ . Применим к этому циклу первое начало термодинамики и термодинамическое тождество:

$$dQ = dU + pdV, \quad dQ = TdS, \quad TdS = dU + pdV.$$

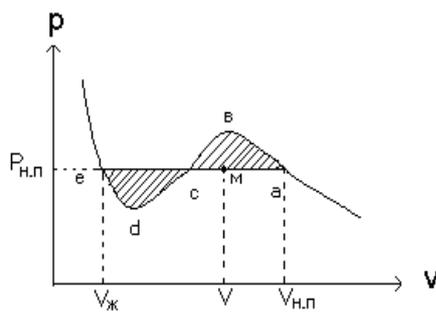
Проинтегрируем термодинамическое тождество по этому замкнутому циклу:

$$\oint TdS = \oint dU + \oint pdV.$$

Так как цикл изотермический, то  $T \oint dS = \oint dU + \oint pdV$ . Для любого цикла  $\oint dU = 0$ . Так как цикл обратимый, то  $\oint dS = 0$ , тогда  $\oint pdV = 0$ . Цикл  $cbac$  обходится по часовой стрелке, работа цикла положительна; цикл  $edce$  обходится против часовой стрелки, работа цикла отрицательна.

Следовательно,  $\oint_{edce} pdV = - \oint_{cbac} pdV$ , т.е. площади заштрихованных фигур равны между собой.

Пользуясь правилом “рычага”, можно определить содержание жидкости и пара в двухфазной системе в любой точке на линии фазового перехода (см. рис. 12).



В точке  $a$  100% пара,  
0% жидкости,  
в точке  $e$  0% пара,  
100% жидкости,  
в точке  $m$   $x\%$  жидкости,  
 $(1-x)\%$  пара,  
 $V_{ж}$  — объем жидкости,  
 $V_{нп}$  — объем насыщенного  
пара,  
 $p_{нп}$  — давление насыщенного  
пара.

Рис. 12.

Общий объем вещества  $V$  складывается из объемов, занимаемых жидкой и газообразной фазами:  $V = xV_{ж} + (1-x)V_{нп}$ .

Отсюда найдем объемы, занятые жидкостью и насыщенным паром:

$$x \underbrace{(V_{нп} - V_{жс})}_{ae} = \underbrace{V_{нп} - V}_{ma}, \quad \begin{matrix} x \\ \downarrow \\ \text{жидк} \end{matrix} = \frac{ma}{ea}, \quad \begin{matrix} 1 - x \\ \downarrow \\ \text{пар} \end{matrix} = \frac{em}{ea}$$

Из уравнения Ван-дер-Ваальса можно оценить давление насыщенного пара на линии фазового перехода. Так как заштрихованные площади равны между собой (см. рис. 11), давление насыщенного пара равно среднему значению давления на участке  $abcde$ . Найдем давление из уравнения Ван-дер-Ваальса для одного моля:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (16)$$

По теореме о среднем:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \frac{1}{V_{нп} - V_{жс}} \int_{V_{жс}}^{V_{нп}} p dV = \frac{1}{V_{нп} - V_{жс}} \int_{V_{жс}}^{V_{нп}} \left( \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = p_{нп}. \\ p_{нп} &= \frac{1}{V_{нп} - V_{жс}} \left[ RT \ln \left( \frac{V_{нп} - b}{V_{жс} - b} \right) - a \left( \frac{1}{V_{жс}} - \frac{1}{V_{нп}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Из этого уравнения можно для каждого значения температуры рассчитать давление насыщенного пара. Такой расчет впервые проделал сам Ван-дер-Ваальс. Оказалось, что

$$(p_{нп} V_{нп})_{расч} > (p_{нп} V_{нп})_{экс}, \quad (p_{нп})_{расч} > (p_{нп})_{экс}.$$

Зависимость давления насыщенного пара от температуры можно получить, интегрируя уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}.$$

Уравнение интегрируется при следующих допущениях:

1) удельный объем пара много больше удельного объема жидкости, т.е.  $v_2 \gg v_1$ , поэтому удельным объемом жидкости  $v_1$  пренебрегаем;

2) пар можно рассматривать как идеальный газ, поэтому

$$v_2 = \frac{R_0 T}{p}, \quad \text{где } R_0 = \frac{R}{M} - \text{удельная газовая постоянная};$$

3) теплота парообразования не зависит (или слабо зависит) от температуры, поэтому можно принять  $q_{12} = const$ . Тогда

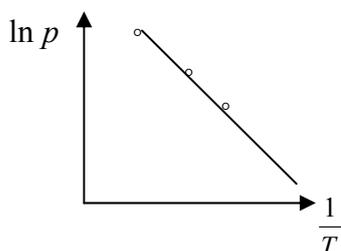
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}p}{R_0T^2} \quad \text{и} \quad \ln p = -\frac{q_{12}}{R_0T} + C,$$

где  $C$  - постоянная интегрирования, которая находится из эксперимента.

Введем температуру нормального кипения  $T_{нк}$ , то есть температуру, при которой давление насыщенных паров равно нормальному атмосферному давлению,  $p_{нн} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па} = p_0$ .

Отсюда  $C = \ln p_0 + \frac{q_{12}}{R_0T_{нк}}$ . Тогда

$$\ln p = \ln p_0 + \frac{q_{12}}{R_0} \left( \frac{1}{T_{нк}} - \frac{1}{T} \right). \quad (18)$$



В координатах  $(\ln p, 1/T)$  уравнение (18) дает прямую линию. Экспериментальные данные хорошо укладываются на эту прямую.

Рис. 13.

Таким образом, уравнение Ван-дер-Ваальса не только не описывает фазовый переход жидкость— пар, но и не дает правильной зависимости давления насыщенного пара от температуры. Этот факт - отклонение уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента.

### 5.5. Растянутая жидкость

(из статьи А. Хейуорда “Отрицательные давления в жидкостях. Как их заставить служить человеку?” УФН, т. 108, вып. 2, 1972, окт., С. 303-318).

Ещё одно метастабильное состояние – жидкость под отрицательным давлением, или растянутая жидкость (участок  $gh$  на рис. 9).

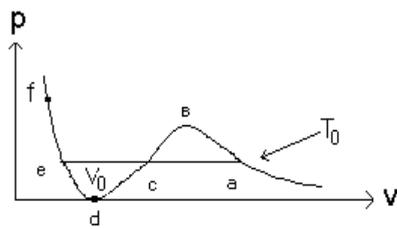


Рис. 14.

Рассмотрим изотерму Ван-дер-Ваальса, касающуюся оси абсцисс. Найдем температуру этой изотермы  $T_0$  и объем  $V_0$  жидкой фазы в точке касания  $d$ . Внешнее давление  $p = p_{мер} - p_i$ .

Существуют такие состояния вещества, для

которых силы сцепления молекул между собой настолько велики, что  $p_i > p_{мер}$ . Тогда  $p < 0$ , т.е. это будет жидкость под отрицательным давлением, или растянутая жидкость. Такие состояния реализуются при  $T < T_0$ . При  $T = T_0$  в точке  $d$  давление  $p = 0$  (см. рис.14). Найдем  $V_0$  и  $T_0$ , используя уравнение Ван-дер-Ваальса и условие  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$  в точке  $d$  как в точке экстремума на изотерме.

Разрешим уравнение Ван-дер-Ваальса  $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$  от-

носительно  $p$ :  $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$ . Найдем  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}.$$

В точке  $d$

$$\begin{cases} \frac{RT_0}{V_0 - b} - \frac{a}{V_0^2} = 0 \\ -\frac{RT_0}{(V_0 - b)^2} + \frac{2a}{V_0^3} = 0 \end{cases}$$

Разделим первое уравнение системы на второе.

$$\text{Тогда } V_0 - b = \frac{V_0}{2} \Rightarrow V_0 = 2b.$$

Подставим найденное для  $V_0$  выражение в первое уравнение системы:

$$\frac{RT_0}{2b-b} - \frac{a}{4b^2} = 0, \quad \frac{RT_0}{b} = \frac{a}{4b^2}, \quad T_0 = \frac{a}{4Rb}.$$

В итоге получим:

$$V_0 = 2b, \quad T_0 = \frac{a}{4Rb}. \quad (19)$$

Вспомним, что  $T_K = \frac{8a}{27Rb}$ , тогда  $T_0 = \frac{27}{32}T_K$ . Так как для воды  $T_K = 647 \text{ К} = 374^\circ\text{С}$ , то  $T_0 = 546 \text{ К} = 273^\circ\text{С}$ .

Самая минимальная температура — это та, при которой линия фазового перехода (равновесие пар — жидкость) совпадает с осью абсцисс.

Впервые жидкость под отрицательным давлением получил Донни в 1843 году.

Жидкость в вертикальной трубке  $A$  удерживается атмосферным давлением над свободной поверхностью  $B$  (см. рис.15).

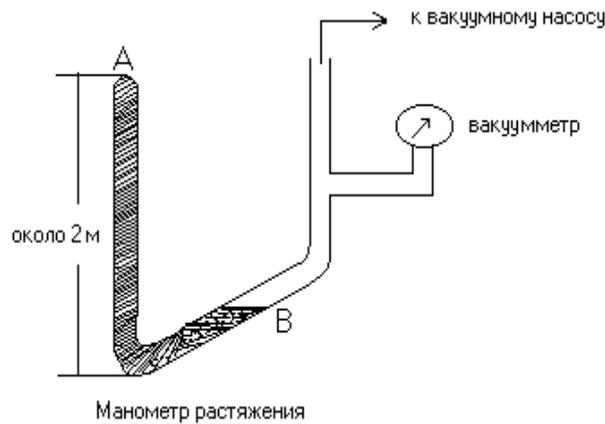


Рис. 15.

Если жидкость и трубку тщательно очистить, уровень жидкости в вертикальной трубке не изменится, если давление в точке  $B$  упадет ниже атмосферного. Возникновение отрицательного давления обусловлено силами сцепления между молекулами жидкости и стенки.

Донни (1843) –  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , высота манометра 1,25 м,  $p_{\text{отр}} = -0,125$  атм.

Рейнольдс (1877-1891) –  $\text{Hg}$ , высота манометра  $\sim 2,5$  м,  $p_{\text{отр}} = -3$  атм.

### Метод Бертело (1850)

Запаяв один конец стеклянного капилляра и заполнив капилляр водой, затем запаивают и второй конец капилляра, стараясь, чтобы пузырек воздуха в трубке был минимальным. При постепенном нагревании запаянного капилляра оставшийся пузырек воздуха растворялся и вода заполняла весь объём капилляра. Тогда нагрев прекращался, и трубка медленно остывала, вода продолжала заполнять весь объём трубки, находясь под отрицательным давлением;  $p_{\text{отр}} = -50_{\text{атм}}$ . Когда, наконец, наступал разрыв воды, раздавался громкий щелчок, сопровождавшийся неожиданным появлением пузырька.

### Метод Майера

Майер (1911) предложил интересный способ измерения отрицательных давлений. Один конец капиллярной трубки вытягивался в очень тонкую полую спираль (внутренний диаметр – доли миллиметра), к верхнему концу которой прикреплялось зеркало (см. рис. 16). Трубка заполнялась жидкостью и калибровалась, то есть снималась зависимость угла поворота зеркала от давления, прикладываемого к жидкости. Угол поворота зеркала замечался по отклонению луча света, падающего на него. Это отклонение приводило к смещению “зайчика” на шкале. Затем нижний конец трубки запаивался, и проводились измерения, как в приборе Бертело. А. Хейуорд (1964) использовал стальные трубки Бертело.

Винсент (1941) для измерения отрицательных давлений использовал металлический сильфон, который наполнялся жидкостью, а затем растягивался. Отрицательное давление в жидкости определялось по величине силы, которая прикладывалась к сильфону, и по площади его поперечного сечения.

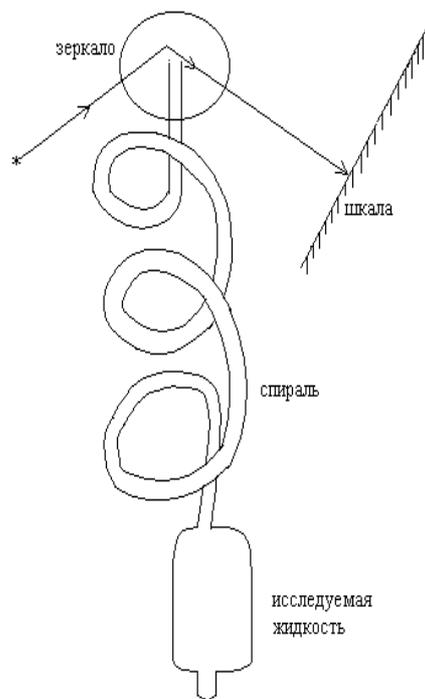


Рис. 16.

#### Динамические методы

Баджет (1912) – при попытках оторвать друг от друга плитки Иогансона в пленке жидкости между ними возникают отрицательные давления.

Винсент (1943) – вязкая жидкость быстро прогонялась сквозь тонкую трубку. В конце трубки возникали отрицательные давления в несколько атмосфер.

На рис. 17 изображены два валика, покрытые пленкой жидкости. Пленка жидкости между двумя вращающимися валиками будет растягиваться. При высоких скоростях вращения растяжение жидкости может так возрасти, что растянутая пленка с треском лопается, и капля жидкости, как из катапульты, выбрасывается в воздух (опасно в полиграфии).



Рис. 17.

Кратковременные отрицательные давления в жидкости можно получить, воздействуя на неё мощным ультразвуком. Для получения отрицательных давлений используются также одиночные импульсные ударные волны.

Бриггс (1950 – 1960) – центробежный метод. Капилляр, заполненный исследуемой жидкостью, быстро вращается в плоскости своей оси;  $p_{отр} = -425$  атм для ртути.

### Отрицательные давления в природе и технике

Отрицательные давления легко возникают в органических жидкостях, так как в них почти нет микророзодышей газа.

Отрицательные давления в капиллярах деревьев достигают около – 40 атм, для кустарников в засушливых районах примерно – 80 атм.

Жидкости под отрицательным давлением, как одно из метастабильных состояний вещества, используются в камерах для ядерных исследований.

### Переохлажденно-перегретая вода

Нужно сначала создать в воде отрицательное давление (ниже давления насыщенных паров), а затем осторожно охладить её ниже температуры плавления (см. рис. 18).

На рисунке  $T$  — тройная точка,  $AB$  — конденсация,  $CD$  — плавление,  $ATC$  — дважды метастабильная область.

Оставаясь в этой области жидкостью, вода должна быть переохлаждена и перегрета одновременно.

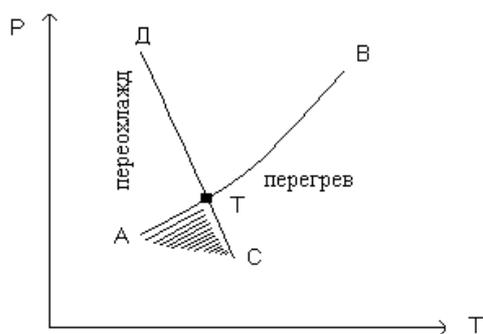


Рис. 18.

## 6. Критическое состояние вещества

В критической точке выполняются два критических условия (критические условия справедливы независимо от вида уравнения состояния).

Первое критическое условие:  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_{KP}, V_{KP}} = 0$ . Критическая

точка является точкой касания критической изотермы и бинодали; критическая точка для бинодали — точка максимума, в которой бинодаль имеет горизонтальную касательную; так как в критической точке бинодаль и критическая изотерма имеют общую касательную, следовательно, касательная к критической изотерме в критической точке также будет горизонтальной; отсюда следует первое критическое условие.

Второе критическое условие:  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_{KP}, V_{KP}} = 0$ . Критическая

точка является для критической изотермы точкой перегиба, следствием этого будет второе критическое условие.

На критических изотермах реального газа должно существовать две точки перегиба. После критической точки кривая обращена выпуклостью вверх и поэтому должна пересечь ось объёмов при конечных значениях  $V$ , то есть давление газа должно стать равным 0 при объёме  $V$ , неравном 0. Это противоречит эксперименту, следовательно, должна быть ещё одна точка пе-

региба. Однако система в этой точке не имеет никаких физических особенностей.

### 6.1. Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса можно найти двумя способами.

1) В критической точке все три корня уравнения совпадают, то есть  $(V - V_k)^3 = 0$ . Можно разрешить уравнение Ван-дер-Ваальса относительно  $V$ , получить уравнение третьей степени относительно  $V$ , раскрыть  $(V - V_k)^3 = 0$  и приравнять коэффициенты при одинаковых степенях  $V$ .

Представим уравнение Ван-дер-Ваальса в таком виде:

$$V^3 - \left( b + \frac{RT_k}{p_k} \right) V^2 + \frac{a}{p_k} V - \frac{ab}{p_k} = 0.$$

Из условия  $(V - V_k)^3 = 0$  получим:

$$V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0.$$

Приравняем коэффициенты при одинаковых степенях  $V$ :

$$b + \frac{RT_k}{p_k} = 3V_k, \quad \frac{a}{p_k} = 3V_k^2, \quad \frac{ab}{p_k} = V_k^3.$$

Получим систему трех уравнений с тремя неизвестными. Разделим третье равенство на второе:

$$b = \frac{V_k}{3}, \quad V_k = 3b.$$

Из второго равенства найдем:

$$p_k = \frac{a}{3V_k^2} = \frac{a}{27b^2}.$$

Из первого уравнения найдем:

$$T_k = (3V_k - b) \frac{p_k}{R} = (9b - b) \frac{a}{27b^2 R} = \frac{8a}{27Rb}.$$

2) Используем уравнение Ван-дер-Ваальса и два критических условия; получим систему трех уравнений с тремя неизвестными.

$$\begin{cases} p_K = \frac{RT_K}{V_K - b} - \frac{a}{V_K^2}, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_K, V_K} = -\frac{RT_K}{(V_K - b)^2} + \frac{2a}{V_K^3} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_K, V_K} = \frac{2RT_K}{(V_K - b)^3} - \frac{6a}{V_K^4} = 0. \end{cases}$$

Разделим третье уравнение на второе:

$$\frac{2RT_K(V_K - b)^2}{(V_K - b)^3 RT_K} = \frac{6aV_K^3}{2aV_K^4}; \quad \frac{2}{V_K - b} = \frac{3}{V_K},$$

$$2V_K = 3V_K - 3b, \quad V_K = 3b.$$

Подставим  $V_K$  во второе уравнение:

$$-\frac{RT_K}{(3b - b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0, \quad \frac{RT_K}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}.$$

Подставим  $V_K, T_K$  в первое уравнение:

$$p_K = \frac{8aR}{27Rb(3b - b)} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}.$$

Формулы (20) и (21) дают связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$V_K = 3b, \quad p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}. \quad (20)$$

$$a = 3p_K V_K^2, \quad b = \frac{1}{3}V_K, \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_K V_K}{T_K}. \quad (21)$$

$$\text{Критический параметр } s = \frac{RT_K}{p_K V_K} = \frac{8}{3} = 2,67.$$

Найдем  $p_{мер}$  и  $p_i$  в критической точке:

$$(p_{\text{мер}})_K = \frac{RT_K}{V_K - b} = \frac{8aR}{27bR(3b - b)} = \frac{4a}{27b^2} = 4p_K ;$$

$$(p_i)_K = \frac{a}{V_K^2} = \frac{a}{9b^2} = 3p_K .$$

В критической точке  $(p_{\text{мер}})_K > p_K$  в 4 раза,  $(p_i)_K > p_K$  в 3 раза,

$$\left( \frac{p_{\text{мер}}}{p_i} \right)_K = \frac{4}{3} .$$

### 6.2. Свойства вещества в критическом состоянии

Хорошо известно, и это является одним из основных положений теории Ван-дер-Ваальса, что критическое состояние вещества обусловлено исключительно действием межмолекулярных сил, а критические параметры представляют собой обобщенные количественные характеристики межмолекулярного взаимодействия.

В критической точке обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными по всем своим физическим свойствам. Исчезает различие между жидкостью и её насыщенным паром.

Критическую температуру экспериментально установил Д.И. Менделеев в 1861 году и назвал эту температуру температурой абсолютного кипения. Он заметил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, то есть коэффициент поверхностного натяжения обращался в нуль. При той же температуре обращалась в нуль скрытая теплота парообразования.

Термин “критическая температура” предложил Эндрюс. Если температура вещества выше критической, то ни при каких давлениях вещество не может быть переведено в жидкость.

Каньяр де ля Тур (1776-1859) – предшественник Менделеева и Эндрюса. В 1822 году он заметил, что кварцевый шарик, помещенный в запаянную ампулу с жидкостью, перекачивается в ней, почти не встречая сопротивления. Это наступает при температуре исчезновения видимой границы раздела между жидкостью и её насыщенным паром.

Учитывая невозможность проведения эксперимента в самой критической точке, важно установить характер изменения различных термодинамических функций в малой окрестности критической точки.

В околочитической области термодинамические свойства вещества обладают некоторыми особенностями.

1. Вблизи критической точки становятся особенно большими флуктуации плотности, которые приводят к рассеянию света. Размеры областей, в которых из-за флуктуаций плотность возрастает, становятся сравнимыми с длиной волны света, в результате чего свет начинает сильно рассеиваться; это явление называется критической опалесценцией. Явление было открыто Эндрюсом. До настоящего времени критическая опалесценция – одно из наиболее ярких проявлений критической точки.

2. При приближении к критической точке коэффициент изотермической сжимаемости  $\alpha_T \rightarrow \infty$ . Это приводит к появлению гидростатического эффекта. В поле тяжести зависимость давления от высоты  $h$  задается уравнением гидростатического равновесия:  $dp = -\rho g dh$ , где  $\rho$  - плотность в слое высотой  $dh$ .

Так как  $p = f(v, T)$ , то  $dp = \frac{\partial p}{\partial v} dv + \frac{\partial p}{\partial T} dT$ . Здесь  $v$  - удельный объем,  $v = \frac{1}{\rho}$ .

При  $T = const$   $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$ . Тогда  $-\rho g dh = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$ .

Отсюда

$$dv = -\frac{\rho g \cdot dh}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T} = -\frac{g \cdot dh}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = g \alpha_T dh, \quad (22)$$

где  $\alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  - коэффициент изотермической сжимаемости.

Таким образом, изменение удельного объема жидкости или газа под действием гравитационного поля пропорционально коэффициенту изотермической сжимаемости вещества. При

обычных условиях  $\alpha_T$  невелико и удельный объём мало меняется по высоте. Однако вблизи критической точки  $\alpha_T \rightarrow \infty$  (следует из первого критического условия) и изменение удельного объёма по высоте становится значительным.

Если взять, например, ампулу высотой 6-8 см и заполнить её веществом, находящимся в однофазном состоянии (жидкостью или паром), то по высоте ампулы плотность вещества будет практической постоянной. Если же вещество будет находиться в состоянии, близком к критическому, то по высоте ампулы плотность будет существенно различаться, уменьшаясь с высотой. Это объясняется влиянием поля гравитационных сил, которое сильно сказывается при приближении к критической точке. Из экспериментов А.З. Голика и Е.Т. Шиманский (Киев) с гептаном  $C_7H_{16}$  следует, что  $\rho = \rho_{кр}$  только в узком слое на высоте 3,8 см. Выше и ниже этого слоя вещество находится при критической температуре, но не в критическом состоянии. Эксперименты в околокритической области усложняются ещё и тем, что в этой области релаксационные процессы являются очень медленными. Незначительные отклонения температуры и плотности от равновесных значений могут выриваться сутками.

### 3. Гистерезис плотности

Если плотность вещества в ампуле измерять в одной и той же точке, постепенно повышая температуру, а затем постепенно понижая ее, то при одной и той же температуре получаются различные значения плотности в зависимости от того, как достигнута эта температура – при охлаждении или при нагревании. Гистерезис плотности исчезает при температуре на 10-15<sup>0</sup>С выше критической.

4. При приближении системы к критическому состоянию резко возрастает восприимчивость системы к внешним воздействиям — резко меняются удельный объём, энтальпия, теплоёмкость. Незначительные колебания давления и температуры, при которых проводится эксперимент, вызывают большие отклонения измеряемого свойства от истинной величины.

5. При приближении системы к критической точке со стороны однофазной области удельная теплоемкость при постоянном

давлении  $C_p \rightarrow \infty$ . Это можно пояснить следующими качественными рассуждениями. Будем нагревать жидкость. Когда температура в системе достигнет такой величины, при которой давление станет равным давлению насыщенного пара, дальнейшее нагревание не будет сопровождаться увеличением температуры, а подводимое тепло будет поглощаться как скрытая теплота парообразования. Следовательно  $C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \infty$ , так как  $dT = 0$ . Величина  $C_p$  будет бесконечной до тех пор, пока вся жидкость в результате фазового перехода не перейдет в пар.

6. При приближении к критической точке резко возрастает удельная теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$ . Вблизи критической точки  $C_V$  имеет максимум. Аномально большие значения  $C_V$  вблизи критической точки можно объяснить большими флуктуациями и образованием молекулярных групп в этой области.

7. Вблизи критической точки в широком интервале концентраций химический потенциал  $\mu$  компонента не зависит от концентрации раствора. Поэтому диффузионный поток, который определяется градиентом  $\mu$ , в критической точке падает до нуля, и коэффициент диффузии стремится к нулю.

На рис. 19 приведены зависимости изохорной теплоемкости  $C_V$  и теплопроводности  $\lambda$  от температуры вблизи критической точки. Видно, что кривые напоминают букву  $\lambda$ , поэтому критическую точку называют  $\lambda$ -точкой. Переход в критическое состояние – пример фазового перехода второго рода.

Можно перевести вещество из жидкой фазы в газообразную и наоборот, минуя двухфазную область. Вещество в закритической области называют флюидом.

Пусть мы имеем жидкость под давлением, равным давлению насыщенного пара (точка 1, рис. 20). Нужно перейти в точку 3, соответствующую газу. Можно осуществить переход по линии 1-2-3 – через двухфазную область (1-2 – линия фазового равновесия). Можно сделать иначе: сначала по линии 1-4 провести

изохорическое нагревание до давления выше критического, затем по линии 4-5 – изобарическое нагревание, при этом объём возрастает до объёма в состоянии 3, затем по линии 5-3 провести изохорическое охлаждение. Непрерывные превращения можно бесконечно разнообразить, лишь бы все промежуточные состояния соответствовали точкам диаграммы, расположенным вне области двухфазных состояний. При таких процессах всё время будет иметься однородное вещество, равномерно заполняющее весь предоставленный ему объём, и в течение всего процесса не будет наблюдаться никаких резких или внезапных изменений, которые позволили бы заметить, когда именно произошло превращение газа в жидкость.

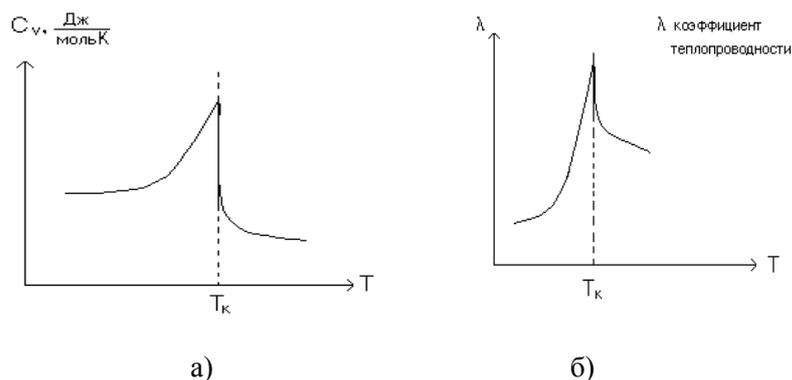


Рис. 19.

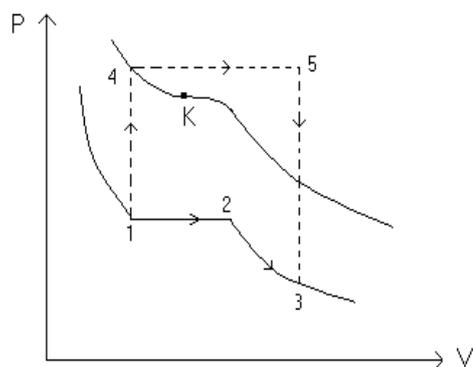


Рис. 20.

### 6.3. Определение критических параметров

Критическое состояние определяется совокупностью трех параметров —  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$ . Однако достаточно точные измерения возможны лишь для  $p_K$ ,  $T_K$ . Критический объем  $V_K$  определить очень трудно, так как незначительные колебания давления (или температуры) приводят к резко отличающимся значениям  $V_K$ .

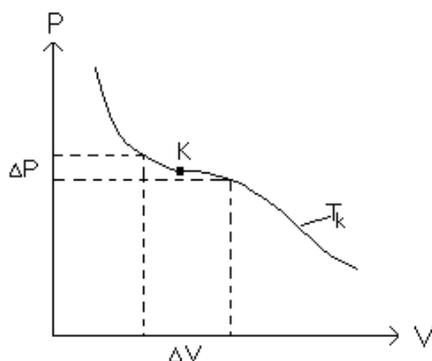


Рис. 21.

#### Определение $T_K$ — метод ампулы

Ампулу заполняют исследуемой жидкостью и запаивают. В ампуле над жидкостью — насыщенный пар. При нагревании жидкость расширяется, и уровень её должен повышаться. Но, с другой стороны, при нагревании возрастает давление насыщенных паров, так как процесс испарения усиливается, и уровень жидкости должен понижаться. Какой из этих процессов преобладает, зависит от количества жидкости. Если жидкости много, преобладает расширение и мениск смещается вверх. Может случиться, что жидкость заполнит всю ампулу, хотя температура будет ещё ниже критической. Если жидкости мало, преобладает испарение, и мениск смещается вниз (пар может заполнить всю ампулу даже при температуре ниже критической). Пусть жидкости выбрано столько, сколько нужно. Тогда при  $T = T_K$  мениск исчезает, и ампула становится непрозрачной (критическая опалесценция). По исчезновению мениска определяют  $T_K$ .

Объём ампулы будет равен  $V_k$ , если при нагревании мениск почти не будет перемещаться, а только спрямляться.

**Определение  $\rho_k, T_k$  – метод прямолинейного диаметра**

Этот метод называют еще методом опрокинутой параболы.

Снимают зависимость от температуры плотности жидкости и насыщенного пара, который находится с ней в равновесии. График имеет вид опрокинутой параболы, рис. 22.

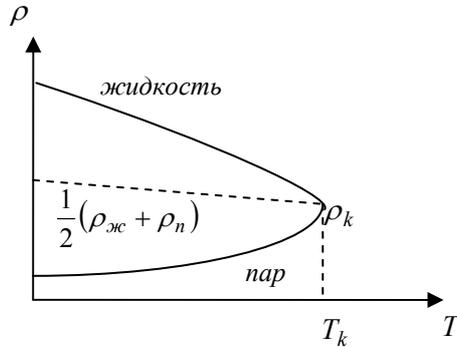


Рис. 22.

Если теперь вычислить  $\frac{\rho_{жс} + \rho_n}{2}$  для каждой из температур и нанести их на график, получится прямая линия, пересекающая параболу в критической точке.

Уравнение прямой:  $\frac{\rho_{жс} + \rho_n}{2} = \gamma T + C$ . Здесь  $C$  — константа, которую находят из условия:

$$\text{при } T = T_k \quad \rho = \rho_k \quad \text{и} \quad \frac{\rho_{жс} + \rho_n}{2} = \rho_k, \quad C = \rho_k - \gamma T_k.$$

Тогда  $\frac{\rho_{жс} + \rho_n}{2} = \gamma(T - T_k) + \rho_k$  - уравнение прямолинейного диаметра.

Эту зависимость получают экспериментально. Вершину параболы вычисляют аналитически, т.е. нет необходимости проводить эксперимент в самой критической точке. Строго говоря,

функция  $\frac{\rho_{жс} + \rho_n}{2} = f(T)$  не прямая, но отклонения от прямой малы.

### Метод касательной

Для определения критических параметров широко используются методы, основанные на обработке  $pVT$ - данных.

Один из них — метод касательной. По опытным данным строят зависимость  $\varepsilon = \frac{1}{z} = f(\rho)$ , где  $z = \frac{pv}{RT} = \frac{p}{\rho RT}$  - сжимае-

мость (см. рис. 23). Тогда  $\varepsilon = \frac{\rho RT}{p}$ . Эта зависимость представ-

ляет кривую, плавно переходящую из газовой области в жидкую через критическую точку.

Располагая данными на линии насыщения для газовой и жидкой фаз, можно легко восстановить данные по сжимаемости в неисследованной части кривой, примыкающей к критической точке.

Найдем  $\frac{d\varepsilon}{d\rho}$ . 
$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \frac{RT}{p} + \rho R \left[ \frac{1}{p} \frac{\partial T}{\partial \rho} - \frac{T}{p^2} \frac{\partial p}{\partial \rho} \right]. \quad (23)$$

Так как  $\rho = \frac{1}{v}$ , то 
$$\frac{\partial T}{\partial \rho} = \frac{\partial T}{\partial v} \frac{dv}{d\rho}; \quad \frac{\partial p}{\partial \rho} = \frac{\partial p}{\partial v} \frac{dv}{d\rho}.$$

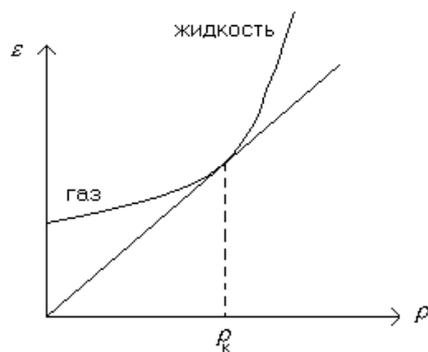


Рис. 23.

В критической точке  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$  — первое критическое условие;

тогда  $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{kp} = 0$ .

Применим к уравнению состояния  $f(p, v, T) = 0$  математическое тождество, получим:  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1$ .

Отсюда  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$ ;  $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$ .

В критической точке  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$  — первое критическое условие;

тогда  $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{kp} = 0$ .

Следовательно, в формуле (23) выражение в квадратной скобке будет равно нулю.

Тогда в критической точке  $\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_K = \frac{RT_K}{p_K} = \frac{\varepsilon_K}{\rho_K} = \operatorname{tg} \alpha$ .

Отсюда следует, что касательная, проведенная к кривой  $\varepsilon = \varepsilon(\rho)$  из начала координат, определяет точку касания, соответствующую значению  $\rho = \rho_K$ .

При этом  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{RT_K}{p_K}$ . Если это условие выполняется, то най-

денное значение  $\rho_K$  является взаимно согласованным с параметрами  $p_K, T_K$ .

Современная теория исходит из предположения, что вблизи критической точки поведение различных термодинамических свойств вещества можно представить в виде простой степенной зависимости от некоторого параметра, характеризующего степень приближения к критической точке. В качестве примера приведены нижеследующие величины:

$$(\rho_{жс} - \rho_2) \sim (T - T_K)^{\frac{1}{2}}, \quad (p - p_K) \sim (T - T_K)^{\frac{3}{2}},$$

$$\alpha_T \sim \frac{1}{T - T_K}, \quad \sigma \sim (T - T_K)^{\frac{3}{2}},$$

где  $\sigma$  - коэффициент поверхностного натяжения.

Эксперимент дает:

$$(\rho_{жс} - \rho_2) \sim (T - T_K)^\beta, \quad \beta \sim 0.33 \div 0.35;$$

$$(p - p_K) \sim (T - T_K)^\delta, \quad \delta \sim 4.2 \div 4.6.$$

В описании поведения переносных свойств веществ до сих пор нет однозначности.

### 7. Термодинамическая поверхность реального газа

Уравнение состояния вещества в общем виде:  $f(p, V, T) = 0$ .

В трехмерном пространстве  $(p, V, T)$  это уравнение дает некоторую поверхность, которая называется термодинамической. Точки, лежащие на ней, удовлетворяют уравнению состояния.

Для уравнения Ван-дер-Ваальса эта поверхность имеет вид, изображенный на рис. 24.

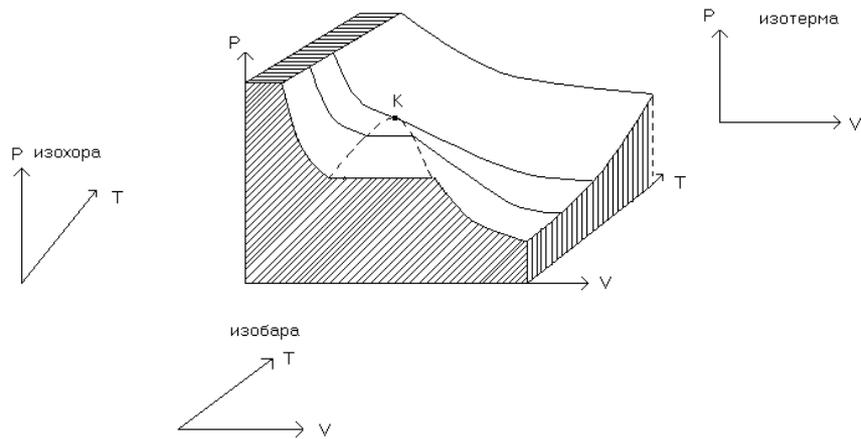


Рис. 24.

Проектируя ее на плоскость  $(p, V)$ , получим изотермы (рис. 25).

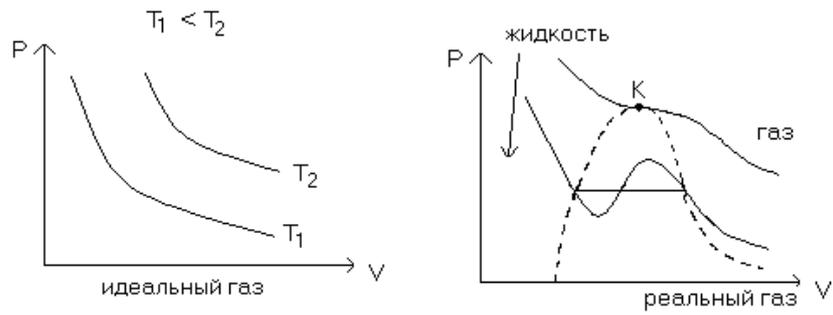


Рис. 25.

Проекция поверхности на плоскость  $(p, T)$  даст изохоры (рис.26)

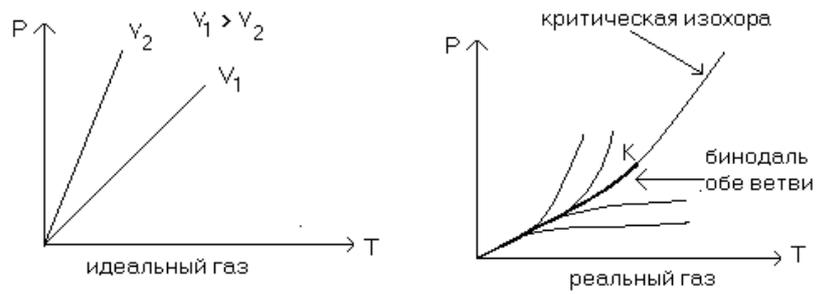


Рис. 26.

Проектируя поверхность на плоскость  $(V, T)$ , получим изобары (рис.27).

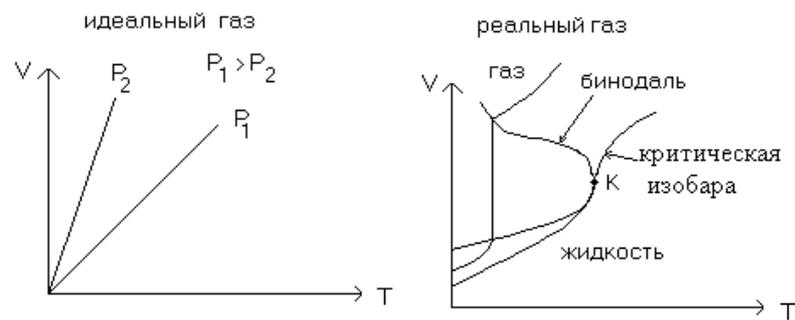


Рис. 27.

Термодинамическая поверхность идеального газа имеет вид, представленный на рис. 28.

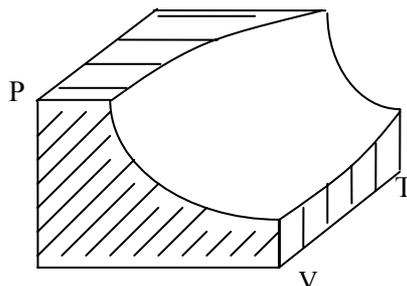


Рис. 28.

### 8. Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных

Использование безразмерных переменных широко распространено в физике. Уравнения, связывающие между собой такие переменные, носят более общий характер и имеют более широкую область применения.

В качестве масштаба для  $p$ ,  $V$ ,  $T$  возьмем критические параметры  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$ .

$$\text{Введем обозначения: } \pi = \frac{p}{p_K}, \quad \omega = \frac{V}{V_K}, \quad \tau = \frac{T}{T_K}.$$

$\pi, \omega, \tau$  — приведенные параметры.

$$\text{Тогда } p = \pi p_K, \quad V = \omega V_K, \quad T = \tau T_K.$$

Рассмотрим уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (14)$$

Заменим  $a$ ,  $b$ ,  $R$  в уравнении через  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$ , используя формулы (21). Получим:

$$\left( p + \frac{3p_K V_K^2}{V^2} \right) \left( V - \frac{V_K}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{p_K V_K}{T_K} T.$$

Разделим обе части равенства на  $p_K \cdot V_K$ :

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \quad (24)$$

Уравнение (24) - приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса, содержащее три переменных.

Если в качестве масштаба для  $p$ ,  $V$ ,  $T$  взять критические параметры  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$ , то уравнение состояния будет иметь вид, одинаковый для всех веществ. Отсюда можно заключить, что и поведение различных веществ будет одинаковым. Для любого количества вещества приведенное уравнение имеет один и тот же вид.

Для приведенного уравнения исчезают индивидуальные различия между веществами, и это повышает его точность и расширяет применимость. На рис. 29 изображены критическая изотерма и бинодаль в безразмерных переменных.

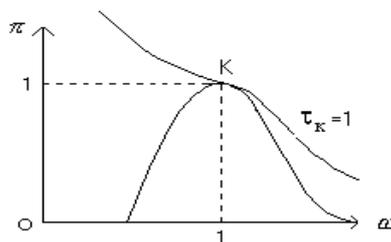


Рис. 29.

Для критической точки  $\omega_K = 1$ ,  $\pi_K = 1$ ,  $\tau_K = 1$ , поэтому координаты критической точки в приведенных переменных:  $K(1, 1, 1)$ .

В приведенных координатах все изотермы, изобары, изохоры, адиабаты одинаковы для всех веществ.

Вторая точка перегиба на изотерме при  $\omega = 1.83$ , но в этой точке никаких физических особенностей не обнаружено.

### 9. Закон соответственных состояний

Из приведенного уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что если два приведенных параметра веществ одинаковы, то будет одинаковым и третий параметр — это есть закон соответственных состояний.

Например, если  $\pi_1 = \pi_2$  и  $\omega_1 = \omega_2$ , то  $\tau_1 = \tau_2$ . Такие вещества называются термодинамически подобными.

Закон соответственных состояний можно получить не только на основе уравнения Ван-дер-Ваальса, но и на основе любого другого трехпараметрического уравнения. Уравнение состояния с тремя параметрами  $F(p, V, T, a, b, R) = 0$  всегда можно привести к универсальному уравнению, если использовать критические параметры в качестве масштабов. Система трех уравнений  $F = 0$ ,  $F' = 0$ ,  $F'' = 0$  всегда позволяет исключить индивидуальные постоянные  $a$ ,  $b$ ,  $R$  и получить в приведенных координатах уравнение  $F(\pi, \omega, \tau) = 0$ , не содержащее индивидуальных постоянных.

Закон соответственных состояний лежит в основе теории термодинамического подобия (ТПП) и играет важную роль в прогнозировании свойств вещества. ТПП дает возможность судить о малоизученных или неизученных свойствах вещества на основе минимальной фактической информации

С точки зрения закона соответственных состояний приведенное давление  $\pi$  должно описываться одной и той же функцией приведенной температуры  $\tau$  для всех термодинамически подобных веществ, причем эта функция должна быть однопараметрической:  $\pi = \pi(\tau, A)$ , где  $A$  — дополнительный параметр. Аналогично для  $\omega$ :  $\omega = \omega(\tau, A)$ , где  $A$  — тот же самый параметр. Физические свойства вещества можно описать универсальной зависимостью, если ввести параметр  $A$ . Л.П.Филиппов (Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. — М.: Изд-во МГУ, 1978. — 255 с.) определяет  $A$  из структуры молекул. Параметр  $A$  будет одинаковым для всех физических свойств одного и того же газа (и жидкости).

Рассмотрим примеры применения закона соответственных состояний.

Уравнение для давления насыщенного пара в приведенных координатах будет иметь вид:

$$\pi_{нас} = \frac{1}{\omega_2 - \omega_{жс}} = \int_{\omega_{жс}}^{\omega_2} \pi(\omega) d\omega .$$

Следовательно, прямые, изображающие действительный переход от газа к жидкости, будут на изотермах различных веществ расположены совершенно одинаково. Отсюда следует:

1) при одинаковых  $\tau = \frac{T}{T_k}$  все вещества обладают одинаковым

приведенным давлением насыщенного пара:

$$\pi_{нас} = f_1(\tau), \text{ где } f_1 - \text{одинаковая для всех веществ функция } \tau;$$

2) все вещества имеют одинаковый приведенный объем насыщенного пара:

$$\omega_{пара} = f_2(\tau); \quad f_2 - \text{универсальная функция } \tau;$$

3) все вещества имеют одинаковый приведенный объем жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром,

$$\omega_{жс} = f_3(\tau), \quad f_3 - \text{универсальная функция } \tau.$$

Отсюда следует, что бинадаль и спинодаль в приведенных координатах для всех веществ будут одними и теми же.

Из закона соответственных состояний было получено:

$$\frac{T_{плав}}{T_k} = 0,44 - \text{правило Клара};$$

$$\frac{T_{кип}}{T_k} = 0,64 - \text{правило Гульдберга (выполняется не всегда)}.$$

Здесь  $T_{кип}$  – температура кипения при атмосферном давлении.

Применим закон соответственных состояний к уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}. \quad (5)$$

Перейдем к приведенным переменным.

$$\frac{\frac{p_k}{T_k} dp}{\frac{T_k}{T_k} dT} = \frac{q_{12}}{\frac{T_k}{T_k} T(v_2 - v_{жс}) \frac{v_k}{v_k}};$$

$$\frac{dp}{p_K} = d\pi; \quad \frac{d\nu}{\nu_K} = d\omega; \quad \frac{dT}{T_K} = d\tau; \quad \frac{T}{T_K} = \tau.$$

$$\text{Получим: } \frac{p_K \nu_K}{T_K} \frac{d\pi}{d\tau} = \frac{q_{12}}{T_K \tau (\omega_2 - \omega_{жс}) \nu_K}.$$

$$\text{Но } \frac{p_K \nu_K}{T_K} = \frac{3}{8} R. \quad \text{Тогда}$$

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \frac{8}{3} \frac{q_{12}}{RT_K \tau (\omega_2 - \omega_{жс})}. \quad (25)$$

$\frac{q_{12}}{RT_K} = L$  — приведенная теплота преобразования.

Из (25) получим  $L$  как универсальную функцию приведенной температуры:

$$L = \frac{q_{12}}{RT_K} = \frac{3}{8} \tau (\omega_2 - \omega_{жс}) \frac{d\pi}{d\tau} = \psi(\tau). \quad (26)$$

Закон соответственных состояний используется и при получении уравнения состояния плотных газов и жидкостей на основе модельных потенциалов. Пусть  $\Phi$  — потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия частиц системы,  $\varphi_{ij}$  — энергия парного взаимодействия, имеющая вид:

$$\varphi = \varepsilon \cdot f\left(\frac{\sigma}{r}\right),$$

где  $\sigma$  — эффективный диаметр молекулы,  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы.

Потенциальную энергию системы можно представить как сумму потенциальных энергий парного взаимодействия:  $\Phi = \sum \varphi_{ij}$ .

Для получения приведенных величин используются молекулярные постоянные. Тогда становится возможным ввести дополнительные параметры, позволяющие теоретически обоснованно применять этот закон к различным типам молекул — длинным, полярным и т. п.

Вводятся безразмерные переменные:

$$p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon}; \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon}; \quad V^* = \frac{V}{N\sigma^3},$$

где  $N$  — число частиц в системе.

Тогда  $p^* = f(V^*, T^*)$  — универсальная функция, вид которой определяется потенциалом межмолекулярного взаимодействия.

### 10. Отступления уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента

1. В эксперименте установлено, что  $a$  и  $b$  являются функциями температуры, хотя из уравнения этого не следует.

2. Соотношение  $V_k = 3b$  не выполняется (см. таблицу 1).

Таблица 1

Экспериментальные значения  $V_k/b$

Газ	$O_2$	$N_2$	$Ar$	$H_2$	$CO_2$
$V_k/b$	1.46	1.50	1.41	2.80	1.86

3. Не выполняется соотношение для критического коэффициента

$$s = \frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3} = 2,67.$$

Таблица 2

Экспериментальные значения критического коэффициента

Газ	$He$	$H_2$	$Ne$	$N_2$	$Ar$	$O_2$	$CO_2$
$s$	3.27	3.276	3.249	3.412	3.424	3.419	3.45

4. Расчет дает завышенные по сравнению с экспериментом значения давления насыщенных паров.

Таблица 3

Сравнение экспериментальных и расчетных значений давления насыщенных паров

$t, ^\circ C$	0	10	20	30
$(p_{нас})_{расч}, МПа$	47,2	55,5	63,5	73,1
$(p_{нас})_{эксп}, МПа$	34,4	44,4	56,4	70,7

5.  $(pV)_{эксп} < (pV)_{расч}$ .

Однако эти отступления от эксперимента не снижают ценность уравнения Ван-дер-Ваальса.

## 11. Обзор некоторых уравнений состояния реального газа

Уже говорилось, что отклонения от закона Бойля-Мариотта обнаружались сразу же после того, как он был установлен. Объяснение этому дал ещё Ломоносов – причину он видел в конечном размере частичек и их взаимном притяжении. Потребовалось более 100 лет для того, чтобы данное Ломоносовым молекулярно-кинетическое толкование свойств реальных газов получило своё конкретное выражение в уравнении состояния реальных газов, сначала в форме уравнений Ренкина (1854), Джоуля и Томсона (1862), Дюпре (1864), Гирна (1865) и, наконец, в наиболее полном виде, в уравнении Ван-дер-Ваальса (1873).

Все уравнения предшественников Ван-дер-Ваальса не основывались на сколько-нибудь убедительном теоретическом фундаменте.

Широкая экспериментальная проверка показала, что и уравнение Ван-дер-Ваальса дает отклонения от эксперимента. Было предложено множество различных усовершенствований этого уравнения. Сначала казалось, что причина неточности уравнения Ван-дер-Ваальса связана исключительно с предположением о постоянстве поправок  $a$  и  $b$ . Начались поиски таких аналитических выражений, которые повысили бы точность уравнения Ван-дер-Ваальса. В этом направлении велась как теоретическая работа, так и самый примитивный подбор всевозможных функций для  $a$  и  $b$ . Теоретические разработки велись Больцманом, Лоренцем, самим Ван-дер-Ваальсом (предложил ещё 6 уравнений, последнее – в 1911 г.), но из-за исключительных трудностей эти попытки не привели к окончательным результатам.

Выражение для  $b$ , получающееся в виде ряда по степеням  $\frac{1}{V}$ , было доведено лишь до первых двух-трех членов.

Что касается подбора функций для  $a$  и  $b$ , то и здесь положение было не более удачным. Нередко различные авторы, изучавшие почти одни и те же вещества, приходили к прямо проти-

воположным выводам. (Тем более ценность такого рода попыток вообще невелика).

Ещё один путь — более строгий математический расчёт формы уравнения состояния реального газа при сохранении основных положений теории Ван-дер-Ваальса. Полученные на этом пути уравнения подчас обладали большей точностью, чем уравнение Ван-дер-Ваальса и имели несколько большую область применения. Однако часто они содержали большее число параметров, которые нужно было определять из эксперимента (и всё равно не объясняли конденсацию, критические явления).

Причина конденсации — образование ассоциаций из-за сил притяжения между молекулами. Идеальный газ принципиально нельзя сконденсировать. Но при выводе уравнения Ван-дер-Ваальса рассматриваются только двухчастичные взаимодействия между молекулами.

Чем большая точность требуется от уравнений состояния, тем они, как правило, сложнее и менее удобны для применения. Не редкость уравнение состояния, содержащее 25 эмпирических коэффициентов. Любое из уравнений состояния является интерполяционным, то есть им можно пользоваться в том интервале температур и давлений, для которых оно рекомендуется. Однако даже в этом интервале наиболее надежные уравнения не всегда оказываются достаточно точными для вычисления различных свойств газа. Например, уравнение Битти-Бриджмена не пригодно для расчета  $C_p = f(p)$ .

Мощным инструментом в решении вопроса об уравнении состояния реальных газов явилась созданная трудами Больцмана и Гиббса статистическая механика. В 1908 г. Орнштейн впервые применил её к реальным газам и вторично получил уравнение Ван-дер-Ваальса. Однако дальше этого применение статистической механики не пошло из-за исключительных математических трудностей. Использование этого аппарата начинается только с работ Урселя (1927 г.) и находит себе завершение в теории Майера-Боголюбова (1937 – 1945), сумевшей объяснить все фундаментальные свойства реальных газов и приведшей к общему виду уравнения для них.

Ниже дается краткий обзор некоторых уравнений состояния реального газа (к настоящему времени известно более 300 таких уравнений.)

### 1. Уравнение Ван-дер-Ваальса (1873)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (14)$$

### 2. Уравнение Клаузиуса (1880)

Видоизмененное уравнение Ван-дер-Ваальса, которое приводит к лучшему согласию с опытом.

Внутреннее давление  $p_i$ , помимо более сложной зависимости от  $V$ , зависит еще и от  $T$ :

$$p_i = \frac{a}{T(V + b)^2}.$$

$$\left(p + \frac{a}{T(V + b)^2}\right)(V - b) = RT. \quad (27)$$

Уравнение Клаузиуса (27) содержит 4 постоянных –  $a, b, c, R$ , значение которых связано с критическими параметрами следующим образом:

$$p_k = \frac{RT_k}{8(b + c)}; \quad V_k = 3b + 2c; \quad T_k = \sqrt{\frac{8a}{27R(b + c)}}.$$

Имеется 3 уравнения и 4 неизвестных, поэтому значение одной из этих констант находят из каких-либо других соображений. Считается, что  $R$  равняется универсальной газовой постоянной.

Из трех констант  $a, b, c$  одну из них,  $c$ , выбирают так, чтобы критический коэффициент  $s$  равнялся 3.75:  $s = \frac{RT_k}{p_k V_k} = 3.75$ .

Полагают  $\frac{b}{c} = 6,5$  и затем определяют по критическим параметрам  $a$  и  $b$ . Эксперимент дает:  $s = 3.5 \div 3.95$ . На рис.30 изображена зависимость произведения давления на объём от давления в приведенных координатах для  $CO_2$  (критическая изотерма).

### 3. Уравнение Бертелло (1900)

Получено на основе введения потенциальной энергии взаимодействия двух молекул.

При  $T > T_K$  поправка  $a$  не зависит от  $T$ ,

при  $T < T_K$  поправка  $a$  — функция  $T$ :  $a = \frac{a'}{T}$ .

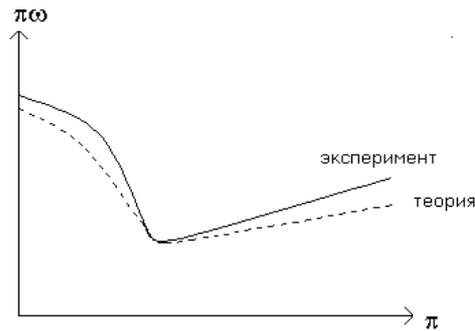


Рис. 30.

Тогда уравнение имеет вид:

$$\left(p + \frac{a'}{TV^2}\right)(V - b) = RT; \quad (28)$$

$a'$ ,  $b$ ,  $R$  выражаются через  $p_K$ ,  $V_K$ ,  $T_K$  так же, как в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$a' = 3p_K V_K^2; \quad b = \frac{1}{3}V_K; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_K V_K}{T_K}.$$

Хорошо описывает слабо сжатые газы при  $T > T_K$  и давлении  $p \approx 5 \div 6 \text{ атм}$ .

Уравнение неудовлетворительно для высокой степени сжатия и в критической области.

#### 4. Уравнения Дитеричи

Первое уравнение (1898) Дитеричи было получено с учетом того, что в поверхностном слое плотность молекул убывает по закону, аналогичному барометрической формуле:

$$n_x = n_0 \exp\left(-\frac{\varphi(x)}{kT}\right),$$

$n_0$  — числовая плотность вдали от стенки сосуда,

$n_x$  — плотность в слое на расстоянии  $x$  от стенки,

$\varphi(x)$  — потенциальная энергия молекулы в этом слое.

Тогда

$$p(V-b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right). \quad (29)$$

При больших объёмах уравнение непосредственно переходит в уравнение Ван-дер-Ваальса (разложением экспоненты в ряд). Уравнение согласуется с опытом несколько лучше, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, однако при высоких давлениях отклонения значительны.

$$p_K = \frac{a}{4e^2 b^2}; \quad V_K = 2b; \quad T_K = \frac{a}{4Rb}; \quad s = \frac{RT_K}{p_K V_K} = \frac{e^2}{2} = 3.695.$$

Второе уравнение Дитеричи (1899)

В этом уравнении учитывается различие между поверхностной и объёмной плотностью частиц. Поверхностная плотность пропорциональна квадрату кубического корня из объёмной плотности. Отсюда  $p_i = an\sqrt[3]{n^2} = \frac{a}{V^{5/3}}$ .

Тогда 
$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V-b) = RT. \quad (30)$$

$$p_K = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}, \quad V_K = 4b, \quad T_K = \frac{15ab}{4R(4b)^{5/3}}, \quad s = \frac{15}{4} = 3,75.$$

При изменении уравнения меняется связь между  $a$ ,  $b$  и критическими параметрами.

Критический параметр  $s$  хорошо согласуется с экспериментом для нормальных веществ.

#### 5. Уравнение Воля (1914)

Делается попытка найти отдельно вклад сил притяжения и сил отталкивания.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{aF(T)}{V(V-b)} + \frac{c\Phi(T)}{V^3}, \quad (31)$$

$\frac{aF(T)}{V(V-b)}$  - учет сил притяжения;

$\frac{c\Phi(T)}{V^3}$  - учет сил отталкивания.

Основываясь на опытных данных, Воль предположил, что для большинства газов  $F(T) = \frac{1}{T}$ ,  $\Phi(T) = \frac{1}{T^n}$ , где  $n$  меняется от  $\frac{4}{3}$  до 2.

Член  $\frac{c\Phi(T)}{V^3}$  играет существенную роль только при высоких давлениях и низких температурах. Во всех остальных случаях он может быть опущен, так как мало отличается от нуля. Критический параметр  $s = \frac{RT_K}{p_K V_K} = 3.75$ .

Уравнение Воля (31) – уравнение четвертой степени относительно  $V$ .

Уравнение расходится с экспериментом в критической области и при высоких давлениях (больше 40÷50 атм)

#### 6. Уравнение Ван–Лаара (1924)

Ван-Лаар сохранил общую форму уравнения Ван-дер-Ваальса, но предположил, что  $a$  и  $b$  является функциями объёма и температуры, причем особенно сильную зависимость от объёма обнаруживает  $b$ :

$$a = \frac{a_g}{1 + \frac{a}{V}}; \quad b = \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b_0}{V}}$$

$a_g, b_g$  - функции температуры, которые изображают температурную зависимость  $a$  и  $b$  при  $V = \infty$ :

$$a_g = a_\infty e^{\frac{\alpha}{RT}}, \quad b_g = b_\infty e^{\frac{\alpha}{RT}};$$

$a_\infty, b_\infty$  - предельные значения  $a$  и  $b$  при  $V = \infty$ ,

$b_0$  - предельное значение  $b$  при  $T = 0$  К и при бесконечно большом давлении (равно объёму вещества при этих условиях),

$\alpha \approx RT_K$  — константа.

$$\left( p + \frac{a_g}{V(V+c)} \right) \cdot \left( V - \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b_0}{V}} \right) = RT. \quad (32)$$

Уравнение хорошо описывает поведение некоторых реальных газов при больших давлениях и при подходе к конденсации. Так, для  $H_2$  расхождение между экспериментальными и вычисленными значениями  $pV$  не превышает 2% при давлениях от 300 до 1000 атм. Уравнение применимо также и к жидкостям. Однако вблизи критической точки, при очень больших давлениях (для  $H_2$   $p > 1000$  атм), а также при больших объемах уравнение расходится с экспериментом.

#### 7. Уравнение Каллендара (1901)

Каллендар причину отклонений свойств реальных газов от идеальных видит в том, что в реальном газе всегда есть комплексы молекул — димеры, тримеры и т.д.

Комплексы, или ассоциации — механические группы молекул, находящиеся в динамичном равновесии и существующие в течение времени, большего времени свободного пролета.

$$p(V - b) = RT \left( 1 - \frac{ap}{T^{n+1}} \right). \quad (33)$$

Член  $\frac{ap}{T^{n+1}}$  учитывает наличие ассоциаций (сделано впервые),

$n$  — эмпирическая константа (находится из эксперимента).

Таблица 4

Эмпирическая константа  $n$  в уравнении Каллендара

Газ	$H_2$	$CO_2$	$Cl$	$H_2O$	$NH_4$
$n$	1.333	2.0	2.6	3	3

Существование комплексов, или кластеров, подтверждено в последнее время прямыми измерениями.

При высоких давлениях уравнение дает значительные отклонения от опыта. Для улучшения согласия автор добавил новые члены в уравнение.

### 8. Уравнение Битти – Бриджмена (1927)

Уравнение является одним из лучших эмпирических уравнений состояния вплоть до давлений порядка 250 атм. Построено с учетом зависимости  $p_{терм}$  и  $p_i$  от  $V$ , а также газовой постоянной  $R'$  от объема  $V$  и температуры  $T$ .

$$\left. \begin{aligned} p_{терм} &= \frac{RT}{V^2} \left[ V + B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \\ p_i &= \frac{A}{V^2} \left( 1 - \frac{a}{V} \right) \end{aligned} \right\} \text{ - получены Лоренцем;}$$
$$R' = \left( 1 - \frac{c}{VT^n} \right) \text{ - Битти и Бриджмен нашли из опыта.}$$

Для большинства газов ( $He, Ar, Ne, H_2, N_2, O_2, CO_2, CH_4$ )  $n = 3$ .

$R'$  учитывает образование ассоциаций молекул.

По определению,  $p = p_{терм} - p_i$ .

Уравнение имеет вид:

$$\left[ p + \frac{A_0}{V^2} \left( 1 - \frac{a}{V} \right) \right] \frac{V^2}{V + B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right)} = RT \left( 1 - \frac{c}{T^n V} \right). \quad (34)$$

Уравнение содержит 5 эмпирических констант, которые нужно находить из эксперимента.

При температурах от  $-252^{\circ}C$  до  $400^{\circ}C$  и давлениях до 400 атм отклонение от эксперимента составляют около 1%. При давлениях до 3000 атм отклонения доходят до 50%.

### 9. Уравнение Каммерлинг – Оннеса (1910)

Полуэмпирическое уравнение в виде вириального разложения (первый этап в получении вириального уравнения).

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \frac{F}{V^8}; \quad (35)$$

$$A = RT; \quad B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^4} + \frac{b_5}{T^6};$$

$$C = c_1 + \frac{c_2}{T} + \frac{c_3}{T^2} + \frac{c_4}{T^4} + \frac{c_5}{T^6} \text{ и так далее.}$$

Содержит в общей сложности 25 констант, которые находятся из эксперимента.

#### 10. Уравнение Вукаловича – Новикова (1939)

Видоизмененное уравнение Ван-дер-Ваальса, учитывающее ассоциации молекул реального газа. Теоретически обосновано.

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \left(1 - \frac{A}{V} - \frac{B}{V^2}\right). \quad (36)$$

Здесь  $A, B$  — функции температуры;  
 $a, b$  — постоянные Ван-дер-Ваальса.

Хорошо выполняется для водяного пара до давлений 180 атм., отклонения порядка 1%.

Было применено для расчета термодинамических свойств перегретого пара и составления подробных термодинамических таблиц. Позволило рассчитывать мощные паровые турбины.

#### 11. Уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина (БВР) (1940).

Обобщение уравнения Битти – Бриджмена до значения плотностей, вдвое превышающих критическую плотность.

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2} \left\{ \begin{array}{l} RT \left( B_0 + \frac{b}{V} \right) - \left( A_0 + \frac{a}{V} - \frac{a\alpha}{V^4} \right) - \\ - \frac{1}{T^2} \left[ C_0 - \frac{c}{V} \left( 1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{V^2}} \right] \end{array} \right\}. \quad (37)$$

Получено при анализе  $pVT$ -данных легких углеводородов. Содержит 8 эмпирических констант. Хорошо выполняется при  $\rho/\rho_k$  порядка 1,5 ÷ 2.

#### 12. Уравнение состояния Казавчинского

Получено из детального анализа конфигурации термодинамической поверхности.

$$\frac{pV}{RT} = \alpha_0 + \alpha_1\theta + \beta\psi + \gamma\phi; \quad (38)$$

$\theta = \frac{T}{T_k}$  - приведенная температура;  $\psi, \phi$  - функции температуры;

$\alpha_0, \alpha_1, \beta, \gamma$  – функции  $\omega$ ;  $\omega = \frac{\rho}{\rho_k}$  – приведенная плотность.

$$\alpha_0 = 1 + \sum_{i=0}^n a_i \omega^i; \alpha_1 = \sum_{i=0}^m b_i \omega^i; \beta = \sum_{i=0}^k c_i \omega^i; \gamma = \sum_{i=0}^l d_i \omega^i -$$

полиномы по степеням  $\omega$ .

С помощью этого уравнения были рассчитаны термические и calorические свойства многих технически важных газов и составлены таблицы.

### 13. Уравнение состояния в вириальной форме

Это уравнение теоретически было обосновано Майером и независимо от него Боголюбовым в 30-40-х годах 20 века.

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (39)$$

Самое общее уравнение состояния реальных газов, наиболее полно отражающее все их свойства, хотя применять его сложно из-за математических трудностей.

Вириальные коэффициенты характеризуют взаимодействия определенного числа молекул:  $B(T)$  – двух,  $C(T)$  – трех,  $D(T)$  – четырех и т. д.

Методами статистической физики можно вычислить вириальные коэффициенты, если известен потенциал межмолекулярного взаимодействия. Однако из-за сложности механизма взаимодействия сведения о потенциале межмолекулярных сил являются, как правило, ограниченными. Поэтому даже для простых потенциалов удалось вычислить лишь несколько первых вириальных коэффициентов. Такое уравнение описывает лишь область невысоких плотностей (особенно при низких температурах). Но в этом направлении ведется активная работа.

## **12. Уравнения состояния жидкости**

По своим физическим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами, сочетая неупорядоченность, хаотичность движения частиц (как в газах) с их сильным взаимодействием (как в твердых телах). Например, при параметрах состояния, близких к критическим, свойства жидкости близки к свойствам газа, а при температурах, близ-

ких к температурам кристаллизации, жидкость обладает некоторыми свойствами, присущими твердому телу.

Физическая картина жидкости сложна, поэтому до настоящего времени для жидкости нет теоретически обоснованного уравнения состояния. Более того, если для твердого тела и для газа имеются начальные приближения, в качестве которых выбраны соответственно модель идеального кристалла и идеального газа, то для жидкости нет даже упрощенной модели, которая могла бы служить таким начальным приближением.

Уравнение состояния жидкости можно получить из приближенных теорий типа теории свободного объёма, дырочной теории или их различных модификаций. Однако эти теории носят ещё предварительный характер и трудно оценить степень их точности.

Современная строгая теория описывает структуру жидкости и все её физические свойства набором функций распределения положений групп частиц. Теория не нуждается ни в каких дополнительных гипотезах о строении жидкости, её задача – изучение этих функций распределения. Эта теория получила главным образом развитие в работах Н.Н.Боголюбова, Макса Борна и Грина, Кирквуда.

Наряду с интенсивным развитием теории жидкого состояния и отысканием теоретически обоснованного уравнения, способного передать все закономерности и особенности поведения жидкости, было предложено большое число различных эмпирических уравнений, передающих с высокой точностью экспериментальные  $p, v, T$ - данные в той или иной области параметров состояния ( $v$  - удельный объем). В качестве независимых переменных выбирают такие, которые позволяют получить уравнение состояния в наиболее простой форме. Например, экспериментально было установлено, что при значительном удалении от критической изотермы (при  $T_{mp} < T < 0.75T_k$ ) изотермы жидкости в  $p, v$  - координатах представляют прямые линии. В этом случае уравнение состояния принимает наиболее простой вид:

$$v = A_0(T) + A_1(T)p .$$

Такое уравнение справедливо для ограниченной области давлений и температур. С целью расширения области применимо-

сти уравнения в его правую часть добавляют конечное число членов, содержащих давление в более высоких степенях:

$$v = A_0(T) + A_1(T)p + A_2(T)p^2 + \dots + A_n(T)p^n .$$

Температурные функции  $A_i(T)$  находятся из опыта. Уравнение состояния в такой форме не описывает критическую изотерму, так как условие требует, чтобы хотя бы одна из функций при  $T = T_c$  обращалась в бесконечность, что несовместимо с видом уравнения.

### Уравнение Тэйта

Уравнение Тэйта и его видоизменение, сделанное Кирквудом, представляют собой лучшие эмпирические уравнения состояния для жидкостей. Уравнение, сначала предназначавшееся для описания сжимаемости воды, имеет вид:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \frac{K}{L + p} ; \quad (40)$$

$K$  — константа;

$L = L(t)$  — функция температуры, которую можно рассматривать как некоторое давление, то есть как величину, связанную с пределом прочности жидкости на растяжение.

Интегрируя уравнение вдоль изотермы от фиксированного давления  $p_0$  до текущего давления  $p$ , получаем:

$$\int_{v_0}^v dv = -K \int_{p_0}^p \frac{dp}{L(T) + p} .$$

Можно от частной производной перейти к полной, так как  $T = const$ ;  $v_0$  — удельный объем при давлении  $p_0$ .

$$v = v_0 - k \ln \frac{L(T) + p}{L(T) + p_0} . \quad (41)$$

В настоящее время нет ещё достаточного теоретического обоснования этого уравнения. Тем не менее изучение свойств большого числа жидкостей показывает хорошее согласие с экспериментом вплоть до давлений в 1000 атм.

### **13. Силы и потенциалы межмолекулярного взаимодействия**

#### **13.1. Составляющие межмолекулярных сил**

Существование сил взаимодействия между нейтральными атомами и молекулами является одним из основных положений молекулярно-кинетической теории и подтверждается рядом опытных фактов.

Силы межмолекулярного взаимодействия определяют существование жидкостей, кристаллов с молекулярной связью, отличие свойств реальных газов от свойств идеальных и проявляются в самых разнообразных физических явлениях.

Сжимаемость подтверждает наличие сил отталкивания, смачиваемость, конденсация и сохранение формы твердых тел – наличие сил притяжения.

Не существует универсального закона, описывающего межмолекулярное взаимодействие. Оно зависит от свойств молекул, условий взаимодействия, механизма его осуществления и других факторов. Поэтому межмолекулярное взаимодействие описывается всегда приближенными формулами со строго определенными границами их применимости.

Атомы и молекулы являются сложными электрическими системами и силы взаимодействия между ними являются в конечном итоге силами электрического происхождения.

Причины, вызывающие появление межмолекулярных сил:

- 1) неравномерность поверхностной плотности электронов в оболочке;
- 2) несферичность молекул, которые можно представить в виде диполей или мультиполей;
- 3) возникновение индуцированных зарядов (при взаимодействии полярных молекул, полярные молекулы – молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом);
- 4) обмен электронами при ударе;
- 5) дисперсионное взаимодействие, присущее как полярным, так и неполярным молекулам (результат электрического взаимодействия между мгновенными диполями, переменными по величине и направлению, возникающими вследствие движения электронов в атомах и молекулах, независимо от наличия у них

постоянного дипольного момента); таким образом, дисперсионное взаимодействие определяется наличием возбужденных состояний молекул: вследствие виртуальных переходов в этих состояниях возникают ненулевые значения переходных дипольных моментов (квантовая задача).

Природа межмолекулярных сил постигается как из эксперимента, так и в результате теоретического рассмотрения. По теории предлагается функциональный вид потенциала взаимодействия, а экспериментальные результаты используются для эмпирического определения соответствующих параметров потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия.

Межмолекулярные силы действуют на очень малых расстояниях, порядка размеров атома ( $\sim 10^{-7}$  см), поэтому закон Кулона неприменим (силы обратно пропорциональны не квадрату, а более высокой степени расстояния между молекулами).

Силы межмолекулярного взаимодействия – консервативные, то есть

$$\vec{f} = -\text{grad } \varphi. \quad (42)$$

Если поле сферически симметрично, то силы будут центральными, то есть

$$f = -\frac{d\varphi}{dr} \quad \text{и} \quad \varphi = -\int_{\infty}^r \vec{f} \cdot d\vec{r} = \int_r^{\infty} \vec{f} \cdot d\vec{r}. \quad (43)$$

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется работой, которую нужно совершить, чтобы переместить молекулу из бесконечности в данную точку поля против сил, действующих на молекулу со стороны остальных.

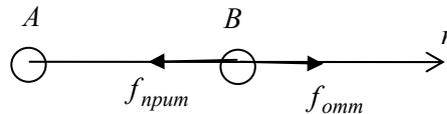
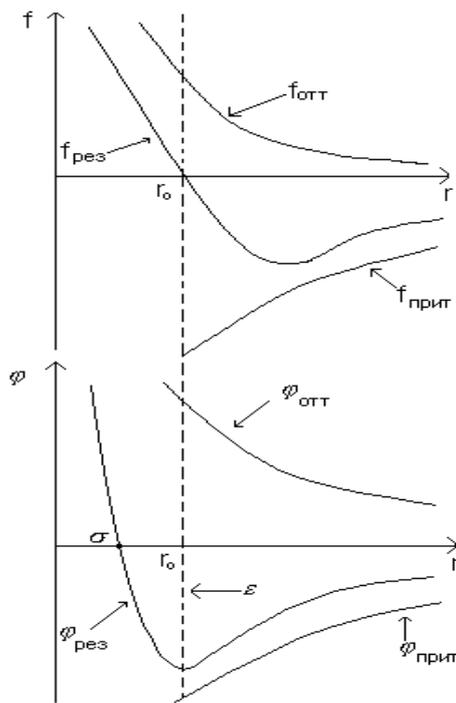


Рис. 31.

Рассмотрим силы, действующие на молекулу  $B$  со стороны молекулы  $A$ . Положительное направление  $\vec{r}$  – от молекулы  $A$ , поэтому силы притяжения отрицательны, отталкивания – положительные.



При  $r < r_0$   $f = f_{отт}$   
 при  $r > r_0$   $f = f_{прит}$   
 при  $r \rightarrow \infty$   $f \rightarrow 0$ .  
 при  $r = r_0$   $f_{рез} = 0$ .

При  $r = \sigma$ ,  $\varphi(r) = 0$ ,  
 $\sigma$  — минимальное  
 расстояние между не-  
 подвижными молеку-  
 лами;  
 при  $r = r_0$   $\varphi(r) = -\varepsilon$ , т.е.  
 $r_0$  - расстояние, на кото-  
 ром энергия притяжения  
 максимальна;  
 при  $r \rightarrow \infty$   $\varphi(r) \rightarrow 0$ ,  
 $\varepsilon$  — глубина потенци-  
 альной ямы.

Рис 32.

Силы отталкивания  $f_{отт}$  убывают с расстоянием быстрее, чем силы притяжения  $f_{прит}$ . В первом приближении

$$f_{отт} \sim \frac{1}{r^{\nu+1}}; \quad f_{прит} \sim \frac{1}{r^{\mu+1}}, \quad \text{причем всегда } \nu > \mu.$$

Переходя от сил к потенциалам, получим:

$$\varphi_{отт} \sim \frac{1}{r^{\nu}}; \quad \varphi_{прит} \sim \frac{1}{r^{\mu}}.$$

Если  $\nu=5$ , интегралы можно взять в аналитическом виде.

Тогда  $f_{отт} \sim \frac{1}{r^5}$  - максвелловский газ (именно такие молекулы рассматривал Максвелл).

Для термодиффузионной постоянной  $\alpha_T$  можно получить:

$$\alpha_T \sim \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{\nu - 5}{\nu - 1} = \frac{\Delta m}{2m} \cdot \frac{\nu - 5}{\nu - 1},$$

где  $\Delta m$  — разность масс молекул сорта 1 и 2;

то есть при  $\nu = 5$   $\alpha_T = 0$ , поэтому Максвелл и не заметил термодиффузию.

Силы межмолекулярного взаимодействия малы, но они дают отличие свойств реального газа от свойств идеального. Благодаря этим силам возможны фазовые переходы (объясняются наличием минимума на потенциальной кривой).

Удобно, хотя и несколько произвольно, разделить межмолекулярные силы на 3 типа: короткодействующие (отталкивания), далекодействующие (притяжения), средние (действующие на средних расстояниях). Такая классификация обусловлена различием в математических методах расчета этих сил.

Короткодействующие (валентные или химические) силы возникают тогда, когда молекулы настолько сближаются друг с другом, что их электронные оболочки перекрываются. Составляющая межмолекулярного потенциала, связанная с короткодействующими, или валентными, силами, изменяется экспоненциально в зависимости от расстояния. Действительный вид функции  $\varphi_{вал}$  достаточно сложен и зависит от типа рассматриваемого взаимодействия.

Приближенно:  $\varphi_{вал} = b e^{-\frac{a}{a_0} r}$  ;

$a$ ,  $b$  — константы,  $a_0 = 0,5292 \cdot 10^{-8}$  см — радиус первой боровской орбиты. Для  $a$  приближенно:

$$a = \sqrt{\frac{2a_0}{e^2} (\sqrt{E_I(1)} + \sqrt{E_I(2)})};$$

$E_I(1), E_I(2)$  — потенциалы ионизации первой и второй молекул;

$e$  — заряд электрона.

В общем, короткодействующие силы в настоящее время изучены гораздо меньше, чем далекодействующие.

Дальнодействующие силы возникают тогда, когда молекулы находятся далеко друг от друга и их оболочки не могут пере-

крываться. Различные составляющие этих сил меняются обратно пропорционально различным степеням межмолекулярного расстояния. Различные составляющие потенциала дальнедействующих сил  $\varphi_{дальн}$ :

- 1) электростатическая  $\varphi_{эл}$ ;
- 2) индуцированная  $\varphi_{инд}$ ;
- 3) дисперсионная  $\varphi_{дисп}$ ;
- 4) резонансная  $\varphi_{рез}$ .

$$\varphi_{дальн} = \varphi_{эл} + \varphi_{инд} + \varphi_{дисп} + \varphi_{рез}.$$

1. Электростатическая составляющая складывается из взаимодействия различных мультипольных моментов молекул: зарядов, дипольных, квадрупольных и т.д. Эти составляющие обратно пропорциональны различным степеням расстояния между молекулами:

$$\varphi_{кул-кул} \sim \frac{1}{r}; \quad \varphi_{кул-дип} \sim \frac{1}{r^4}; \quad \varphi_{дип-дип} \sim \frac{1}{r^6};$$

$$\varphi_{дип-квадр} \sim \frac{1}{r^8}; \quad \varphi_{квадр-квадр} \sim \frac{1}{r^{10}}.$$

Поле изотропно, если  $\frac{\varphi_{max} - \varphi_{min}}{kT} \ll 1$ ,

где  $kT$  – энергия теплового движения, приходящаяся на одну степень свободы.

Анизотропию силовых полей можно учесть.

Введем следующие переменные (см. рис.33):

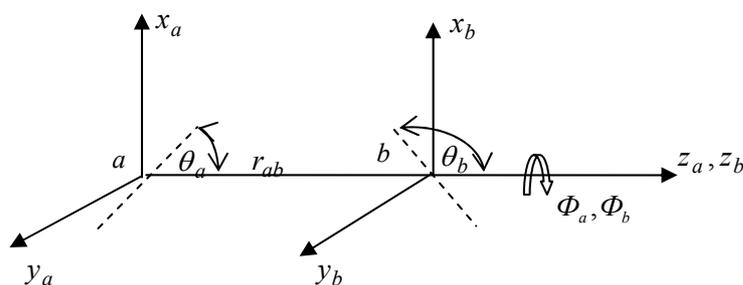


Рис. 33.

$a, b$  — центры молекул  $a, b$ ;  $r_{ab}$  — расстояние между ними; пунктиры — оси диполей  $a$  и  $b$ ;  $\theta_a, \theta_b, \Phi_a, \Phi_b$  служат для ориентации обеих молекул.

Удобно ввести эффективный сферически симметричный потенциал вида:

$$\langle \varphi_{ab} \rangle = \frac{\iint \varphi_{ab} \exp(-\varphi_{ab} / kT) d\omega_a d\omega_b}{\iint \exp(-\varphi_{ab} / kT) d\omega_a d\omega_b},$$

где  $d\omega = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi$ .

$\langle \varphi_{ab} \rangle$  усредняется по всем значениям углов.

2. Рассмотрим индуцированную составляющую. Когда заряженная частица  $a$ , например, ион, взаимодействует с нейтральной молекулой  $b$ , она индуцирует в нейтральной молекуле  $b$  дипольный момент (см. рис. 34).

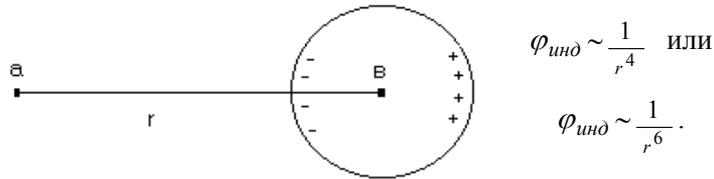


Рис.34.

3. Дисперсионные силы возникают при взаимодействии двух неполярных молекул. Пусть в некоторый момент времени электроны молекулы  $a$  образуют такое распределение, результатом которого является мгновенный дипольный момент. Этот мгновенный дипольный момент индуцирует диполь в молекуле  $b$ . Индуцированный диполь молекулы  $b$  взаимодействует затем с мгновенным диполем молекулы  $a$  и вызывает энергию взаимодействия безотносительно к ориентации мгновенного диполя. Лондон дал квантово-механическое рассмотрение этого явления

и показал, что

$$\varphi_{дис}^{кул-дин} = -\frac{3}{2} \frac{E_I(a)E_I(b)}{E_I(a) + E_I(b)} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6}.$$

$E_I(a), E_I(b)$  - потенциалы ионизации молекул  $a$  и  $b$ ,  
 $\alpha_a, \alpha_b$  - их поляризуемость.

Поляризуемость атомов, ионов, молекул – способность этих частиц приобретать дипольный момент  $\vec{p}$  во внешнем поле  $\vec{E}$ ,  $\vec{p} = \alpha \vec{E}$ ,  $\alpha$  имеет размерность объема.

4. Резонансная составляющая  $\varphi_{рез}$  — резонансные силы действуют между двумя одинаковыми молекулами, когда квантовые числа двух молекул таковы, что оптические правила отбора разрешают свободный обмен фотонами между молекулами.

Следует отметить, что к настоящему времени накоплена значительная информация по дальнедействующим силам.

Средние силы возникают тогда, когда при сближении молекул их электронные оболочки слегка касаются друг друга.

Чтобы определить вид межмолекулярного потенциала, поступают следующим образом. На основе теории межмолекулярных сил устанавливается теоретически обоснованная форма силового взаимодействия между частицами, а значения параметров, которые входят в аналитическое выражение для потенциала, определяются из экспериментов по измерению вириальных коэффициентов или по исследованию явлений переноса.

Различные физические явления чувствительны к различным участкам потенциальной кривой. Для диффузии играет роль ветвь отталкивания, для второго вириального коэффициента – площадь ниже оси абсцисс, для вязкости – ветвь притяжения.

На рис. 35 приведено распределение различных составляющих межмолекулярных сил по областям.

I.  $R_1 \sim 4a_0$ ,  $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$  см – радиус первой борховской орбиты.

Кулоновские, обменные силы - происходит взаимное проникновение электрических оболочек, обмен зарядами.

II.  $R_2 \sim 15 a_0$

Электростатические, обменные, поляризационные силы.

III.  $r > R_2$ .

Электростатические мультиполь – мультипольные, поляризационные, дисперсионные, индуцированные силы.

Потенциальные функции формируются на основе принципа суперпозиции сил.

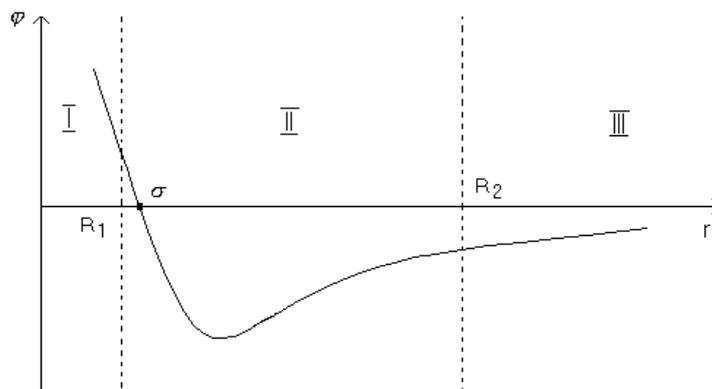


Рис. 35.

### 13.2. Простейшие потенциалы межмолекулярного взаимодействия

При выборе потенциала межмолекулярного взаимодействия следует иметь в виду 2 фактора:

- 1) степень требуемого приближения к действительности;
- 2) вычислительные трудности, связанные с использованием той или иной функции.

Если параметры модельного потенциала определяются из второго вириального коэффициента, то для контроля его применимости обычно используются следующие свойства:

- 1) второй вириальный коэффициент в другом интервале температур;
- 2) третий вириальный коэффициент;
- 3) коэффициент Джоуля-Томсона;
- 4) коэффициенты переноса разреженных газов (диффузии, вязкости, теплопроводности),
- 5) свойства кристаллов, например, параметры кристаллической решетки, теплота возгонки, механические характеристики;
- 6) сечения рассеяния, полученные из экспериментов по молекулярным пучкам.

Ниже рассматриваются некоторые межмолекулярные потенциалы.

## Сферически симметричные потенциалы

### 1. Абсолютно твердая, абсолютно гладкая, абсолютно упругая сфера

Это простейшая модель атома. Она дает лишь грубое представление о сильных короткодействующих силах отталкивания, то есть о том, что молекулы обладают объёмом.

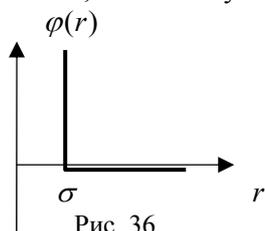


Рис. 36.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma. \end{cases}$$

$\sigma$  — диаметр сферы.

При  $r = \sigma$  — разрыв функции.

Абсолютно гладкая — не возникает вращения при нецентральной ударе, то есть нет перехода энергии с одних степеней свободы на другие; абсолютно упругая — при ударе нет диссипации энергии; абсолютно твердая — нет деформации молекулы.

### 2. Прямоугольная потенциальная яма (потенциальный ящик)

Твердая сфера диаметром  $\sigma$ , окруженная поясом сил притяжения. Хотя и в грубой форме, принимаются во внимание как силы притяжения, так и силы отталкивания.

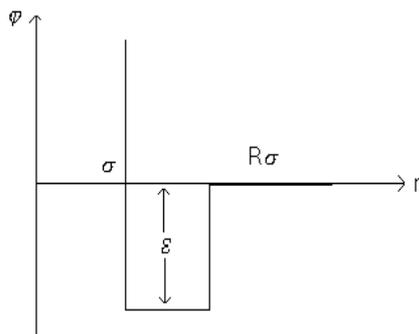


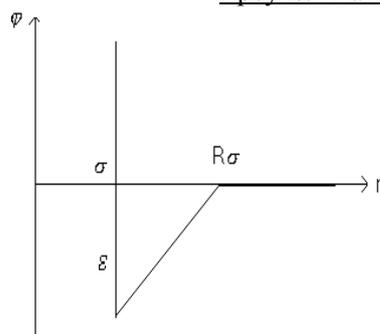
Рис. 37.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\epsilon, & \sigma < r < R\sigma, \\ 0, & r > R\sigma. \end{cases}$$

Наличие трех параметров  $\sigma, R, \epsilon$  увеличивает его гибкость при подгонке под экспериментальные данные. Потенциал удобен для интегрирования.

### Варианты модели потенциальной ямы

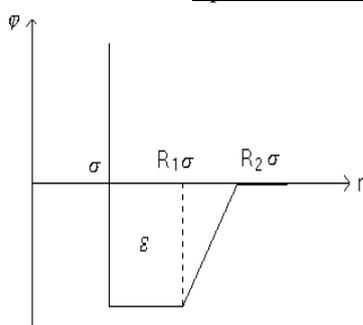
#### Треугольная потенциальная яма



$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty, & r < \sigma, \\ \varphi(r) &= -\frac{\varepsilon}{R-1} \left( R - \frac{r}{\sigma} \right), & \sigma < r < R\sigma, \\ \varphi(r) &= 0, & r > R\sigma. \end{aligned}$$

Рис. 38.

#### Трапецевидная потенциальная яма



$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty, & r < \sigma, \\ \varphi(r) &= -\varepsilon, & \sigma < r < R_1\sigma \\ \varphi(r) &= -\frac{\varepsilon}{R_2-R_1} \left( R_2 - \frac{r}{\sigma} \right), & R_1\sigma < r < R_2\sigma, \\ \varphi(r) &= 0, & r > R_2\sigma. \end{aligned}$$

Потенциал содержит 4 произвольных параметра.

Рис. 39.

Два последних варианта дают возможность учесть, хоть и в приближенной форме, зависимость потенциальной энергии притяжения от расстояния между молекулами.

### 3. Точечный центр отталкивания

Модель - материальная точка, окруженная полем сил отталкивания (мягкая сфера).

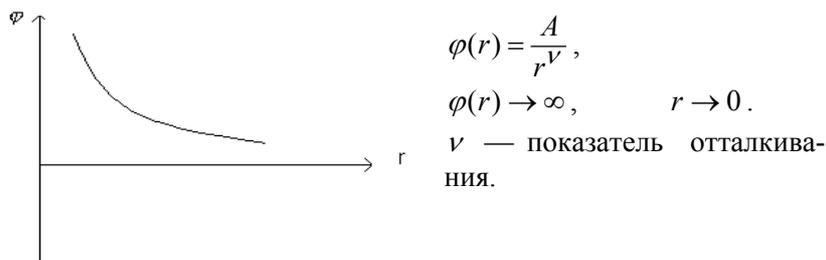


Рис. 40.

Для большинства газов  $\nu$  лежит между 9 и 15. При  $\nu = 4$  — максвелловские молекулы.

Потенциал является хорошей моделью для многих газов при высоких температурах, когда сталкивающиеся молекулы обладают настолько высокой энергией, что силы притяжения вызывают лишь небольшое возмущение.

#### 4. Точечный центр притяжения

Модель - материальная точка, окруженная полем сил притяжения.

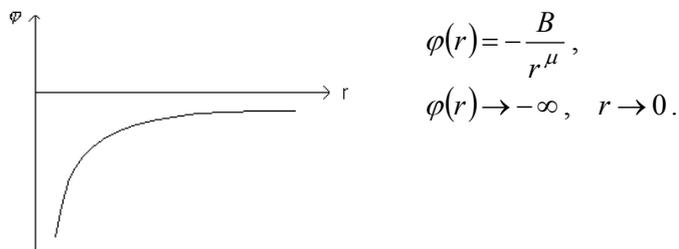
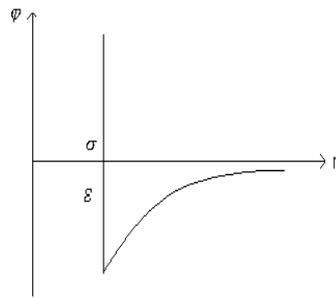


Рис. 41.

#### 5. Потенциал Сюзерленда

Модель представляет твердую сферу диаметром  $\sigma$ , окруженную полем сил притяжения; была предложена на основе изучения температурной зависимости вязкости газов.



$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty, & r < \sigma, \\ \varphi(r) &= \infty, -\varepsilon, & r = \sigma, \\ \varphi(r) &= -\frac{B}{r^\mu}, & r > \sigma. \end{aligned}$$

$\mu = 6$  — собственная модель Сюзерленда.

Рис. 42.

Двухпараметрический потенциал; довольно реальная модель, достаточно простая в обращении.

### 6. Потенциал Леннарда–Джонса

Модель - материальная точка, окруженная полем сил притяжения и отталкивания. Общий вид потенциала:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^\nu} - \frac{B}{r^\mu}. \quad (44)$$

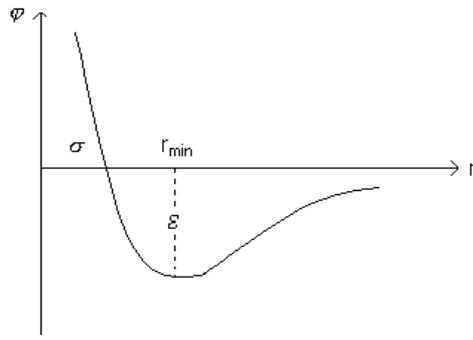
Член  $\frac{A}{r^\nu}$  описывает энергию отталкивания, член  $-\frac{B}{r^\mu}$  описывает энергию притяжения.

Наиболее часто используется потенциал Леннарда–Джонса (6, 12):

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (45)$$

Первый член в скобках отвечает за силы притяжения, второй - за наличие сил отталкивания. Простейший двухпараметрический потенциал. Член, описывающий притяжение, отвечает дисперсионному диполь – дипольному взаимодействию. Показатель степени 12 выбран из-за математического удобства и не является единственно возможным.

Потенциал дает достаточно простое и реальное представление о взаимодействии между сферическими неполярными молекулами.



При  $r = \sigma$   $\varphi(r) = 0$ ;  
 $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы — максимальное значение энергии притяжения;  
 $\varphi(r) = -\varepsilon$  при  $r = r_{\min}$ .  
 При  $r \rightarrow 0$   $\varphi(r) \rightarrow \infty$ ,  
 то есть потенциал расходуется.

Рис. 43.

Из условия экстремума функции  $\varphi(r)$  найдем значение  $r_{\min}$ .

$$\frac{d\varphi}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r = r_{\min}.$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \sigma^{12} \left( -12 \frac{1}{r^{13}} \right) + \sigma^6 \frac{6}{r^7} = 0 \quad \text{при} \quad r = r_{\min}.$$

$$\frac{2\sigma^6}{r^{12}} = \frac{1}{r^7}, \quad r^6 = 2\sigma^6, \quad r_{\min} = \sigma \sqrt[6]{2}.$$

Потенциал из-за большого математического удобства широко применяется в расчетах вириальных коэффициентов, коэффициентов переноса и в других задачах. Модификации: (7, 13), (7, 12), а также показатель степени в члене, описывающем энергию отталкивания, меняется от 12 до 25.

#### Модификации потенциала Леннарда-Джонса

##### 7. Потенциал Мэйсона – Шампа (12, 6, 4)

Член, пропорциональный  $r^{-6}$ , описывает дисперсионное взаимодействие нейтральных систем. При взаимодействии ионов с нейтральными молекулами (атомами) появляется член, пропорциональный  $r^{-4}$ . Поэтому Мэйсон и Шамп предложили потенциал (12, 6, 4):

$$\varphi(r) = 2\varepsilon \left[ (1 + \gamma) \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2\gamma \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 - 3(1 - \gamma) \left( \frac{\sigma}{r} \right)^4 \right]. \quad (46)$$

Трехпараметрический потенциал. Параметр  $\gamma$  характеризует относительное влияние члена, пропорционального  $r^{-6}$ . При  $\gamma = 1$  переходит в потенциал (12, 6) Леннарда-Джонса, при  $\gamma = 0$  в потенциал (12, 4).

#### 8. Потенциал Букингема.

Четырехпараметрический потенциал:

$$\varphi(r) = be^{-ar} - \frac{c}{r^6} - \frac{d}{r^8}, \quad (47)$$

где первый член учитывает наличие сил отталкивания, а два последних – наличие сил притяжения. Член, пропорциональный  $r^{-6}$ , учитывает дисперсионное диполь - дипольное взаимодействие, член, пропорциональный  $r^{-8}$ , учитывает диполь - квадрупольное взаимодействие. Отталкивание описывается экспонентой. Эта модель более реалистична физически, но, вместе с тем, более сложна математически. При  $r \rightarrow 0$   $\varphi(r) \rightarrow -\infty$  — потенциал расходитя (имеется ложный максимум). В показателе степени экспоненты  $a$  характеризует крутизну ветви отталкивания.

Недостаток – неверное поведение при малых значениях  $r$ . Однако в большинстве задач вся область определения потенциала при малых значениях  $r$  несущественна.

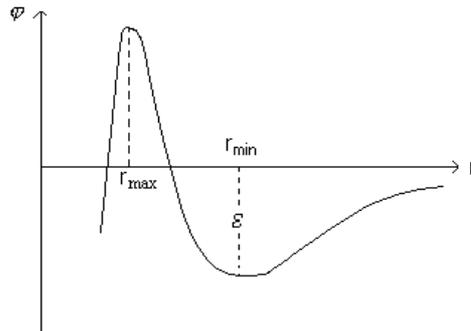


Рис. 44.

### 9. Модифицированный потенциал Букингема (exp - 6)

Эта модель- суперпозиция абсолютно твердой сферы и потенциала Букингема.

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{r}{r_{\min}} \right) \right] - \left( \frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right\} \text{ при } r > r_{\max}, \quad (48)$$

$$\varphi(r) = \infty \quad \text{при } r < r_{\max} \text{ - жесткая сфера.}$$

Здесь  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы,  $r_{\max}, r_{\min}$  — значения координат в максимуме и минимуме потенциальной функции.

Отношение  $\frac{r_{\max}}{r_{\min}}$  определяется наименьшим корнем трансцен-

дентного уравнения 
$$\left( \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \right)^7 \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \right) \right] = 1$$

Отсутствие члена, пропорционального  $r^{-8}$ , учитывающего диполь – квадрупольное взаимодействие, легко может быть компенсировано небольшим изменением параметра  $\alpha$ . Для  $\alpha$  используются значения 15, 17, 19.

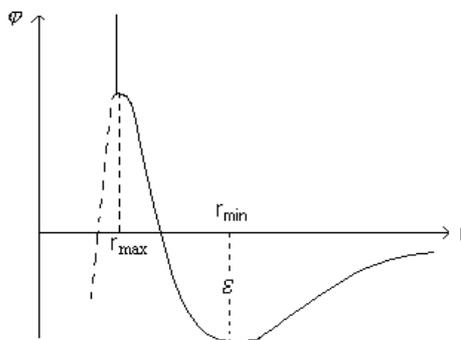


Рис. 45.

### 10. Потенциал Букингема – Корнера

Этот потенциал приведен как пример того, что более точное описание требует более усложненного потенциала по форме и

по количеству параметров. Таким потенциалом пользоваться уже сложнее.

Нереальное поведение  $\varphi(r)$  при  $r \rightarrow 0$  устраняется добавлением к членам, содержащим обратные степени  $r$ , экспоненциального множителя:

$$\varphi(r) = b \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_{\min}} \right) \right] - (cr^{-6} + dr^{-8}) \exp \left[ -4 \left( \frac{r_{\min}}{r} - 1 \right)^3 \right] \quad \text{при } r < r_{\min},$$

$$\varphi(r) = b \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_{\min}} \right) \right] - (cr^{-6} + dr^{-8}) \quad \text{при } r > r_{\min},$$

$$\text{где } b = -[\varepsilon + (1 + \beta)c r_{\min}^{-6}] e^{\alpha}, \quad c = \frac{\varepsilon \alpha r_{\min}^6}{\alpha(1 + \beta) - b - 8\beta}, \quad d = \beta r_{\min}^2 c,$$

$$\beta = \frac{dr_{\min}^{-8}}{cr_{\min}^{-6}} \text{ — отношение составляющих, обратно пропорцио-}$$

нальных восьмой и шестой степеням  $r$ , в точке минимума потенциала.

Четырехпараметричный потенциал;  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы;  $r_{\min}$  — значение  $r$  для минимума энергии,

$\alpha$  — крутизна экспоненциального отталкивания, чаще всего равная 13,5.

Потенциал учитывает индуцированные диполь–дипольные и диполь–квадрупольные взаимодействия и описывает отталкивание экспоненциального типа.

Наличие четырех параметров позволяет получить хорошее согласие с экспериментом, но потенциал сложен в работе.

### 11. Потенциал Морзе

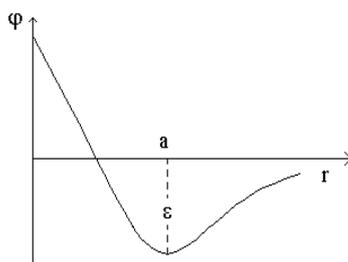
Потенциал предложен для расчета колебательных энергетических уровней двухатомных молекул. Морзе полностью отказался от степенной зависимости, так как она не давала экспериментально наблюдаемую последовательность энергетических уровней.

$$\varphi(r) = \varepsilon \left[ e^{-2\beta(r-a)} - 2e^{-\beta(r-a)} \right], \quad (49)$$

где  $\varepsilon$  - глубина потенциальной ямы.

$$\text{При } r = 0 \quad \varphi(0) = \varepsilon(e^{2\beta a} - 2e^{\beta a}) = \varepsilon e^{\beta a}(e^{\beta a} - 2),$$

что не совпадает с опытом. Тем не менее потенциал Морзе вполне удовлетворительно описывает колебательные уровни, поскольку для них важна область расстояний в окрестности минимума.



$\beta$  определяет кривизну потенциальной ямы,  
при  $r = a$   $\varphi(a) = -\varepsilon$ .  
При  $r = 0$  потенциал конечен.

Рис.46

Все эти потенциалы являются сферически симметричными и не зависят от взаимной ориентации молекул, то есть от углов.

В потенциалах, зависящих от углов, задаются разные модели молекул – твердые эллипсоиды вращения, твердые сферы, содержащие точечный диполь и другие.

## 12. Потенциал Кихары

Длинные молекулы представлены в виде цилиндров, оканчивающихся полусферами. Потенциал является модификацией потенциала Леннарда–Джонса, учитывающей размеры молекул:

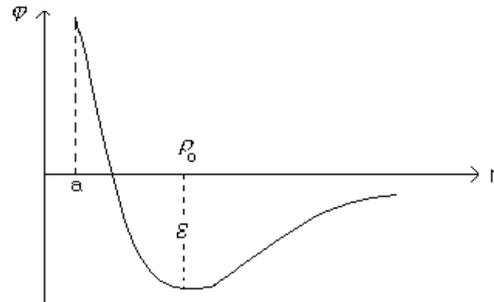
$$\varphi(\rho) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right]. \quad (50)$$

Для потенциала Леннарда–Джонса при  $r \rightarrow 0$   $\varphi(r) \rightarrow \infty$ ; чтобы это устранить, потенциал начинается с  $a$ .

$$\rho = r - a, \quad a = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2};$$

$\rho$  — наименьшее расстояние между поверхностями взаимодействующих молекул (расстояние между ближайшими точками

молекул) и поэтому зависит как от расстояния  $r$  между центрами масс молекул, так и от размеров и взаимной ориентации молекул; эффективные диаметры молекул  $\sigma_{11}, \sigma_{22}$  определяются из экспериментов по диффузии или другим теплофизическим свойствам.



Значение  $\rho_0$  отвечает минимуму потенциальной кривой. При  $r \rightarrow 0$  потенциал не расходится.

Рис. 47.

### 13. Потенциал Кеезома

Модель представляет твердые непроницаемые сферы диаметром  $\sigma$ , обладающие точечным диполем с моментом  $\mu$ . Применяется для систем с очень малым радиусом сил отталкивания и диполь – дипольным взаимодействием:

$$\varphi(r, \theta_a, \theta_b, \Phi_a - \Phi_b) = \infty \quad \text{при } r < \sigma,$$

$$\varphi(r, \theta_a, \theta_b, \Phi_a - \Phi_b) = -\frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \Phi_a - \Phi_b) \quad \text{при } r > \sigma,$$

$\sigma$  — диаметр твердой непроницаемой сферы,  
 $\mu_a, \mu_b$  — дипольные моменты молекул  $a$  и  $b$ .

Функция  $g$  зависит от ориентации диполей:

$$g(\theta_a, \theta_b, \Phi_a - \Phi_b) = 2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\Phi_a - \Phi_b).$$

Потенциал описывает взаимодействие двух непроницаемых сфер, обладающих дипольными моментами

### 14. Потенциал Штокмайера

Суперпозиция потенциала (6, 12) Леннарда–Джонсона и потенциала взаимодействия двух диполей:

$$\varphi(r, \theta_a, \theta_b, \Phi_b - \Phi_a) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \Phi_b - \Phi_a).$$

Описывает взаимодействие между такими полярными молекулами, для которых диполь - квадрупольное и взаимодействия более высокого порядка не играют существенной роли.

Так как молекулы — сложные электрические системы, то можно вводить только эффективный диаметр — расстояние между центрами молекул в момент их наибольшего сближения, который зависит от температуры. Сказанное иллюстрируется рисунками 48 и 49.

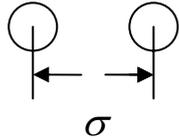
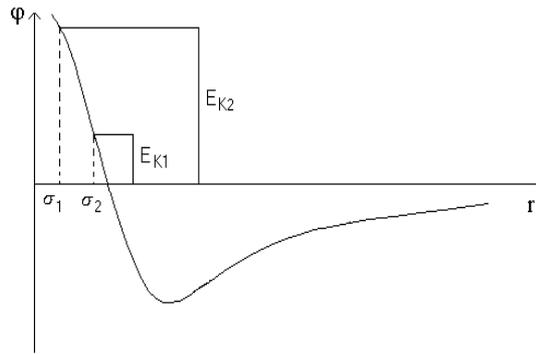


Рис. 48.



Рис

49.

$E_{k1}$ ,  $E_{k2}$  - кинетические энергии молекул при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $T_1 > T_2$ , следовательно,  $E_{k1} > E_{k2}$  и  $\sigma_1 < \sigma_2$ , то есть молекулы подойдут ближе друг к другу.

Для потенциала Сюзерленда  $\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 \left( 1 + \frac{C}{T} \right)$ , (51)

где  $\sigma_\infty$  - диаметр абсолютно твердой сферы.

Для другого потенциала зависимость  $\sigma_T$  от  $T$  будет другой. Получим зависимость  $\sigma_T$  от  $T$  для потенциала Леннарда-Джонса. Сближающиеся молекулы остановятся, когда энергия межмолекулярного взаимодействия  $\varphi(\sigma_T)$  станет равной кинетической энергии их теплового движения:

$$\varphi(\sigma_T) = \frac{3}{2} kT.$$

Для потенциала Леннарда-Джонса:

$$4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{\sigma_T} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{\sigma_T} \right)^6 \right] = \frac{3}{2} kT. \quad (52)$$

Введем безразмерные переменные:  $\left( \frac{\sigma}{\sigma_T} \right)^6 = x$ ,  $\frac{kT}{\varepsilon} = T^*$ .

Тогда (52) примет вид:  $x^2 - x - \frac{3}{8} T^* = 0$ . (53)

Решение квадратного уравнения (53):  $x_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*}}{2}$ .

Физический смысл имеет только один корень:  $x = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*}}{2}$

или  $\left( \frac{\sigma}{\sigma_T} \right)^6 = \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*}}{2}$ .

Отсюда:

$$\sigma_T = \frac{\frac{1}{2^{\frac{1}{6}}} \sigma}{\left( 1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*} \right)^{\frac{1}{6}}}. \quad (54)$$

Поиски новых видов потенциалов продолжаются. Обычно к потенциалу (6,12) Леннарда-Джонсона добавляют экспериментальные параметры.

#### **14. Вывод уравнения состояния реальных газов и жидкостей методом статистической суммы**

Строго обоснованное уравнение состояния может быть получено несколькими способами — по методу статистической суммы, по методу бинарной функции распределения, по методу

теоремы вириала. Метод статистической суммы лежит в основе теории свободного объема (теории решеток), которая, в свою очередь, разделяется на две общие категории — теорию ячеек, в которой жидкость или плотный газ рассматриваются в виде деформированного кристалла с молекулами, локализованными вблизи или непосредственно в узлах решетки (весь объём, занятый системой, разбивается на ячейки, и в каждой ячейке находится по одной молекуле), и теорию “дырок”, в которой считается, что жидкости отличаются от кристаллов тем, что некоторые узлы решетки свободны. Затем находится статистическая сумма в виде различных приближений к действительной статистической сумме для  $N$  молекул.

Недостатки теории решеток:

- отсутствует связь между движением молекул в соседних ячейках;
- полностью исключается свободный обмен молекулами между ячейками.

Для устранения этих недостатков вводятся соответствующие поправки.

Используются методы статистической физики, которые по известному (заданному) закону взаимодействия между молекулами позволяют получить уравнение состояния. Метод Гиббса дает возможность исследовать поведение произвольных макроскопических систем, частицы которых взаимодействуют друг с другом сколь угодно сильно.

Пусть система состоит из  $N$  частиц. Положение отдельной одноатомной молекулы задается тремя координатами  $x, y, z$ , то есть молекулы изображаются точками в трехмерном конфигурационном пространстве молекулы. В этом пространстве система из  $N$  частиц изображается  $N$  точками с координатами  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ . Однако иногда удобнее рассматривать гиперпространство  $3N$  измерений (то есть пространство с  $3N$  взаимно ортогональными осями). В этом конфигурационном пространстве газа одна точка служит для задания всей конфигурации системы, то есть можно считать, что геометрия системы определяется вектором  $\vec{r}^N = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$  с  $3N$  проекциями.

Движение системы задается импульсами её частиц. Импульс отдельной одноатомной молекулы может быть представлен точкой в трехмерном пространстве импульсов молекулы. Импульс системы из  $N$  частиц изображается  $N$  точками с координатами  $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$ .

С другой стороны, можно рассмотреть  $3N$ -мерное пространство импульсов газа, в котором динамическое состояние системы из  $N$  частиц изображается одной точкой с  $3N$  координатами:

$$\vec{p}^N \equiv \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N.$$

Для полного динамического описания системы необходимо знание координат и импульсов всех  $N$  частиц системы. Поэтому используют понятие фазового пространства.

Фазовым пространством молекулы, или  $\mu$ -пространством ( $\mu$  вместо молекулы), называется соединение конфигурационного пространства и пространства импульсов молекулы, то есть шестимерное пространство в случае одноатомной молекулы. Отдельная точка этого пространства описывает положение и импульс молекулы. Динамическое состояние системы из  $N$  молекул задается соответственно  $N$  точкам в  $\mu$ -пространстве.

Фазовое пространство газа, или  $\gamma$ -пространство, получаем при соединении конфигурационного пространства и пространства импульсов газа и, таким образом, это пространство имеет  $6N$  измерений. Полное динамическое состояние системы из  $N$  частиц в этом случае описывается одной точкой с  $6N$  координатами. Движение этой точки подчиняется законам движения Ньютона или эквивалентным уравнениям Гамильтона.

Важно понять связь  $\mu$ - и  $\gamma$ -пространства.

Динамическое состояние системы из  $N$  молекул можно представить либо одной точкой в  $\gamma$ -пространстве, либо облаком точек в  $\mu$ -пространстве. Если все молекулы тождественны, то при замене одних частиц другими облако точек  $\mu$ -пространства будет представлять одно и то же состояние системы. Таким образом, имеется  $N!$  таких перестановок молекул, которые соответствуют одному и тому же облаку точек в  $\mu$ -пространстве

(то есть тому же расположению пронумерованных точек). Каждая такая перестановка изображается новой точкой в  $\gamma$  – пространстве. Таким образом, в  $\gamma$  – пространстве имеется  $N!$  различных точек, соответствующих облаку  $N$  точек в  $\mu$  – пространстве.

Сведения о макроскопических свойствах системы можно получить путем статистического изучения большого числа систем, или ансамбля динамически подобных систем. Мгновенное динамическое состояние каждой системы ансамбля задается соответствующей точкой в  $\gamma$  – пространстве.

Элемент объема  $d\Gamma$  в фазовом пространстве газа:

$$d\Gamma = d\vec{r}^N d\vec{p}^N = dx_1 dy_1 dz_1 dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \dots dz_N dy_N dz_N dp_{Nx} dp_{Ny} dp_{Nz}.$$

Энергетическое состояние системы из  $N$  молекул задается функцией Гамильтона — суммой кинетической и потенциальной энергий всех  $N$  частиц системы:

$$H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \left[ \underbrace{\frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)}_{\text{кинетическая}} + \underbrace{\Phi(x_i, y_i, z_i)}_{\text{потенциальная}} \right]. \quad (55)$$

Здесь  $m$  — масса отдельной молекулы (все частицы одинаковы по массе).

Одним из основных законов статистической физики является утверждение, что вероятность  $dW(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$  нахождения системы в состоянии со значениями  $\vec{r}^N, \vec{p}^N$ , лежащими в пределах от  $\vec{r}^N$  до  $\vec{r}^N + d\vec{r}^N$  и от  $\vec{p}^N$  до  $\vec{p}^N + d\vec{p}^N$ , то есть в элементе объёма  $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$  около значений  $\vec{r}^N, \vec{p}^N$ , задается соотношением:

$$dW(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = Z_N^{-1} e^{-\frac{H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^s}, \quad (56)$$

$h$  — постоянная Планка,

$k$  — постоянная Больцмана,

$s$  — число степеней свободы системы,

$Z_N$  – нормировочный множитель (статистическая сумма, статистический интеграл, интеграл состояний).

Условие нормировки распределения Гиббса имеет вид:

$$\frac{1}{N!} \underbrace{\int \dots \int dW(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}_{6N \text{ интегралов}} = 1. \quad (57)$$

Появление  $\frac{1}{N!}$  связано с необходимостью учета одинаковости всех  $N$  частиц системы, когда интегрирование производится по всему фазовому пространству газа. Перестановки частиц между собой, эквивалентные изменению нумерации частиц, не приводят к физически различающимся состояниям. Тогда интегрирование проводится только по различающимся состояниям в фазовом пространстве. Отсюда

$$Z_N = \frac{1}{N!} \underbrace{\iint e^{-\frac{H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{kT}} \frac{d\Gamma}{h^s}}_{6N}. \quad (58)$$

Для системы из  $N$  одноатомных частиц  $s = 3N$ .

$Z_N$  играет важнейшую роль в статистической термодинамике. Если  $Z_N$  известно, то для рассмотренной системы могут быть вычислены все термодинамические функции.

В статистической физике доказывается, что свободная энергия  $F$  и  $\ln Z_N$  связаны следующим соотношением:

$$F = -kT \ln Z_N. \quad (59)$$

По определению,  $F = U - TS$ , где  $U$  – внутренняя энергия,  $S$  – энтропия системы.

Продифференцируем  $F$ :

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = \left| dU = TdS - pdV \right| = \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT. \end{aligned} \quad (60)$$

Отсюда видно, что  $F = F(T, V)$  и  $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$ . (61)

Сравнивая (60) и (61), получим:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}(kT \ln Z_N). \quad (62)$$

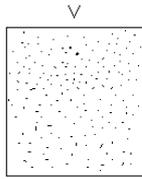
Следовательно, зная  $Z_N$ , находим  $F$ , а затем  $p$ , то есть получаем связь между  $p$ ,  $V$ ,  $T$ , то есть получаем уравнение состояния.

В связи со структурой функции Гамильтона  $H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ , где координаты и импульсы оказались разделенными между собой, общее распределение Гиббса распадается на 2 независимых распределения — одно только для координат и другое — только для импульсов. Из-за аддитивности кинетической энергии распределение для импульсов, в свою очередь, распадается на  $N$  независимых распределений для импульсов каждой частицы в отдельности. Интегрирование по координатам и по импульсам производится независимо.

Чтобы получить уравнение состояния, нужно сначала задать модель системы, то есть задать потенциал взаимодействия между частицами, затем найти  $Z_N$ ,  $F$  и  $p$ .

Применим этот метод к идеальному газу, то есть посмотрим, выполняется ли предельный переход.

Пусть имеем идеальный газ, состоящий из  $N$  одноатомных молекул массы  $m$ , распределенных случайным образом по объёму  $V$  (состояние I). Число степеней свободы  $s = 3N$ .



Если учесть формулу (55) для функции Гамильтона, то в общем случае выражение для статистической суммы  $Z_N$  примет вид:

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \underbrace{\iint \exp \left[ -\frac{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{2m} (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \Phi(x_i, y_i, z_i) \right]}{kT} \right]}_{6N} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (63)$$

Для идеального газа  $\Phi(x_i, y_i, z_i)$  — потенциальная энергия взаимодействия частицы со стенками сосуда — равна нулю внутри него и бесконечности на его границах. Каждому слагаемому в показателе экспоненты соответствует множитель, зависящий только от одной переменной интегрирования. Таким образом,  $6N$  – кратный интеграл превращается в произведение  $6N$  независимых интегралов.

Проведем интегрирование по координатам.  
 $\Phi(\vec{r}_i) = 0$  внутри объема,  $\Phi(\vec{r}_i) = \infty$  на его границах.

Для одной частицы  $\int_V e^{-\frac{\Phi(\vec{r})}{kT}} d\vec{r} = V$ , так как  $e^0 = 1$ .

Интегрирование по координатам всех  $N$  частиц дает  $V^N$ .

Интегрирование по проекции импульса (для одной частицы):

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x = \left| \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \right| = (2\pi mkT)^{1/2}.$$

Всего будет  $3N$  таких интегралов. Тогда

$$Z_N^{(I)} = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} V^N. \quad (64)$$

Введем обозначение:  $\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT}$ . Тогда

$$Z_N^{(I)} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} V^N. \quad (65)$$

Используя формулы (59) и (62), получим уравнение состояния:

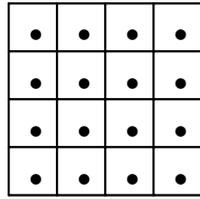
$$p = kT \left[ \frac{\partial}{\partial V} (\ln N! \lambda^{3N})^{-1} + N \frac{\partial}{\partial V} (\ln V) \right] = \frac{kTN}{V}.$$

Если газ взят в количестве одного моля, то  $N = N_A$  и  $k N_A = R$ .

Тогда  $p = \frac{R}{TV}$  или  $pV = RT$ . Получили уравнение Менделеева –

Клапейрона для одного моля идеального газа, предельный переход выполняется.

Рассмотрим второе состояние, когда каждая частица находится в своей ячейке объемом  $v = \frac{V}{N}$  (состояние II).



Частицы не взаимодействуют между собой и из ячейки в ячейку не переходят.

Статистическая сумма  $Z_N^{(II)}$  запишется в виде:  $Z_N^{(II)} = z^N$ , где  $z$  – статистическая сумма для одной частицы.

$$z = \frac{1}{h^3} \int \exp \left\{ -\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \Phi(x, y, z) \right\} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \cdot (66)$$

В выражение для  $z$  входит 6-ти кратный интеграл.

Интегрирование по координатам проводится в пределах объема каждой отдельной ячейки и дает  $\frac{V}{N}$  для одной частицы и

$\left(\frac{V}{N}\right)^N$  для всех  $N$  частиц.

Интегрирование по импульсу одной частицы даст  $(2\pi mkT)^{3/2}$ ,

для всех  $N$  частиц:  $(2\pi mkT)^{3N/2}$ .

Тогда

$$z = \frac{1}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \left(\frac{V}{N}\right) \quad \text{и} \quad Z_N^{(II)} = \frac{1}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^N \cdot (67)$$

$$\text{Отсюда следует:} \quad Z^{(II)} = \lambda^{-3N} \left(\frac{V}{N}\right)^N.$$

Здесь  $N!$  отсутствует из-за возможной различимости частиц.

Далее:

$$F = -kT \ln Z_N^{(II)} = -kT \ln \left[ \lambda^{-3N} \left(\frac{V}{N}\right)^N \right],$$

$$p = kT \frac{\partial}{\partial V} (-3N \ln \lambda + N \ln V - N \ln N) = \frac{kTN}{V}.$$

Если  $N=N_A$ , то  $p = \frac{RT}{V}$  или  $pV = RT$ .

$Z_N^{(I)}$  и  $Z_N^{(II)}$  дают одинаковые выражения для  $p$ , если частицы являются невзаимодействующими. Однако выражения для  $S$  получаются различными. Из формул (59) и (62) получим:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (62), \quad F = -kT \ln Z_N, \quad (59),$$

$$S = \frac{\partial}{\partial T} [kT \ln Z_N] = k \ln Z_N + kT \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_V. \quad (68)$$

Представим выражение для  $Z_N^{(I)}$  в следующем виде (состояние I):

$$Z_N^{(I)} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3N/2} T^{3N/2} V^N.$$

Тогда

$$\begin{aligned} S^{(I)} &= k \ln Z_N^{(I)} + kT \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left[ \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3N/2} \right] + \frac{3N}{2} \ln T \right\}_V = \\ &= k \ln Z_N^{(I)} + \frac{kT}{2} \cdot \frac{3N}{T} = k \ln Z_N^{(I)} + \frac{3}{2} kN. \end{aligned} \quad (69)$$

Для состояния (II):

$$\begin{aligned} Z_N^{(II)} &= \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3N/2} \left( \frac{V}{N} \right)^N T^{3N/2}, \\ S^{(II)} &= k \ln Z_N^{(II)} + kT \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3N/2} \left( \frac{V}{N} \right)^N \right] + \frac{3N}{2} \ln T \right\}_V = \\ &= k \ln Z_N^{(II)} + \frac{kT}{2} \cdot \frac{3N}{T} = k \ln Z_N^{(II)} + \frac{3}{2} kN. \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned}
S^{(I)} - S^{(II)} &= k \ln \frac{Z_N^{(I)}}{Z_N^{(II)}} = k \ln \frac{\frac{1}{N!} \lambda^{-3N} V'^N}{\lambda^{-3N} \left(\frac{V}{N}\right)^N} = k \ln \frac{N^N}{N!} = \\
&= k(N \ln N - \ln N!) = \left| \begin{array}{l} \ln N! = N \ln N - N \\ \text{Формула Стирлинга} \end{array} \right| = k(N \ln N - N \ln N + N) = kN.
\end{aligned}$$

Второе состояние является более упорядоченным. Этот результат означает, что для газа в условиях предельно малой плотности модель ячеек дает заниженную на величину  $kN$  энтропию. Этот недостаток можно исправить, вводя в выражение для  $Z_N^{(II)}$  поправочный множитель.

Найдем еще внутреннюю энергию системы в первом и втором состояниях  $U^{(I)}$  и  $U^{(II)}$ .

$$\begin{aligned}
U &= F + TS = -kT \ln Z_N + kT \ln Z_N + \frac{3}{2} NkT. \\
U^{(I)} &= -kT \ln Z_N^{(I)} + kT \ln Z_N^{(I)} + \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} NkT, \\
U^{(II)} &= -kT \ln Z_N^{(II)} + kT \ln Z_N^{(II)} + \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} NkT,
\end{aligned}$$

то есть  $U^{(I)} = U^{(II)}$ . Этот результат и следовало ожидать, так как и в первом, и во втором состояниях мы рассматривали не взаимодействующие между собой частицы.

#### 14.1. Понятие конфигурационного интеграла

Уравнение состояния реального газа и жидкости можно получить, вводя понятие конфигурационного интеграла  $Q_N$ . Рассмотрим систему из  $N$  одинаковых взаимодействующих частиц. Статистическая сумма  $Z_N$  для этого состояния будет иметь общий вид:

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint \exp \left[ -\frac{H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{kT} \right] d\vec{r}^N d\vec{p}^N. \quad (71)$$

Так как кинетическая энергия системы зависит только от импульсов частиц, проведя отдельно интегрирование по импульсу, получим:

$$Z_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\Phi(\vec{r}^N)}{kT}\right) d\vec{r}^N = (N! \lambda^{3N})^{-1} \int W_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = \frac{Q_N}{\lambda^{3N}}. \quad (72)$$

$W_N(\vec{r}^N)$  — множитель Больцмана,  $W_N(\vec{r}^N) = e^{-\frac{\Phi(\vec{r}^N)}{kT}}$ , где

$\Phi(\vec{r}^N)$  — потенциальная энергия системы,

$Q_N$  — конфигурационный интеграл (интеграл Больцмана),

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int W_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N, \text{ т.е. } Z_N \equiv \lambda^{-3N} Q_N. \quad (73)$$

Обе величины,  $Z_N$  и  $Q_N$ , зависят от температуры и объема системы, от числа частиц и от параметров, описывающих возможные внешние поля, действующие на систему, то есть они являются некоторыми термодинамическими функциями. Задача сводится к тому, чтобы найти  $Q_N$ , которым и отличается статистическая сумма реального газа от статистической суммы идеального газа.

Пусть система из  $N$  одинаковых взаимодействующих частиц массы  $m$  занимает объем  $V$ . Поделим этот объем на  $N$  одинаковых ячеек объемом  $v = \frac{V}{N}$ .

Рассмотрим случай, когда в каждой ячейке находится по одной частице. Переходами частиц из ячейки в ячейку пренебрегаем.

Следующее важное допущение — замена потенциальной энергии истинного взаимодействия всех частиц системы  $\Phi_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  некоторым самосогласованным внешним полем, действующим на каждую частицу в её ячейке.

Пусть сначала все частицы закреплены точно в центрах своих ячеек, образующих узлы некоторой правильной кристаллической решетки. Пусть  $E(0)$  — энергия взаимодействия одной частицы со всей остальной системой в этом случае, тогда полная

энергия решетки будет равна  $\frac{1}{2}NE(0)$ . Множитель  $\frac{1}{2}$  нужен затем, чтобы не учитывать одну и ту же частицу дважды. Энергия  $E(0)$  зависит от постоянной решетки, размеры же ячеек определяются их объемом  $\nu$ , поэтому  $E(0) = E(\nu)$

Введем теперь вместо координат частиц  $\vec{r}_i$  новые их координаты  $\vec{R}_i$ , откладываемые в каждой ячейке от её центра, так что  $\vec{R}_i$  — смещение  $i$ -й частицы от  $i$ -го узла решетки.

Пусть затем  $\varphi(\vec{R}_i)$  — среднее самосогласованное поле, действующее на некоторую частицу в её ячейке со стороны всех остальных частиц. Функция  $\varphi(\vec{R}_i)$  задана только в пределах одной ячейки, а так как размеры и форма всех ячеек одинаковы, то и все  $\varphi(\vec{R}_i)$  одинаковы.

Если выбрать  $\varphi(\vec{R}_i)$  так, что  $\varphi(0) = 0$ , то в рассматриваемом приближении получим:

$$\Phi_N = \frac{1}{2}NE(0) + \sum_{i=1}^N \varphi(R_i). \quad (74)$$

Очевидно, что  $\varphi(\vec{R}_i)$  - изменение потенциальной энергии системы, обусловленное смещением  $i$ -й частицы от центра её ячейки.

Функция  $\varphi(\vec{R}_i)$  зависит как от параметров, от объёма ячейки  $\nu$  и температуры системы  $T$ :  $\varphi(\vec{R}) = \varphi(\vec{R}, \nu, T)$ .

Тогда

$$W(\vec{r}^N) = e^{-\frac{\Phi_N}{kT}} = e^{-\frac{NE(0)}{2kT}} \prod_{i=1}^N e^{-\frac{\varphi(\vec{R}_i)}{kT}} = e^{-\frac{NE(0)}{2kT}} \left( e^{-\frac{\varphi(\vec{R})}{kT}} \right)^N \quad (75)$$

вследствие одинаковости всех ячеек. Следовательно,

$$Q_N = \frac{1}{N!} e^{-\frac{NE(0)}{2kT}} \left\{ \int_{\Delta} e^{-\frac{\varphi(\vec{R})}{kT}} d\vec{R} \right\}^N. \quad (76)$$

Величина, обозначенная  $\nu_f$  в формуле (77), называется свободным объёмом, приходящимся на одну частицу:

$$\nu_f = \int_{\Delta} e^{-\frac{\varphi(\vec{R})}{kT}} d\vec{R}. \quad (77)$$

Интегрирование распространяется на объём одной ячейки. При отсутствии взаимодействия между частицами  $\nu_f = \nu$ , то есть свободный объём равен объёму ячейки.

Свободный объём  $\nu_f$  — количественная мера свободного объёма, предоставленного в жидкости или плотном газе движению одной частицы.

Конфигурационный интеграл  $Q_N$  будет иметь вид:

$$Q_N = \frac{1}{N!} e^{-\frac{NE(0)}{2kT}} \nu_f^N. \quad (78)$$

Статистическая сумма  $z$  для отдельной частицы:

$$z = \lambda^{-3} e^{-\frac{E(0)}{2kT}} \nu_f = \frac{Q^{(1)}}{\lambda^3}. \quad (79)$$

Статистическая сумма системы из  $N$  частиц:  $Z_N = z^N$ .

Тогда

$$Z_N = \lambda^{-3N} e^{-\frac{NE(0)}{2kT}} \nu_f^N, \quad (80)$$

где  $\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT}$ .

Зная статистическую сумму, находим  $p$  как функцию  $V$  и  $T$ , то есть получаем уравнение состояния.

### 14.2. Выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы

Вспомним формулы (73):

$$Q_N = \frac{1}{N!} \underbrace{\int \dots \int}_{3N} W_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N, \quad Z_N \equiv \lambda^{-3N} Q_N,$$

где  $W_N(\vec{r}_N) = e^{-\frac{\phi(\vec{r}^N)}{kT}}$  — множитель Больцмана.

Найдем конфигурационный интеграл  $Q_N$ . Воспользуемся введенным Юрселлом (Ursell, 1927) разложением  $Q_N$  по  $U$ -функциям и получим  $Z_N$  для газа в виде суммы произведений интегралов  $b_l$ , которые называются групповыми интегралами, так как они включают группы из  $1, 2, 3, \dots, N$  молекул. Вириальные коэффициенты выражаются непосредственно через эти групповые интегралы;  $j$ -ый вириальный коэффициент выражается комбинацией групповых интегралов  $b_1, b_2, \dots, b_j$ . Окончательные выражения для вириальных коэффициентов могут быть несколько упрощены, если рассматривать только парное взаимодействие.

$U$ -функции выражаются через комбинации множителей Больцмана, соответствующие малому числу молекул. В выражении  $U_l(\vec{r}^\lambda)$  индекс " $l$ " означает число молекул в группе,

$\lambda$  указывает, какие именно молекулы рассматриваются:

$U_1(\vec{r}_i) = W_1(\vec{r}_i) = 1$  — в объеме  $V$  находится одна частица — функция 1-го порядка;

$U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = W_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - W_1(\vec{r}_i) \cdot W_1(\vec{r}_j)$  — функция 2-го порядка;

$U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = W_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) - W_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)W_1(\vec{r}_k) - W_2(\vec{r}_j, \vec{r}_k)W_1(\vec{r}_i) - W_2(\vec{r}_k, \vec{r}_i)W_1(\vec{r}_j) + 2W_1(\vec{r}_i)W_1(\vec{r}_j)W_1(\vec{r}_k)$ .

Эта схема должна учитывать все возможные распределения молекул в группы и дать сумму произведений  $U$ -функций, соответствующих этим распределениям. При этом перестановки молекул внутри группы не производятся. Коэффициенты, стоящие перед различными членами:

$(-1)^{n-1}(n-1)!$ , где  $n$  — число групп в соответствующем члене.

Важное свойство  $U$ -функций: функция  $U_l(\vec{r}^\lambda)$  равна нулю для "разделенных" конфигураций, в которых молекулы в ряду  $\{\lambda\}$  разделяются на две или больше групп, удалённых одна от другой на такие расстояния, что можно пренебречь взаимодействием между группами.

Обратный переход от  $U$ -функций  $U_l(\vec{r}^\lambda)$  к множителям Больцмана  $W_N(\vec{r}_N)$ :

$$W_1(\vec{r}_i) = U_1(\vec{r}_i) = 1;$$

$$W_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + U_1(\vec{r}_i) \cdot U_1(\vec{r}_j);$$

$$W_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)U_1(\vec{r}_k) + U_2(\vec{r}_j, \vec{r}_k)U_1(\vec{r}_i) + U_2(\vec{r}_k, \vec{r}_i)U_1(\vec{r}_j) + U_1(\vec{r}_i)U_1(\vec{r}_j)U_1(\vec{r}_k).$$

Пусть  $N$  молекул газа разбиты на произвольные группы, которые не взаимодействуют между собой:

$m_1$  групп содержит по одной частице,  
 $m_2$  групп по 2 молекулы,  
 $\dots$   
 $\dots$   
 $m_l$  групп по  $l$  молекул.

$m_1, m_2, \dots, m_l$  - число групп, в которых содержится по 1, 2, ...,  $l$  молекул соответственно.

Общее число молекул системы:  $\sum l m_l = N$ .

Тогда для системы из  $N$  частиц можно символически записать:

$$W_N(\vec{r}^N) = \sum \prod U_l(\vec{r}^\lambda), \quad (\sum l m_l = N). \quad (81)$$

Эти  $U$ -функции используются по следующей причине. Если мы ищем второй вириальный коэффициент, обусловленный только парными взаимодействиями, то можно отбросить  $U$ -функции для групп из 3-х и более молекул.

Такой подход позволил Юрселлу чисто формально записать конфигурационный интеграл, используя (81):

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int W_N(\vec{r}^N) d\vec{r}^N = \sum \prod_{i=1}^N \frac{(V b_l)^{m_l}}{m_l!}. \quad (82)$$

Суммирование проводится по всем значениям  $m_l$ , удовлетворяющим условию:  $\sum l m_l = N$ ;  $b_l$  - групповые интегралы.

$$b_l = \frac{1}{V l!} \int U_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_l) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_l. \quad (83)$$

Пределы интегрирования соответствуют физическим размерам сосуда объемом  $V$ .

$$b_1 = \frac{1}{V \cdot 1} \int U_1(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = \frac{1}{V} \int 1 \cdot dr_i = \frac{V}{V} = 1,$$

$$b_2 = \frac{1}{V \cdot 2!} \int U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \text{ и так далее.}$$

Пример.

Для двух частиц рассмотрим одномерную задачу (частицы находятся в одномерном ящике размером  $L$ ) и найдем  $b_2$  :

$$b_2 = \frac{1}{2L} \int_0^L \int_0^L U_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 ,$$

$x_1, x_2$  — местоположения (координаты) частиц 1 и 2.

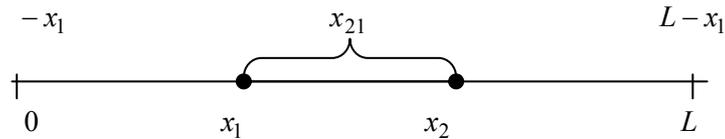


Рис. 50.

Так как  $U_2$  является функцией только относительного положения двух частиц (расстояния между частицами), то можно провести замену переменных:  $x_{21} = x_2 - x_1$ ,

$x_{21}$  — положение молекулы 2 относительно молекулы 1.

$$b_2 = \frac{1}{2L} \int_0^L \int_{-x_1}^{L-x_1} U_2(x_2 - x_1) d(x_2 - x_1) dx_1 = \frac{1}{2L} \int_0^L \int_{-x_1}^{L-x_1} U_2(x_{21}) dx_{21} dx_1. \quad (84)$$

$$U_2(x_{21}) = W_2(x_{21}) - 1 = e^{-\frac{\varphi(x_{21})}{kT}} - 1. \quad (85)$$

$W_2(x_{21})$  — очень быстро убывающая функция, поэтому значение интеграла не изменится, если пределы интегрирования для  $x_{21}$  расширить до  $\infty$  :

$$\begin{aligned}
b_2 &= \frac{1}{2L} \int_0^L \int_{-\infty}^{\infty} \left( e^{-\frac{\varphi_{21}}{kT}} - 1 \right) dx_{21} dx_1 = \left| \text{интегрируем по } x_1 \right| = \\
&= \frac{L}{2L} \int_{-\infty}^{\infty} \left( e^{-\frac{\varphi_{21}}{kT}} - 1 \right) dx_{21} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \left( e^{-\frac{\varphi_{21}}{kT}} - 1 \right) dx_{21}. \quad (86)
\end{aligned}$$

Задавая конкретный вид потенциала межмолекулярного взаимодействия  $\varphi_{21}(r_{21})$ , интеграл можно взять.

Статистическую сумму  $Z_N$  можно выразить через групповые интегралы:

$$\ln Z_N = -N \ln z \lambda^3 + \sum_{l=1}^{\infty} V b_l z^l, \quad (87)$$

где  $z = \frac{aN}{V} = an$ ,  $n = \frac{N}{V}$  - числовая плотность,

$a$  - активность - характеризует отличие реального газа от идеального, находится из эксперимента.

Разложим  $z$  в ряд по плотности:

$$z = n \exp\left(-\sum_{k=1}^{\infty} \beta_k n_k\right), \quad (88)$$

$\beta_k$  — различные комбинации групповых интегралов,

$\beta_1 = 2b_2$ ,  $\beta_2 = 3b_3 - 6b_2^2$  и т.д.

В итоге получим вириальное уравнение в виде:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{V}\right)^k. \quad (89)$$

Величины  $\beta_k$  непосредственно связаны с вириальными коэффициентами:

$B(T) = -\frac{1}{2} N\beta_1$  — второй вириальный коэффициент,

$C(T) = -\frac{2}{3} \beta_2 N^2$  - третий вириальный коэффициент.

Если сила взаимодействия двух произвольных молекул не зависит от расположения всех остальных молекул, то есть по-

тенциальная энергия системы есть аддитивная функция парных взаимодействий, то

$$\Phi(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varphi_{ij}(r_{ij}), \quad i \neq j. \quad (90)$$

где  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  - модуль расстояния между молекулами  $i$  и  $j$ .

Мейер и его сотрудники при выводе уравнения состояния использовали функцию  $f_{ij}(r_{ij}) = e^{-\frac{\varphi_{ij}}{kT}} - 1$ .

Эта функция обладает тем свойством, что она отлична от нуля только в том случае, если две рассматриваемые молекулы сблизилась настолько, что энергия их взаимодействия заметно отличается от нуля.

Приближенный ход функции  $f(r)$  для реальных молекул представлен на рис. 51.

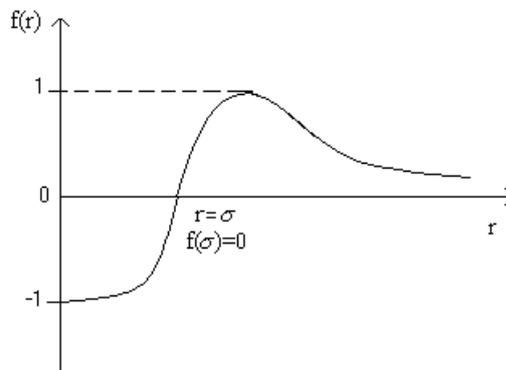


Рис. 51.

Предположение об аддитивности позволяет выразить  $U$ -функции через  $f_{ij}$ :

$$U_1(\vec{r}_1) = 1,$$

$$U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f_{12},$$

$$U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = f_{12}f_{23}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{23}f_{13} + f_{12}f_{13}.$$

Четыре комбинации функций  $f_{ij}$ , образующие  $U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ , изображены на рис. 52.

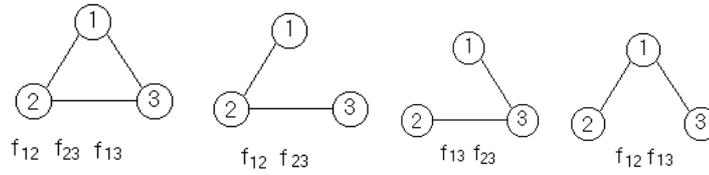


Рис. 52.

В общем случае функция  $U_k(\vec{r}^k)$  содержит все произведения функций  $f_{ij}$  так, что все молекулы группы  $\{k\}$  как бы “связаны” по отдельности.

Основное свойство  $U$ - функций — стремление к нулю для “разделенных” конфигураций.

Первые несколько групповых интегралов выражаются через функции  $f_{ij}$ :

$$b_1 = \frac{1}{V} \int d\vec{r}_1 = 1,$$

$$b_2 = \frac{1}{2V} \iint f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$b_3 = \frac{1}{6V} \iiint (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3.$$

В итоге найдем  $B(T)$ :

$$\begin{aligned} B(T) &= -\frac{N}{2V} \iint [W_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = -\frac{N}{2} 2b_2 = -\frac{N}{2V} \iint f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \left| \begin{array}{l} \text{переходим к} \\ r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \end{array} \right| = -\frac{N}{2V} \int_0^\infty \left( e^{-\frac{\varphi}{kT}} - 1 \right) 4\pi r^2 dr = -2\pi N \int_0^\infty \left( e^{-\frac{\varphi}{kT}} - 1 \right) r^2 dr. \end{aligned}$$

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty \left( e^{-\frac{\varphi}{kT}} - 1 \right) r^2 dr. \quad (91)$$

Формула (91) – выражение для второго вириального коэффициента, полученное методом статистической суммы.

### 14.3. Уравнение состояния Эйринга

Чтобы получить уравнение состояния, необходимо сделать некоторые упрощающие приближения для свободного объёма  $v_f$  и энергии решетки  $\frac{NE(0)}{2}$ .

Оценим величину  $v_f$ .

Пусть молекулы представляют собой твердые сферы диаметром  $\sigma$ . Все молекулы, кроме одной (“блуждающей”), закрепляются в положении равновесия в правильной кубической решетке. “Блуждающая” молекула свободно движется в ячейке, образованной ближайшими соседями. Этот свободный объём имеет очень сложную геометрическую форму. Мы его оценим приближенно. Рассмотрим ряд молекул, расположенных в решетке вдоль оси  $x$ . Центр “блуждающей” (заштрихованной) молекулы может перемещаться вдоль оси  $x$  на расстоянии  $2(v^{1/3} - \sigma)$ . Аналогично он может двигаться вдоль осей  $y$  и  $z$ .

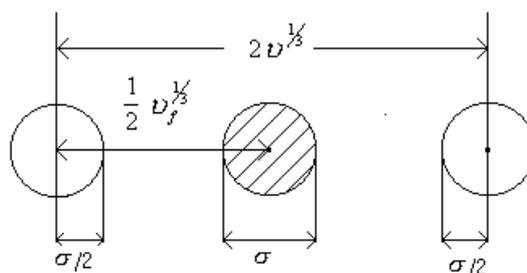


Рис. 53.

$2v^{1/3}$  — расстояние между центрами молекул, образующих элементарную ячейку,

$2\nu_f^{1/3}$  — ребро ячейки свободного объёма:

$$\nu_f^{1/3} = 2(\nu^{1/3} - \sigma).$$

Тогда 
$$\nu_f = 8(\nu^{1/3} - \sigma)^3 = 8 \left[ \left( \frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^{1/3} - \sigma \right]^3. \quad (92)$$

Пусть  $N = N_A$ , то есть вещество взято в количестве одного моля. Тогда  $V = \tilde{V}$  (молярный объём).

Диаметр молекулы  $\sigma$  можно выразить через постоянную  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса, так как  $b$  — учетверенный собственный объём молекул:

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\sigma^3}{8} = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3, \quad \sigma^3 = \frac{3}{2} \frac{b}{\pi N_A},$$

$$\sigma = \left( \frac{3}{2} \frac{b}{\pi N_A} \right)^{1/3} = 0,7816 \left( \frac{b}{N_A} \right)^{1/3}, \text{ так как } \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{1/3} = 0,7816.$$

Тогда для свободного объёма  $\nu_f$  получим:

$$\nu_f = 8 \left[ \left( \frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^{1/3} - 0,7816 \left( \frac{b}{N_A} \right)^{1/3} \right]^3. \quad (93)$$

Найдем энергию решетки  $\frac{1}{2} N E(0)$ , отнесенную к одному молю. Множитель  $\frac{1}{2}$  появляется потому, что рассматриваются парные взаимодействия (чтобы не учитывать одно и то же взаимодействие дважды);  $E(0)$  — энергия взаимодействия одной частицы со всей остальной системой, когда все частицы закреплены точно в центрах своих ячеек.

Достаточно хорошее приближение для энергии решетки можно получить, взяв её равной отрицательному значению

внутренней энергии парообразования в расчете на 1 моль,  $\Delta\tilde{U}_{пар}$ .

Гильдебранд показал, что  $\Delta\tilde{U}_{пар}$  можно записать в виде функции типа  $\frac{a(T)}{\tilde{V}^n}$ , причем для большинства веществ  $n \approx 1$ .

Тогда для энергии решетки по упрощенной теории получим:

$$\frac{1}{2} N_A E(0) = -\Delta\tilde{U}_{пар} = -\frac{a(T)}{\tilde{V}}, \quad (94)$$

где  $a(T)$  – постоянная  $a$  в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Таблица 5

Экспериментально полученные значения  $n$  в формуле (94)

Вещество	$n$
<i>n</i> -гептан C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1.09
CCl <sub>4</sub>	1.07
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (бензол)	1.05
Этиловый эфир (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1,01
Ацетон C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0.89
Сероуглерод CS <sub>2</sub>	0.89
Метиловый спирт CH <sub>3</sub> OH	0.34
Ртуть Hg	0.33

Строго говоря, свободный объем  $U_f$  и энергия решетки зависят как от сил притяжения, так и от сил отталкивания между молекулами. При упрощенном рассмотрении  $U_f$  считается зависящим только от сил отталкивания (поправка  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса), энергия решетки — только от сил притяжения (поправка  $a$  в уравнении Ван-дер-Ваальса). Подстановка этих упрощенных выражений для  $U_f$  и энергии решетки в вы-

ражение для статистической суммы  $Z_N$  дает уравнение состояния Эйринга.

$$Z_N = \lambda^{-3N_A} \cdot e^{-\frac{N_A E(0)}{2kT}} - \text{общее выражение для } Z_N \text{ через } U_f.$$

$$Z_N = \lambda^{-3N_A} \cdot e^{\frac{a}{kT\tilde{V}}} \cdot 8^{N_A} \left[ \left( \frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^{1/3} - 0,7816 \left( \frac{b}{N_A} \right)^{1/3} \right]^{3N_A}.$$

$$\ln Z_N = \ln(\lambda^{-3N_A} \cdot 8^{N_A}) + \frac{a}{kT\tilde{V}} + 3N_A \ln \left[ \left( \frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^{1/3} - 0,7816 \left( \frac{b}{N_A} \right)^{1/3} \right];$$

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \tilde{V}} \right)_T = -\frac{kTa}{kT\tilde{V}^2} + \frac{kT \frac{1}{3} \left( \frac{1}{N_A} \right)^{1/3} \tilde{V}^{-2/3} 3N_A}{\left( \frac{\tilde{V}}{N_A} \right)^{1/3} - 0,7816 \left( \frac{b}{N_A} \right)^{1/3}} =$$

$$= -\frac{a}{\tilde{V}^2} + \frac{N_A kT}{\tilde{V} - 0,7816 b^{1/3} \tilde{V}^{2/3}}.$$

Отсюда имеем:

$$\left( p + \frac{a}{\tilde{V}^2} \right) \left( \tilde{V} - 0,7816 b^{1/3} \tilde{V}^{2/3} \right) = RT. \quad (95)$$

Формула (95) - уравнение состояния Эйринга.

Постоянные: 0,7816 – для простой кубической решетки,  
0,7163 – для объемноцентрированной,  
0,6962 – для гранецентрированной.

Это уравнение подобно уравнению Ван-дер-Ваальса, с той разницей, что собственный объем молекул здесь не остается постоянным, а меняется как  $\tilde{V}^{2/3}$ . Фактически уравнение Эйринга можно рассматривать как предельную форму уравнения Ван-дер-Ваальса, когда последнее исправляется на случай перекрытия твердых сфер. Необходимость такого шага была отмечена

ещё Ван-дер-Ваальсом и Больцманом, которые записывали уравнение состояния в вириальной форме:

$$\left(p + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right) = \frac{RT}{\tilde{V}} \left[ 1 + \frac{b}{\tilde{V}} + 0,625 \left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^2 + 0,2869 \left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^3 + 0,1928 \left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^4 + \dots \right],$$

$\frac{b}{\tilde{V}}$  учитывает двойные столкновения,  $\left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^2$  — тройные,

$\left(\frac{b}{\tilde{V}}\right)^3$  — четверные и т.д.

Чтобы согласовать это уравнение с уравнением Эйринга в области жидкого состояния, ряд можно ограничить пятью членами.

Можно сказать, что уравнение Эйринга — логическое продолжение уравнения Ван-дер-Ваальса в область более плотной упаковки.

Экспериментальная проверка уравнения Эйринга — сравнение вычисленных и измеренных значений  $\alpha = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$  (коэффициент изотермической сжимаемости) и  $\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  (коэффициент объемного расширения) — приведено в таблице 6.

Таблица 6

Вещество	$\alpha \cdot 10^4, \text{ атм}^{-1}$		$\beta \cdot 10^3, \text{ К}^{-1}$	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ бутиловый спирт	2,12	2,29	1,68	1,58
$\text{CCl}_4$ четыреххлористый углерод	1,07	1,05	1,14	1,23
$\text{CHCl}_3$ хлороформ	1,03	1,00	1,31	1,27
$\text{C}_6\text{H}_6$ бензол	0,85	0,95	1,12	1,24

#### 14.4. Уравнение состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра

Основной недостаток теории Эйринга — энергия взаимодействия однородна по ячейке. У Леннарда–Джонса и Девоншайра, так же, как и у Эйринга, число ячеек равно числу частиц, но потенциальная энергия взаимодействия зависит от взаимного расположения частиц.

В качестве исходных используются соотношения:

$z = \lambda^{-3} e^{-\frac{E(0)}{2kT}} \nu_f$  - статистическая сумма для отдельной частицы,

$Z_N = z^N = \lambda^{-3N} e^{-\frac{NE(0)}{2kT}} \nu_f^N$  - статистическая сумма системы из  $N$  частиц,

$\nu_f = \int_{\Delta} e^{-\frac{\varphi(\vec{R})}{kT}} d\vec{R}$  — свободный объём,

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T.$$

Потенциальная функция - потенциал (6 - 12) Леннарда-Джонса:

$$\varphi(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right].$$

Введем следующие приведенные переменные:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} - \text{приведенная температура,}$$

$$r^* = \frac{r}{\sigma} - \text{приведенное расстояние,}$$

$$a^* = \frac{a}{\sigma} - \text{приведенное расстояние между ближайшими со-}$$

седними молекулами (приведенная постоянная решетки),

$\nu^* = \frac{\nu}{\sigma^3}$  - приведенный размер ячейки (или приведенный объём, приходящийся на одну молекулу),

$$\nu_f^* = \frac{\nu_f}{\sigma^3} - \text{приведенный свободный объём,}$$

$$p^* = \frac{p\sigma^3}{\varepsilon} - \text{приведенное давление.}$$

Используются ещё две безразмерные величины, применение которых упрощает некоторые формулы:

$$y = \left(\frac{r}{a}\right)^2 = \left(\frac{r^*}{a^*}\right)^2, \quad a - \text{параметр ячейки}, \quad a^* = \frac{a}{\sigma},$$

$$g = \frac{v_f}{2\pi a^3} = \frac{v_f^*}{2\pi a^{*3}}.$$

Рассматриваются твердые сферы диаметром  $\sigma$ , занимающие объём  $V$  и образующие гранецентрированную кубическую решетку. Каждая молекула в такой решетке имеет 12 ближайших соседей на расстоянии  $a$  от неё. Объём, приходящий на одну молекулу,  $v = \frac{V}{N}$ , связан с расстоянием между ближайшими со-

седями соотношением:  $v = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$ .

Ячейка, соответствующая этому объёму, имеет вид додекаэдра (додекаэдр – 12 правильных пятиугольников, число ребер – 30, число вершин – 20). Тогда полный объём  $V$  можно представить в виде объёма, составленного из этих ячеек — додекаэдров, содержащих по одной молекуле в каждой ячейке.

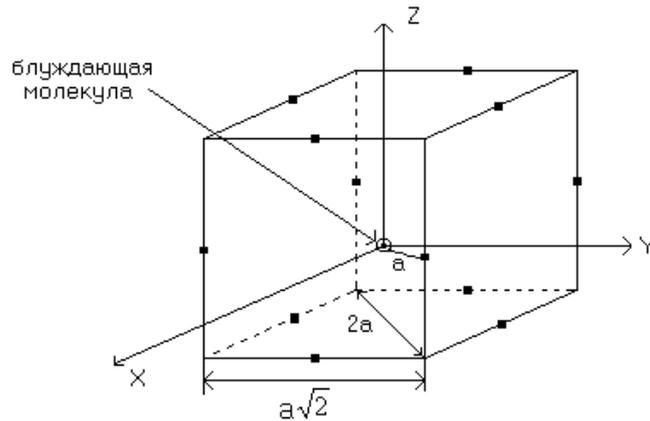


Рис. 54.

Подставляя потенциал Леннарда–Джонса в выражение для  $v_f$  и используя приведенные переменные, получим уравнение состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{24}{T^*} \left[ \frac{1}{v^{*4}} \left( 1 + \frac{2g_l}{g} \right) - \frac{1}{v^{*2}} \left( 1 + \frac{2g_m}{g} \right) \right], \quad (96)$$

$g$  — безразмерный свободный объём,

$g_l, g_m$  — комбинации производных от  $g$  по  $T^*$  и  $v^*$  соответственно (записываются в виде интегралов).

Уравнение состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра выражает фактор сжимаемости  $\frac{pV}{NkT}$  через приведенную температура

туру  $T^*$  и приведенный размер ячейки  $v^*$ . Фактор сжимаемости стремится к 1 для очень высоких температур или низкой плотности (идеальный газ), то есть предельный переход выполняется.

Получающиеся из уравнения критическая изотерма и кривые  $(pV)$  при более низких температурах имеют  $S$  – образную форму, как и для уравнения Ван-дер-Ваальса. Тот факт, что изотермы не имеют горизонтального участка, соответствующего сосуществованию пара и жидкости, является результатом введенных в теорию приближений (рассматривались только парные взаимодействия частиц).

Интегралы  $g, g_l, g_m$  вычислялись Леннардом–Джонсом и Девоншайром, Пригожиным и Ролье, Пригожиным и Гарикьяном, Хиллом. Результаты этих расчетов находятся в полном согласии между собой.

Пригожин и Гарикьян пользовались в расчетах потенциалом (6 – 12) Леннарда–Джонса, а также потенциалом Сюзерленда. Они нашли, что термодинамические величины, вычисленные с помощью метода ячеек, относительно мало зависят от вида потенциала. Следовательно, едва ли имеет смысл для уравнения состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра проводить вычисления с использованием более сложных межмолекулярных потенциалов.

Для улучшения сходимости результатов расчета и эксперимента были получены некоторые модификации уравнения состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра.

1. Модификация, учитывающая взаимодействие с тремя оболочками.

Первая оболочка содержит 12 молекул и находится на расстоянии  $a$ , вторая – 6 молекул на расстоянии  $a\sqrt{2}$ , третья – 24 молекулы на расстоянии  $a\sqrt{3}$ .

С учетом этой модификации уравнение состояния запишется в виде:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{24}{T^*} \left[ \frac{1}{v^{*4}} \left( 1,0110 + \frac{2G_L}{G} \right) - \frac{1}{v^{*2}} \left( 1,2045 + \frac{2G_m}{G} \right) \right]$$

Величины  $G, G_L, G_M$  – интегралы, подобные интегралом  $g, g_e, g_m$ .

Чувствительным критерием правильности уравнения состояния, полученного теоретическим путем, является описание критических явлений.

Из сравнения экспериментального и вычисленного фактора сжимаемости следует, что рассматриваемая теория наиболее удовлетворительна при низких температурах и высоких плотностях. В этих условиях движение молекул почти ограничено ячейками так, как это предполагается в теории. При низких плотностях и высоких температурах (то есть для газов) метод ячеек менее пригоден.

2. Модификация, учитывающая двойное заполнение ячеек

В условиях малой плотности уравнения состояния Леннарда–Джонса и Девоншайра неудовлетворительно с физической точки зрения, так как оно предполагает отсутствие переходов молекул из одной ячейки в другую. Учет возможности таких переходов приводит к тому, что некоторые ячейки будут заполнены многократно, тогда как другие будут свободными. В простейшем случае рассматривается только двойное заполнение, когда ячейки могут содержать 0, 1 или 2 молекулы и не более.

Результаты такого рассмотрения аналогичны результатам Леннарда–Джонса и Девоншайра с той лишь разницей, что сво-

бодный объем  $\nu_f$  будет различным для ячеек, в которых содержится одна или две частицы.

Для этой модели было проделано лишь ограниченное число расчетов, и они показывают, что критические постоянные можно вычислить с большей точностью, чем в том случае, когда учитывается лишь однократное заполнение.

#### 14.5. Теория “дырок” для жидкости и плотного газа

Одна из трудностей теории Леннарда–Джонса и Девоншайра заключается в том, что она не учитывает наличия свободных мест в решетке. Однако давно установлено, что в решетчатой структуре жидкостей имеется много “дырок” (около 0,5 % в нормальной жидкости и около 50 % вблизи критической точки). Различные теории ставят целью учет этого обстоятельства. Из представлений о наличии в решетке свободных мест можно получить теорию, описывающую поведение жидкости.

Исходным пунктом также является классическая статистическая сумма  $Z_N$  или конфигурационный интеграл  $Q_N$  ансамбля, состоящего из  $N$  одноатомных частиц.

$$Z_N = \lambda^{-3N} Q_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int e^{-\frac{\Phi(\vec{r}^N)}{kT}} d\vec{r}^N,$$

где  $\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT}$ .

Интегрирование производится по всему объёму  $V$  сосуда, содержащего жидкость. Разделим теперь этот объём на некоторое число ячеек. Чтобы допустить возможность существования “дырок” в структуре жидкости, выберем число ячеек  $L$  несколько бо́льшим числа молекул  $N$ . Тогда размер ячейки  $q$  и объём  $\nu$ , приходящийся на одну молекулу, будут отличаться друг от дру-

га:  $q = \frac{V}{L}, \quad \nu = \frac{V}{N}, \quad q < \nu.$

Далее предполагаем, что ячейки достаточно малы, так что вероятность пребывания в одной ячейке двух молекул пренебрежимо мала, и достаточно велики, так что межмолекулярные силы между смежными ячейками не играют роли. Оба эти усло-

вия могут выполняться в том случае, когда межмолекулярные силы являются короткодействующими.

Конфигурационный интеграл записывается в виде суммы интегралов по всем ячейкам.

Как и в методе ячеек, оценка интеграла зависит от выбора системы решетки и формы и ориентации ячеек. Рассмотрим такую решетку, когда для любого из узлов решетки имеется  $c$  ближайших соседей, расположенных на расстоянии  $a$  ( $c$  – координационное число).

Для любой заданной конфигурации можно определить  $\omega_i$ :

$\omega_i$  - доля ближайших соседних узлов  $i$ -й молекулы, которые свободны, 
$$\Omega = \sum_{i=1}^N \omega_i .$$

Если все молекулы находятся в центре соответствующих ячеек, то потенциальная энергия  $i$ -й молекулы равна  $c(1 - \omega_i)E(0)$ .

Соответственно полная потенциальная энергия системы равна

$\frac{c}{2}(N - \Omega)E(0)$  — энергия решетки.

Когда молекулы расположены в центре ячеек, для потенциальной энергии системы можно получить приближенное выражение. Сначала мы рассмотрим взаимодействие блуждающей молекулы с одной из ближайших соседних молекул, когда та расположена в центре своей ячейки. Когда блуждающая молекула находится в точке  $\vec{R}$  своей ячейки, она обладает запасом потенциальной энергии  $\varphi(\vec{R})$ . (Вспомним, что  $\varphi(0) = 0$ ). Аналогичное изменение потенциальной энергии блуждающей молекулы будет обусловлено взаимодействием со всеми  $(1 - \omega_i)c$  ближайшими соседними молекулами. Далее, будем считать потенциальную энергию  $\varphi(\vec{R})$  сферически симметричной функцией. Таким образом, мы предполагаем, что потенциальная энергия рассматриваемой молекулы зависит не от положения её соседей, а только от их количества.

Полная потенциальная энергия системы может быть с достаточной степенью точности записана в виде:

$$\Phi(\vec{r}^N) = \frac{c}{2}(N - \Omega)E(0) + \sum_{i=1}^N c(1 - \omega_i)\varphi(\vec{R}_i). \quad (97)$$

В действительности энергия зависит от расположения свободных узлов решетки так же, как и от их количества.

Статистическую сумму можно получить, подставляя этот результат в конфигурационный интеграл:

$$Z_N = \lambda^{-3N} e^{-\frac{cNE(0)}{2kT}} \sum_{i=1}^N [j(\omega_1)j(\omega_2)\dots j(\omega_N)] e^{\frac{c\Omega E(0)}{2kT}}, \quad (98)$$

где  $j(\omega) = \int_{\Delta} e^{-\frac{(1-\omega)c}{kT}\varphi(\vec{R})} d\vec{R}$  - обобщенный свободный объем.

Интеграл берется по объему ячейки  $\Delta$ . Здесь учитывается наличие соседних свободных узлов решетки.

Когда таких узлов нет,  $\omega = 0$  и  $j(\omega)$  становится в точности свободным объёмом, приведенным к сферической форме:

$$j(\omega) = \int_{\Delta} e^{-\frac{c}{kT}\varphi(\vec{R})} d\vec{R} = \nu_f.$$

Когда все ближайшие соседние молекулы отсутствуют (все узлы свободны),  $\omega = 1$  и  $j(\omega) = q$  (размер ячейки);

$$e^0 = 1, \quad \int_{\Delta} d\vec{R} = q.$$

Для получения окончательного выражения для статистической суммы нужно провести некоторое упрощение функциональной зависимости  $j(\omega)$ . Используется линейное приближение логарифма величины свободного объёма, то есть считают, что  $\ln j(\omega)$  — линейная функция  $\omega$ . Затем из выражения для статистической суммы можно получить уравнение состояния и выражения для различных термодинамических функций.

Сопоставление с экспериментом:

для второго вириального коэффициента отличие 15 %, фактор сжимаемости плохо согласуется, критические параметры — ни одна из теорий не дает хорошего согласия с экспериментом.

**Вывод:** различные теории, использующие представления о решетках, содержат предположения, существенно ограничивающие применимость полученных результатов.

Более точные результаты можно получить с помощью метода, опирающегося на радиальную (или бинарную) функцию распределения.

Сначала мы рассматриваем свойства бинарной функции распределения  $n^{(2)}(r_{12})$  и её связь с потенциалом усредненной силы. Затем выводим различными путями точные интегральные уравнения для  $n^{(2)}(r_{12})$ . Встречающееся здесь затруднение заключается в том, что в этих уравнениях содержится также  $n^{(3)}(r_1, r_2, r_3)$  — функция распределения для трех молекул. Следовательно, должны быть сделаны упрощения, исключаящие из уравнения эти функции. Достигается это путем так называемого суперпозиционного приближения.

Вместо прямых попыток вычисления  $Q_N$  теория изучает вероятность появления конфигураций из 2-х, 3-х и т. д. частиц. Знание радиальной функции распределения позволяет не только рассчитать термодинамические свойства жидкостей и плотных газов, но благодаря её вероятностному смыслу позволяет также судить о молекулярной структуре рассматриваемой системы частиц, то есть о взаимном расположении частиц в системе.

## **15. Вывод уравнения состояния плотных газов и жидкостей методом теоремы вириала**

### **15.1. Теорема вириала**

Теорема вириала связывает среднюю кинетическую энергию системы частиц, движущихся в конечной области пространства, с действующими в ней силами. Теорема вириала — наиболее общая теорема, дающая соотношение между средней кинетической и средней потенциальной энергией системы.

В классической механике движение частицы массы  $m_i$  в направлении оси  $x$  под действием силы  $\vec{F}_i$  описывается вторым законом Ньютона:

$$F_{ix} = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2}.$$

Умножая обе части равенства на  $\frac{x_i}{2}$ , получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} x_i F_{ix} &= \frac{1}{2} m_i x_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \left| \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) = x \frac{d^2 x}{dt^2} + \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right| = \\ &= \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left( m_i x_i \frac{dx_i}{dt} \right) - \frac{1}{2} m_i \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2. \end{aligned}$$

При усреднении по достаточно большому промежутку времени  $\tau$  первый член исчезает:

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left( m_i x_i \frac{dx_i}{dt} \right) \right\rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m_i x_i \frac{dx_i}{dt} \right) dt = \frac{m_i}{2\tau} \left[ \left( x_i \frac{dx_i}{dt} \right) \right]_0^\tau \rightarrow 0$$

при  $\tau \rightarrow \infty$ , так как  $x_i \frac{dx_i}{dt}$  остается ограниченной величиной, если частица заключена в ограниченной области пространства, в то время как промежуток времени  $\tau$  становится сколь угодно большим.

Таким образом, усредняя по времени, получим:

$$\left\langle -\frac{1}{2} x_i F_{ix} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_i \left( \frac{dx_i}{dt} \right)^2 \right\rangle. \quad (99)$$

Аналогичные выражения могут быть получены для случаев движения вдоль осей  $y$  и  $z$ .

$$\left\langle -\frac{1}{2} y_i F_{iy} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_i \left( \frac{dy_i}{dt} \right)^2 \right\rangle, \quad \left\langle -\frac{1}{2} z_i F_{iz} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_i \left( \frac{dz_i}{dt} \right)^2 \right\rangle.$$

Сложив эти выражения, получим:

$$\Xi_i \equiv \langle K_i \rangle = -\frac{1}{2} \langle (\vec{r}_i, \vec{F}_i) \rangle, \quad (100)$$

$\langle K_i \rangle$  – среднее по времени значение кинетической энергии отдельной частицы,

$\Xi_i = -\frac{1}{2}(\vec{r}_i, \vec{F}_i)$  - величина, названная Клаузиусом вириалом сил (скалярное произведение).

Так как выражение (100) верно для любой частицы, то оно применимо и к любым системам частиц. Просуммировав по всем частицам, получим:

$$\langle K \rangle = \sum_{i=1}^N \langle K_i \rangle = -\frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_i) \rangle \equiv \Xi. \quad (101)$$

Выражение (101) — теорема вириала.

$\langle K \rangle$  – полная средняя кинетическая энергия системы,

$\Xi = \sum_{i=1}^N \Xi_i$  — полный вириал системы.

Теорема вириала: средняя кинетическая энергия системы частиц равна средней величине суммы произведений радиуса-вектора частицы на соответствующую силу (равна полному вириалу системы)

Для консервативных систем вириал системы можно выразить через потенциальную энергию системы.

Вспомним, что консервативной называется система, в которой силы зависят только от конфигурации системы (поля таких сил называются потенциальными).

Для таких систем силы могут быть выражены через единый потенциал всей системы (через потенциальную энергию всей системы  $\Phi(\vec{r}^N)$ ):

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \Phi(\vec{r}^N). \quad (102)$$

Тогда для вириала сил имеем:

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_i) \rangle = \frac{1}{2} \langle \sum_{i=1}^N \left( \vec{r}_i, \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \Phi(\vec{r}^N) \right) \rangle. \quad (103)$$

Пусть потенциальная энергия является однородной функцией координаты в степени  $n$ :  $\Phi = Ar^n$ ,  $A$  - некоторый коэффициент.

По теореме Эйлера об однородных функциях:

$$r \frac{d\Phi}{dr} = r \frac{d}{dr} (Ar^n) = Ar^n n r^{n-1} = nAr^n = n\Phi.$$

Тогда

$$\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \left( \bar{r}_i, \frac{\partial}{\partial \bar{r}_i} \Phi(\bar{r}^N) \right) \right\rangle = \frac{1}{2} n \langle \Phi \rangle = \langle K \rangle.$$

Связь между средними значениями кинетической и потенциальной энергий системы:

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} n \langle \Phi \rangle. \quad (104)$$

В качестве примера найдем связь между кинетической и потенциальной энергией для нескольких систем.

### 1. Гармонический осциллятор

$$\varphi = \frac{kx^2}{2}, \quad n = 2, \quad \langle K \rangle = \langle \Phi \rangle.$$

Средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной энергии. Это единственный случай, когда энергия равномерно распределена между кинетической и потенциальной.

### 2. Кулоновское взаимодействие

$$\varphi = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad n = -1, \quad \langle K \rangle = -\frac{1}{2} \langle \varphi \rangle, \quad \langle \Phi \rangle = -2 \langle K \rangle.$$

Потенциальная энергия уединенного точечного заряда равна его удвоенной кинетической энергии с обратным знаком.

### 3. Потенциал (6, 12) Леннарда-Джонса

$$\varphi = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \varphi_{om} + \varphi_{прит},$$

$$\varphi_{om} = 4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12}, \quad n = -12; \quad \varphi_{прит} = 4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6, \quad n = -6.$$

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} (-12) \langle \Phi_{om} \rangle - \frac{1}{2} (-6) \langle \Phi_{прит} \rangle = 3 \langle \Phi_{прит} \rangle - 6 \langle \Phi_{om} \rangle.$$

## 15.2. Вывод уравнения состояния методом теоремы вириала

Рассмотрим систему из  $N$  частиц массы  $m$ , пренебрегая внутренними степенями свободы молекул. Каждая молекула испытывает силы, действующие на нее со стороны всех других молекул, а также действие удерживающей силы резервуара:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_{i \text{ внутрен}} + \vec{F}_{i \text{ наружн}} = \vec{F}_{i \text{ вн}} + \vec{F}_{i \text{ н}}.$$

Поэтому вводится отдельно вириал межмолекулярных сил и вириал внешних сил.



$\vec{n}$  - единичный вектор в направлении внешней нормали.

Рис. 55.

По теореме вириала:

$$\langle K \rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_{i \text{ вн}}) \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_{i \text{ н}}) \right\rangle. \quad (105)$$

Чтобы получить вириал внешних сил, рассмотрим силу, действующую со стороны молекулы на стенку, и равную ей, но противоположно направленную силу со стороны стенки на молекулу. Рассмотрим элементарную площадку  $\vec{n} dS$  стенки резервуара с внешней нормалью  $\vec{n}$ . Средняя по времени сила, действующая на эту площадку со стороны налетающих молекул, равна  $p \vec{n} dS$ , где  $p$  - давление газа, а со стороны стенки на молекулы:  $-p \vec{n} dS$ , то есть  $d\vec{F}_n = -p \vec{n} dS$ .

Если положение выбранного элемента поверхности характеризуется радиус-вектором  $\vec{r}$ , то вклад этого элемента в вириал внешних сил равен:

$$-\frac{1}{2} (\vec{r}, p \vec{n} dS) = \frac{1}{2} p (\vec{r}, \vec{n}) dS.$$

Интегрирование по поверхности резервуара дает вириал внешних сил:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_{iH}) = \frac{1}{2} p \oint_S (\vec{r}, \vec{n}) dS = \frac{1}{2} p \int_V \operatorname{div} \vec{r} dV = \frac{1}{2} p \int_V 3 dV.$$

Здесь сделан переход от интегрирования по поверхности к интегрированию по объёму по теореме Остроградского – Гаусса:

$$\oint_S \vec{a} dS = \oint_S \vec{a} \vec{n} dS = \int_V \operatorname{div} \vec{a} dV, \quad \operatorname{div} \vec{r} = \frac{dx}{dx} + \frac{dy}{dy} + \frac{dz}{dz} = 3.$$

Тогда теорема вириала принимает вид:

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= \frac{3}{2} pV - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_{iBH}) \right\rangle, \\ pV &= \frac{2}{3} \langle K \rangle + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_{iBH}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (106)$$

Так как равновесной функцией распределения является функция Максвелла распределения молекул по скоростям, то, проведя интегрирование по импульсу, получим:

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} N k T. \quad (107)$$

Подставив (107) в (106), получим уравнение состояния реального газа в виде:

$$pV = NkT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i, \vec{F}_{iBH}) \right\rangle. \quad (108)$$

Второе слагаемое в правой части формулы (108) – среднее по времени значение вириала межмолекулярных сил.

Отличие уравнения состояния реального газа от уравнения состояния идеального газа обусловлено средним значением вириала межмолекулярных сил. Если частицы между собой не взаимодействуют,  $F_{iBH} = 0$  и  $pV = NkT$  - уравнение состояния идеального газа, то есть предельный переход выполняется.

Перейдем от усреднения по времени к усреднению по ансамблю, принимая во внимание эргодическую гипотезу, согласно которой среднее по времени от некоторой величины равно

среднему по ансамблю. Для этого воспользуемся функцией плотности вероятности.

Если мы знаем функцию распределения какой-либо величины, то мы можем вычислить среднее по ансамблю значение этой величины.

$$\langle \alpha \rangle = \int_0^{\infty} \alpha(v) f(v) dv, \quad \text{если} \quad \int_0^{\infty} f(v) dv = 1.$$

Пример – нахождение средней арифметической и средней квадратичной скорости с использованием равновесной функции распределения Максвелла.

Для произвольной функции  $X(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ , зависящей от координат и импульсов системы из  $N$  частиц, имеем:

$$\langle X \rangle = \iint X(\vec{r}^N, \vec{p}^N) W^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N,$$

$W^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$  - функция распределения  $N$ -го порядка,

$W^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N$  - вероятность того, что импульсы частиц лежат в пределах от  $\vec{p}_i$  до  $\vec{p}_i + d\vec{p}_i$  и координаты — в пределах от  $\vec{r}_i$  до  $\vec{r}_i + d\vec{r}_i$  (одновременно).

Можно ввести функцию распределения отдельно в пространстве импульсов и в конфигурационном пространстве.

Для конфигурационного пространства функция распределения низшего порядка  $n^{(1)}(\vec{r}_1)$  есть просто плотность числа частиц  $n(\vec{r}_1)$ .

Бинарная функция распределения  $n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  - важная функция, используемая в теории газов и жидкостей. Величина  $n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j$  дает вероятность нахождения молекул в элементах объема  $d\vec{r}_i, d\vec{r}_j$  около точек  $\vec{r}_i$  и  $\vec{r}_j$  соответственно

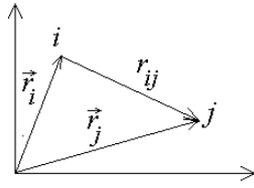


Рис. 56

(то есть частицы находятся друг от друга на расстоянии  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ).

Для изотропных систем при  $N \gg 1$  вводят радиальную функцию распределения  $g(\vec{r}_{ij})$ , определяемую выражением:

$$n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = n(\vec{r}_i)n(\vec{r}_j)g(r_{ij}).$$

Функция  $g(r_{ij}) \rightarrow 1$  при  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty$ .

Отклонение  $g(r_{ij})$  от 1 является мерой корреляции положений пары молекул.

Так как  $n(\vec{r}_i)$ ,  $n(\vec{r}_j)$  - числовые плотности, то  $n(\vec{r}_i) = \frac{N}{V}$ ,  
 $n(\vec{r}_j) = \frac{(N-1)}{V}$  (так как одна молекула уже закреплена).

Тогда

$$n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{N(N-1)}{V^2} g(r_{ij}). \quad (109)$$

Вернемся снова к усреднению по ансамблю.

Чтобы найти вириал межмолекулярных сил, сделаем некоторые предположения относительно этих сил.

1) Будем считать силы взаимодействия между молекулами потенциальными, то есть

$$\vec{F}_{i \text{ вн}} = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \Phi(\vec{r}^N),$$

$\Phi(\vec{r}^N)$  — потенциальная энергия системы из  $N$  частиц.

Тогда уравнение состояния (108) примет вид:

$$pV = NkT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \left( \vec{r}_i, \frac{\partial \Phi(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \right) \right\rangle. \quad (110)$$

Угловые скобки во втором слагаемом справа означают усреднение по времени.

2) Пусть полная потенциальная энергия системы является суммой потенциальных энергий парного взаимодействия:

$$\Phi(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \varphi_{ij}(r_{ij}), \quad i \neq j. \quad (111)$$

Тогда уравнение состояния приводится к виду:

$$pV = NkT - \frac{1}{6} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \vec{r}_i, \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} \right) \right\rangle, \quad i \neq j. \quad (112)$$

Чтобы перейти от усреднения по времени к усреднению по ансамблю, используем бинарную функцию распределения (так как нужна вероятность образования пар частиц).

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \vec{r}_i, \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} \right) \right\rangle = \iint r_{ij} \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} n^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) d\vec{r}_i d\vec{r}_j = \\ & = \left[ \begin{array}{l} \text{от бинарной функции} \\ \text{распределения перейдем} \\ \text{к радиальной, } \phi\text{-ла (109)} \end{array} \right] = \iint \frac{N(N-1)}{V^2} g(r_{ij}) \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} \vec{r} d\vec{r}_i d\vec{r}_j. \end{aligned}$$

Найдем  $\iint d\vec{r}_i d\vec{r}_j$ . Введем  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  и закрепим одну частицу:  $\iint d\vec{r}_i d\vec{r}_j = V \int 4\pi r^2 dr = 4\pi V \int r^2 dr$ . Тогда

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \vec{r}_i, \frac{d\varphi_{ij}}{dr_{ij}} \right) \right\rangle = \frac{N(N-1)4\pi V}{V^2} \int g(r) \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr.$$

Так как  $N-1 \approx N$ , то

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \left( \vec{r}_i, \vec{F}_{i\text{вн}} \right) \right\rangle = -\frac{2\pi N^2}{3V} \int_0^\infty g(r) \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr. \quad (113)$$

Так как силы взаимодействия являются короткодействующими, то предел интегрирования формально расширен от нуля до бесконечности.

В первом приближении  $g(r)$  представим в виде:

$$g(r) = e^{-\frac{\varphi}{kT}} + \dots$$

Тогда уравнение состояния плотных газов будет выглядеть следующим образом:

$$pV = NkT - \frac{2\pi N^2}{3V} \int_0^\infty e^{-\frac{\varphi}{kT}} \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr . \quad (114)$$

Здесь введены следующие предположения:

1) межмолекулярные силы являются аддитивными, то есть силы, действующие между любой парой молекул, не зависят от присутствия любых других молекул;

2) межмолекулярный потенциал  $\varphi(r)$  не зависит от углов, то есть является сферически симметричным;

3) для описания системы применяется классическая механика.

Запишем уравнения состояния в виде:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi N}{3kT} \frac{1}{V} \int_0^\infty e^{-\frac{\varphi}{kT}} \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr \quad (115)$$

и сравним с уравнением состояния в вириальной форме:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots . \quad (39)$$

Сравнение дает следующую формулу для второго вириального коэффициента:

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^\infty e^{-\frac{\varphi}{kT}} \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr . \quad (116)$$

Зная межмолекулярный потенциал  $\varphi(r)$ , можно найти  $B(T)$  и сравнить его с экспериментом.

Выражение для  $B(T)$  является точным, несмотря на то, что мы использовали только первое приближение для  $g(r)$ . Вириальные коэффициенты более высокого порядка следуют из соответствующих приближений для  $g(r)$ , получаемых разложением общего выражения для  $g(r)$  в степенной ряд по плотности.

## 16. Второй вириальный коэффициент для простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия

В зависимости от вида потенциала для второго вириального коэффициента используется формула (91), полученная на основе метода статистической суммы, или формула (116), полученная на основе теоремы вириала:

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} (e^{-\varphi/kT} - 1)r^2 dr, \quad (91)$$

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^{\infty} e^{-\varphi/kT} \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr. \quad (116)$$

### 1. Модель твердой сферы

$\varphi(r) = \infty$  при  $r < \sigma$ ;  $\varphi(r) = 0$  при  $r > \sigma$ ;  
при  $r = \sigma$  разрыв функции.

Так как функция является разрывной, удобнее использовать формулу (91). Разбиваем всю область интегрирования на 2 части.

$$\begin{aligned} B(T) &= -2\pi N \left[ \int_0^{\sigma} (e^{-\infty} - 1)r^2 dr + \int_{\sigma}^{\infty} (e^{-0} - 1)r^2 dr \right] = \frac{2\pi N r^3}{3} \Big|_0^{\sigma} = \\ &= \frac{2\pi N \sigma^3}{3} = \frac{2\pi N 8r_0^3}{3} = 4b_0 = b. \end{aligned} \quad (117)$$

Здесь  $r_0$  - радиус молекулы,  $b$  - учетверенный собственный объем молекул (поправка в уравнении Ван-дер-Ваальса).

Уравнение состояния для модели твердых сфер имеет вид:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{V}. \quad (118)$$

Можно показать, что

$$C(T) = \frac{5}{8}b^2, \quad D(T) = 0.2869b^3, \quad E(T) = (0.115 \pm 0.005)b^4.$$

Все вириальные коэффициенты положительные и не зависят от температуры.

Приближение типа твердых сфер хорошо оправдывается при очень высоких температурах, когда взаимное притяжение молекул становится несущественным.

## 2. Точечный центр отталкивания

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^\nu} = Ar^{-\nu}.$$

Так как аналитический вид потенциала – непрерывная функция, используем формулу (116.). Найдем  $\frac{d\varphi}{dr}$ :

$$\frac{d\varphi}{dr} = -Avr^{-\nu-1}.$$

$$\begin{aligned} B(T) &= -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^\infty r^3 (-Avr^{-\nu-1}) \exp\left(-\frac{A}{kT r^\nu}\right) dr = \\ &= \frac{2\pi N}{3} \left(\frac{A}{kT}\right)^{3/\nu} \Gamma\left(\frac{\nu-3}{\nu}\right). \end{aligned} \quad (119)$$

Интеграл берется в виде Г-функции при  $\nu > 3$ . Если  $\nu$  задано, интеграл берется в аналитическом виде до конца.

## 3. Потенциал Сюзерленда

$$\varphi(r) = \infty \quad \text{при } r < \sigma, \quad \varphi(r) = -\frac{B}{r^\gamma} \quad \text{при } r > \sigma.$$

r

Так как потенциал – разрывная функция, используем формулу (91). Разбиваем на 2 интеграла:

$$\begin{aligned} B(T) &= -2\pi N \left\{ \int_0^\sigma (e^{-\infty} - 1) r^2 dr + \int_\sigma^\infty \left[ \exp\left(\frac{Br^{-\gamma}}{kT}\right) - 1 \right] r^2 dr \right\} = \\ &= \frac{2\pi N \sigma^3}{3} \left[ 1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^j}{j!} \cdot \frac{3}{j^\gamma - 3} \left(\frac{B}{\sigma^\gamma kT}\right)^j \right]. \end{aligned} \quad (120)$$

Здесь используется разложение экспоненты в ряд, так как потенциальная энергия взаимодействия молекул  $Br^{-\gamma}$  меньше  $kT$ .

Второе слагаемое в квадратной скобке - интегральное разложение экспоненты в ряд.

Пусть  $j = 1$ , то есть возьмем только первый член ряда. Тогда

$$\begin{aligned}
B(T) &= \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \left[ 1 - \frac{(-1)^1}{1!} \frac{3}{1^\gamma - 3} \left( \frac{B}{\sigma^\gamma kT} \right)^1 \right] = \\
&= \frac{2\pi N\sigma^3}{3} \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{B}{\sigma^\gamma kT} \right] = b - \frac{a}{RT}, \quad (121)
\end{aligned}$$

так как  $\frac{2\pi N\sigma^3}{3} \frac{3}{2} \frac{BN}{\sigma^\gamma} = a$  - комплекс постоянных,

$a$  - константа из уравнения Ван-дер-Ваальса при  $\gamma = 6$ .

Зная  $B(T)$ , получим уравнение состояния:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V}, \quad pV = RT \left( 1 + \frac{b}{V} \right) - \frac{a}{V}, \quad \left( pV + \frac{a}{V} \right) \frac{1}{1 + \frac{b}{V}} = RT.$$

Так как  $b \ll V$  и  $\frac{b}{V} \ll 1$ , можно записать:  $\frac{1}{1 + \frac{b}{V}} \approx 1 - \frac{b}{V}$ .

Тогда уравнение состояния получим в виде:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (14)$$

Это есть уравнение Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса получается при использовании потенциала Сюзерленда - простейшего потенциала, в котором учитываются и силы притяжения, и силы отталкивания. При низких температурах модель приводит к отрицательной величине второго вириального коэффициента. Это обусловлено важностью члена отталкивания потенциальной функции при столкновениях медленных молекул.

#### 4. Потенциал (6 - 12) Леннарда-Джонса

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (45)$$

Используем формулу (116), так как  $\varphi(r)$  - непрерывная функция. Введем безразмерные переменные:

$$r^* = \frac{r}{\sigma}, \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad B^* = \frac{B(T)}{b}, \quad C^* = \frac{C(T)}{b^2};$$

$b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$  - постоянная из уравнения Ван-дер-Ваальса.

Представим потенциальную функцию в безразмерных переменных, а также найдем  $\frac{d\varphi}{dr}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\varphi(r)}{kT} &= \frac{4}{T^*} \left[ \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 \right], \\ \frac{d\varphi}{dr} &= 4\varepsilon \left[ -12 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \frac{1}{r} + 6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \frac{1}{r} \right] = \frac{4\varepsilon}{r} \left[ \frac{6}{r^{*6}} - \frac{12}{r^{*12}} \right], \\ B(T) &= \frac{2\pi N}{3kT} \int_0^\infty r^3 \frac{4\varepsilon}{r} \left( \frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \exp \left[ -\frac{4\varepsilon}{kT} \left( \frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \right] dr = \\ &= \left| \text{умножим и разделим на } \sigma^3 \right| = \\ &= \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \frac{4}{kT/\varepsilon} \int_0^\infty r^{*2} \left( \frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \exp \left[ -\frac{4}{kT/\varepsilon} \left( \frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right) \right] dr^* = \\ &= \frac{4b}{T^*} \int_0^\infty \left( \frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \exp \left[ -\frac{4}{T^*} \left( \frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right) \right] r^{*2} dr^*. \quad (122) \end{aligned}$$

Если экспоненту разложить в бесконечный ряд, то интегрирование можно провести в аналитическом виде:

$$B(T) = bB^*(T^*) = b \sum_{i=0}^\infty b^{(j)} (T^*)^{-\frac{2j+1}{4}}, \quad (123)$$

где 
$$b^{(j)} = -\frac{2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right).$$

Коэффициенты  $b^{(j)}$ , а также  $B^*(T^*)$ , сведены в таблицы.

На рис. 57 изображена зависимость приведенного второго вириального коэффициента  $B^*(T^*)$  от приведенной температуры  $T^*$ .

$T_B^*$  - температура Бойля;  $T_B^* = 3,42$ ;

$T_{\max}^*$  - температура, при которой кривая на рис. 57 имеет максимум,  $T_{\max}^* = 25$ .

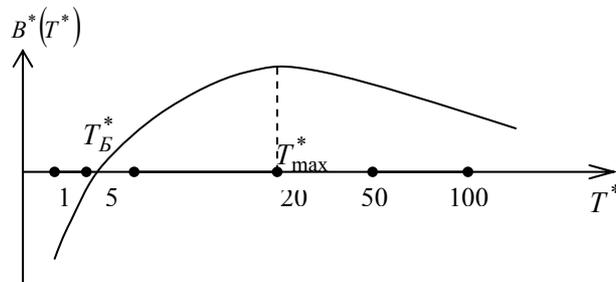


Рис. 57.

При  $T^* = T_B^*$   $B^*(T^*) = 0$ , то есть реальный газ при этой температуре подчиняется законам идеального газа (второй вириальный коэффициент равен 0).

При  $T^* < T_B^*$   $B^*(T^*) < 0$ , то есть сжимаемость меньше 1, давление меньше, чем у идеального газа. Энергия взаимодействия пропорциональна энергии теплового движения (или меньше), молекулы образуют связи в течение времени, большего времени свободного пробега. Уменьшается число структурных элементов, а так как  $p = nkT$ , то давление  $p$  уменьшается. Силы притяжения больше сил отталкивания.

При  $T^* > T_B^*$   $B^*(T^*) > 0$ , начинают влиять силы отталкивания,  $p > p_{ид}$ .

Давление растет до тех пор, пока при ударе не начнется взаимное проникновение электронных оболочек (при  $T^* = T_{\max}^*$

действует дисперсионная составляющая межмолекулярных сил).  
Затем давление немного падает.

В таблице 7 приведены постоянные  $\varepsilon/k$ ,  $\sigma$  и  $b$  для некоторых газов, полученные из второго вириального коэффициента.

Таблица 7

Газ	$\varepsilon/k$ , К	$\sigma$ , $10^{-10}$ м	$b$ , см <sup>3</sup> /моль
Ar	119.8	3.405	49.80
N <sub>2</sub>	95.05	3.698	63.78
CO <sub>2</sub>	189	4.486	113,9

Для Ar температура Бойля  $T_B = 3,42 \cdot 119,8 \approx 410K = 137^\circ C$ .

Для N<sub>2</sub> температура Бойля  $T_B$  близка к комнатной температуре.

При обычных условиях  $\frac{b}{\tilde{V}} \ll 1$ . При давлениях около 100 атм

отношением  $\frac{b}{\tilde{V}}$  нельзя пренебрегать по сравнению с 1.

##### 5. Прямоугольная потенциальная яма

$$\varphi(r) = \infty, \quad 0 < r < \sigma$$

$$\varphi(r) = -\varepsilon, \quad \sigma < r < R\sigma$$

$$\varphi(r) = 0, \quad r > R\sigma$$

Потенциал – разрывная функция, поэтому используем формулу (91). Разбиваем всю область интегрирования на три части.

—

( )