

12. Глоссарий

Молекула – наименьшая частица вещества, сохраняющая все его химические свойства. Могут быть одноатомные молекулы.

Моль – количество вещества системы, содержащее столько же структурных элементов, сколько их содержится в 0,12 кг нуклида углерода .

Молярная масса M – масса одного моля вещества.

Плотность - Масса вещества, заключённая в единице объёма.

Удельный объём - объём, занимаемый единицей массы вещества.

Термодинамическая система – система, состоящая из столь большого числа частиц, что её состояние можно характеризовать макроскопическими параметрами: давлением, температурой, плотностью и т.д.

Изолированная (замкнутая) система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни энергией, ни массой.

Закрыва́тая система – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается массой.

Открытая система – система с переменной массой.

Фаза – часть термодинамической системы, однородная по своим макроскопическим свойствам.

Равновесный фазовый переход – процесс перехода одной фазы данного вещества в другую, осуществляемый при $T=const$ и $p=const$ до полного исчезновения этой фазы.

Фазовая диаграмма (диаграмма состояний) – совокупность кривых фазового перехода.

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

Идеальный газ – газ, молекулы которого рассматриваются как невзаимодействующие между собой материальные точки.

Реальный газ – газ, отличающийся по своим свойствам от идеального.

Давление – физическая величина, характеризующая интенсивность нормальных, т.е. перпендикулярных к поверхности сил, с которыми одно тело действует на поверхность другого. Давление в газах связано с передачей импульс при столкновениях со стенкой молекул газа, находящихся в тепловом движении.

Температура – физическая величина, пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения хаотически движущихся молекул.

Постоянная Больцмана - коэффициент пропорциональности между единицей измерения энергии и единицей измерения температуры – фундаментальная физическая константа; .

1 кельвин равен части температурного интервала между абсолютным нулём температуры и температурой тройной точки воды.

Состояние термодинамического равновесия (равновесное состояние) – состояние изолированной системы, которое при неизменных внешних условиях не меняется со временем.

Процесс – переход системы из одного состояния в другое.

Изотермический процесс – процесс, при котором .

Изобарический процесс - процесс, при котором .

Изохорический процесс - процесс, при котором .

Адиабатный процесс – процесс, который происходит без теплообмена системы с окружающей средой.

Процесс релаксации – процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное.

Обратимым называется такой процесс, который, будучи проведён в обратном направлении, возвращает систему в исходное состояние через те же промежуточные состояния, что и при прямом процессе, но в обратной последовательности, при этом состояние тел вне системы остаётся неизменным.

Внутренняя энергия системы является однозначной функцией её состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий.

Работа – форма передачи энергии, связанная с изменением внешних параметров, т.е. на макроскопическом уровне.

Теплота – форма передачи энергии без изменения внешних параметров, т.е. на микроскопическом уровне.

Удельная теплоёмкость c – количество теплоты, которое нужно подвести к единице массы вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

Молярная теплоёмкость C – количество теплоты, которое нужно подвести к 1 молью вещества, чтобы нагреть его на 1 К.

Универсальная газовая постоянная численно равна работе, которую совершает один моль идеального газа при его изобарном нагревании на 1 К.

Энтропия – физическая величина, которая остаётся неизменной в обратимом адиабатном процессе.

Длина свободного пробега – путь, который молекула проходит от одного соударения до другого.

Диффузия – обусловленное тепловым движением молекул самопроизвольное выравнивание концентраций в смеси нескольких различных веществ.

Внутреннее трение (вязкость) – процесс обмена импульсом между слоями движущегося с различными скоростями газа.

Теплопроводность – процесс самопроизвольного выравнивания температуры за счёт переноса молекулами своей энергии тепловым хаотическим движением

Критическое состояние – состояние, при котором нет различия в физических свойствах между жидкостью и её насыщенным паром.

Насыщенный пар – пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью.

Эффект Джоуля-Томсона – явление изменения температуры газа при его адиабатическом расширении дросселированием от одного постоянного давления до другого.

Энергия активации – энергия, необходимая для перемещения молекулы из одного положения равновесия в другое.

Силы межмолекулярного взаимодействия

Потенциал межмолекулярного взаимодействия определяется работой, которую нужно совершить, чтобы переместить молекулу из бесконечности в данную точку поля против сил,

действующих на молекулу со стороны остальных.

Уравнение состояния – уравнение, связывающее между собой параметры системы в состоянии термодинамического равновесия.

Статистическая сумма (статистический интеграл, интеграл состояний).

Лекция № 15

Различные случаи фазового равновесия. Фазовые переходы второго рода

Цель лекции: рассмотреть равновесие жидкость – пар, твёрдое тело – пар и твёрдое тело – жидкость как частные случаи фазового равновесия первого рода; рассказать о фазовых переходах второго рода, привести примеры.

Ключевые слова: фаза, фазовый переход первого рода, фазовый переход второго рода, уравнение Клапейрона – Клаузиуса, твёрдое тело, жидкость, пар, фазовые переходы второго рода.

Краткое содержание

Рассмотрим частные случаи фазового равновесия.

Равновесие жидкость – пар.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (63) интегрируется при следующих упрощающих предположениях:

- удельный объем пара много больше, чем удельный объем жидкости ($v_g \gg v_l$), поэтому пренебрегаем по сравнению с v_l ;
- пар можно рассматривать как идеальный газ, подчиняющийся уравнению Менделеева - Клапейрона, откуда удельная газовая постоянная;
- теплота парообразования не зависит (или слабо зависит) от температуры, поэтому можно принять $L = \text{const}$.

Проинтегрировав (63), получим: $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, (64)

где p - нормальное атмосферное давление,

T_p - температура нормального кипения, т.е. такая температура, при которой давление насыщенных паров равно нормальному атмосферному давлению.

Равновесие твёрдое тело – пар.

Так как система твёрдое тело – пар существует только при давлении p , где p - давление в тройной точке, а для большинства веществ достаточно мало, то все сделанные ранее допущения будут справедливы и в этом случае. Интегрируя (63), получим:

$$(65)$$

где T_3 - температура тройной точки.

Равновесие твёрдое тело – жидкость

Для данного случая равновесия v - удельный объём твёрдого тела, v_l - удельный объём жидкости, и пренебречь по сравнению с v нельзя. Поэтому используется эмпирическое правило Симона:

$$(66)$$

т.е. отношение теплоты плавления к работе плавления есть величина постоянная в широком интервале параметров. Константу определяют из данных по фазовому равновесию при высоких давлениях.

Тогда в результате интегрирования получим:

$$(67)$$

Здесь T_p - температура нормального плавления, при p .

Фазовые переходы второго рода

Экспериментальные факты:

- нет затраты теплоты фазового перехода, $Q = 0$;
- нет скачка ρ (или);
- нет метастабильных состояний;
- скачком изменяются ρ .

Примеры: переход ферромагнетиков в парамагнетики в отсутствие магнитного поля (точка Кюри), переход сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в отсутствие магнитного поля, переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, переход в критическое состояние, переходы в бинарных сплавах, связанные с изменением упорядоченности кристалла.

Фазовый переход второго рода называют -точкой, так как поведение многих физических свойств вблизи точки фазового перехода напоминает букву.

Вопросы для самоконтроля

1. Рассмотреть частные случаи фазового равновесия.
2. Рассказать о фазовых переходах второго рода.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

.Раздел 13

КРАТКИЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**ЛЕКЦИИ № 1-3****Некоторые термические и калорические величины**

Цель лекции: дать определение некоторых термодинамических свойств системы.

Ключевые слова: термические свойства, калорические свойства, изотермический коэффициент сжимаемости, адиабатный коэффициент сжимаемости, коэффициент объемного расширения, термический коэффициент давления, внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия, потенциал Гиббса.

Краткое содержание

Термические свойства – свойства, связанные с температурой.

Изотермический коэффициент сжимаемости- относительное изменение объема при изменении давления на единицу в изотермических условиях:

(1)

Адиабатный коэффициент сжимаемости- относительное изменение объема при изменении давления на единицу в адиабатных условиях:

(2)

Коэффициент объемного расширения - относительное изменение объема при изменении температуры на единицу в изобарных условиях:

(3)

Термический коэффициент давления- относительное изменение давления при изменении температуры на единицу в изохорных условиях:

(4)

Калорические свойства – свойства, связанные с внутренней энергией.

Внутренняя энергия термодинамической системы – кинетическая энергия теплового хаотического движения частиц и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия.

$U = U(S, V)$.

Энтропия – функция состояния, которая вводится для определения меры необратимого рассеяния энергии.

Энтальпия (теплосодержание, тепловая функция Гиббса) характеризует состояние термодинамического равновесия системы при выборе в качестве независимых переменных энтропии и давления. $H = H(S, p)$

Свободная энергия (энергия Гельмгольца) характеризует состояние термодинамического равновесия системы при выборе в качестве независимых переменных объема и температуры.

$F = F(V, T)$.

Потенциал Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) характеризует состояние термодинамического равновесия системы при выборе в качестве независимых переменных давления и температуры. $G = G(p, T)$

Вопросы для самоконтроля

1. Какие свойства называются термическими?
2. Какие свойства называются калорическими?

3. Дать определение изотермического коэффициента сжимаемости.
4. Дать определение адиабатного коэффициента сжимаемости.
5. Дать определение коэффициента объёмного расширения.
6. Дать определение термического коэффициента давления.
7. Что такое внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, свободная энергия, потенциал Гиббса?

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 930 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 247 с.
3. Матвеев А.Н. Молекулярная физика: учебник для физических специальностей вузов. Изд. 2-е, перераб. и дополн. – М.: ВШ, 1987. – 360 с.
4. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.

ЛЕКЦИИ № 4=7

Фазовое равновесие. Фазовые превращения. Фазовая диаграмма

Фазовая диаграмма, условия фазового равновесия. Фазовые превращения 1-го и 2-го рода. Экспериментальные данные. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса в дифференциальной и интегральной форме. Зависимость давления насыщенного пара от температуры. Понятие о теории Ландау фазовых переходов второго рода. Диаграмма состояний гелия.

Цель лекции: дать некоторые основные понятия и определения, которые будут использоваться в дальнейшем, в частности, дать определение химического потенциала, получить уравнение Клапейрона-Клаузиуса в дифференциальной форме, привести экспериментальные данные для фазовых переходов первого и второго рода, рассмотреть диаграмму состояний однокомпонентной системы.

Ключевые слова:

термодинамическая система, изолированная (замкнутая) система, закрытая система, открытая система, давление, температура, плотность, удельный объём, химический потенциал, фаза, фазовое равновесие, фазовые переходы первого и второго рода, агрегатные состояния вещества (газ, жидкость, твёрдое тело), диаграмма состояний, уравнение Клапейрона-Клаузиуса, насыщенный пар.

Краткое содержание

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) — условие механического равновесия,
- 2) — условие термического равновесия,
- 3) — условие химического равновесия.

Здесь - химический потенциал или удельный потенциал Гиббса :

где u , v , s - удельные значения внутренней энергии, объема и энтропии.

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

Химический потенциал 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):

(5)

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

- условие механической устойчивости,
- условие термической устойчивости.

Условия фазового равновесия μ_i и μ_j можно объединить в виде соотношения:

$$\mu_i = \mu_j \quad (6)$$

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 – 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 p и T до полного исчезновения этой фазы, называется равновесным фазовым переходом.

(7)

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

Формула (3) - уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

Так как q - удельная теплота фазового перехода, T - температура фазового перехода, то уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно записать в виде:

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).

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 твердое 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, α , т.е. твердое тело тонет в собственном расплаве, поэтому должно быть: $\Delta V > 0$ (линия 3 на рис. 1).

Для аномальных веществ, т.е. твердое тело плавает в собственном расплаве, поэтому $\Delta V < 0$ (линия 3* на рис. 1).

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

Рис.1.

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 в точке фазового перехода терпят разрыв (т.е. изменяются скачком).

Фазовые переходы первого рода

Экспериментальные данные при фазовых переходах первого рода:

- 1) скачком изменяется удельный объем или плотность,
- 2) скачком изменяется s , то есть, 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 сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в магнитном поле и другие.

Рассмотрим частные случаи фазового равновесия.

Равновесие жидкость – пар.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса (63) интегрируется при следующих упрощающих предположениях:

- удельный объем пара много больше, чем удельный объем жидкости ($v_g \gg v_l$), поэтому пренебрегаем по сравнению с v_l ;
- пар можно рассматривать как идеальный газ, подчиняющийся уравнению Менделеева - Клапейрона, откуда удельная газовая постоянная;
- теплота парообразования не зависит (или слабо зависит) от температуры, поэтому можно принять $L = \text{const}$.

Проинтегрировав (63), получим:

где p_0 – нормальное атмосферное давление,

T_0 – температура нормального кипения, т.е. такая температура, при которой давление насыщенных паров равно нормальному атмосферному давлению.

Равновесие твёрдое тело – пар.

Так как система твёрдое тело – пар существует только при давлении $p > p_0$, где p_0 - давление в тройной точке, а для большинства веществ достаточно мало, то все сделанные ранее допущения будут справедливы и в этом случае. Интегрируя (63), получим:

где T_0 - температура тройной точки.

Равновесие твёрдое тело – жидкость

Для данного случая равновесия - удельный объём твёрдого тела, v_s - удельный объём жидкости, и пренебречь по сравнению с v_s нельзя. Поэтому используется эмпирическое правило Симона:

т.е. отношение теплоты плавления к работе плавления есть величина постоянная в широком интервале параметров. Константу определяют из данных по фазовому равновесию при высоких давлениях.

Тогда в результате интегрирования получим:

Здесь T_0 - температура нормального плавления, при $p = p_0$. Рассмотрим частные случаи фазового равновесия.

Фазовые переходы второго рода

Экспериментальные данные:

- 1) нет теплоты фазового перехода, $Q = 0$,
- 2) нет скачка (или Δv),
- 3) нет метастабильных состояний,
- 4) меняются скачком χ , β ,

где χ - теплоемкость при постоянном объеме,
 β - коэффициент изотермической сжимаемости,
 α - коэффициент объемного расширения,

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 – точкой.

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.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение термодинамической системы, изолированной, закрытой и открытой систем.
2. Дать определение единицы измерения количества вещества - моля.
3. Как найти количество молей вещества?
4. Что такое плотность, удельный объем, как они связаны между собой?
5. Дать определение химического потенциала.
6. Дать определение фазы, фазовых переходов первого и второго рода.
7. Вывести уравнение Клапейрона Клаузиуса.
8. Рассмотреть диаграмму состояний.

Рекомендуемая литература

1. Корзун И.Н., Поярков И.В. Физика реального газа и жидкости. – Алматы: “Қазак университеті”, 2007. – 166 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: “Энергия”, 1977. – 247 с.

ЛЕКЦИИ № 8-11. Уравнение Ван-дер-Ваальса и некоторые другие уравнения состояния реальных газов и жидкостей

Цель лекций: рассмотреть роль уравнения состояния вещества в науке, требования, предъявляемые к уравнениям состояния; отступления от законов идеального газа, изотермы Эндрюса; уравнение Ван-дер-Ваальса, элементарный вывод уравнения через термическое и внутреннее давление; анализ изотерм Ван-дер-Ваальса (бинодаль, спинодаль, метастабильные состояния, жидкости под отрицательным давлением); критическое состояние, гидростатический эффект, критическая опалесценция; уравнение Ван-дер-Ваальса в безразмерном виде, закон соответственных состояний; обзор некоторых уравнений состояния реального газа; пути получения полуэмпирических уравнений состояния.

Ключевые слова:

уравнение состояния, термическое и калорическое уравнение состояния, идеальный газ, изотермы Эндрюса, уравнение Ван-дер-Ваальса, бинодаль, спинодаль, метастабильные состояния, критическое состояние, критическая опалесценция, закон соответственных состояний, уравнение состояния в вириальной форме.

Краткое содержание

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

Термические величины: давление p , объем V , температура T , термические коэффициенты α , β ;

- коэффициент изотермической сжимаемости, κ_T ;
- коэффициент объемного расширения, α ;
- термический коэффициент давления, βp .

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

Уравнение состояния описывает равновесное состояние системы.

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

Калорическое уравнение — в качестве одного из параметров входит внутренняя энергия: $U = U(p, V)$.

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

- 1) вычислить значения теплоёмкостей или C , термические коэффициенты α , β , 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 теплопроводности 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:

Исторически первым уравнением состояния вещества был закон Бойля (1661) - Мариотта (1676) при и уравнение Клапейрона (1831) .

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 при

Рис.2.

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.3. Изотермы Эндрюса

Пусть начальное состояние газа на диаграмме (p, V) изображается точкой a (см. рис.3). 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 объёмов; bc - участок двухфазного состояния – жидкого и газообразного. В точке b начинается конденсация, в точке c — заканчивается, весь газ сконденсировался в жидкость. Дальнейшее незначительное уменьшение объёма вызывает резкое увеличение давления, участок cd - жидкость. Для более высокой температуры горизонтальный участок изотермы вырождается в точку перегиба K , которая называется критической. Эта изотерма называется критической, при критической температуре. Давление в критической точке . При температурах выше критической газ ни при каких давлениях не может быть переведен в жидкость.

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 участка будет короче — кривая 2 на рисунке. И, наконец, при некоторой температуре учета сил взаимодействия между молекулами газа и их собственного объёма. 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.

(9)

Уравнение (5) - уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля реального газа.

Для произвольной массы газа:

(10)

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: , .

Физический смысл поправок a и b : поправка a учитывает силы притяжения между молекулами; поправка b учитывает собственный объём молекул.

Рассмотрим газ, взятый в количестве одного моля. Разрешим уравнение (5) относительно p : Получим уравнение третьей степени относительно V :

Оно должно иметь три корня (при три действительных корня, при один действительный и два мнимых, притри равных между собой корня).

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. 4).

Рис. 4.

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.

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 , 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.

При увеличении температуры “завитки” на изотермах уменьшаются и при 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 критической точке выполняются два критических условия (критические условия справедливы независимо от вида уравнения состояния).

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

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 . Можно разрешить уравнение Ван-дер-Ваальса относительно V , получить уравнение третьей степени относительно V , раскрыть и приравнять коэффициенты при одинаковых степенях V .

2) Используем уравнение Ван-дер-Ваальса и два критических условия; получим систему трех уравнений с тремя неизвестными. Из этой системы находим связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{aligned} & , \quad , \quad . \\ & , \quad , \quad . \end{aligned} \quad (11)$$

(12)

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

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 . Это приводит к появлению гидростатического эффекта. Изменение удельного объема жидкости или газа под действием гравитационного поля пропорционально коэффициенту изотермической сжимаемости вещества. При обычных условиях невелико и удельный объем мало меняется по высоте. Однако вблизи критической точки (следует из первого критического условия) и изменение удельного объема по высоте становится значительным.

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

4. При приближении системы к критической точке со стороны однофазной области удельная теплоемкость при постоянном давлении . 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, так как ρ будет бесконечной до тех пор, пока вся жидкость в результате фазового перехода не перейдет в пар.

5. 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.

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

Переход в критическое состояние – пример фазового перехода второго рода.

Для получения уравнения Ван-дер-Ваальса в безразмерном виде в качестве масштаба для p, V, T возьмем критические параметры p_K, V_K, T_K .

Введем обозначения: $\tilde{p}, \tilde{V}, \tilde{T}$ — приведенные параметры.

Тогда $\tilde{p} = p/p_K, \tilde{V} = V/V_K, \tilde{T} = T/T_K$.

(13)

Уравнение (9) - приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса, содержащее три переменных. Уравнение состояния имеет 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. 5 изображены критическая изотерма и бинадаль в безразмерных переменных.

Рис.5.

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 $\tilde{p}_1 = \tilde{p}_2$ и $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$, то $\tilde{T}_1 = \tilde{T}_2$. Такие вещества называются термодинамически подобными.

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

Широкая экспериментальная проверка показала, что и уравнение Ван-дер-Ваальса дает отклонения от эксперимента. Было предложено множество различных усовершенствований этого уравнения.

Самое общее уравнение состояния реальных газов, наиболее полно отражающее все их свойства, теоретически обоснованное Майером и независимо от него Боголюбовым в 30-40-х годах 20 века, - это уравнение состояния в вириальной форме

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \right) \quad (14)$$

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.

Вопросы для самоконтроля

1. Уравнение состояния вещества и его роль в науке.
2. Отступление от законов идеального газа. Изотермы Эндрюса.
3. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса.
4. Анализ уравнения Ван-дер-Ваальса (бинадаль, спинодаль, критическая точка).
5. Метастабильные состояния вещества - переохлажденный пар, перегретая жидкость, растянутая жидкость. 61. Критическое состояние. Свойства вещества в критическом состоянии.

7. Способы определения критических параметров вещества.
8. Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных. Закон соответственных состояний.
9. Отступления уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента. Обзор некоторых уравнений состояния реального газа

Рекомендуемая литература

1. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. - 240 с.
2. Корзун И.Н., Поярков И.В. Физика реального газа и жидкости. – Алматы: “Қазақ университеті”, 2007. – 166 с.
3. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: "Энергия", 1977. – 247 с.

ЛЕКЦИИ № 12-15. Силы и потенциалы межмолекулярного взаимодействия

Цель лекций: рассказать об опытных фактах, подтверждающих наличие сил межмолекулярного взаимодействия, объяснить причины, вызывающие появление этих сил, дать связь между силой и потенциалом межмолекулярного взаимодействия, рассказать о силах притяжения и отталкивания, дать графики сил и потенциалов межмолекулярного взаимодействия; дать обзор некоторых простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия (абсолютно твердой сферы, прямоугольной потенциальной ямы, точечного центра отталкивания, точечного центра притяжения, потенциала Сёзерленда, Леннард-Джонса, Букингема, Кихары, Штокмайера, рассмотреть зависимость эффективного диаметра молекул от температуры для потенциала (12-6) Леннард-Джонса

Ключевые слова:

межмолекулярные силы, силы притяжения, силы отталкивания, потенциал межмолекулярного взаимодействия, эффективный диаметр молекулы, абсолютно твердая сфера, прямоугольная потенциальная яма, точечный центр отталкивания, точечный центр притяжения, потенциалы Сёзерленда, Леннард-Джонса.

Краткое содержание

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

(15)

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

и . (16)

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. 11.

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

Рис. 12.

Силы отталкивания убывают с расстоянием быстрее, чем силы притяжения. В первом приближении $\frac{dU}{dr} < 0$, причём всегда $\frac{d^2U}{dr^2} > 0$.

Переходя от сил к потенциалам, получим: $U = \int_{\infty}^r F(r) dr$.

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.

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.

1. Абсолютно твердая сфера

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

— диаметр сферы.
При — разрыв функции.

r
Рис. 13.

2. Прямоугольная потенциальная яма (потенциальный ящик)

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

, $r < \sigma$,
, $r = \sigma$,
, $r > \sigma$.
= ϵ — собственная модель
Сюзерленда.

Рис. 17.

Двухпараметрический потенциал; довольно реальная модель, простая в обращении.

6. Потенциал Леннарда–Джонса

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

(13)

Член описывает энергию отталкивания, член описывает энергию притяжения.

Рис. 18.

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

(17)

Здесь ϵ - глубина потенциальной ямы, σ - эффективный диаметр молекулы.

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.

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. Для потенциала Леннарда–Джонса эта зависимость выглядит следующим образом:

(18)

где T - приведённая температура.

Вопросы для самоконтроля

1. Рассказать об опытных фактах, подтверждающих наличие сил межмолекулярного взаимодействия.

2. Объяснить причины, вызывающие появление этих сил.

3. Дать связь между силой и потенциалом межмолекулярного взаимодействия, рассказать о силах притяжения и отталкивания, дать графики сил и потенциалов межмолекулярного взаимодействия.
4. дать обзор некоторых простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия (абсолютно твердой сферы, прямоугольной потенциальной ямы, точечного центра отталкивания, точечного центра притяжения, потенциала Сёзерленда, Леннард-Джонса).
5. Рассмотреть зависимость эффективного диаметра молекул от температуры для потенциала (12-6) Леннард-Джонса

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. - 930 с.
2. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. - 240 с.
3. Корзун И.Н., Поярков И.В. Физика реального газа и жидкости. – Алматы: “Казак университеті”, 2007. – 166 с.
4. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: “Энергия” 1977. – 247 с.
5. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярного взаимодействия. – М.: “Наука”, 1982. – 311 с.

ЛЕКЦИИ № 9-15. . Методы получения уравнений состояния реального газа и жидкости - метод статистической суммы и метод теоремы вириала

Цель лекций: дать понятие статистической суммы, привести формулу связи между статистической суммой, свободной энергией и давлением; вывести методом статистической суммы уравнение состояния идеального газа; дать понятие конфигурационного интеграла и свободного объема; вывести уравнение состояния реального газа методом статистической суммы; вывести уравнение состояния Эйринга методом статистической суммы, дать его анализ; рассмотреть теорему вириала, вывести уравнение состояния реального газа и жидкости методом теоремы вириала; получить формулы второго вириального коэффициента для некоторых потенциалов межмолекулярного взаимодействия; записать уравнение состояния и вириальные коэффициенты для смеси газов.

Ключевые слова:

давление, свободная энергия, энтропия, статистическая сумма, конфигурационный интеграл, свободный объём, уравнение состояния Эйринга, теорема вириала, второй вириальный коэффициент, смеси газов.

Краткое содержание

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.

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.

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

$$(16)$$

Одним из основных законов статистической физики является утверждение, что вероятность нахождения системы в состоянии со значениями $\{p, V, T\}$, лежащими в пределах от p до $p + dp$ и от V до $V + dV$, то есть в элементе объема около значений $\{p, V, T\}$, задается соотношением:

$$(17)$$

h – постоянная Планка,
 k – постоянная Больцмана,
 s – число степеней свободы системы,
 \int – нормировочный множитель (статистическая сумма, статистический интеграл, интеграл состояний).

Условие нормировки распределения Гиббса имеет вид:

$$(18)$$

Появление 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

$$(19)$$

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

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

В статистической физике доказывается, что свободная энергия F и энтропия S связаны следующим соотношением:

$$(20)$$

По определению, где U – внутренняя энергия, S – энтропия системы.

Продифференцируем F :

$$(21)$$

Отсюда видно, что $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p, V} = -S$ и $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T, V} = V$. (22)

Сравнивая (21) и (22), получим:

$$(23)$$

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

В связи со структурой функции Гамильтона, 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 F и p .

Применяя этот метод к идеальному газу, легко получить уравнение состояния идеального газа – уравнение Менделеева - Клапейрона.

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

$$(24)$$

Так как кинетическая энергия системы зависит только от импульсов частиц, проведя

отдельно интегрирование по импульсу, получим:

$$(25)$$

множитель Больцмана, , где

— потенциальная энергия системы,

— конфигурационный интеграл (интеграл Больцмана),

$$, \text{ т.е. } (26)$$

Обе величины, и , 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 .

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 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 — энергия взаимодействия одной частицы со всей остальной системой в этом случае, тогда полная энергия решетки будет равна . Множитель нужен затем, чтобы не учитывать одну и ту же частицу дважды. Энергия зависит от постоянной решетки, размеры же ячеек определяются их объемом , поэтому

Введем теперь вместо координат частиц новые их координаты , откладываемые в каждой ячейке от её центра, так что — смещение i -й частицы от i -го узла решетки.

Пусть затем — среднее самосогласованное поле, действующее на некоторую частицу в её ячейке со стороны всех остальных частиц. Функция задана только в пределах одной ячейки, а так как размеры и форма всех ячеек одинаковы, то и все одинаковы.

Если выбрать так, что , то в рассматриваемом приближении получим:

$$(27)$$

Очевидно, что - изменение потенциальной энергии системы, обусловленное смещением i -й частицы от центра её ячейки.

Функция зависит как от параметров, от объёма ячейки и температуры системы T : .

Тогда

$$(28)$$

вследствие одинаковости всех ячеек.

Следовательно,

$$(29)$$

Величина, обозначенная в формуле (30), называется свободным объёмом, приходящимся на одну частицу:

$$(30)$$

Интегрирование распространяется на объём одной ячейки. При отсутствии взаимодействия между частицами , то есть свободный объём равен объёму ячейки.

Свободный объём — количественная мера свободного объёма, предоставленного в жидкости или плотном газе движению одной частицы.

Конфигурационный интеграл Q_N будет иметь вид:

$$(31)$$

Статистическая сумма z для отдельной частицы:

$$(32)$$

Статистическая сумма системы из N частиц: .

Тогда

(33)

где

Зная статистическую сумму, находим p как функцию V и T , то есть получаем уравнение состояния.

Чтобы получить уравнение состояния Эйринга, необходимо сделать некоторые упрощающие приближения для свободного объема и энергии решетки.

Оценим величину

Пусть молекулы представляют собой твердые сферы диаметром d . Все молекулы, кроме одной (“блуждающей”), закрепляются в положении равновесия в правильной кубической решетке. “Блуждающая” молекула свободно движется в ячейке, образованной ближайшими соседями. Этот свободный объем 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 l . Аналогично он может двигаться вдоль осей y и z .

- расстояние между центрами молекул, образующих элементарную ячейку,
- ребро ячейки свободного объема:

Рис. 19.

Тогда

(34)

Пусть n , то есть вещество взято в количестве одного моля. Тогда V (молярный объем).

Диаметр молекулы d можно выразить через постоянную b в уравнении Ван-дер-Ваальса, так как b – учетверенный собственный объем молекул:

$$d = \sqrt[3]{\frac{4}{3}nb}, \text{ так как } b = \frac{4}{3}nV_0$$

Тогда для свободного объема получим:

(35)

Найдем энергию решетки U , отнесенную к одному молю. Множитель z появляется потому, что рассматриваются парные взаимодействия (чтобы не учитывать одно и то же взаимодействие дважды); U_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.

Гильдебранд показал, что U_0 можно записать в виде функции типа $U_0 = \frac{A}{V_0^m}$, причем для большинства веществ $m \approx 9$.

Тогда для энергии решетки по упрощенной теории получим:

(36)

где U_0 – постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса.

Строго говоря, свободный объем V_0 и энергия решетки зависят как от сил притяжения, так и от сил отталкивания между молекулами. При упрощенном рассмотрении 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 V_0 и энергии решетки в выражение для статистической суммы Z_N дает уравнение состояния Эйринга: (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 V_0 . Фактически уравнение Эйринга можно рассматривать как предельную форму уравнения Ван-дер-Ваальса, когда последнее исправляется на случай перекрытия твердых сфер.

Вопросы для самоконтроля

1. Получение уравнения состояния идеального газа методом статистической суммы.
2. Понятие конфигурационного интеграла и свободного объема. Получение уравнения состояния реального газа методом статистической суммы.
3. Уравнение состояния Эйринга.
4. Уравнение состояния Леннард-Джонса и Девоншайра.
5. Теория "дырок" для жидкости и плотного газа.
6. Теорема вириала.
7. Вывод уравнения состояния реального газа методом теоремы вириала.
8. Второй вириальный коэффициент для простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия.
9. Вириальное разложение по степеням давления.
10. Экспериментальное определение второго вириального коэффициента.
11. Определение силовых параметров модельных потенциалов из данных по второму вириальному коэффициенту.
12. Смеси газов.
13. Об ассоциациях молекул.

Рекомендуемая литература

1. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. - 930 с.
2. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. - 240 с.
3. Корзун И.Н., Поярков И.В. Физика реального газа и жидкости. – Алматы: "Қазақ университеті", 2007. – 166 с.
4. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П. М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: "Энергия", 1977. – 247 с.
5. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярного взаимодействия. – М.: "Наука", 1982. – 311 с.