

Краткий конспект лекций по дисциплине «Физика реального газа и жидкости»

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

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 μ – химический потенциал или удельный потенциал Гиббса g : $\mu \equiv g = u + p\nu - Ts$, где u , ν , s – удельные значения внутренней энергии, объема и энтропии.

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

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно записать в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{12}}{T(\nu_2 - \nu_1)}. \quad (1)$$

Уравнение (1) 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).

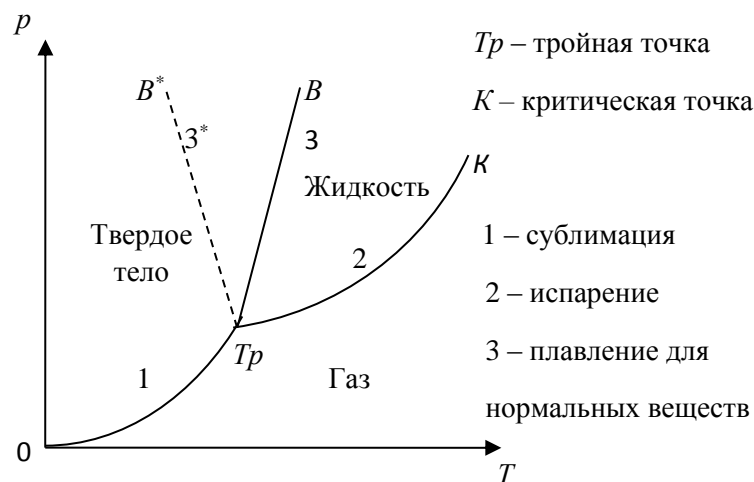


Рис.1.

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.

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

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.

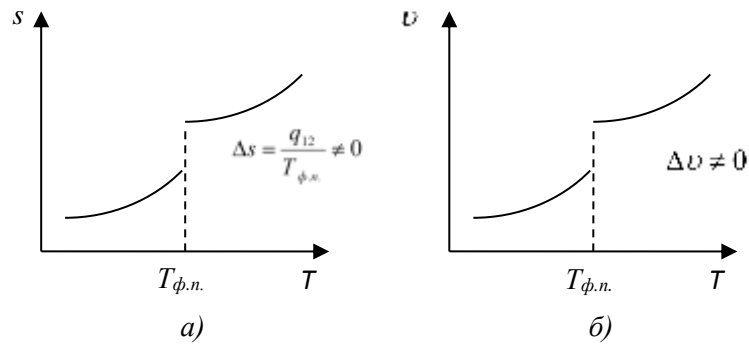
Примеры: все переходы из одного агрегатного состояния в другое, многие переходы из одних кристаллических модификаций в другие (переход серы ромбической в моноклинную и обратно), переход сверхпроводника в несверхпроводящее состояние в магнитном поле и другие.

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. 1).



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

Рис. 1.

Экспериментальные данные для фазовых переходов второго рода:

- 1) нет теплоты фазового перехода, $q_{12} = 0$, $\Delta s = 0$,
- 2) нет скачка v (или ρ),
- 3) нет метастабильных состояний,
- 4) меняются скачком C_P , α_T , β_P ,

где C_P - теплоемкость при постоянном объеме,

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

β_P - 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 λ -точкой.

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

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

Лекция 3. Уравнение состояния вещества и его роль в науке. Жидкое состояние вещества. Уравнение состояния жидкостей

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 η , теплопроводности λ 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:

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

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 $\varepsilon = \varepsilon(p, T)$.

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.

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.

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, ν, T -данные в той или иной области параметров состояния (ν - 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 $T_{\delta\delta} < T < 0.75T_c$) изотермы жидкости в p, ν - координатах представляют прямые линии. В этом случае уравнение состояния принимает наиболее простой вид:

$$\nu = A_0(T) + A_1(T)p.$$

Такое уравнение справедливо для ограниченной области давлений и температур. С целью расширения области применимости уравнения в его правую часть добавляют конечное число членов, содержащих давление в более высоких степенях:

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

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:

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial p} \right)_T = - \frac{K}{L + p}; \quad (1)$$

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 .

$$v = v_0 - k \ln \frac{L(T) + p}{L(T) + p_0}. \quad (2)$$

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.

Лекция 4. Отступления от законов идеального газа. Изотермы Эндрюса

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. 1).

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 идеальный. 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.

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 в низ).

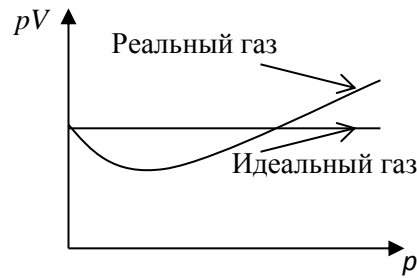


Рис. 1

По мере повышения давления второй фактор становится все более существенным, сжимаемость реального газа начинает приближаться к сжимаемости идеального и затем при дальнейшем уменьшении объёма 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. 2).

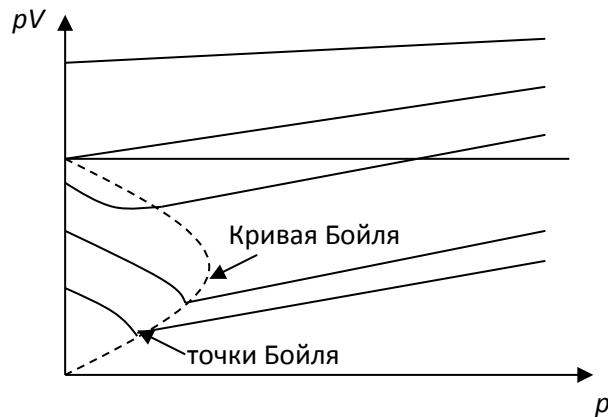


Рис. 2

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. 3). Если газ изотермически сжимать, то давление его будет возрастать (ветвь ab). Начиная с точки b , дальнейшее уменьшение объёма 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 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 критической температуре.

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

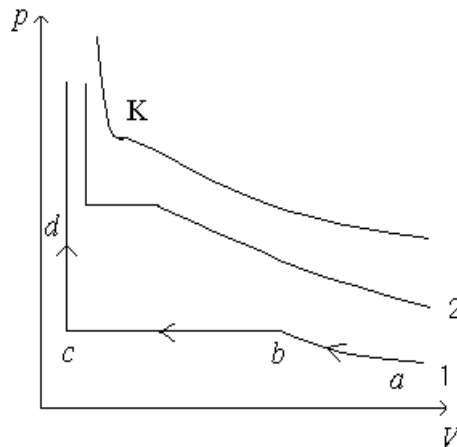


Рис. 3.

Лекция 5. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса. Анализ 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:

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle, \tag{1}$$

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 σ (см. рис. 1). 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.

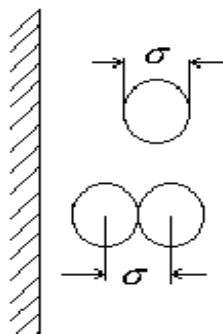


Рис. 1

При столкновении молекул наблюдается обмен скоростями. При соударениях молекул, имеющих диаметр σ , наблюдается “перескок” импульса на расстояние σ . 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 $x_1 = \left(x - \nu \frac{\sigma}{2}\right)$ (учитывая соударения и “перескок” импульса). Здесь ν – число соударений (рассматривается не само движение молекулы, а механизм передачи импульса).

Из курса молекулярной физики известно, что $\nu = \frac{x}{\lambda}$, где λ – 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:

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

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

где $b = 3\sqrt{2} b_0 N \approx 4Nb_0$ – 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 .

$$\frac{x}{x_1} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \text{ – Это есть относительное увеличение числа ударов молекул о стенку или}$$

относительное увеличение давления в реальном газе по сравнению с идеальным.

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

моля идеального газа). Следовательно,

$$p_{\text{мер}} = p_{\text{ид}} \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \frac{RT}{V \left(1 - \frac{b}{V}\right)} = \frac{RT}{V - b}. \quad (2)$$

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

$$p = p_{мер} - p_i. \quad (3)$$

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. 2).

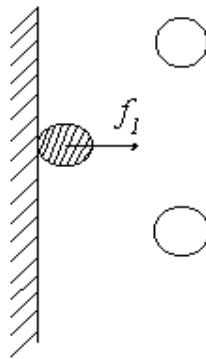


Рис. 2

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 $p_i \sim f_1 \cdot n \sim n^2$.

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

Методов вычисления поправки a нет.

В итоге получим:

$$p = p_{мер} - p_i = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{или} \quad \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT. \quad (4)$$

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

Для произвольной массы газа:

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{m}{M} b\right) = \frac{m}{M} RT. \quad (5)$$

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 импульса на $\frac{\sigma}{2}$.

Рассмотрим газ, взятый в количестве одного моля (уравнение (4)):

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

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. 3).

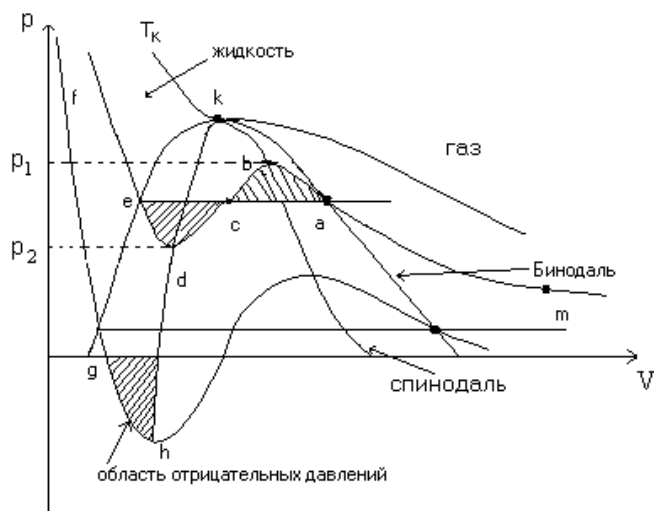


Рис. 9.

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.

Лекция 6. Критическое состояние вещества. Связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса

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 объеме V , неравном 0. Это противоречит эксперименту, следовательно, должна быть ещё одна точка перегиба. Однако система в этой точке не имеет никаких физических особенностей.

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 .

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

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

Формулы (1) и (2) дают связь между критическими параметрами и постоянными в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$V_K = 3b, \quad p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}. \quad (1)$$

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

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

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

$$(p_{мер})_K = \frac{RT_K}{V_K - b} = \frac{8aR}{27bR(3b - b)} = \frac{4a}{27b^2} = 4p_K; \quad (p_i)_K = \frac{a}{V_K^2} = \frac{a}{9b^2} = 3p_K.$$

В критической точке $(p_i)_K > p_K$ в 3 раза, $\left(\frac{p_{мер}}{p_i}\right)_K = \frac{4}{3}$.

Лекция 7. Свойства вещества в критическом состоянии. Отступления уравнения Ван-дер-Ваальса от эксперимента

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.

В околокритической 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 $\alpha_T \rightarrow \infty$.

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 °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 μ компонента не зависит от концентрации раствора. Поэтому диффузионный поток, который определяется градиентом μ , в критической точке падает до нуля, и коэффициент диффузии стремится к нулю.

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, °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

$$5. (pV)_{\text{эксп}} < (pV)_{\text{расч}}.$$

Лекция 8. Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных переменных. Закон соответственных состояний

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 .

$$\text{Введем обозначения: } \pi = \frac{p}{p_k}, \quad \omega = \frac{V}{V_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}.$$

π, ω, τ – 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:

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

Заменим a , b , R в уравнении через p_k , V_k , T_k . 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 $p_k \cdot V_k$:

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

Уравнение (2) – 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. 1 изображены критическая изотерма и бинадаль в безразмерных переменных.

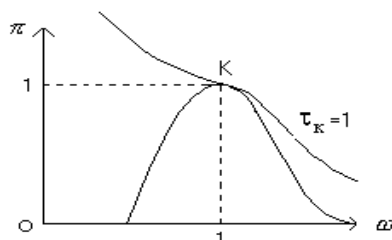


Рис. 1

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.

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 (ТТП) и играет важную роль в прогнозировании свойств вещества. ТТП дает возможность судить о малоизученных или неизученных свойствах вещества на основе минимальной фактической информации.

Лекция 9. Обзор некоторых уравнений состояния реального газа

1. Уравнение Ван-дер-Ваальса (1873)

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

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 :

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

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

Уравнение Клаузиуса (2) 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. 1 изображена зависимость произведения давления на объём от давления в приведенных координатах для CO_2 (критическая изотерма).

3. Уравнение Бергело (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 : $a = \frac{a'}{T}$.

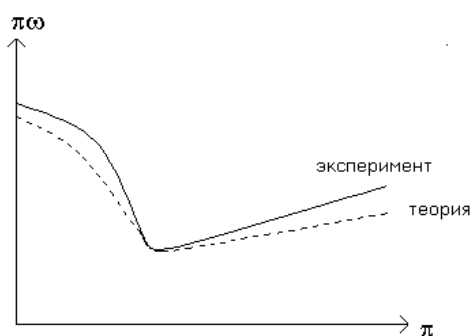


Рис. 1

Тогда уравнение имеет вид:

$$\left(p + \frac{a'}{TV^2}\right)(V - b) = RT; \quad (3)$$

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 $p \approx 5 \div 6$ 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

$$p(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right). \quad (4)$$

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 объемной плотностью частиц. Поверхностная плотность пропорциональна квадрату кубического корня из объемной плотности. Отсюда $p_i = an \sqrt[3]{n^2} = \frac{a}{V^{5/3}}$.

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

$$p_k = \frac{a}{4(4b)^{5/3}}, \quad V_k = 4b, \quad T_k = \frac{15ab}{4R(4b)^{5/3}}, \quad s = \frac{15}{4} = 3.75.$$

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.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{aF(T)}{V(V-b)} + \frac{c\Phi(T)}{V^3}, \quad (6)$$

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

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

Основываясь на опытных данных, Вольт 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 (6) – 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_∞, b_∞ – 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.

$$\left(p + \frac{a_g}{V(V+c)} \right) \cdot \left(V - \frac{b_g}{1 + \frac{b_g - b_0}{V}} \right) = RT. \quad (7)$$

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.

$$p(V - b) = RT \left(1 - \frac{ap}{T^{n+1}} \right). \quad (8)$$

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:

$$\left[p + \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V} \right) \right] \frac{V^2}{V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right)} = RT \left(1 - \frac{c}{T^n V} \right). \quad (9)$$

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

При температурах от -252°C до 400°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).

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \frac{F}{V^8}; \quad (10)$$

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

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

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.

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \left(1 - \frac{A}{V} - \frac{B}{V^2} \right). \quad (11)$$

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.

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{1}{V^2} \left\{ \begin{aligned} & RT \left(B_0 + \frac{b}{V} \right) - \left(A_0 + \frac{a}{V} - \frac{a\alpha}{V^4} \right) - \\ & - \frac{1}{T^2} \left[C_0 - \frac{c}{V} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) e^{-\frac{\gamma}{V^2}} \right] \end{aligned} \right\}. \quad (12)$$

Получено при анализе pVT -данных легких углеводородов. Содержит 8 эмпирических констант. Хорошо выполняется при ρ/ρ_k порядка $1,5 \div 2$.

12. Уравнение состояния Казавчинского

Получено из детального анализа конфигурации термодинамической поверхности.

$$\frac{pV}{RT} = \alpha_0 + \alpha_1\theta + \beta\psi + \gamma\phi; \quad (13)$$

$\theta = \frac{T}{T_k}$ – приведенная температура; ψ, ϕ – функции температуры;

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

С помощью этого уравнения были рассчитаны термические и калорические 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.

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

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.

Лекция 10. Причины возникновения межмолекулярных сил. Составляющие сил межмолекулярного взаимодействия. Связь между силой и потенциалом межмолекулярного взаимодействия

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

$$\vec{f} = -grad \varphi. \quad (1)$$

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

$$f = -\frac{d\varphi}{dr} \quad \text{и} \quad \varphi = -\int_{\infty}^{r} f \cdot d\vec{r} = \int_r^{\infty} f \cdot d\vec{r}. \quad (2)$$

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.

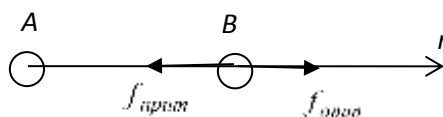


Рис. 1

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

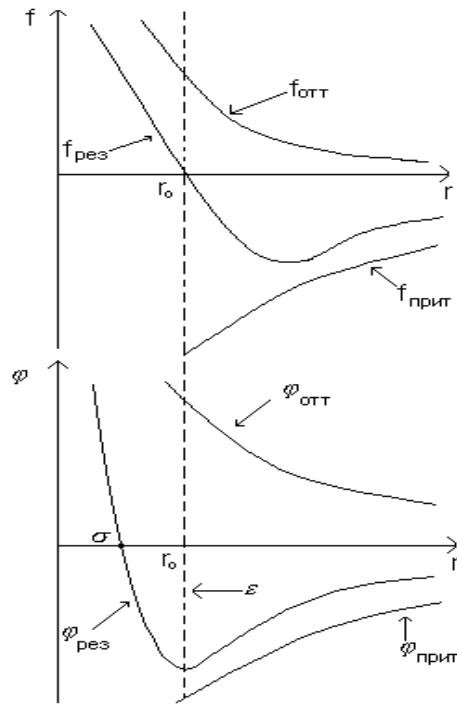


Рис 2

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 $r = \sigma$, $\varphi(r) = 0$, σ – минимальное расстояние между не-подвижными молекулами;

при $r = r_0$ $\varphi(r) = -\varepsilon$, т.е. r_0 – расстояние, на котором энергия притяжения максимальна;

при $r \rightarrow \infty$ $\varphi(r) \rightarrow 0$, ε – глубина потенциальной ямы.

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:
$$\varphi_{вал} = be^{-\frac{a}{a_0}r} ;$$

a, b – константы, $a_0 = 0,5292 \cdot 10^{-8}$ см – радиус первой борвской 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 дальнедействующие.

Дальнедействующие силы возникают тогда, когда молекулы находятся далеко друг от друга и их оболочки не могут перекрываться. Различные составляющие этих сил меняются обратно пропорционально различным степеням межмолекулярного расстояния. Различные составляющие потенциала дальнедействующих сил $\varphi_{дальн}$:

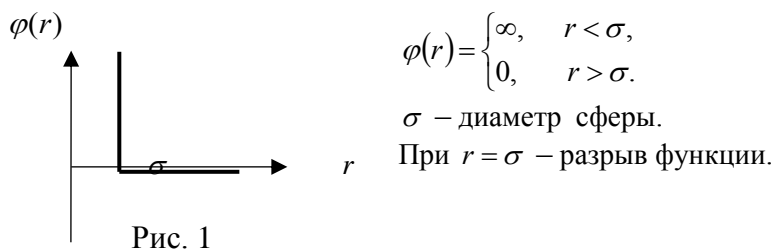
- 1) электростатическая $\varphi_{эл}$;
- 2) индуцированная $\varphi_{инд}$;
- 3) дисперсионная $\varphi_{дисп}$;
- 4) резонансная $\varphi_{рез}$.

Лекция 11-12. Простейшие потенциалы межмолекулярного взаимодействия

Сферически симметричные потенциалы

1. Абсолютно твердая, абсолютно гладкая, абсолютно упругая сфера

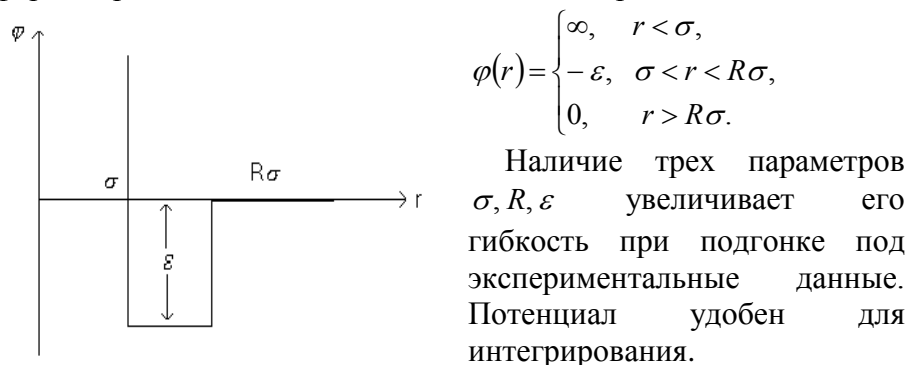
Это простейшая модель атома. Она дает лишь грубое представление о сильных короткодействующих силах отталкивания, то есть о том, что молекулы обладают объёмом.



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.

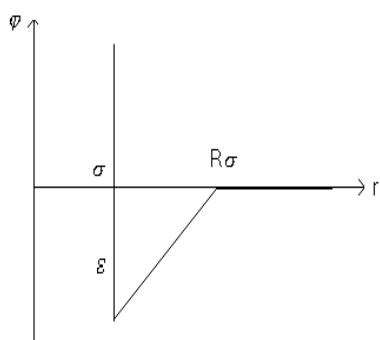
2. Прямоугольная потенциальная яма (потенциальный ящик)

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



Варианты модели потенциальной ямы

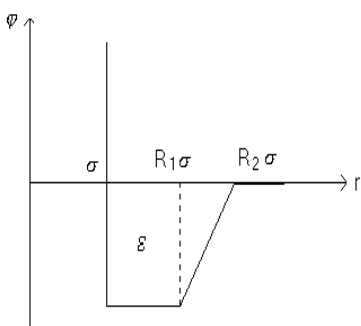
Треугольная потенциальная яма



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

Рис. 3

Трапецевидная потенциальная яма



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

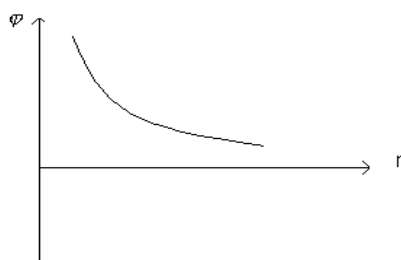
Потенциал содержит 4 произвольных параметра.

Рис. 4

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).



$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{A}{r^\nu}, \\ \varphi(r) &\rightarrow \infty, & r \rightarrow 0. \end{aligned}$$

ν – показатель отталкивания.

Рис. 5

Для большинства газов ν 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.

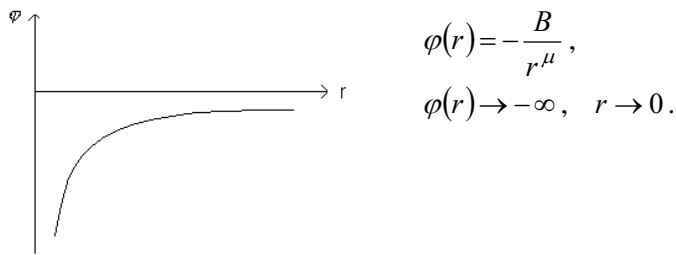


Рис. 6

5. Потенциал Сюзерленда

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

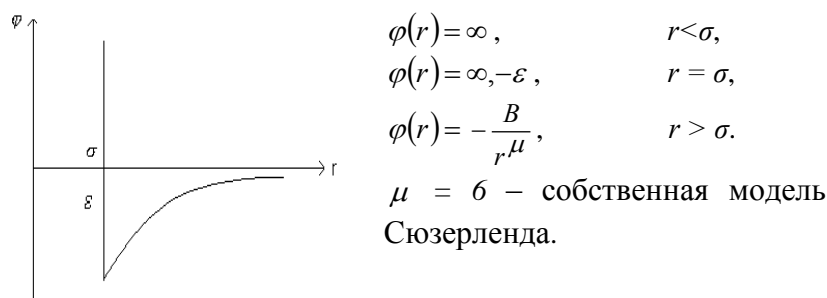


Рис. 7

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:

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{\nu}} - \frac{B}{r^{\mu}}. \quad (1)$$

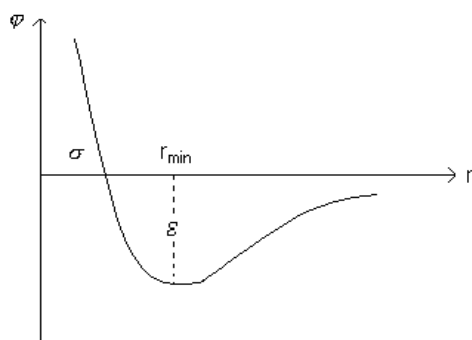
Член $\frac{A}{r^{\nu}}$ описывает энергию отталкивания, член $-\frac{B}{r^{\mu}}$ описывает энергию притяжения.

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

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2)$$

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 $r = \sigma$ $\varphi(r) = 0$;
 ε – 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 расходится.

Рис. 8

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):

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

Трехпараметрический потенциал. Параметр γ 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.

Четырехпараметричный потенциал:

$$\varphi(r) = be^{-ar} - \frac{c}{r^6} - \frac{d}{r^8}, \quad (4)$$

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 расходится (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.

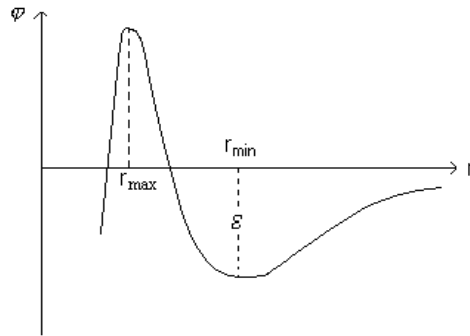


Рис. 9

9. Модифицированный потенциал Букингема (exp - 6)

Эта модель - суперпозиция абсолютно твердой сферы и потенциала Букингема.

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_{\min}} \right) \right] - \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right\} \quad \text{при } r > r_{\max}, \quad (5)$$

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

Здесь ε – глубина потенциальной ямы, r_{\max}, r_{\min} – значения координат в максимуме и минимуме потенциальной функции. Отношение $\frac{r_{\max}}{r_{\min}}$ определяется наименьшим корнем

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

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

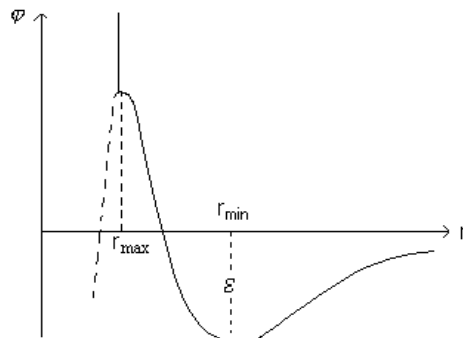


Рис. 10

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:

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

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

где $b = -[\varepsilon + (1 + \beta)c r_{\min}^{-6}] e^{\alpha}$, $c = \frac{\varepsilon \alpha r_{\min}^6}{\alpha(1 + \beta) - b - 8\beta}$, $d = \beta r_{\min}^2 c$, $\beta = \frac{dr_{\min}^{-8}}{cr_{\min}^{-6}}$ – отношение составляющих, обратно пропорциональных восьмой и шестой степеням r , в точке минимума потенциала.

Четырехпараметричный потенциал; ε – глубина потенциальной ямы; r_{\min} – значение r для минимума энергии, α – 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

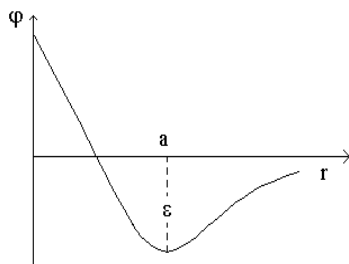
Потенциал предложен для расчета колебательных энергетических уровней двухатомных молекул. Морзе полностью отказался от степенной зависимости, так как она не давала экспериментально наблюдаемую последовательность энергетических уровней.

$$\varphi(r) = \varepsilon [e^{-2\beta(r-a)} - 2e^{-\beta(r-a)}], \quad (6)$$

где ε – 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.



β определяет кривизну потенциальной ямы,

$$\text{при } r = a \quad \varphi(a) = -\varepsilon.$$

При $r = 0$ потенциал конечен.

Рис. 11

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

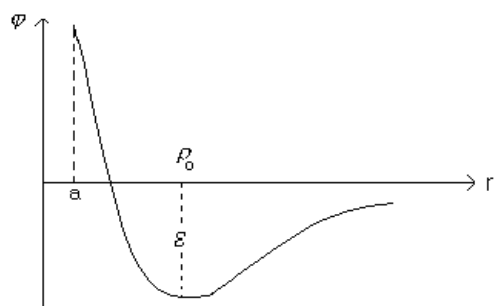
Длинные молекулы представлены в виде цилиндров, оканчивающихся полусферами. Потенциал является модификацией потенциала Леннарда–Джонса, учитывающей размеры молекул:

$$\varphi(\rho) = \varepsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right]. \quad (7)$$

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

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

ρ – 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 σ_{11}, σ_{22} определяются из экспериментов по диффузии или другим теплофизическим свойствам.



Значение ρ_0 отвечает минимуму потенциальной кривой. При $r \rightarrow 0$ потенциал не расходится.

Рис. 12

13. Потенциал Кeesома

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

$$\begin{aligned} \varphi(r, \theta_a, \theta_b, \Phi_a - \Phi_b) &= \infty && \text{при } r < \sigma, \\ \varphi(r, \theta_a, \theta_b, \Phi_a - \Phi_b) &= -\frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \Phi_a - \Phi_b) && \text{при } r > \sigma, \end{aligned}$$

σ – диаметр твердой непроницаемой сферы, μ_a, μ_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 13 и 14.

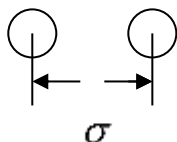


Рис. 12

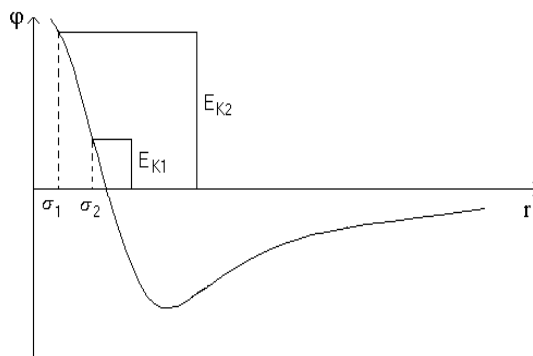


Рис. 14

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

$$\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right), \quad (8)$$

где σ_∞ – диаметр абсолютно твердой сферы.

Для другого потенциала зависимость σ_T от T будет другой.

Получим зависимость σ_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:

$$4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\sigma_T} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sigma_T} \right)^6 \right] = \frac{3}{2} kT. \quad (9)$$

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

Тогда (9) примет вид:

$$x^2 - x - \frac{3}{8} T^* = 0. \quad (10)$$

Решение квадратного уравнения (10): $\tilde{\sigma}_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*}}{2}$.

Физический смысл имеет только один корень:

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

Отсюда:

$$\sigma_T = \frac{2^{\frac{1}{6}} \sigma}{\left(1 + \sqrt{1 + \frac{3}{2} T^*} \right)^{\frac{1}{6}}}. \quad (11)$$

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

Лекция 13. Уравнение состояния в вириальной форме. Второй вириальный коэффициент для потенциала Леннарда-Джонса

Уравнение состояния в вириальной форме теоретически было обосновано Майером и независимо от него Боголюбовым в 30-40-х годах 20 века.

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

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).

В зависимости от вида потенциала для второго вириального коэффициента используется формула (2), полученная на основе метода статистической суммы, или формула (3), полученная на основе теоремы вириала:

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} (e^{-\varphi/kT} - 1)r^2 dr, \quad (2)$$

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^{\infty} e^{-\varphi/kT} \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr. \quad (3)$$

Используем формулу (3), 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 $\frac{d\varphi}{dr}$:

$$\begin{aligned} \frac{\varphi(r)}{kT} &= \frac{4}{T^*} \left[\left(\frac{1}{r^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*} \right)^6 \right], \\ \frac{d\varphi}{dr} &= 4\varepsilon \left[-12 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \frac{1}{r} + 6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \frac{1}{r} \right] = \frac{4\varepsilon}{r} \left[\frac{6}{r^{*6}} - \frac{12}{r^{*12}} \right], \\ B(T) &= \frac{2\pi N}{3kT} \int_0^{\infty} r^3 \frac{4\varepsilon}{r} \left(\frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \exp \left[-\frac{4\varepsilon}{kT} \left(\frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \right] dr = \\ &= \left| \text{умножим и разделим на } \sigma^3 \right| = \\ &= \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \frac{4}{kT/\varepsilon} \int_0^{\infty} r^{*2} \left(\frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \exp \left[-\frac{4}{kT/\varepsilon} \left(\frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right) \right] dr^* = \\ &= \frac{4b}{T^*} \int_0^{\infty} \left(\frac{12}{r^{*12}} - \frac{6}{r^{*6}} \right) \exp \left[-\frac{4}{T^*} \left(\frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right) \right] r^{*2} dr^*. \quad (122) \end{aligned} \quad (4)$$

Если экспоненту разложить в бесконечный ряд, то интегрирование можно провести в аналитическом виде:

$$B(T) = bB^*(T^*) = b \sum_{i=0}^{\infty} b^{(j)}(T^*)^{-\frac{2j+1}{4}}, \quad (5)$$

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. 1 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. 1 имеет максимум, $T_{\max}^* = 25$.

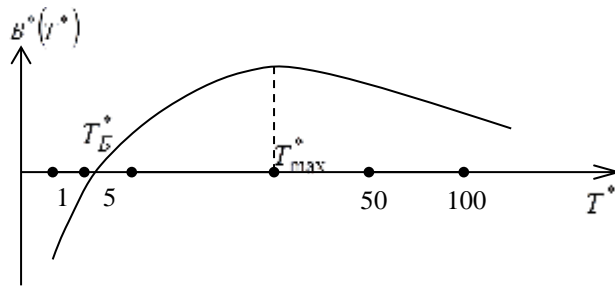


Рис. 1

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 1 приведены постоянные ε/k , σ и b для некоторых газов, полученные из второго вириального коэффициента.

Таблица 1

Газ	ε/k , К	σ , 10^{-10} м	b , $\text{см}^3/\text{моль}$
Ar	119.8	3.405	49.80
N ₂	95.05	3.698	63.78
CO ₂	189	4.486	113,9

Для Ar температура Бойля $T_B = 3,42 \cdot 119,8 \approx 410\text{K} = 137^\circ\text{C}$.

Для N₂ температура Бойля T_B близка к комнатной температуре.

При обычных условиях $\frac{b}{\bar{V}} \ll 1$. При давлениях около 100 атм отношением $\frac{b}{\bar{V}}$ нельзя пренебрегать по сравнению с 1.

Лекция 14. Третий вириальный коэффициент. Вириальное уравнение по степеням давления. Экспериментальное определение второго вириального коэффициента

Задавая определенный потенциал взаимодействия, можно найти и третий вириальный коэффициент.

Для потенциала (6 – 12) Леннарда–Джонса имеем:

$$C(T) = b^2 C^*(T^*), \quad C^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} c^{(j)} T^{*-\frac{j+1}{2}};$$

$c^{(j)}$ – сложные интегралы, которые можно найти в таблицах.

Этот коэффициент нужен при подходе к линии фазового перехода газ – жидкость.

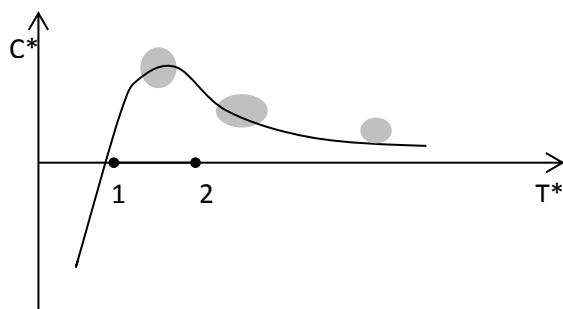


Рис. 1

На рис. 1 приведено сравнение вычисленных (сплошная кривая) и экспериментально найденных значений (темные области) третьего вириального коэффициента. В целом совпадения кривой и экспериментальных точек нет.

Из этих результатов можно сделать вывод, что, если сведения о межмолекулярных силах получены из измерений различных физических величин, то необходимо выбирать более реалистичскую потенциальную функцию, чем потенциал Леннарда – Джонса.

На практике только второй вириальный коэффициент B можно определить с хорошей точностью, и то лишь из самых точных p - V - T -данных. Коэффициент C определяется с гораздо меньшей точностью, а надежные значения D получить из экспериментальных данных практически невозможно. Даже знак D нельзя установить из большинства экспериментальных данных с достаточной определенностью, хотя теоретически найдено, что для большинства обычных веществ он положителен во всей области температур, за исключением очень низких температур.

Фактор сжимаемости z можно представить в виде разложения по степеням объема (формула (1)) и разложения по степеням давления (формула (2)):

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

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots. \quad (2)$$

Между коэффициентами $B(T)$ и $B'(T)$, $C(T)$ и $C'(T)$ существует простая связь:

$$B' = \frac{B}{RT}, \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}. \quad (3)$$

Ясного физического смысла коэффициента $B'(T)$, $C'(T)$, ... не имеют, но уравнением (2) удобно пользоваться, так как в экспериментальной установке всегда есть неучтенные объёмы, а давление, одинаковое во всех частях установки, устанавливается автоматически, и его измерять проще.

Уравнение состояния в вириальной форме является наиболее строгим из общезначимых соотношений. Но не доказана сходимость этого уравнения, то есть неизвестно, сколько членов ряда необходимо брать. Это находят из конкретных условий задачи.

При повышении давления ряд расходится, то есть уравнением нельзя пользоваться. Это уравнение не работает и вблизи линии фазового перехода, поэтому пользуются полуэмпирическими уравнениями.

Вычисленные значения второго вириального коэффициента $B(T)$ плохо согласуются с экспериментом, поэтому $B(T)$ чаще всего определяют из эксперимента.

$B(T)$ чувствителен к площади под потенциальной кривой (заштрихованная область на рис. 2) и менее чувствителен к ходу кривой (не очень чувствителен к модели потенциала).

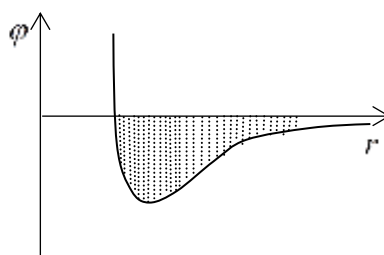


Рис. 2

Информацию обо всех свойствах реального газа извлекают из p - V - T -данных, полученных с высокой степенью точности (до 0,1 %), из эффекта Джоуля – Томсона, из измерений C_p , C_v , из измерений коэффициентов переноса при различных температурах.

Лекция 15. Определение второго и третьего вириальных коэффициентов для смеси газов

Уравнение состояния для смесей:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_{см}(T)}{V} + \frac{C_{см}(T)}{V^2} + \frac{D_{см}(T)}{V^3} + \dots, \quad (1)$$

где $B_{см}$, $C_{см}$, $D_{см}$ – вириальные коэффициенты для смесей. Их физический смысл остался тем же, то есть, например, $B_{см}$ характеризует двойные соударения молекул сорта α , β , γ ...

Если имеет тройную смесь молекул вида α , β , γ , то возможны следующие типы бинарных соударений: $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\alpha\gamma$, $\beta\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\gamma$.

Энергия взаимодействия разнородных молекул отличается от энергии взаимодействия однородных молекул, что приводит к различного рода эффектам смешения, главным образом, температурным. Вириальные коэффициенты $B_{см}$, $C_{см}$, $D_{см}$ находят по различным комбинационным правилам.

Для идеальной смеси (идеального раствора) взаимодействие между всеми молекулами одинаково, то есть $\alpha\alpha \equiv \alpha\beta$.

Рассмотрим адиабатно изолированную систему (см. рис. 1).

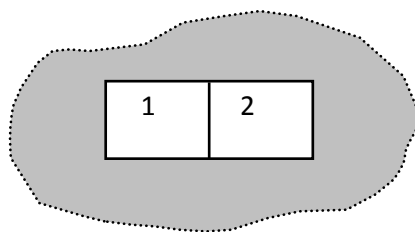


Рис. 1

Если убрать перегородку, то, кроме взаимодействий типа $i-i$ и $j-j$, появятся взаимодействия типа $i-j$, энергия для которых берется из системы. Так как система теплоизолированная, то температура будет либо возрастать, либо падать, а, следовательно, и давление будет меняться. Вириальные коэффициенты должны учитывать взаимодействия между всеми видами молекул.

Пусть смесь содержит s компонент. Тогда

$$B_{\text{см}} = \sum_{i=1}^S \sum_{j=1}^S x_i x_j B_{ij} . \quad (2)$$

B_{ij} находят по правилу аддитивности,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} - \text{относительная концентрация (числовая доля)} .$$

$$C_{\text{см}} = \sum_{i=1}^S \sum_{j=1}^S \sum_{k=1}^S x_i x_j x_k C_{ijk} . \quad (3)$$

Для $D_{\text{см}}(T)$ будет четверная сумма и т.д.

Для бинарной смеси газов формула для второго вириального коэффициента $B(T)$ примет вид:

$$B_{ij} = -2 \pi N \int_0^{\infty} \left(e^{-\frac{\varphi_{ij}}{kT}} - 1 \right) r^2 dr . \quad (4)$$

Пусть однородные взаимодействия описываются потенциалом Леннарда–Джонса. Тогда и для парных взаимодействий потенциал будет тем же (приблизительно, так как при разнородных взаимодействиях появляется неаддитивная составляющая взаимодействий). Берется что-то среднее, изменяется масштаб параметров σ и ε (рис. 2).

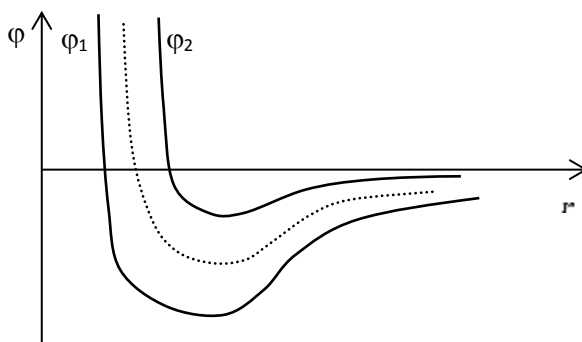


Рис. 2

$$\varphi_{см} = 4\varepsilon_{см} \left[\left(\frac{\sigma_{см}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{см}}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

$$\sigma_{см} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \quad \varepsilon_{см} = \sqrt{\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22}}. \quad (6)$$

Существуют и другие комбинационные правила, например,

$$\varepsilon_{12} = \frac{2\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}. \quad (7)$$

Все комбинационные правила должны удовлетворять предельному переходу, то есть переходя от смеси к чистому компоненту, мы должны получать соответствующее выражение для чистого компонента.

Для бинарной смеси:

$$B_{см} = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}, \quad (145)$$

$$C_{см} = x_1^3 C_{111} + 3x_1^2 x_2 C_{112} + 3x_1 x_2^2 C_{122} + x_2^3 C_{222}. \quad (146) \quad (8)$$