

---

# Лекции по физике.

## Молекулярная физика и ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

Реальные газы. Межмолекулярные взаимодействия. Низкие температуры

---

# Реальные газы

- Для реальных газов наблюдается отклонение от закона К.-М., кроме того, при некоторых значениях внешних параметров они могут быть переведены в жидкое и даже твёрдое состояние
- Отступление от законов идеального газа связаны с наличием межмолекулярного взаимодействия

# Межмолекулярное взаимодействие

- Межмолекулярные силы притяжения
  - **Поляризационные** силы обусловлены несимметричностью распределения зарядов в нейтральной в целом молекуле
  - **Дисперсионные силы** обусловлены появлением наведённой поляризации при сближении молекул
- Силы отталкивания возникают на малых расстояниях из-за взаимного перекрытия электронных оболочек молекул. Они имеют квантовую природу

# Межмолекулярное взаимодействие

- Силы притяжения обратно пропорциональны расстоянию в 7-й степени
- Силы отталкивания возрастают экспоненциально при уменьшении расстояния
- Взаимодействие молекул удобно описывать потенциальной энергией взаимодействия  $U(r)$
- Потенциал Леннарда-Джонса:  
$$U(r) = a_1/r^{12} - a_2/r^6,$$
где  $a_1$  и  $a_2$  - константы

# Межмолекулярное взаимодействие

- В уравнении Ван-дер-Ваальса применяется более грубая аппроксимация – молекулы считаются абсолютно твёрдыми шарами с диаметром  $d$
- $d$  является нечётко определённым параметром

# Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Учтём влияние сил отталкивания. Конечный объём молекул приводит к уменьшению доступного объёма и увеличению давления по сравнению с идеальным газом. Для одного моля запишем:  
$$P \cdot (V-b) = R \cdot T,$$
где  $b$  – объём одного моля молекул газа

# Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Теперь учтём влияние сил притяжения. Оно проявляется в появлении избыточного давления:

$$P + P_i = n \cdot k \cdot T,$$

где  $P_i$  – избыточное «внутреннее» давление:

$$P_i = \langle N_b \cdot f \rangle,$$

где  $N_b$  – число молекул в пристеночном слое, отнесённое к единице площади,  $f$  – сила, действующая со стороны объёма газа

$$N_b \sim 1/V, \quad f \sim 1/V \rightarrow P_i = a/V^2,$$

где  $a$  - константа

# Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left. \begin{array}{l} P + P_i = n \cdot k \cdot T \\ P_i = \frac{a}{V^2} \end{array} \right\} \rightarrow \left( P + \frac{a}{V^2} \right) = R \cdot T$$



# Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Учитывая совместное действие сил притяжения и отталкивания получим окончательно **уравнение Ван-дер-Ваальса:**

$$(P+a/V^2) \cdot (V-b)=R \cdot T$$

для  $\nu$  молей:

$$(P+a \cdot \nu^2/V^2) \cdot (V/\nu-b)=R \cdot T$$

или:

$$(P+a \cdot \nu^2/V^2) \cdot (V-\nu \cdot b)=\nu \cdot R \cdot T$$

# Другие уравнения состояния

- Уравнение Дитеричи:

$$P \cdot (V-b) = R \cdot T \cdot \exp(-a/[R \cdot T \cdot V])$$

в пределе  $b \ll V$  и  $a \ll R \cdot T \cdot V$  оно переходит в уравнение В.д.В. Оно так же является полуэмпирическим. При умеренных давлениях оно лучше чем уравнение В.д.В., но зато при высоких давлениях совершенно непригодно

# Другие уравнения состояния

- Уравнение Бертло:  
 $(P + a/(T \cdot V^2)) \cdot (V - b) = R \cdot T$
- Уравнение Клаузиуса:

$$\left(P + \frac{a}{T \cdot (V + c)^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

здесь улучшение достигается за счёт введения третьего параметра

# Другие уравнения состояния

- Уравнение Камерлинг-Оннеса:  
$$P \cdot V = R \cdot T \left( 1 + B_2(T)/V + B_3(T)/V^2 + \dots \right),$$
где  $B_2, B_3, \dots$  - второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты
- Уравнение состояния любого газа может быть приведено к данному виду

# Изотермы Ван-дер-Ваальса

- Уравнение В.д.В. Можно привести к виду:

$$P \cdot V^3 - (R \cdot T + P \cdot b) \cdot V^2 + a \cdot V - a \cdot b = 0 \quad (*)$$

это кубическое уравнение относительно  $V$  при некоторых  $P$  и  $T$  имеет три корня, а в некоторой области  $P$  и  $T$  – один

- В критической точке, где все корни равны:

$$P \cdot V^3 - (R \cdot T + P \cdot b) \cdot V^2 + a \cdot V - a \cdot b = P_K (V - V_K)^3 = 0$$

# Изотермы Ван-дер-Ваальса

- Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $V$ , получим:

$$P_K \cdot V_K^3 = a \cdot b, \quad 3P_K \cdot V_K^2 = a, \quad 3P_K \cdot V_K = R \cdot T_K + P_K \cdot b$$

- Из этих трёх уравнений можно найти:

$$V_K = 3b, \quad P_K = a/27b^2, \quad T_K = 8a/(27R \cdot b)$$

- Отношение  $K_K = R \cdot T_K / (P_K \cdot V_K) = 8/3 = 2,67$  называется критическим коэффициентом
- Для одного моля идеального газа  $K_K = R \cdot T / (P \cdot V) = 1$
- Для реальных газов  $K_K > 8/3$

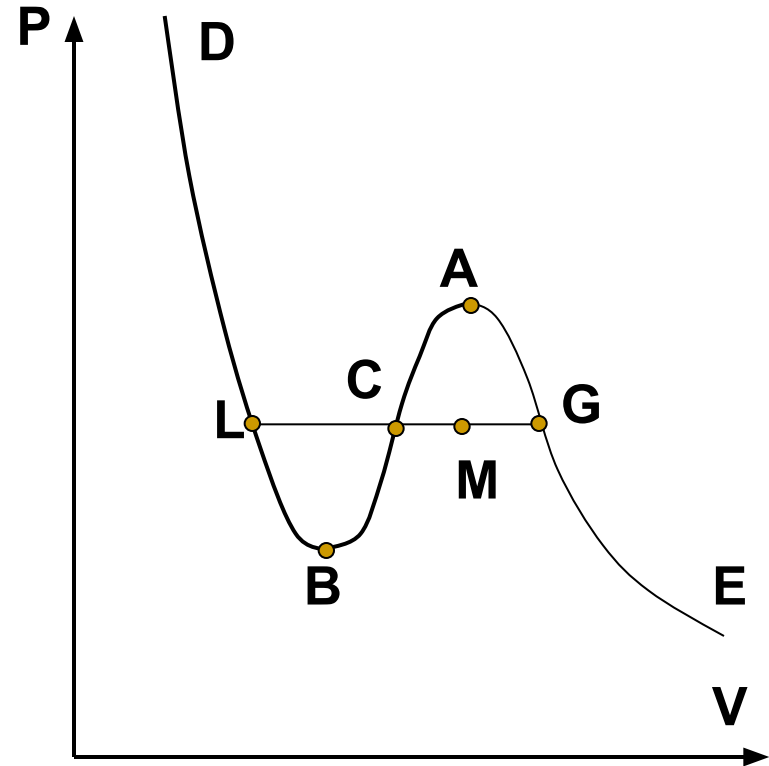
# Изотермы Ван-дер-Ваальса

газ	H <sub>2</sub>	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
K <sub>к</sub>	3,03	3,13	3,42	3,42	4,46	4,49

- Расхождение экспериментальных и теоретических значений свидетельствует о неточности уравнения В.д.В.

# Изотермы реальных газов

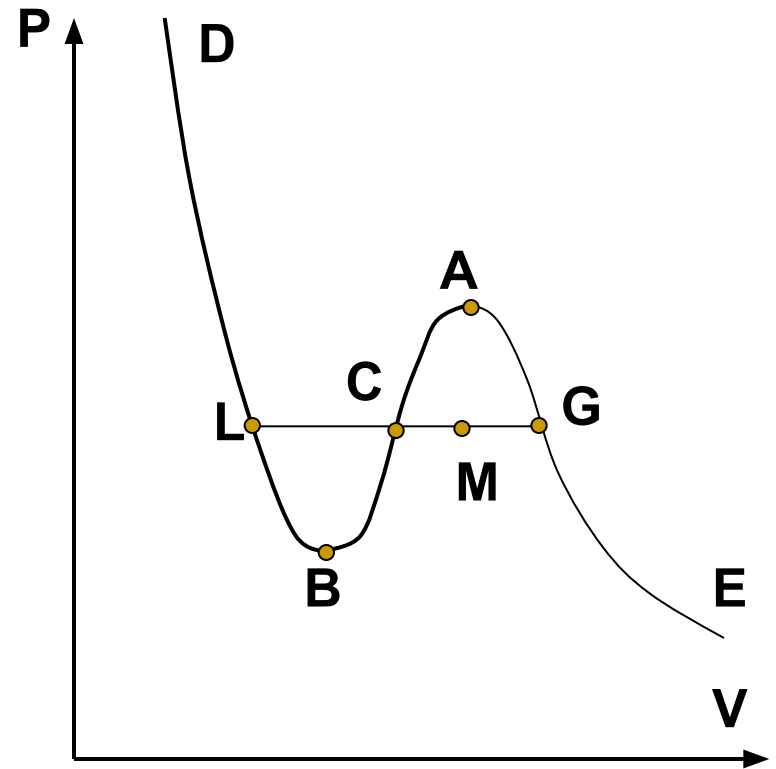
- На изотермах реальных газов нет участка с  $(\partial P/\partial V) > 0$ . Это неустойчивое состояние
- Область D-B – жидкое состояние с малой сжимаемостью
- Область A-E – газообразное состояние
- Область L-G – двухфазное состояние жидкость-пар





# Изотермы реальных газов

- L-B – перегретая жидкость
- A-G – переохлаждённый пар
- Правило Максвелла: реальная изотерма проходит таким образом, что площади фигур LBC и GAC равны

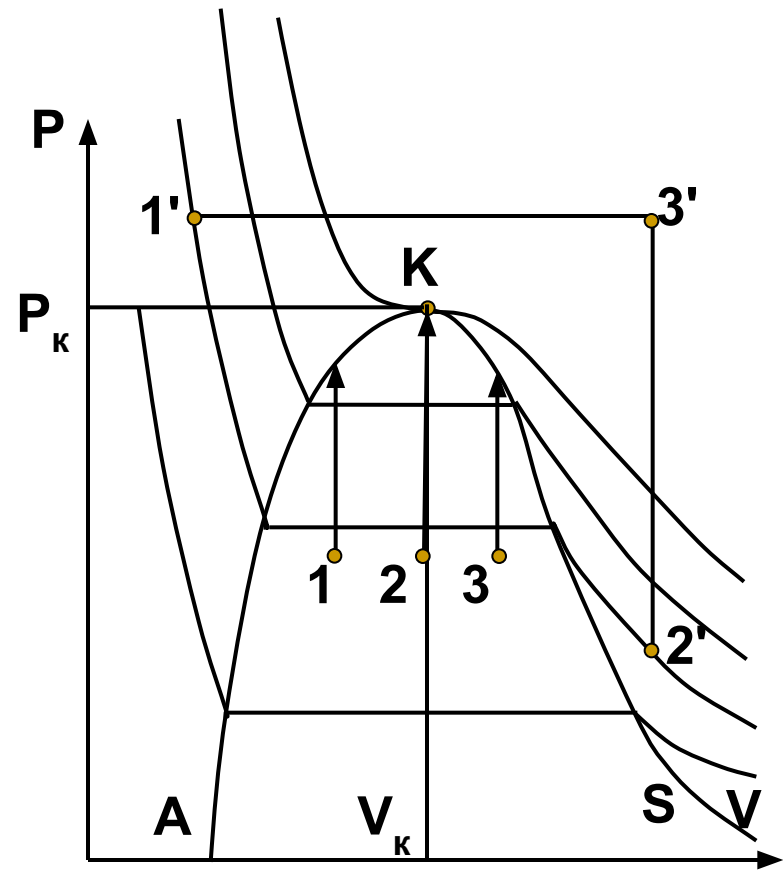


# Перегретая жидкость

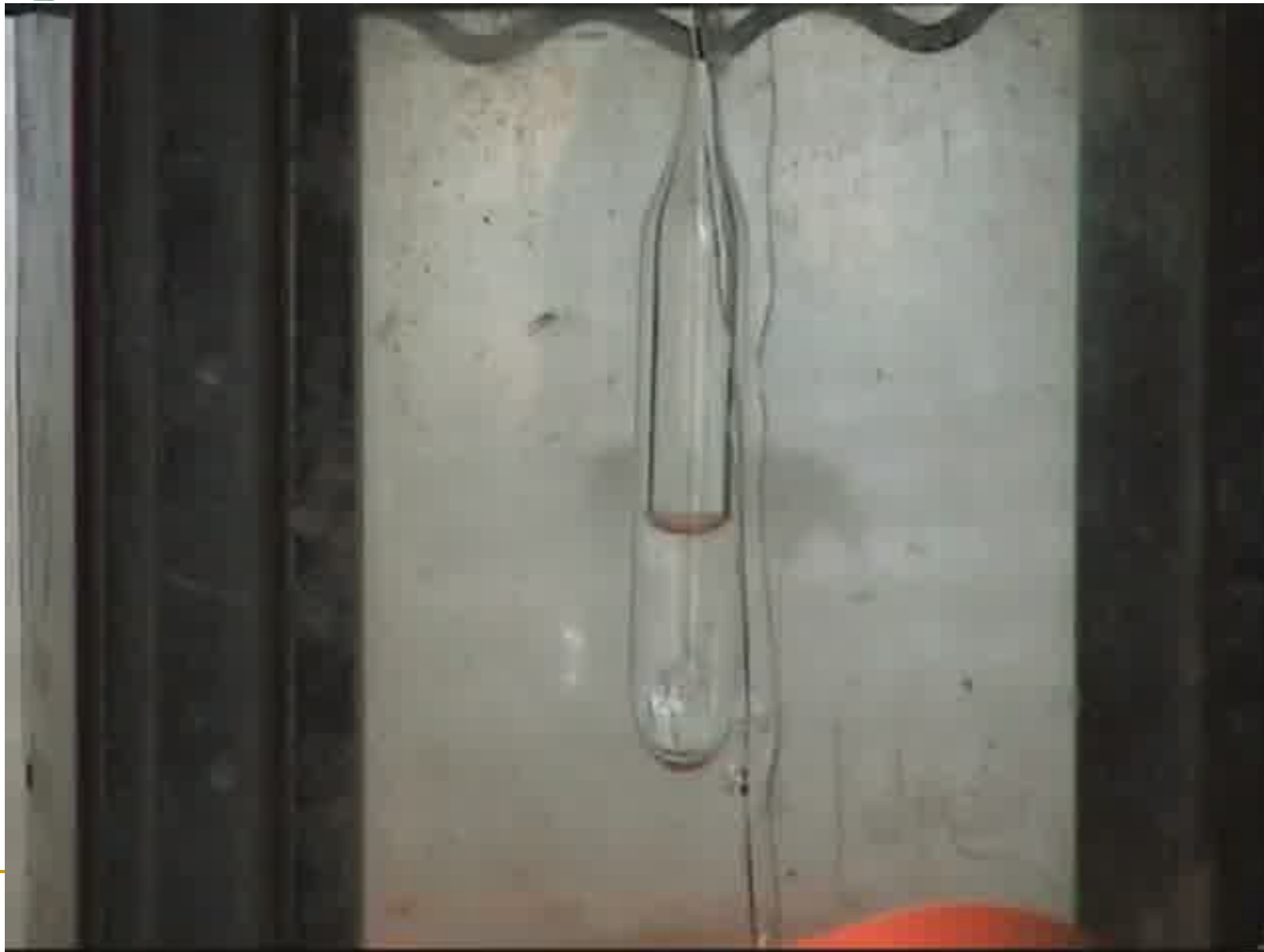


# Изотермы реальных газов

- Ниже кривой  $AKS$  находится двухфазная область, а выше - однофазная
- От одной фазы к другой можно перейти минуя двухфазную область
- $K$  – критическая точка



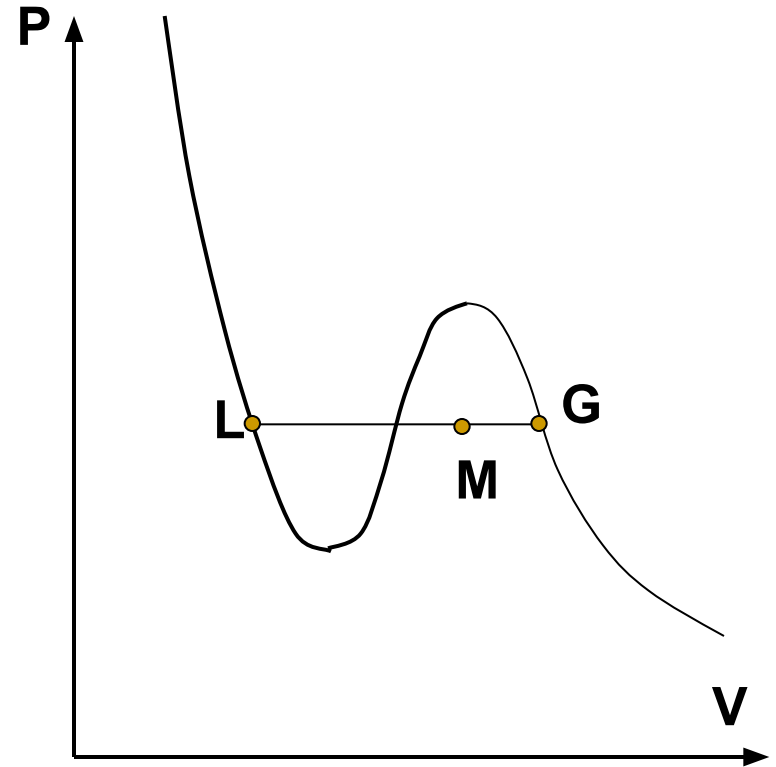
# Критическое состояние



# Изотермы реальных газов

- Правило рычага
  - Пусть состояние газа характеризуется точкой  $M$  в двухфазной области изотермы, тогда массы жидкой  $m_{\text{ж}}$  и газообразной  $m_{\text{г}}$  фаз относятся как длины отрезков  $MG$  и  $LM$ :

$$MG/LM = m_{\text{ж}}/m_{\text{г}}$$



# Насыщенный пар



# Внутренняя энергия газа В.д.В.

- Для однофазных состояний:

$$U = c_v \cdot T - \frac{a}{V}$$

---

# Эффект Джоуля-Томсона

- Эффект Джоуля-Томсона заключается в изменении температуры газа при его прохождении через малое отверстие (дросселировании)
- Для идеального газа эффект отсутствует
- Для реального газа эффект может быть как положительным ( $\Delta T/\Delta P > 0$ , газ охлаждается), так и отрицательным



# Эффект Джоуля-Томсона

- При  $b=0$ ,  $a \neq 0$  газ всегда охлаждается
- При  $b \neq 0$ ,  $a=0$  – всегда нагревается
- Существует температура инверсии  $T_i = (27/4)T_K$  при которой эффект нулевой
- Выше  $T_i$  газ нагревается при дросселировании, ниже  $T_i$  газ охлаждается
- Для большинства газов  $T_i \gg$  комнатной температуры
- Для водорода и гелия  $T_i \ll$  комнатной температуры

# Методы получения низких температур

1. Испарение жидкости
2. Эффект Джоуля-Томсона
3. Адиабатическое расширение газа
4. Растворение одного вещества в другом
  - При откачивании паров  $^3\text{He}$  можно получить температуру 0,3 К
  - С помощью метода адиабатического размагничивания парамагнитных солей можно получить температуру  $\sim 10^{-3}$  К

# Свойства веществ при низких температурах



---

КОНЕЦ ЛЕКЦИИ

---