

## Лекция 20

*Тема: Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Фазовые переходы.*

Модель идеального газа, используемая в молекулярно-кинетической теории газов, позволяет описывать поведение разреженных реальных газов при достаточно высоких температурах и низких давлениях. При выводе уравнения состояния идеального газа размерами молекул и их взаимодействием друг с другом пренебрегают. Повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, поэтому необходимо учитывать объем молекул и взаимодействие между ними. Так, в  $1 \text{ м}^3$  газа при нормальных условиях содержится  $2,68 \cdot 10^{25}$  молекул, занимающих объем примерно  $10^{-4} \text{ м}^3$  (радиус молекулы примерно  $10^{-10} \text{ м}$ ), которым по сравнению с объемом газа ( $1 \text{ м}^3$ ) можно пренебречь. При давлении  $500 \text{ МПа}$  ( $1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$ ) объем молекул составит уже половину всего объема газа. Таким образом, при высоких давлениях и низких температурах указанная модель идеального газа непригодна.

При рассмотрении **реальных газов** — газов, свойства которых зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать **силы межмолекулярного взаимодействия**. Они проявляются на расстояниях  $\leq 10^{-9} \text{ м}$  и быстро убывают при увеличении расстояния между молекулами. Такие силы называются **короткодействующими**.

В XX в., по мере развития представлений о строении атома и квантовой механики, было выяснено, что между молекулами вещества одновременно действуют **силы притяжения и силы отталкивания**.

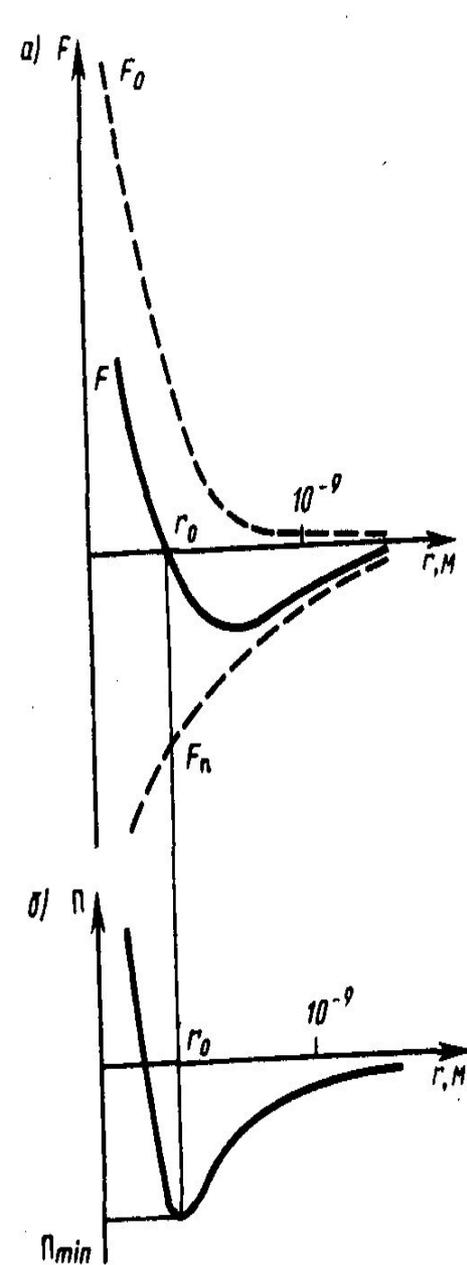


Рисунок 1

На рис. 1, а приведена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния  $r$  между молекулами, где  $F_0$  и  $F_n$  — соответственно силы отталкивания и притяжения, а  $F$  — их результирующая. Силы отталкивания считаются *положительными*, а силы взаимного притяжения — *отрицательными*.

На расстоянии  $r=r_0$  результирующая сила  $F=0$ , т.е. силы притяжения и отталкивания уравниваются друг друга. Таким образом, расстояние  $r_0$  соответствует равновесному расстоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения. При  $r < r_0$  преобладают силы отталкивания ( $F > 0$ ), при  $r > r_0$  — силы притяжения ( $F < 0$ ). На расстояниях  $r > 10^{-9}$  м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют ( $F \rightarrow 0$ ).

Элементарная работа  $\delta A$  силы  $F$  при увеличении расстояния между молекулами на  $dr$  совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул, т. е.

$$\delta A = F dr = -d\Pi.$$

Из анализа качественной зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними (рис. 1, б) следует, что если молекулы находятся друг от друга на расстоянии, на котором межмолекулярные силы взаимодействия не действуют ( $r \rightarrow \infty$ ), то  $\Pi = 0$ . При постепенном сближении молекул между ними появляются силы притяжения ( $F < 0$ ), которые совершают положительную работу ( $\delta A = F dr > 0$ ). Тогда, согласно (60.1), потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при  $r = r_0$ . При  $r < r_0$  с уменьшением  $r$  силы отталкивания ( $F > 0$ ) резко возрастают и совершаемая против них работа отрицательна ( $\delta A = F dr < 0$ ). Потенциальная энергия начинает тоже резко возрастать и становится положительной. Из данной потенциальной кривой следует, что система из двух взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия ( $r = r_0$ ) обладает минимальной потенциальной энергией.

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение между величинами  $\Pi_{min}$  и  $kT$ .  $\Pi_{min}$  — наименьшая потенциальная энергия взаимодействия молекул — определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ( $r = r_0$ );  $kT$  определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы хаотического (теплового) движения молекул.

Если  $\Pi_{\min} \ll kT$ , то вещество находится в газообразном состоянии, так как интенсивное тепловое движение молекул препятствует соединению молекул, сблизившихся до расстояния  $r_0$ , т. е. вероятность образования агрегатов из молекул достаточно мала. Если  $\Pi_{\min} \gg kT$ , то вещество находится в твердом состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на значительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемого расстоянием  $r_0$ . Если  $\Pi_{\min} \approx kT$ , то вещество находится в жидком состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее  $r_0$ .

Таким образом, любое вещество в зависимости от температуры может находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии, причем температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от значения  $\Pi_{\min}$ , для данного вещества. Например, у инертных газов  $\Pi_{\min}$  мало, а у металлов велико, поэтому при обычных (комнатных) температурах они находятся соответственно в газообразном и твердом состояниях.

Как уже указывалось выше, для реальных газов необходимо учитывать размеры молекул и их взаимодействие друг с другом, поэтому модель идеального газа и уравнение Клапейрона — Менделеева ( $pV_m = RT$  -для моля газа), описывающее идеальный газ, для реальных газов непригодны.

Учитывая собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия, голландский физик И. Ван-дер-Ваальс (1837—1923) вывел уравнение состояния реального газа. Ван-дер-Ваальсом в уравнение Клапейрона — Менделеева введены две поправки.

**1. Учет собственного объема молекул.** Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул, сводится к тому, что фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не  $V_m$ , а  $V_m - b$ , где  $b$  — объем, занимаемый самими молекулами.

Объем  $b$  равен *четверенному собственному объему молекул*. Если, например, в сосуде находятся две молекулы, то центр любой из них не может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние, меньшее диаметра  $d$  молекулы. Это означает, что для центров обеих молекул оказывается недоступным сферический объем радиуса  $d$ , т. е. объем, равный восьми объемам молекулы или четверенному объему молекулы в расчете на одну молекулу.

**2. Учет притяжения молекул.** Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого внутренним давлением.

По вычислениям Ван-дер-Ваальса, внутреннее давление обратно пропорционально квадрату молярного объема, т. е.

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT.$$

где  $a$  — постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения,  $V_m$  — молярный объем.

Вводя эти поправки, получим **уравнение Ван-дер-Ваальса для моля газа (уравнение состояния реальных газов)**:

$$p' = (p + a/V_m^2),$$

Для произвольного количества вещества  $\nu$  газа ( $\nu = m/M$ ) с учетом того, что  $V = \nu V_m$ , уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) \left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT, \text{ или } (p + \nu^2 a/V^2)(V - \nu b) = \nu RT,$$

где поправки  $a$  и  $b$  — постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путем (записываются уравнения Ван-дер-Ваальса для двух известных из опыта состояний газа и решаются относительно  $a$  и  $b$ ).

При выводе уравнения Ван-дер-Ваальса сделан целый ряд упрощений, поэтому оно также весьма приближенное, хотя и лучше (особенно для несильно сжатых газов) согласуется с опытом, чем уравнение состояния идеального газа.

Уравнение Ван-дер-Ваальса не единственное уравнение, описывающее реальные газы.

Существуют и другие уравнения, некоторые из них даже точнее описывают реальные газы, но не рассматриваются из-за их сложности.

**Фазой** называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. Если, например, в закрытом сосуде находится вода, то эта система является *двухфазной*: жидкая фаза — вода; газообразная фаза — смесь воздуха с водяными парами. Если в воду бросить кусочки льда, то эта система станет трехфазной, в которой лед является твердой фазой. Часто понятие «фаза» употребляется в смысле агрегатного состояния, однако надо учитывать, что оно шире, чем понятие «агрегатное состояние». В пределах одного агрегатного состояния вещество может находиться в нескольких фазах, отличающихся по своим свойствам, составу и строению (лед, например, встречается в пяти различных модификациях — фазах). Переход вещества из одной фазы в другую — **фазовый переход** — всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменениями в составе, строении и свойствах вещества (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую).

Различают фазовые переходы двух родов. **Фазовый переход I рода** (например, плавление, кристаллизация и т. д.) сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой **теплотой фазового перехода**.

Фазовые переходы I рода характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объема. Объяснение этому можно дать следующим образом. Например, при плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. В подобных переходах — из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние — степень беспорядка увеличивается, т. е., согласно второму началу термодинамики, этот процесс связан с возрастанием энтропии системы. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема, называются **фазовыми переходами II рода**. Эти переходы характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости. Общая трактовка фазовых переходов II рода предложена академиком Л. Д. Ландау (1908—1968). Согласно этой трактовке, фазовые переходы II рода связаны с изменением симметрии: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.

Примерами фазовых переходов II рода являются: переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к 0 К, в сверхпроводящее состояние, характеризующееся скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля; превращение обыкновенного жидкого гелия (гелия I) при  $T=2,9$  К в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойствами сверхтекучести.

