

Реальные газы. Газ Ван-дер-Ваальса

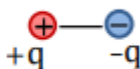
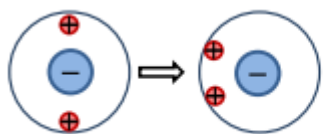
Вспомним, идеальный газ – газ, состоящий из точечных материальных частиц с конечной массой, между которыми отсутствуют силы, действующие на расстоянии, и которые взаимодействуют друг с другом только в момент соударения. Простота модели делает её удобной для ознакомления с методами изучения систем многих частиц и соответствующими понятиями. Однако реальные вещества (системы) отличаются от неё как количественно, так и качественно.

Экспериментальные исследования газов, проведённые в широком диапазоне давлений, показали, что произведение PV не является постоянным при $T = const$, как это должно быть по уравнению идеального газа. Качественное же отличие реальных газов от идеальной модели заключается в том, что они могут быть переведены в другое агрегатное состояние – жидкое или твёрдое. Таким образом, уравнение Менделеева-Клапейрона описывает состояние реального газа лишь в ограниченном диапазоне его параметров.

Отступления от законов идеальных газов связаны с тем, что между частицами реальных газов всё же действуют силы, которые в теории идеальных газов во внимание не принимались.

При сравнительно больших расстояниях ($r > r_0$) между молекулами действуют силы притяжения, называемые силами Ван-дер-Ваальса.

Эти силы возникают вследствие того, что при небольшом смещении отрицательных и положительных зарядов в нейтральной молекуле она перестаёт быть нейтральной в электрическом отношении, превращаясь в диполь.

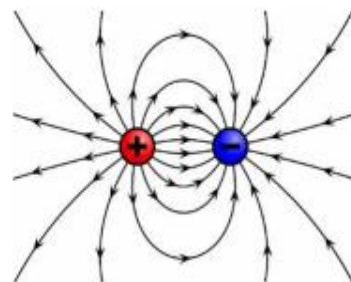
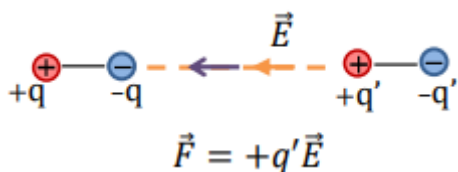


Электрический диполь – система из двух точечных зарядов, одинаковых по величине и противоположных по знаку, расположенных на близком расстоянии друг от друга. Диполь создаёт в пространстве вокруг себя электрическое поле, обусловленное полями обоих зарядов:

$$\vec{E} = \vec{E}_+ + \vec{E}_-,$$

$$|\vec{E}_+| = \frac{kq}{r_+^2}, |\vec{E}_-| = \frac{kq}{r_-^2}$$

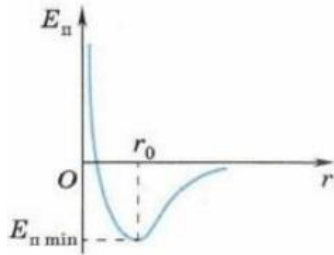
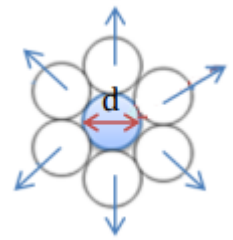
Напряжённость этого поля не равна нулю, поскольку расстояния до зарядов диполя от точек пространства различны и, следовательно, поля противоположных зарядов диполя не компенсируют друг друга.



Под влиянием этого поля другая молекула вещества тоже перестаёт быть электронейтральной и превращается в диполь. Заряды второго диполя $+q'$ и $-q'$ оказываются помещены в электрическое поле, созданное первым диполем, а значит на них

действует электрическая сила $F = q'E$. Положительный заряд одного диполя начинает притягиваться к отрицательному заряду другого диполя.

На малых расстояниях ($r < r_0$) между молекулами действуют силы отталкивания. Это является просто выражением того факта, что молекула занимает некоторую область пространства и препятствует другим проникать в эту область. Эти силы обнаруживаются в очень малой области, порядка размеров молекулы $d \approx (10^{-10} \div 10^{-9})$ м.



Характер изменения потенциальной энергии взаимодействия в зависимости от расстояния между молекулами показан на рисунке. При $r > r_0$ между молекулами действуют силы притяжения, при $r < r_0$ – силы отталкивания. При $r = r_0$ силы уравновешены.

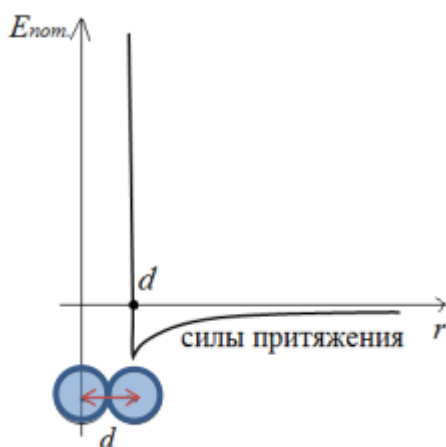
Во многих вопросах теории газов к хорошим результатам приводит следующая аппроксимация кривой потенциальной энергии:

$$E_{\text{пот}} = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6} -$$

потенциал Леннарда-Джонса.

Постоянные a_1 и a_2 подбираются экспериментально из требования наилучшей аппроксимации для реальной кривой, описывающей взаимодействие между конкретными атомами. Первое слагаемое потенциала соответствует силам отталкивания, второе – силам притяжения Ван-дер-Ваальса.

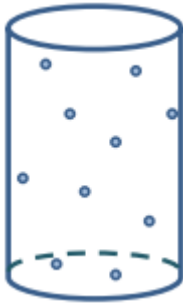
На практике, когда не нужна особенная точность, используют более простую зависимость:



Центры взаимодействующих частиц не могут сблизиться на расстояния меньше диаметра молекулы, т.е. $r \geq d$. Такое предположение аналогично тому, что мы бы считали, что имеем дело со взаимодействующими твёрдыми шарами. Только твёрдые тела не могут сблизаться на сколь угодно малые расстояния между собой. Поэтому, описываемая кривая называется кривой модели **твёрдых шаров**. между взаимодействующими частицами на расстояниях $r > d$ действуют силы притяжения.

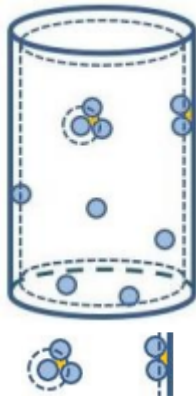
Новое уравнение Ван-дер-Ваальса, учитывающие взаимодействие между молекулами, лучше описывает поведение реальных газов, чем уравнение Менделеева-Клапейрона.

Пусть дан газ, в количестве $\nu = 1$ моль и находящийся в баллоне объёмом V_M , равном объёму моля газа. По уравнению идеального газа $PV_M = RT$. Частицы газа в этом случае – материальные точки, наш газ занимает весь предоставленный ему объём V_M . P – давление газа как результат соударения частиц со стенкой баллона:

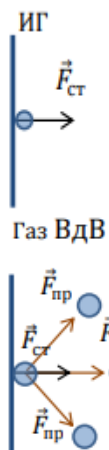


$$P = \frac{F_{\perp}}{\Delta S}$$

В модели **твёрдых шаров** молекула газа имеет конечный размер и занимает в пространстве



некоторый объём $\sim \frac{\pi d^3}{6}$. Тогда газу доступен не весь объём баллона, а лишь его часть $(V_M - b)$. b – учитывает, что молекула газа – твёрдый шарик может двигаться не по всему объёму, для неё есть «запрещённые» области – пространство баллона, занятое другими молекулами. Дело обстоит так, как если бы идеальному газу предоставили баллон меньшего объёма. Численно поправка b равна нескольким суммарным объёмам молекул, содержащимся в моле нашего газа. Таким образом, мы учли наличие сил отталкивания между молекулами.



Из-за взаимного притяжения молекул друг к другу наш газ оказывается сжатым большим давлением, чем аналогичный идеальный газ, давление которого обусловлено только взаимодействием со стенками баллона, $P + P_i$. Здесь P_i – внутреннее или молекулярное давление – средняя сила, отнесённая к единице площади баллона, с которой молекулы пристеночного слоя газа втягиваются внутрь газа. Это втягивание обусловлено силами притяжения, действующими на молекулы пристеночного слоя со стороны других молекул газа. Как и в §21, где давление идеального газа было пропорционально средней силе нормального давления $P \sim \langle F_x \rangle$, наше внутреннее давление тоже можно представить в виде $P_i \sim \langle N_{\text{сл.}} \cdot F \rangle$, где $N_{\text{сл.}}$ – число молекул газа в пристеночном слое, отнесённое к единице площади баллона, F – суммарная сила, действующая на одну молекулу пристеночного слоя. Можно также написать

$P_i \sim \langle N_{\text{сл.}} \rangle \cdot \langle F \rangle$, т.к. $N_{\text{сл.}}$ и F несвязанные величины. Количество молекул в пристеночном слое $\langle N_{\text{сл.}} \rangle$ пропорционально концентрации молекул газа: $\langle N_{\text{сл.}} \rangle \sim n$. Средняя сила $\langle F \rangle$, действующая на молекулу пристеночного слоя, зависит от количества молекул газа вблизи нее и также пропорциональна их концентрации $\langle F \rangle \sim n$. Следовательно, внутреннее давление $P_i \sim n^2$ или обратно пропорционально квадрату объёма моля нашего газа. Если a – постоянная, связанная с нашим газом, то внутреннее давление можно представить в виде $P_i = \frac{a}{V_M^2}$.

Таким образом, с учётом рассмотренных поправок, учитывающих силы притяжения и отталкивания, у нас получится следующее уравнение:

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2} \right) (V_M - b) = RT$$

уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа

Газы, точно подчиняющиеся уравнению Ван-дер-Ваальса, называются *газами Ван-дер-Ваальса*. Ясно, что они в определённой степени тоже являются идеализациями, только более точными, чем идеальные газы. Нетрудно записать уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольного количества молей газа ν . Если газ занимает объём V , то объём одного моля (молярный объём) будет равен $V_M = \frac{V}{\nu}$:

$$\left(P + \frac{av^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT$$

После умножения на ν :

$$\left(P + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - b\nu) = \nu RT$$

уравнение газа Ван-дер-Ваальса

так же это уравнение является уравнением состояния поскольку объединяет три макропараметра, описывающих макросостояние газа.

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Внутренняя энергия системы многих частиц U — это энергия, связанная со всевозможными движениями частиц системы и их взаимодействиями между собой:

$$U = E_{\text{кин}} + E_{\text{взаим}}.$$

Для модели идеального газа, которая не учитывает взаимодействие частиц, внутренняя энергия была представлена только как сумма кинетических энергий частиц системы:

$$U_{\text{иг}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} = \sum_{i=1}^N E_{\text{кин}i}.$$

Ввиду теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы кинетическая энергия теплового движения однозначно определяется температурой газа и не зависит от объёма, поэтому для идеального газа было получено простое выражение для внутренней энергии:

$$U_{\text{иг}} = \frac{i}{2} \nu RT = \nu c_V T = f(T).$$

Суммарная кинетическая энергия частиц газа Ван-дер-Ваальса также определяется только всевозможными движениями частиц газа, а также движениями частиц, составляющих сложные частицы, поэтому может быть выражена аналогично: $E_k = \nu c_V T$

Если пользоваться моделью твёрдых шаров, то силам отталкивания не будет соответствовать никакая потенциальная энергия, вся потенциальная энергия взаимодействия частиц газа Ван-дер-Ваальса, будет обусловлена только силами притяжения между молекулами. Её можно выразить макроскопически, т.к. силы притяжения между молекулами сводятся к появлению внутреннего или молекулярного давления P_i . Мы показали, что для одного моля газа Ван-дер-Ваальса $P_i = \frac{a}{V_M^2}$.

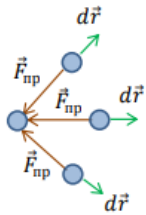
Изменение потенциальной энергии молекулы равно:

$$\Delta E_{\text{пот}} = E_{\text{пот}}(\vec{r}) - E_{\text{пот}}(\vec{r}_0) = -A_{\text{кон}} = - \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} \delta A.$$

Силы притяжения, действующие между молекулами, – центральные силы, а следовательно, и консервативные. Молекулы, находящиеся на больших расстояниях друг от друга между собой не взаимодействуют, поэтому $r_0 \rightarrow \infty$, $E_{\text{пот.}}(\infty) = 0$:

$$E_{\text{пот}}(\vec{r}) = - \int_{\infty}^{\vec{r}} \delta A = \int_{\vec{r}}^{\infty} \delta A.$$

Мы можем сразу связать изменение их суммарной потенциальной энергии с макроскопической работой.



Бесконечно малая (элементарная) работа сил притяжения в термодинамике может быть представлена как произведение давления на бесконечно малое изменение объёма газа: $\delta A = -P_i \cdot dV$. Знак «-» обусловлен тем, что при расширении газа Ван-дер-Ваальса, силы притяжения будут совершать отрицательную работу.

$$E_{\text{пот}}^{\text{взаим}} = - \int_{V_M}^{\infty} P_i \cdot dV = - \int_{V_M}^{\infty} \frac{a}{V_M^2} \cdot dV = -a \int_{V_M}^{\infty} \frac{dV}{V_M^2} = -a \left(-\frac{1}{V_M} \right) \Big|_{V_M}^{\infty} = -a \left(0 + \frac{1}{V_M} \right) = -\frac{a}{V_M}$$

Внутренняя энергия моля газа Ван-дер-Ваальса равна:

$$U_M = c_V T - \frac{a}{V_M}.$$

Если газ расширяется в пустоту без теплообмена с окружающими телами, то $A = 0$, $Q = 0$, и согласно первому началу термодинамики в этом процессе $\Delta U = 0$, $U = \text{const}$. Значит, с ростом объёма слагаемое $\frac{a}{V_M}$ станет уменьшаться, соответственно, первое слагаемое $c_V T$ тоже будет уменьшаться. Газ Ван-дер-Ваальса станет охлаждаться, в отличие от идеального газа, который в таком процессе не изменил бы свою температуру.