

## Реальные газы, хидкости и твердые тела

Идеальный газ - нет (пренебрегаем  $d \ll r$ ),  
потенциального взаимодействия  
между молекулами

Модель идеального газа неприменима при высоких  
давлениях и низких температурах.

При нормальных условиях в  $V=1 \text{ м}^3$  находится  
 $2,69 \times 10^{25}$  молекул, которые имеют объем  $v_0 = 10^{-29} \text{ м}^3$   
 $v_0 \ll V$ , можно применить модель идеального газа.

При давлении  $p = 500 \text{ МПа}$  в объеме  $V = 1 \text{ м}^3$   
количество молекул будет таким, таким будут

занимать объем  $v_0 = 0,5 \text{ м}^3$ ,  $v_0 \approx V$ , модель  
идеального газа в этом случае уже неприменима.  
Здесь необходимо учитывать силы межмолекулярного  
взаимодействия, которые проявляются на расстояниях  
меньше  $10^{-9} \text{ м}$ . Размеры молекул - порядка  $10^{-10} \text{ м}$ .  
Силы взаимодействия между молекулами  
короткодействующие.

Рассмотрим силы взаимодействия между  
молекулами. Между молекулами существуют  
силы притяжения и ~~есть~~ силы отталкивания.

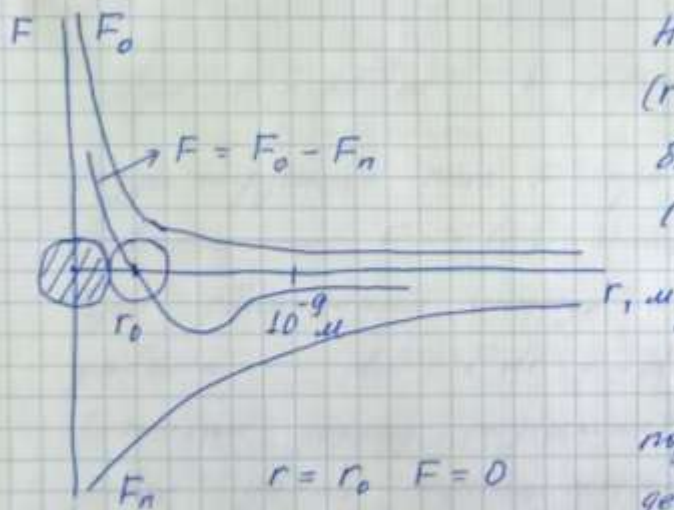
Пусть молекула 1 в виде шара находится в полостке  $r=0$ . Молекула 2 находится на расстоянии  $r$  от первой молекулы. Размеры молекул определяются размерами электронных оболочек. Рассмотрим как меняются силы притяжения и отталкивания при сближении молекул (см. рисунок)

$F_0$  - сила отталкивания,  $F_0 > 0$

$F_n$  - сила притяжения,  $F_n < 0$

$\bar{F} = \bar{F}_0 + \bar{F}_n$  и  $\bar{F} = F_0 - F_n$

$\bar{F}$  - результирующая сила  $r_0 = d$  - диаметр молекул



На больших расстояниях ( $r > r_0$ ) сила притяжения больше сил отталкивания (по модулю)

При сближении молекулы растут  $F_n$  и  $F_0$ . При расстояниях

порядка  $r_0$  происходит деформация электронных оболочек и  $F_0$  растут быстрее, чем  $F_n$

$r > r_0$   $F < 0$  (силы притяжения)

$r < r_0$   $F > 0$  (силы отталкивания)

При  $r > 10^{-9} \text{ м}$   $F \rightarrow 0$

Результирующая сила  $F$  при  $r = r_0$  равна нулю.  
Зависимость  $F = F(r)$  имеет минимум.

При сближении молекул на  $dr$  совершается работа  $dA = F dr = -dW_n$

Согласно закону сохранения энергии работа равна убытку потенциальной энергии  $-dW_n$

При  $r \rightarrow \infty$   $W_n = 0$

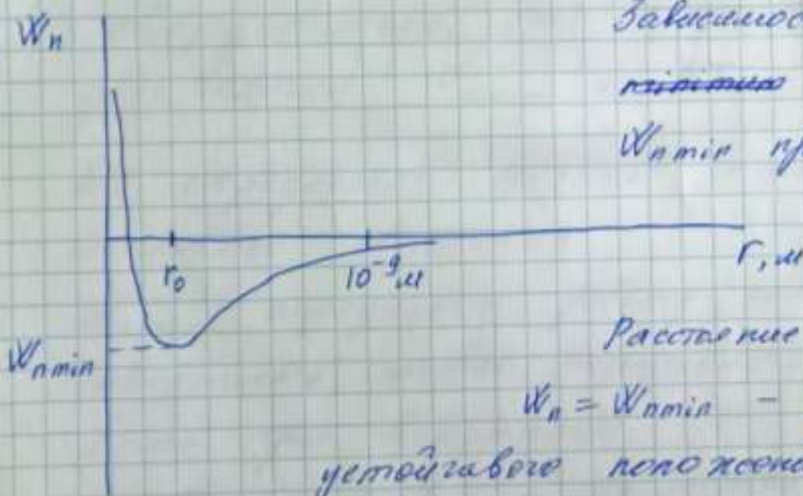
Сближаем молекулы  $F < 0$   $dA = F dr > 0$

и  $W_n < 0$ .  $W_n$  достигает минимума для  $r = r_0$

Система из двух молекул будет устойчива

для  $r = r_0$ ;  $W_n = W_{n \min}$

Нижше на рисунке ~~по~~ показана зависимость  $W_n$  от расстояния между молекулами  $r$ .



Зависимость имеет ~~минимум~~ минимум  $W_{n \min}$  при  $r = r_0$

Расстояние  $r = r_0$ , когда

$W_n = W_{n \min}$  - расстояние

устойчивого положения двух молекул,

$F = 0$

Вещество может находиться в разных агрегатных состояниях: газ, жидкость, твердое тело. Это определяется соотношением двух величин:  $W_{\text{min}}$  и  $kT$ .

$kT$  определяет среднюю энергию хаотического теплового движения.

$W_{\text{min}}$  определяет работу, которую надо совершить, чтобы раздвинуть молекулы. Есть три варианта.

1.  $W_{\text{min}} \ll kT$  - Вещество находится в газообразном состоянии.

2.  $W_{\text{min}} \approx kT$  - Жидкость. Молекулы не могут расходиться на расстояния больше  $r_0$ .

3.  $W_{\text{min}} \gg kT$  - Твердое тело. Молекулы располагаются в строгом порядке, образуя кристаллическую решетку.

В зависимости от температуры вещества оно может находиться в разных агрегатных состояниях.

Если  $W_{\text{min}}$  велико при комнатной температуре, то твердое тело (металл).

Если  $W_{\text{min}}$  мало при комнатной температуре, то будет газ.

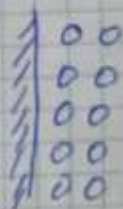
Изменение температуры может приводить к изменению агрегатного состояния (лед - вода - пар)

взаимодействующие молекулы (их притягивают друг к другу)

Впервые такие поправки были сделаны Ван-дер-Ваальсом.

1.  $(V_m - b)$  - объем, который может занимать каждая молекула в реальном газе. Здесь  $b$  - объем всех молекул.

2.  $p$  - давление газа. В реальном газе оно меньше за счет сил притяжения между молекулами. На рисунке показана стенка сосуда и два ближайших слоя молекул. Концентрация молекул пропорциональна  $\frac{1}{V_m}$

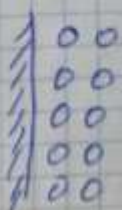


взаимодействующие молекулы (их притягивают друг к другу)

Впервые такие поправки были сделаны Ван-дер-Ваальсом.

1.  $(V_m - b)$  - объем, который может занимать каждая молекула в реальном газе. Здесь  $b$  - объем всех молекул.

2.  $p$  - давление газа. В реальном газе оно меньше за счет сил притяжения между молекулами. На рисунке показана стенка сосуда и два ближайших слоя молекул. Концентрация молекул пропорциональна  $\frac{1}{V_m}$



За счет потенциального взаимодействия между молекулами двух слоев около стенки сосуда давление уменьшается на величину  $\frac{a}{V_M^2}$ .

Здесь  $a$  - коэффициент пропорциональности.

Из уравнения  $pV_M = RT$  получаем

$$p = RT \frac{1}{V_M} \text{ и для реального газа}$$

$$p = RT \frac{1}{V_M} - \frac{a}{V_M^2} \text{ и с учетом объема молекул (первая поправка)}$$

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

Для любого количества газа уравнение принимает вид

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

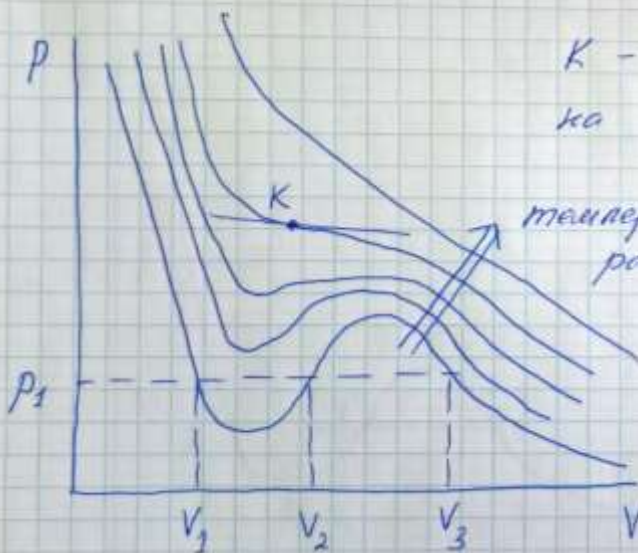
$$\boxed{\left(p + \frac{ay^2}{V^2}\right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad \nu = \frac{m}{M}}$$

Величины  $a$  и  $b$  определяют две поправки в уравнении состояния идеального газа: на давление и на объем.

Это и есть уравнение Ван-дер-Ваальса, уравнение состояния реального газа.

### Изотермы реального газа

Изотермы имеют особый вид и отличаются от изотермы идеального газа. В случае идеального газа это гипербола на графике  $p = f(V)$ . Уравнение Ван-дер-Ваальса - это уравнение третьей степени. Решение уравнения дает три вещественных корня или один вещественный и два мнимых корня. Поэтому изотермы реального газа (зависимости  $p = f(V)$  при разных температурах) будут иметь следующий вид (показано условно).

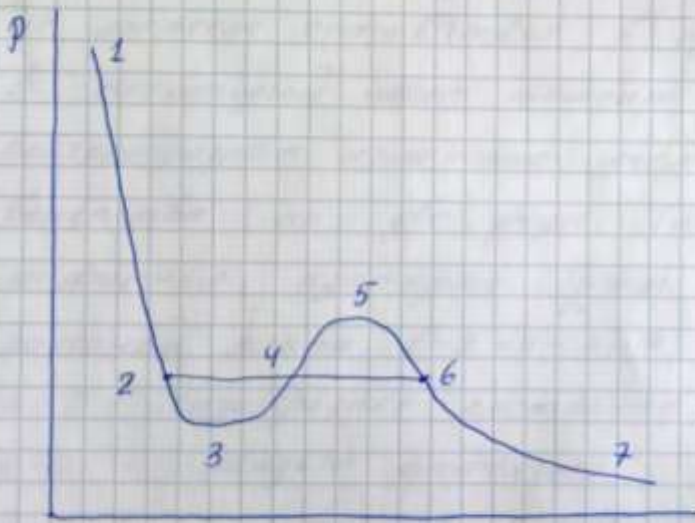


K - критическая точка,  
на кривой имеется перегиб

температура T  
растет

для одного значения  
давления имеется  
три значения объема.

На рисунке ниже показана одна изотерма



На участках  
1-2-3 и 5-6-7  
давление уменьшается  
при увеличении объема  
На участке 3-4-5  
давление ~~уменьшается~~  
увеличивается при  
росте объема.  
На практике так  
не бывает.

Наличие участка 3-4-5 означает, что

при постепенном изменении объема вещество  
не может оставаться в однородной среде.  
В некоторый ~~момент~~ момент должно наступить  
скачкообразное изменение состояния и распад  
вещества на две фазы. Таким образом,  
критическая изотерма будет иметь вид  
ломаной линии 1-2-4-6-7.

6-7 - газообразное состояние

1-2 - жидкое состояние

2-4-6 - состояние равновесия жидкости и газа

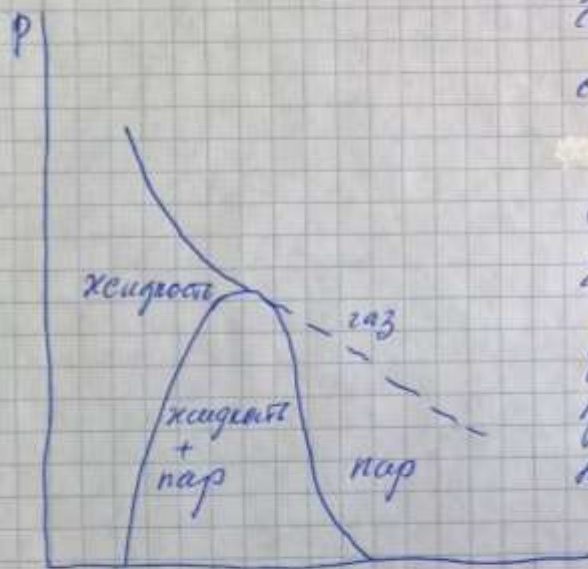
Вещество в газообразном состоянии при температуре  
ниже критической называется паром, а пар, находящийся  
в равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным.



Если через крайние точки 2 и 6 горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая, как показано на рисунке. Эта кривая ограничивает область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма, которая проходит через критическую точку делят диаграмму  $p-V$  на три области:

под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость и насыщенного пар); слева от нее находится область

жидкого состояния, а справа - область пара. Газ при изотермическом сжатии будет превращаться в жидкость



(процесс сжатия). Газ при температуре выше критической не может превратиться в жидкость ни при каком давлении.

При некоторых условиях могут реализовываться состояния на участках 5-6 и 2-3, которые называют метастабильными: перегретая жидкость и пересыщенный пар.