

4. Изменения энтропии при обратимых и необратимых процессах

Итак, **энтропия** – отношение полученной или отданной системой теплоты в обратимом процессе, к температуре, при которой происходит передача.

$$S = \int \delta Q_{\text{обр}} / T$$

Энтропия (S) – величина аддитивная, т.е. $S = \Sigma S$, она равна сумме всех тел входящих в систему. $\Delta S_{\text{газа}} = 0$ так как газ возвращается в исходное состояние.

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \frac{-Q_1}{T_1} \quad \Delta S_{\text{хол}} = \frac{Q_2}{T_2},$$

так как $\left| \frac{Q_2}{T_2} \right| = \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|$, то $\Delta S_{\text{ц.к.}} = \Delta S_{\text{H}} - \Delta S_x = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

т.е. $\Delta S_{\text{ц.к.}} = 0$ или $\oint \frac{dQ_{\text{обр}}}{T} = 0$,

т.е. S – константа. Это выражение называют **равенство Клаузиуса**.

Необратимый цикл

Мы знаем, что

$$\eta_{\text{обр}} > \eta_{\text{необр}}, \text{ т.е. } 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} \text{ и } \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| > \left| \frac{Q_1}{T_1} \right|,$$

Тогда

$$\Delta S_{\text{необр}} = \Delta S_{\text{необр}} + \Delta S_{\text{хол}} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

Таким образом $\Delta S_{\text{необр}} > 0$ или $\oint \frac{dQ}{T} > 0$

Это называют – **неравенство Клаузиуса**.

При любом необратимом процессе в замкнутой системе энтропия возрастает $dS > 0$. Таким образом для произвольного процесса

$$dS \geq \frac{\partial Q}{T}$$

где « $=$ » – для обратимого; « $>$ » – для необратимого, и для замкнутой системы

$$dS \geq 0$$

это математическая запись второго начала термодинамики.

[Содержание](#)

5. Второе начало термодинамики

Термодинамика, как мы уже поняли, это наука о тепловых процессах, о превращении тепловой энергии. Для описания термодинамических процессов первого начала термодинамики недостаточно. Выражая общий закон сохранения и превращения энергии, первое начало не позволяет определить направление протекания процессов. Исторически второе начало термодинамики возникло из анализа работы тепловых двигателей.

Рассмотрим схему теплового двигателя. От термостата с более высокой температурой T_1 , называемого нагревателем за цикл отнимается количество теплоты Q_1 , а термостату с более низкой температурой T_2 , называемому холодильником за цикл передается количество теплоты Q_2 и совершается работа $A = Q_1 - Q_2$. Чтобы термический коэффициент полезного действия теплового двигателя был $\eta=1$, должно быть выполнено условие $Q_2 = 0$, т.е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это невозможно.

М. Карно (1792–1832) доказал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами.

Невозможно создание вечного двигателя Второго рода подтверждается вторым началом термодинамики:

1. Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение всей теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу (формулировка Кельвина).

2. Невозможен двигатель Второго рода (Томсон-Планк).

3. Невозможен процесс, единственным результатом которого является передача энергии в форме теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус).

Математической формулой Второго начала является следующее: $dS \geq 0$ (знак « $=$ » равенства соответствует обратимому процессу).

Энтропия замкнутой системы при любых, происшедших в ней процессах, не может убывать (или увеличиваться или оставаться неизменной).

При обратимом процессе $\delta^*Q = T^*dS$.

Клаузиус доказал, что при необратимом процессе $dS > \delta Q$ – изменение энтропии больше приведенной теплоты, тогда $\delta Q < TdS$ и $Q \leq TdS$ можно объединить, тогда первое и второе начала термодинамики в объединенной форме будут иметь вид:

$$TdS \geq dU + \delta A$$



6. Свободная и связанная энергии

Как мы только что записали, в обратимом процессе:

$$\delta A = -(dU - TdS)$$

Это равенство можно переписать в виде

$$\delta A = -d(U - TS) - SdT,$$

обозначим $U - TS = F$, тогда $\delta A = -(dF + SdT)$

F – разность двух функций состояния, а поэтому и сама является функцией состояния. Ее называли **свободной энергией**.

Если тело совершает обратимый изотермический процесс, то $dT = 0$, тогда

$$\delta A = -dF = -\int_1^2 dF = -(F_2 - F_1) = F_1 - F_2,$$

Т.е. $A_{\text{изот}} = F_1 - F_2$, следовательно, свободная энергия есть та работа, которая могло бы совершить тело в обратимом изотермическом процессе или, **свободная энергия** – есть максимальная возможная работа, которую может совершить система, обладая каким-то запасом внутренней энергии: $U = F + TS$.

Внутренняя энергия системы равна сумме свободной (F) и связанной энергии (TS). **Связанная энергия** – та часть внутренней энергии, которая не может быть превращена в работу – это бесценная часть внутренней энергии. При одной и той же температуре, связанная энергия тем больше, чем больше энтропия. Таким образом, энтропия системы есть мера бесценности ее энергии (т.е. мера той энергии, которая не может быть превращена в работу).

В термодинамике есть еще понятие – **энергетическая потеря в изолированной системе**

$$P = T_{\min} \Delta S,$$

где T_{\min} – температура окружающей среды.

При любом необратимом процессе энергия увеличивается, до того пока не прекратятся какие-либо процессы, т.е. пока не станет $F = 0$. И это произойдет, при достижении замкнутой системы равновесного состояния, т.е. когда все параметры состояния системы (P , T) во всех точках системы станут одинаковыми. Вывести систему из этого равновесного состояния можно только затратив энергию из вне.



7. Статистический смысл энтропии

Посмотрим на энтропию с другой стороны.

Макросостояние – это состояние вещества характеризующее его термодинамические параметры.

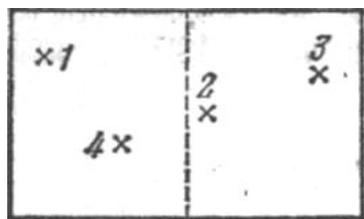
Состояние же системы, характеризуемое состоянием каждой входящей в систему молекулы называют –

микросостояниями. Так как молекулы движутся хаотически, то имеется много микросостояний, соответствующих одному макросостоянию.

W – число микросостояний соответствующее данному макросостоянию (как правило $W \gg 1$).

Состояние макроскопического тела (т. е. тела, образованного огромным количеством молекул) может быть задано с помощью объема, давления, температуры, внутренней энергии и других макроскопических (т. е. характеризующих все тело в целом) величин. Охарактеризованное таким способом состояние называется макросостоянием.

Состояние макроскопического тела, охарактеризованное настолько подробно, что оказываются заданными состояния всех образующих тело молекул, называется микросостоянием. Всякое макросостояние может быть осуществлено различными



способами, каждому из которых соответствует некоторое микросостояние тела. Число различных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, называется статистическим весом или термодинамической вероятностью макросостояния. Таким образом, статистический вес представляет собой число микроскопических способов, которыми может быть осуществлено данное макросостояние.

Рис. 1

Чтобы пояснить понятие статистического веса, рассмотрим способы, которыми молекулы газа могут распределяться между двумя половинами сосуда, в котором заключен газ. Пусть общее число молекул равно N . В качестве характеристики состояния газа примем число молекул, находящихся в левой половине сосуда, которое мы обозначим буквой n (соответственно число молекул в правой половине сосуда будет равно $N - n$). Состояние отдельной молекулы будем характеризовать указанием на то, в какой из половин сосуда она находится. Такое описание состояния газа и состояний отдельных молекул является, конечно, далеко не полным. Однако оно достаточно для того, чтобы выяснить на этом примере характерные особенности статистического поведения любых макросистем.

Начнем со случая, когда полное число молекул равно четырем (рис. 1). Каждая молекула с равной вероятностью может находиться как в левой, так и в правой половине сосуда. Поэтому вероятность того, что, скажем, молекула 1 окажется в левой половине сосуда, равна $1/2$. Пребывание в левой половине сосуда молекулы 1 и пребывание в той же половине сосуда молекулы 2 являются статистически независимыми событиями. Поэтому вероятность одновременного нахождения в левой части сосуда молекул 1 и 2 равна произведению вероятностей, т. е. $(1/2)^2$. Продолжая эти рассуждения, получим, что вероятность одновременного нахождения в левой половине сосуда всех четырех молекул равна $(1/2)^4$. Аналогичные рассуждения дают, что вероятность любого размещения молекул в сосуде (скажем такого, при котором 1-я и 4-я молекулы будут находиться в левой половине сосуда, а 2-я и 3-я — в правой), также равна $(1/2)^4$. Каждое из размещений представляет собой некоторое микросостояние газа. Из сказанного выше следует, что вероятность всех микросостояний одинакова и равна $(1/2)^4$.

В табл.1 приведены все мыслимые способы распределения молекул между половинами сосуда (все микросостояния газа). Состояние, характеризуемое тем, что, скажем, в левой части сосуда находится одна молекула (безразлично какая), а в правой части — три молекулы, представляет собой макросостояние. Из таблицы видно, что такому макросостоянию соответствует 4 микросостояния. Следовательно, статистический вес данного макросостояния равен 4, а вероятность (обычная, а не термодинамическая) равна $4/16$. Макросостояние, при котором в обеих частях сосуда находится одинаковое число молекул, реализуется с помощью шести микросостояний. Соответственно его статистический вес равен 6, а вероятность (обычная) равна $6/16$.

Таблица
1

Состояние		Способы реализации состояния		Число способов реализации данного состояния (Q)
число молекул слева	число молекул справа	№ молекул, находящихся слева	№ молекул, находящихся справа	
0	4	—	1, 2, 3, 4	1
1	3	1 2 3 4	2, 3, 4 1, 3, 4 1, 2, 4 1, 2, 3	4
2	2	1, 2 1, 3 1, 4 2, 3 2, 4 3, 4	3, 4 2, 4 2, 3 1, 4 1, 3 1, 2	6
3	1	1, 2, 3 1, 2, 4 1, 3, 4 2, 3, 4	4 3 2 1	4
4		1, 2, 3, 4	—	1
		Всего способов		$2^4 = 16$

Из рассмотренного примера вытекает, что все микросостояния данной системы равновероятны, вследствие чего статистический вес оказывается пропорциональным вероятности (обычной) макросостояния. Утверждение о равновероятности всех микросостояний лежит в основе статистической физики и носит название **эргодической** гипотезы.

Согласно табл. 1 в случае четырех молекул имеется большая вероятность (равная $1/8$) того, что все молекулы соберутся в одной из половин сосуда (левой или правой). Однако с увеличением числа молекул положение существенно меняется.

Найдем число способов (число микросостояний), посредством которых может быть осуществлено макросостояние, характеризуемое тем, что в левой половине сосуда окажется n молекул из общего числа их N , а в правой половине — $(N - n)$ молекул. Для этого пронумеруем молекулы, приписав им номера от 1 до N . Затем станем отбирать по одной молекуле и помещать их в левую половину сосуда. Первую молекулу можно выбрать N способами, вторую — $(N-1)$ способом, третью — $(N-2)$ способами, наконец, n -ю молекулу можно выбрать $(N - n + 1)$ способом. Оставшиеся $(N - n)$ молекул поместим в правую половину сосуда.

Из сказанного выше следует, что число Z способов, с помощью которых можно отобрать случайным образом из общего числа N молекул n молекул для левой половины сосуда, равно

$$Z = N(N-1)(N-2) \dots (N-n+1).$$

Домножив и разделив это число на $(N-n)!$, получим выражение

$$z = \frac{N!}{(N-1)!} \quad (27.1)$$

Однако не все z способов приводят к отличающимся друг от друга микросостояниям. Отдельные микросостояния отличаются только совокупностью номеров молекул, отобранных для каждой из половин сосуда, но не последовательностью, в которой эти молекулы отбирались. Например, при $N=3$ и $n=2$ получаются выборки

1-2 2-1 3-1
1-3 2-3 3-2

Из них выборки 1-2 и 2-1 отвечают одному и тому же микросостоянию (в левой половине 1-я и 2-я молекулы, в правой — 3-я). То же самое относится к выборкам 1-3 и 3-1, а также 2-3 и 3-2. Таким образом, выборки, отличающиеся только перестановкой n номеров молекул, отобранных для левой половины сосуда (таких выборов $n!$), соответствуют одному и тому же микросостоянию. Следовательно, чтобы получить число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено макросостояние $(n, N - n)$, нужно разделить число (27.1) на $n!$. В результате для статистического веса получается выражение

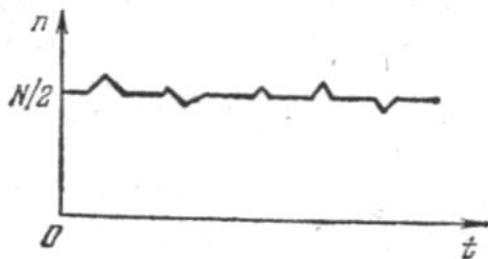


Рис. 2

$$\Omega(n, N - n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} \quad (27.2)$$

Легко убедиться в том, что $\Omega(2, 4-2) = 6$, а $\Omega(1, 4-1) = 4$ (см. табл. 1).

В табл. 2 приведены значения Ω , вычисленные по формуле (27.2) для случая $N=24$. Полное число способов распределения 24 молекул между двумя половинами сосуда равно $2^{24} = 16\,777\,216$, и только в двух случаях все молекулы оказываются сосредоточенными в одной из половин сосуда. Вероятность такого события равна примерно 10^{-7} . В четырех кубических сантиметрах воздуха содержится около 10^{20} молекул. Вероятность того, что все эти молекулы соберутся в одной из половин сосуда, равна двум, деленным на два в степени 10^{20} , что составляет приблизительно 10^{-19} . Эта вероятность настолько мала, что практически ее можно считать равной нулю.

На рис. 2 изображен график, показывающий, как меняется число молекул n в одной из половин сосуда с течением времени. Это число колеблется около среднего значения, равного $N/2$.

Случайные отклонения значений какой-либо физической величины x от ее среднего значения $\langle x \rangle$ называются ф л у к т у а ц и я м и этой величины. Обозначив флуктуацию через Δx , получим, что

$$\Delta x = x - \langle x \rangle. \quad (27.3)$$

Среднее арифметическое величины (27.3) равно нулю. Действительно,

$$\langle \Delta x \rangle = \langle (x - \langle x \rangle) \rangle = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0.$$

Поэтому в качестве характеристики флуктуации берут среднюю квадратичную флуктуацию, равную

$$\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} \quad (27.4)$$

Более показательна относительная флуктуация величины x , которая определяется отношением

$$\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} / \langle x \rangle \quad (27.5)$$

В статистической физике доказывается, что относительная флуктуация аддитивной величины (т. е. такой величины, значение которой для тела равно сумме значений для отдельных его частей) обратно пропорциональна корню квадратному из числа N образующих тело молекул:

$$\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} / \langle x \rangle \approx 1 / \sqrt{N} \quad (27.6)$$

Вычислим на основании данных табл. 1 относительную флуктуацию числа молекул в левой половине сосуда. В табл. 3 приведены значения флуктуации и их вероятности P . В соответствии с этими данными вычисления будем производить по формуле

$$\langle (n-N/2)^2 \rangle = (-2)^2 \cdot 1/16 + (-1)^2 \cdot 4/16 + (0)^2 \cdot 6/16 + (+1)^2 \cdot 4/16 + (+2)^2 \cdot 1/16 = 1.$$

Следовательно, средняя квадратичная флуктуация равна $\sqrt{T} = 1$, а относительная флуктуация равна $1/2$ (среднее значение n равно 2). Аналогичные вычисления, произведенные с помощью данных табл. 2, дают для средней квадратичной флуктуации значение 2,45, а для относительной флуктуации — значение 0,204.

Легко убедиться в том, что

$$0,5:0,204 = \sqrt{24}:4. \quad (102.7)$$

Это соотношение согласуется с формулой (27.6).

Из табл. 2 следует, что отклонения от среднего числа молекул (равного 12) не более чем на 2 молекулы осуществляются с вероятностью, равной 0,7, а отклонения не более чем на 3 молекулы — с вероятностью, равной 0,85. Если бы число молекул могло быть дробным, мы могли бы сказать, что большую часть времени газ находится в таких состояниях, в которых отклонения числа молекул от среднего не превышают среднюю квадратичную флуктуацию, т. е. 2,45.

Составив пропорцию, аналогичную (27.7), для $N=4$ и $N=10^{20}$, получим относительную флуктуацию (о. ф.) числа молекул в левой половине сосуда для случая, когда $N=10^{20}$. Эта пропорция имеет вид

$$0,5:\text{о. ф.} = \sqrt{10^{20}}:4,$$

откуда о. ф. = 10^{-10} . Полученный результат означает, что значение числа молекул в одной из половин сосуда претерпевает изменения, в основном не превышающие единицу десятой значащей цифры.

Мы рассмотрели флуктуации числа молекул в одной из половин сосуда. Другие макроскопические характеристики, такие, как давление, плотность газа в разных точках пространства и т. д., также испытывают флуктуации, т. е. отклонения от средних значений.

$n-N/2$	P
-2	1/16
-1	4/16
0	6/16
+1	4/16
+2	1/16

Равновесным является такое макросостояние системы, которое не имеет тенденции к изменению с течением времени. Ясно, что отсутствие такой тенденции будет сильнее всего выражено у наиболее вероятного из всех макросостояний, мыслимых для данной системы. Вероятность состояния пропорциональна его статистическому весу. Поэтому равновесное состояние можно определить как состояние, статистический вес которого максимален.

Система, находящаяся в равновесном состоянии, время от времени самопроизвольно отклоняется от равновесия. Однако эти отклонения являются незначительными и кратковременными. Подавляющую часть времени система проводит в равновесном состоянии, характеризуемом максимальным статистическим весом.

Статистическая физика вскрывает природу необратимых процессов. Предположим, что вначале газ находился в левой половине сосуда, которая отделялась перегородкой от правой пустой половины. Если убрать перегородку, газ самопроизвольно распространится на весь сосуд. Этот процесс будет необратимым, так как вероятность того, что в результате теплового движения все молекулы соберутся в одной из половин сосуда, как мы видели, практически равна нулю. Следовательно, сам по себе, без воздействия извне, газ не сможет снова сосредоточиться в левой половине сосуда.

Термодинамической вероятностью или **статистическим весом макросостояния** W — называется число макросостояний, которым она может быть осуществлена (или число перестановок одноименных элементов, при которых сохраняется данное макросостояние).

Термодинамическая вероятность W — максимальна, когда система находится в равновесном состоянии. В состоянии равновесия в термодинамике вероятность максимальна и энтропия максимальна. Из этого можно сделать вывод, что между ними существует связь. S — аддитивная величина.

$$S = \Sigma S,$$

где S — энтропия системы; ΣS — сумма энтропийных тел, входящих в систему.

Вероятность сложного события, есть $W = W_1 \cdot W_2$, где W_1 – первое состояние; W_2 – второе состояние.

Поэтому аддитивной величиной является логарифм W :

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

термодинамическая вероятность или статистический вес.

Поэтому Больцман предложил

$$S = k \ln W$$

где k – коэффициент Больцмана. С этой точки зрения энтропия выступает, как мера беспорядочности, хаотичности состояния.

Например, в ящике черные и белые шары. Они порознь, есть порядок и W невелика. После встряхивания – шары перемещаются и W – увеличивается и энтропия тоже. И сколько бы не встряхивать потом ящик, никогда черные шары не соберутся у одной стенки, а белые у другой, хотя эта вероятность не равна нулю.

Связь между S и W позволяет несколько иначе сформулировать второе начало термодинамики: **наиболее вероятным изменением энтропии является ее возрастание.**

Энтропия – вероятностная статистическая величина. И утверждение о возрастании энтропии потеряло свою категоричность. Ее увеличение вероятно, но не исключает флуктуации.

На этих рассуждениях Клаузиус в 1877 году и выдвинул гипотезу о тепловой смерти Вселенной (о ней сказано ранее).

1. Больцман один из первых опроверг эту гипотезу и показал, что **закон возрастания энтропии – статистический закон**, т.е. возможны отклонения.

2. Физики Зельдович и Новиков, так же опровергли эту теорию, и показали, что Клаузиус не учел, что Вселенная не стационарна и в будущем не перейдет к одному состоянию, так как она эволюционирует, остается не статичной.

Энтропия системы – максимальна, при достижении системы (замкнутой) равновесного состояния.

8. Третье начало термодинамики

Первое и Второе начало термодинамики не позволяет определить значение энтропии при абсолютном нуле $T = 0$ °К.

На этой основе в 1906 году Вальтер Фридрих Герман Нернст, знаменитый немецкий физик, химик, проведя многочисленные опыты сформулировал тепловую теорему для конденсированных систем, а затем она была распространена Планком на случай любых систем находящихся в термодинамическом равновесии. Как Первое и Второе начала термодинамики теорема Нернста может рассматриваться, как результат обобщения опытных фактов и ее часто называют **третьим началом термодинамики.**

Обычно его формулируют следующим образом: энтропия любой равновесной системы при абсолютном нуле температуры может быть равна нулю. Отсюда следует, что при $T \rightarrow 0$

$$\int_{T_0}^T \frac{dQ}{T}$$

сходится на нижнем пределе, т.е. имеет конечное значение $S(0) = \text{const}$ или $S(0) = 0$, причем равенство нулю рассматривается как наиболее вероятное. А нулевое значение энтропии (меры беспорядка) соответствует отсутствию теплового движения при абсолютном нуле.

При $T = 0$, внутренняя энергия и тепловая функция системы прекращают зависеть от температуры, кроме того используя метод термодинамических функций можно показать, что при $T = 0$, от температуры не зависит коэффициент объемного расширения, термический коэффициент давления и другие параметры системы.

Согласно классическим представлениям при абсолютном нуле температуры, возможно непрерывное множество микросостояний системы.

Объяснение теоремы Нернста можно дать, только на основании квантово-механических представлений.

Третье начало термодинамики иногда формулируют следующим способом: при абсолютном нуле температуры любые изменения термодинамической системы происходят без изменения энтропии.

Принцип Нернста был развит Планком, предположившим, что при абсолютном нуле температуры энергия системы минимальна. Тогда можно считать, что при абсолютном нуле система имеет одно квантовое состояние.

$$S_{T=0} = 0, S = k \ln W, \text{ а } W=1, \text{ то } S_{T=0} = k \ln 1 = 0$$

значит термодинамическая вероятность W при $T = 0$ К должна быть равна 1, что недостижимо.

Следствием Третьего начала является, то что невозможно охладить тело до абсолютного нуля (принцип недостижимости абсолютного нуля температуры). Иначе, был бы возможен вечный двигатель второго рода.

Квантовая теория Планка приводит к выводу, что при абсолютном нуле, частицы обладают энергией меньшей, чем масса частицы.

Лекция 29. Реальные газы

1. Реальные газы
2. Уравнение Ван-дер-Ваальса
3. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса
4. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

7.1. Реальные газы

Как известно, *уравнение состояния устанавливает функциональную связь между давлением P , объемом V , температурой T и числом молей n газа в состоянии равновесия*. Эта связь может выражаться не только в форме уравнения, но также графически или в виде таблиц, которые часто используются, особенно для практических целей.

Самым простым и известным уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа:

$$PV = nRT,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Реальные газы описываются уравнением состояния идеального газа только приближенно, и отклонения от идеального поведения становятся заметными при высоких давлениях и низких температурах, особенно когда газ близок к конденсации.

Для газов с низкой температурой сжижения (He , H_2 , Ne и даже N_2 , O_2 , Ar , CO , CH_4) при давлениях до 50 атм отклонения не превышают 5%, а при давлениях до 10 атм 2%.

Легко конденсирующиеся газы (CO_2 , SO_2 , Cl_2 , CH_3Cl) уже при 1 атм обнаруживают отклонения до 2 – 3%.

Предпринималось много попыток для учета отклонений свойств реальных газов от свойств идеального газа путем введения различных поправок в уравнение состояния идеального газа.

Наибольшее распространение вследствие простоты и физической наглядности получило *уравнение Ван-дер-Ваальса (1873)*.

Первая поправка в уравнении состояния идеального газа рассматривает собственный объем, занимаемый молекулами реального газа. В уравнении Дюпре (1864)

$$P(V - nb) = nRT$$

постоянная b учитывает собственный мольный объем молекул.

При понижении температуры межмолекулярное взаимодействие в реальных газах приводит к конденсации (образование жидкости). Межмолекулярное притяжение эквивалентно существованию в газе некоторого внутреннего давления π (иногда его называют статическим давлением). Изначально величина π была учтена в общей форме в уравнении Гирна (1865)

$$(P + \pi)(V - nb) = nRT$$

Ван-дер-Ваальс в 1873 г. Дал функциональную интерпретацию внутреннего давления. Согласно модели Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами (*силы Ван-дер-Ваальса*) обратно пропорциональны шестой степени расстояния между ними, или второй степени объема, занимаемого газом. Считается также, что силы притяжения суммируются с внешним давлением.

С учетом этих соображений уравнение состояния идеального газа преобразуется в уравнение *Ван-дер-Ваальса*:

$$(V - nb) \left(P + \frac{n^2 a^2}{V^2} \right) = nRT ,$$

или для одного моля

$$(V_m - b) \left(P + \frac{a^2}{V_m^2} \right) = nRT .$$

Помимо Нобелевской премии, Ван-дер-Ваальс получил почетную докторскую степень Кембриджского университета. Кроме того, он являлся членом Нидерландской королевской академии наук и искусств и был избран иностранным членом Французской академии наук, Берлинской королевской академии наук, Московского императорского общества естествоиспытателей, Британского химического общества и американской Национальной академии наук.

Реальные газы – газы, свойства которых зависят от взаимодействия молекул. В обычных условиях, когда средняя потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия много меньше средней кинетической энергии молекул, свойства реальных и идеальных газов отличаются незначительно. Поведение этих газов резко различно при высоких давлениях и низких температурах, когда начинают проявляться квантовые эффекты.

Я.Д. Ван-дер-Ваальс для объяснения свойств реальных газов и жидкостей, предположил, что на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения. Межмолекулярные взаимодействия имеют электрическую природу и складываются из сил притяжения (ориентационных, индукционных) и сил отталкивания.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами — молекулами, обладающими дипольными или квадрупольными моментами. Сила притяжения между молекулами зависит от их взаимной ориентации, поэтому они и называются ориентационными. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул, но среднее по всем ориентациям значение силы не равно нулю (рисунок 7.1).

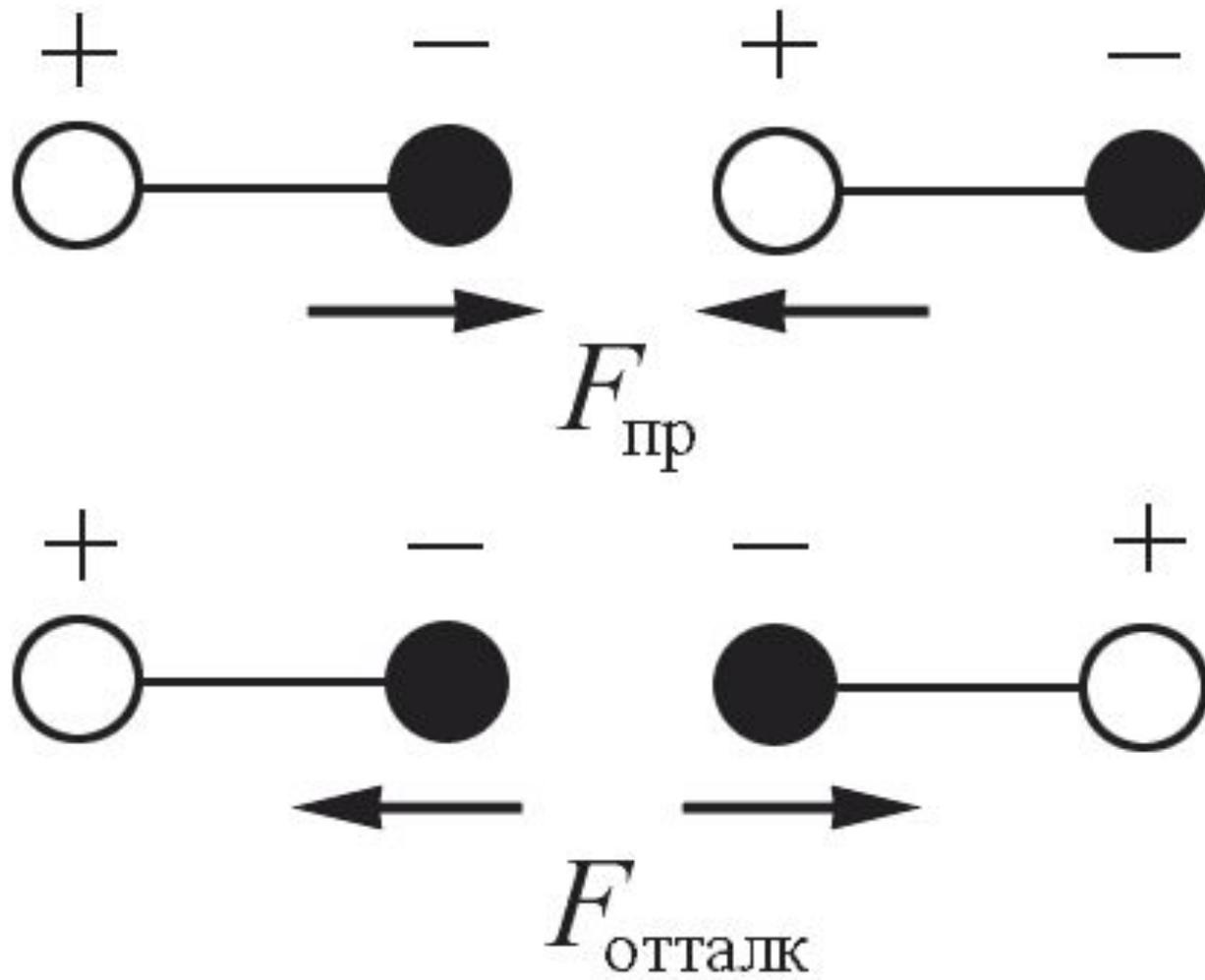


Рисунок
7.1

Среднее значение потенциальной энергии ориентационного межмолекулярного взаимодействия равно $U_{\text{ор}}(r) \sim P_1 P_2 r^{-6}$, где P_1, P_2 – дипольные моменты взаимодействующих молекул. Сила ориентационного взаимодействия $F_{\text{ор}} = -\partial U / \partial r \sim r^{-7}$ убывает с расстоянием значительно быстрее, чем кулоновская сила взаимодействия заряженных частиц $F_{\text{кул}} \sim r^{-2}$.

Индукционные (поляризационные) силы действуют между полярной и неполярной молекулами, а также между полярными молекулами. Полярная молекула создает электрическое поле, которое поляризует другую молекулу – индуцирует в ней дипольный момент. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия в этом случае пропорциональна дипольному моменту p_1 полярной молекулы и поляризуемости второй молекулы:

$$U_{\text{инд}} \sim p_1 \alpha_2 r^{-6}.$$

Индукционные силы убывают по тому же закону, что и ориентационные $F_{\text{инд}} \sim r^{-7}$.

Дисперсионное молекулярное взаимодействие возникает благодаря виртуальному нарушению электронейтральности молекулы в отдельные моменты времени. Мгновенный диполь поляризует соседние молекулы – возникает взаимодействие мгновенных диполей.

Данное взаимодействие называется дисперсионным, его энергия определяется поляризуемостью молекул α_1, α_2 : $U(r) \sim \alpha_1 \alpha_2 r^{-6}$, а сила убывает по закону $F_{\text{дисп}} \sim r^{-7}$. Обычно дисперсионные силы превосходят ориентационные и индукционные. Например, при взаимодействии таких полярных молекул, как CO, HI, HBr и др., $F_{\text{дисп}}$ в десятки и сотни раз превосходят все остальные.

Отметим, что все три силы и энергии одинаковым образом убывают с расстоянием

$$F = F_{op} + F_{инд} + F_{дисп} \sim r^{-7},$$

$$U = U_{op} + U_{инд} + U_{дисп} \sim r^{-6}.$$

Силы отталкивания действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда происходит взаимодействие электронных оболочек атомов, входящих в состав молекул. Принцип Паули запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Возникающие при этом силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения от индивидуальных особенностей молекул.

К хорошему согласию с данными экспериментов приводит допущение, что потенциальная энергия сил отталкивания возрастает с уменьшением расстояния по закону $U_{\text{от}}(r) \sim r^{-12}$, а, соответственно, сила отталкивания растет как $F_{\text{от}} \sim r^{-13}$. Полагаем, что $U(r = \infty) = 0$ — при больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия равна нулю. В этом случае кривая взаимодействия описывается потенциалом Леннарда-Джонса (рисунок 7.2)

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12}$$

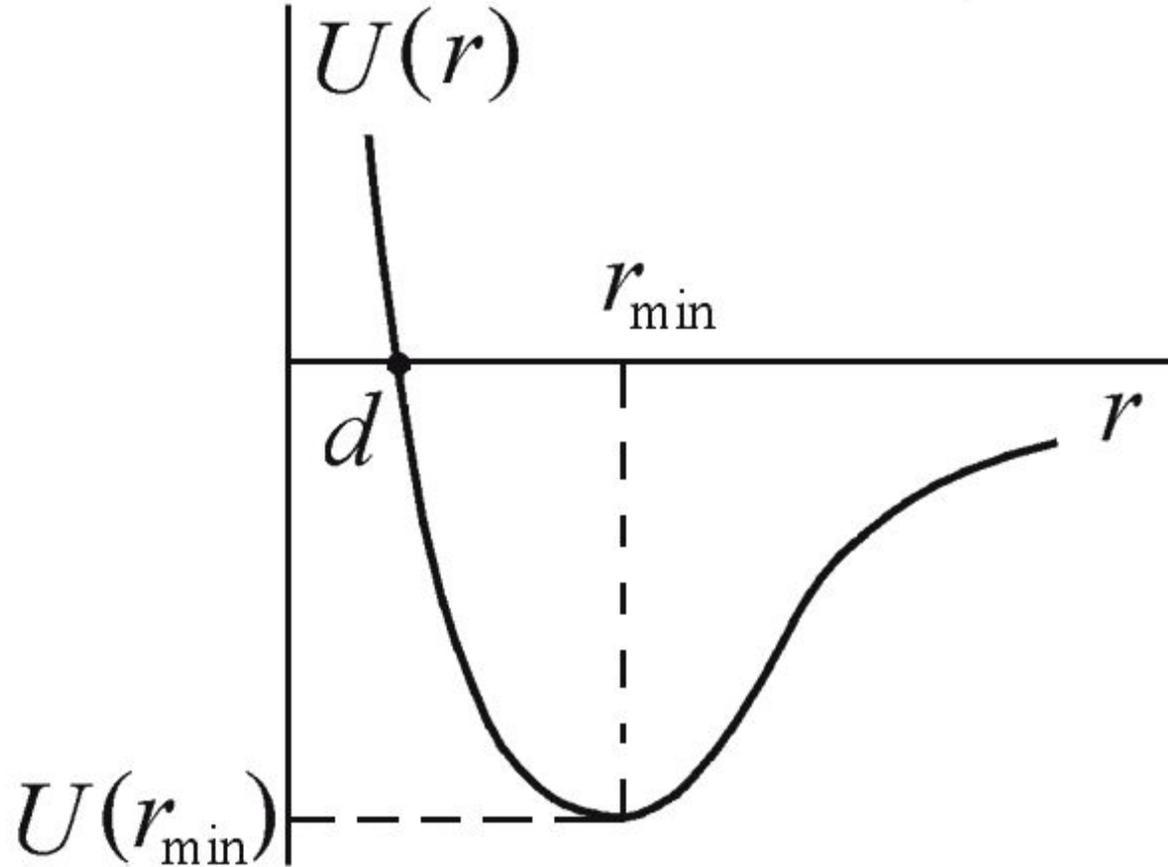


Рисунок 7.2

Глубина потенциала равна $U(r_{\min}) = -a^2/4b$ при $r_{\min} = (2b/a)^{1/6}$ – расстоянии, соответствующем наибольшей энергии связи молекул. Отметим, что в данном потенциале не учтены ориентационные взаимодействия, существенные для многоатомных молекул и кристаллов.

7.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса — одно из первых уравнений состояния реального газа, которое было предложено в 1873 г. голландским физиком Ван-дер-Ваальсом. Данное уравнение учитывает конечные размеры всех молекул, что становится существенным при больших давлениях, а также притяжение молекул в результате межмолекулярного взаимодействия.

Учтем влияние конечных размеров молекул на уравнение состояния реального газа. Давление определяется средней кинетической энергией теплового движения всех молекул

$$P = nkT.$$

При конечных размерах молекул, имеющих радиус r , область $4\pi(2r)^3/3$ вокруг каждой из молекул будет недоступна для попадания в нее другой неточечной молекулы.

В результате в сосуде, содержащем N молекул конечных размеров, область объемом $(N/2)4\pi(2r)^3/3 = 4NV_{\text{молек}}$ ($V_{\text{молек}} = 4\pi r^3/3$ – объем одной молекулы) будет недоступна для столкновений. Поэтому можно считать, что половина всех молекул занимает объем $b = 4NV_{\text{молек}}$ и покоится, а другая половина представляет собой точечные молекулы и движется с удвоенной кинетической энергией, обладая температурой $T' = 2T$.

Объем, доступный точечным молекулам, будет равен $V - b$, а давление, оказываемое на стенки сосуда, определяется точечными подвижными молекулами ($N' = N/2$, $T' = 2T$):

$$P = n'kT' = \frac{N'}{V - 4NV_{\text{молек}}} kT' = \frac{NkT}{V - 4NV_{\text{молек}}}.$$

Если в сосуде находится один моль газа, то уравнение состояния примет вид ($N = N_A$, $N_A k = R$, $b = 4N_A V_{\text{молек}}$)

$$P(V - b) = RT.$$

Для $\nu = m/\mu$ молей газа уравнение состояния газа с учетом конечного размера молекул

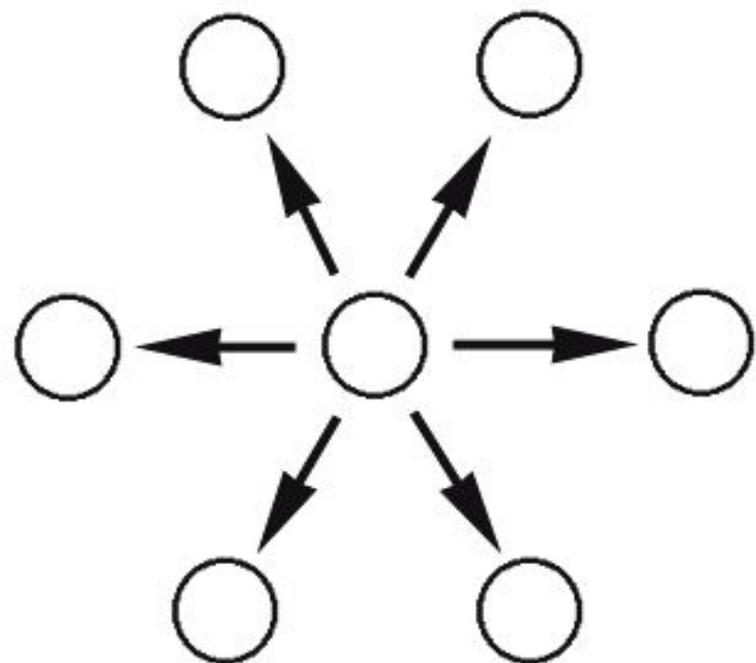
примет вид

$$P(V - \nu b) = \nu RT.$$

Отметим, что это уравнение является приближенным и выведено в предположении только парных столкновений. При больших давлениях это условие уже не выполняется, и возможно одновременное соприкосновение трех и более частиц, а такие случаи были исключены из рассмотрения.

Рассмотрим теперь влияние сил притяжения на уравнение состояния идеального газа. Будем считать для простоты частицы газа точечными. Наличие сил притяжения между ними, действующих на больших расстояниях, приводит к появлению дополнительного внутреннего воздействия на газ.

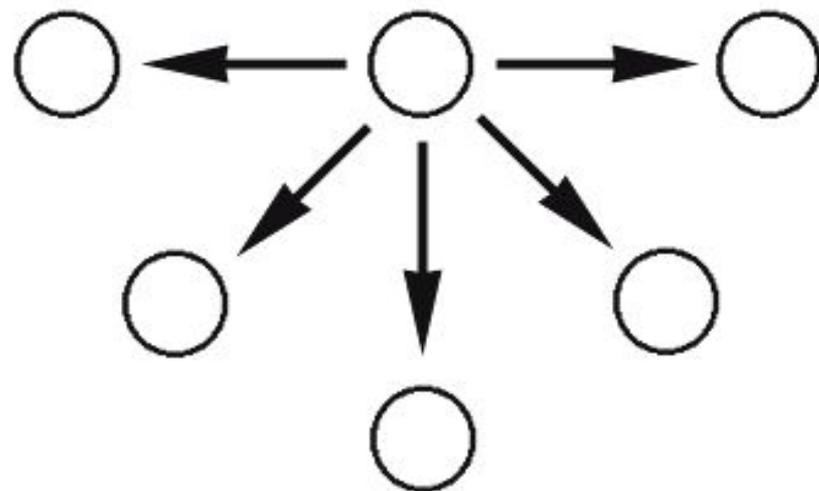
Это обусловлено тем, что в то время как в объеме газа действие сил притяжения между молекулами в среднем уравнивается, на границе газ – стенка сосуда действие сил притяжения со стороны газа остается не скомпенсированным, и появляется избыточная сила, направленная в сторону газа (рисунок 7.3).



$$F_{\text{сум}} = 0$$

Стенка сосуда

A horizontal line with diagonal hatching below it, representing a boundary or vessel wall.



$$F_{\text{сум}} \neq 0$$

Рисунок 7.3

Дополнительное внутреннее давление пропорционально числу частиц, приходящихся на единицу площади границы n_S и силе взаимодействия этих частиц с другими частицами газа, находящимися в единице объема n_V .

В результате избыточное внутреннее давление P_i (i – intrinsic) будет пропорционально квадрату концентрации числа частиц

$$P_i \sim n_S n_V \sim N^2/V^2,$$

где N – полное число частиц в сосуде объема V . Если $N = N_A$ – в сосуде находится один моль газа, то запишем

$$P_i = a/V^2,$$

где a – постоянная величина, своя для каждого сорта газа. В случае ν -молей имеем

$$P_i = \nu^2 a/V^2.$$

С учетом внутреннего давления уравнение состояния примет вид

$$P + P_i = nkT.$$

Причем давление P_i не зависит от материала стенки, в противном случае удалось бы создать вечный двигатель первого рода. Роль стенки может играть и сам газ. Достаточно для этого выполнить мысленное сечение произвольной плоскостью любой внутренней области объема газа.

Полученное уравнение с учетом выражения для P_i переходит в новое уравнение состояния реального газа при наличии сил притяжения

$$(P + v^2 a/V^2)V = vRT.$$

Учитывая совместное действие сил притяжения и сил отталкивания и полученные поправки для объема и давления в уравнении Менделеева-Клапейрона, получим уравнение Ван-дер-Ваальса для реального газа

$$(P + v^2 a/V^2)(V - vb) = vRT.$$

Данное уравнение справедливо при условии $\nu b \ll V$ и $\nu^2 a / V^2 \ll P$. Помимо этого предполагается, что частицы газа сферически симметричны. Поскольку реально это не так, то даже для неплотных газов величины a и b зависят от температуры (см. табл. 7.1).

**Константы Ван-дер-Ваальса и критические
данные**

Таблица 7.1.

	P_k ат	V_k м ³ /кмоль	T_k К	a , ат·м ⁶ / кмоль ²	b , м ³ /кмоль	$R/N_A k$
НСl	86	0,060	324,6	0,922	0,020	0,469
H ₂	13,2	0,065	33,2	0,194	0,022	0,813
He	2,34	0,058	5,2	0,035	0,024	0,821
H ₂ O	225	0,055	647,3	5,65	0,031	0,602
O ₂	51,4	0,075	154,3	1,40	0,032	0,768
N ₂	34,8	0,090	126,0	1,39	0,039	0,782
CO ₂	75	0,096	304,1	3,72	0,043	0,745

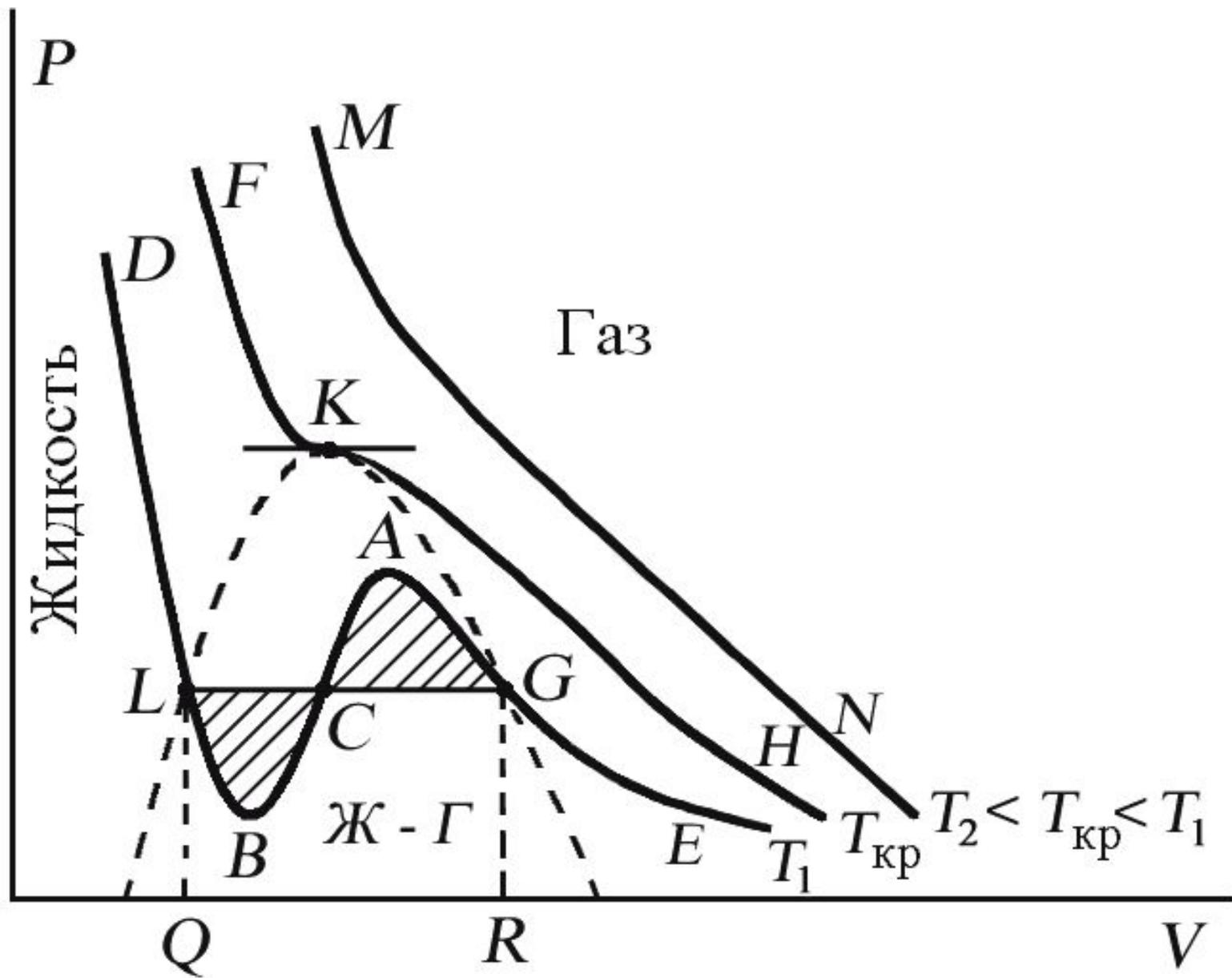
Примечание. Константы a и b выбраны таким образом, чтобы получить оптимальное согласование уравнения Ван-дер-Ваальса с измеренными изотермами для комнатной температуры. Для плотных газов уравнение Ван-дер-Ваальса как количественное соотношение не годится. Однако качественно оно позволяет описывать поведение газов при высоких давлениях, конденсацию газов и переход газов в критическое состояние.

7.3. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса

Проанализируем изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса – зависимости P от V для реального газа при постоянной температуре. Умножив уравнение Ван-дер-Ваальса на V^2 и раскрыв скобки, получаем

$$PV^3 - (RT + bP) vV^2 + av^2V - abv^3 = 0.$$

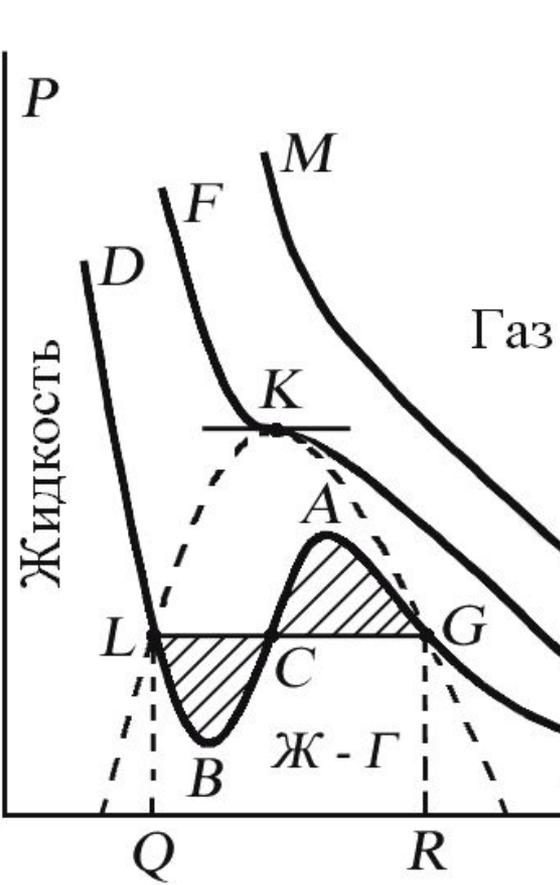
Поскольку данное уравнение имеет третью степень относительно V , а коэффициенты при V действительны, то оно имеет либо один, либо три вещественных корня – т.е. изобара $P = \text{const}$ пересекает кривую $P = P(V)$ в одной или трех точках, как это изображено на рисунок 7.4. Причем с повышением температуры мы перейдем от немонотонной зависимости $P = P(V)$ к монотонной однозначной функции.



Рисунок

Изотерма при $T_{\text{кр}}$, которая разделяет немонотонные $T < T_{\text{кр}}$ и монотонные $T > T_{\text{кр}}$ изотермы, соответствует изотерме при критической температуре. При температуре выше критической зависимость $P = P(V)$ является однозначной монотонной функцией объема. Это означает, что при $T > T_{\text{кр}}$ вещество находится только в одном — газообразном состоянии, как это имело место у идеального газа.

При температуре газа ниже критической такая однозначность исчезает, а это означает возможность перехода вещества из газообразного в жидкое и наоборот. На участке ACB изотермы T_1 давление растет с увеличением объема $(dP/dV) > 0$. Данное состояние неустойчиво, поскольку здесь должны усиливаться малейшие флуктуации плотности.

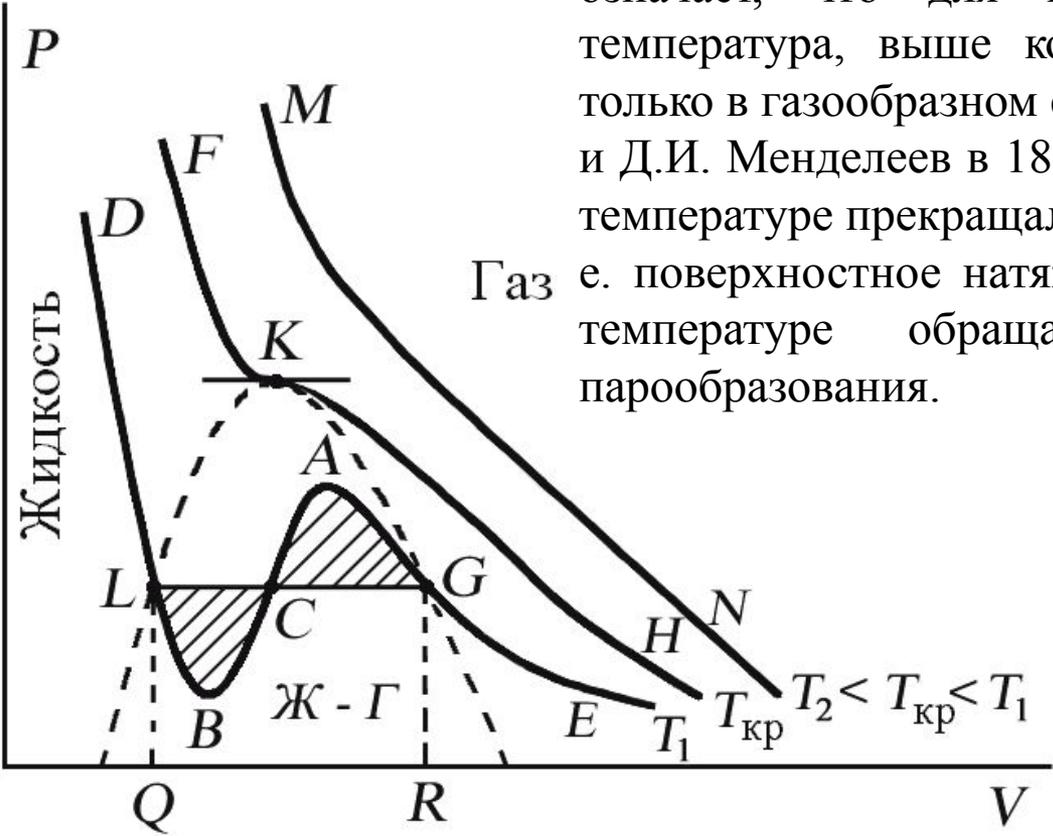


Поэтому область BCA не может устойчиво существовать. В областях DLB и AGE давление падает с увеличением объема $(dP/dV)T < 0$ – это необходимое, но не достаточное условие устойчивого равновесия. Эксперимент показывает, что система переходит из области устойчивых состояний GE (газ) в область устойчивых состояний LD (жидкость) через двухфазное состояние (газ – жидкость) GL вдоль горизонтальной изотермы GCL .

При квазистатическом сжатии, начиная с точки G , система распадается на 2 фазы – жидкость и газ, причем плотности жидкости и газа остаются при сжатии неизменными и равными их значениям в точках L и G соответственно. При сжатии количество вещества в газообразной фазе непрерывно уменьшается, а в жидкой фазе – увеличивается, пока не будет достигнута точка L , в которой все вещество перейдет в жидкое состояние.

Наличие критической точки на изотерме Ван-дер-Ваальса означает, что для каждой жидкости существует такая температура, выше которой вещество может существовать только в газообразном состоянии. К этому заключению пришел и Д.И. Менделеев в 1861 г. Он заметил, что при определенной температуре прекращалось поднятие жидкости в капиллярах, т. е. поверхностное натяжение обращалось в нуль. При той же температуре обращалась в нуль скрытая теплота парообразования.

Такую температуру Менделеев назвал температурой абсолютного кипения. Выше этой температуры, согласно Менделееву, газ не может быть сконденсирован в жидкость никаким увеличением давления.



Критическую точку K мы определили как точку перегиба критической изотермы, в которой касательная к изотерме горизонтальна (рисунок 7.5). Ее можно определить также как точку, в которую в пределе переходят горизонтальные участки изотерм при повышении температуры до критической (рисунок 7.5). На этом основан способ определения

критических параметров P_k, V_k, T_k , принадлежащий Эндрюсу.

Строится система изотерм при различных температурах. Предельная изотерма, у которой горизонтальный участок LG переходит в точку, будет критической изотермой, а указанная точка – критической точкой (рисунок 7.5).

Недостаток способа Эндрюса заключается в его громоздкости.

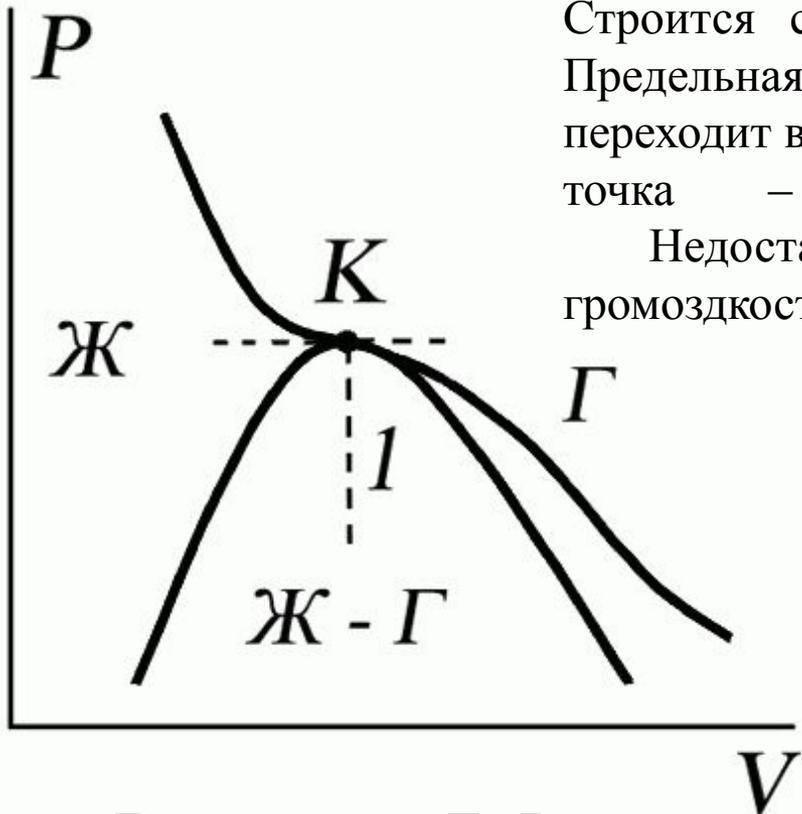


Рисунок 7.5

7.4. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса складывается из внутренней энергии молекул, составляющих газ: кинетической энергии теплового движения центра масс молекул,

равной $\int_0^T C_V dT$ и потенциальной энергии взаимного притяжения молекул.

Потенциальная энергия притяжения молекул равна работе, необходимой для разведения молекул на бесконечное расстояние друг от друга. В этом конечном состоянии молекулы не взаимодействуют друг с другом, а потенциальную энергию можно считать равной нулю. Дополнительное давление газа Ван-дер-Ваальса за счет взаимного притяжения молекул равно a/V_m^2 , и, следовательно, потенциальная энергия взаимодействия равна

$$E_n = \int_{\infty}^{V_m} \left(a / V_m^2 \right) dV_m = -a / V_m$$

Знак «минус» указывает на то, что между молекулами действуют силы притяжения; V_m – молярный объем, $V_m = V/\nu$, $\nu = m/\mu$. Полная энергия одного моля газа Ван-дер-Ваальса определяется соотношением

$$U_m = \int_0^T C_V dT - a / V_m.$$

Если CV не зависит от температуры, то имеем для одного моля

$$Um = CV - a/Vm.$$

Принципиальное значение уравнения Ван-дер-Ваальса определяется следующими обстоятельствами:

1) уравнение было получено из модельных представлений о свойствах реальных газов и жидкостей, а не явилось результатом эмпирического подбора функции $f(p, V, T)$, описывающей свойства реальных газов;

2) уравнение долго рассматривалось как некоторый общий вид уравнения состояния реальных газов, на основе которого было построено много других уравнений состояния;

3) с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса впервые удалось описать явление перехода газа в жидкость и проанализировать критические явления. В этом отношении уравнение Ван-дер-Ваальса имеет преимущество даже перед более точными уравнениями в вириальной форме.

Причиной недостаточной точности уравнения Ван-дер-Ваальса считал ассоциацию молекул в газовой фазе, которую не удастся описать, учитывая зависимость параметров a и b от объема и температуры, без использования дополнительных постоянных. После 1873 г. сам Ван-дер-Ваальс предложил еще шесть вариантов своего уравнения, последнее из которых относится к 1911 г. и содержит пять эмпирических постоянных.

Две модификации уравнения предложил Клаузиус, и обе они связаны с усложнением вида постоянной b . Больцман получил три уравнения этого типа, изменяя выражения для постоянной a . Всего известно более сотни подобных уравнений, отличающихся числом эмпирических постоянных, степенью точности и областью применимости.

Выяснилось, что ни одно из уравнений состояния, содержащих менее 5 индивидуальных постоянных, не оказалось достаточно точным для описания реальных газов в широком диапазоне p , V , T , и все эти уравнения оказались непригодными в области конденсации газов. Из простых уравнений с двумя индивидуальными параметрами неплохие результаты дают уравнения Дитеричи и Бертло.

