

---

# Лекции по физике.

## Молекулярная физика и ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

Реальные газы. Межмолекулярные взаимодействия. Низкие температуры

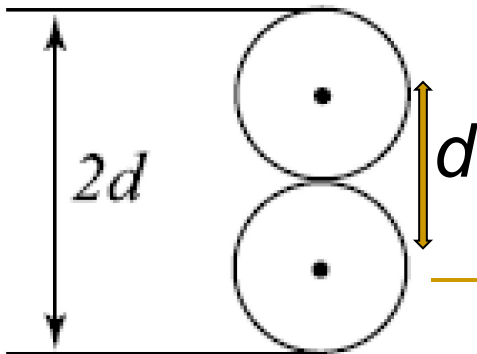
# Реальные газы

- Для реальных газов наблюдается отклонение от закона Клапейрона-Менделеева, 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

Переход идеального газа из неравновесных состояний в равновесное происходит благодаря так называемым **явлениям переноса** — 1) диффузии, 2) теплопроводности и 3) внутреннему трению.

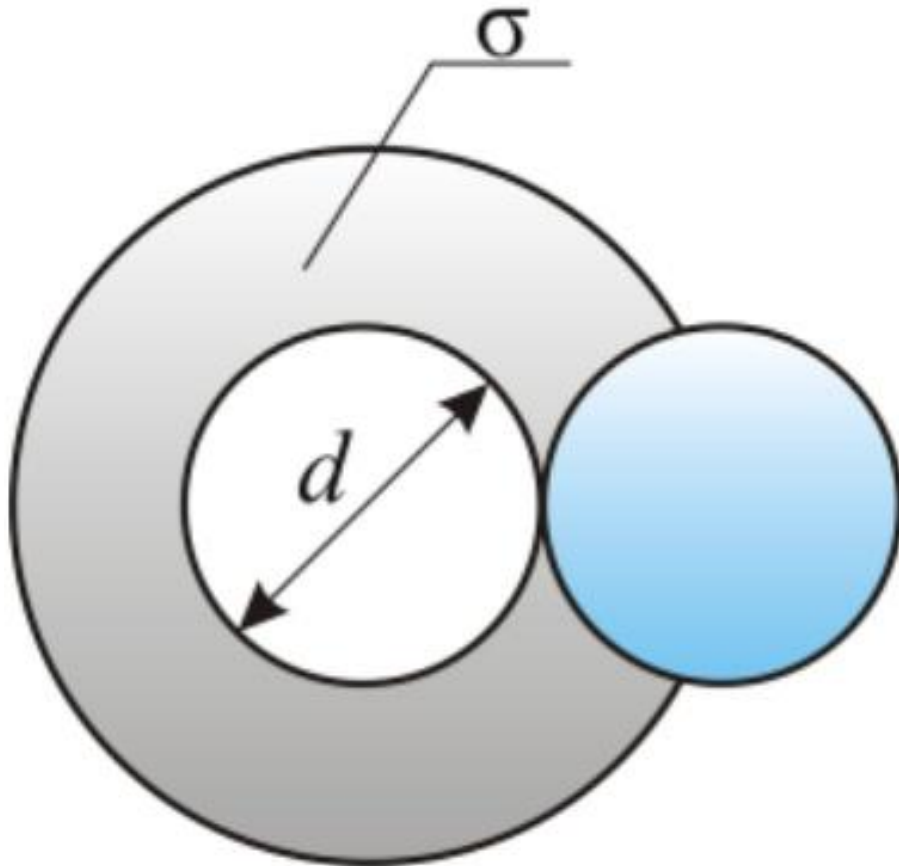
Благодаря этим явлениям происходит непрерывное выравнивание плотности, давления и температуры в пределах объема газа. Это выравнивание происходит как при наличии, так и при отсутствии внешнего воздействия на газ.

**средняя длина свободного пробега молекул  $\lambda$**  – среднее расстояние, которое проходит молекула от одного столкновения до другого.



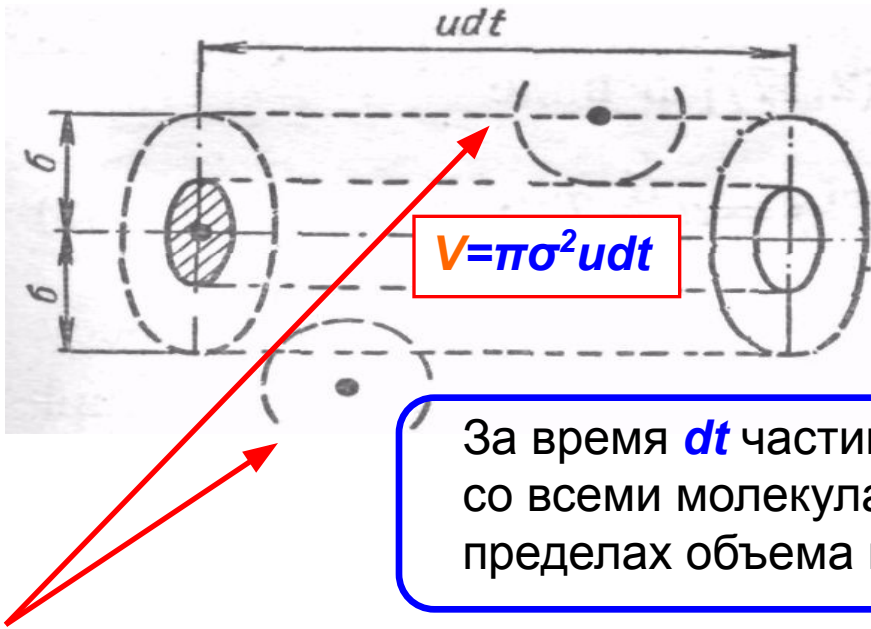
Минимальное расстояние на которое сближаются при столкновении центры молекул, называется **эффективным диаметром молекулы  $d$** .

# Эффективное сечение молекулы



$\sigma$  – эффективное сечение молекулы, т.е. полное поперечное сечение рассеяния, характеризующее столкновение между двумя молекулами

$\sigma = \pi d^2$  – площадь, в которую не может проникнуть центр любой другой молекулы. Здесь  $d$  – диаметр молекулы.



Найдем среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой в единицу времени. Представим молекулу в виде шара диаметром  $\sigma$ , движущегося со средней скоростью  $v_{\text{cp}} = u$ .

За время  $dt$  частица пройдет средний путь  $udt$  и столкнется со всеми молекулами, центры которых находятся в пределах объема цилиндра  $\pi\sigma^2udt$

если центр какой-нибудь молекулы лежит на поверхности этого цилиндра или ближе к его оси, то движущаяся молекула столкнется с ней; если же центр молекулы лежит за пределами указанного цилиндра, то столкновения не произойдет.

Число столкновений, испытываемое молекулой за время  $dt$ , будет, таким образом, равно числу молекул в объеме  $\pi\sigma^2udt$ . Однако точный расчет с учетом относительного движения всех молекул газа дает поправочный множитель  $\sqrt{2}$

$$v = \frac{\sqrt{2\pi\sigma^2 n u dt}}{dt} = \sqrt{2\pi\sigma^2 n u}$$

Число столкновений  
в единицу времени

$n$  – число частиц в единице объема

Тепловые скорости  $\sim$  нескольких сот м/с. Однако из-за большое числа соударений молекула не перемещается за малое время на большие расстояния

длина свободного пробега равна отношению среднего пути, проходимого молекулой за единицу времени (*т.е. скорости  $u$* ) к числу испытываемых за это время столкновений

$$\langle \lambda \rangle = \frac{u}{v} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 n}}$$

Обычно  $\langle \lambda \rangle \sim 10^{-7}$  м, что в 100 раз больше, чем среднее расстояние между молекулами (у газов).

**Вакуум** – степень разрежения газа при которой средняя длина свободного пробега молекул имеет тот же порядок величины, что и размеры сосуда, в котором находится газ

# Явления переноса в газах

Молекулы газа при хаотическом движении, взаимодействуют друг с другом, перемещаются на значительные расстояния. Такие микропроцессы приводят либо к непосредственному переносу массы вещества молекулами, либо к постепенной, от молекулы к молекуле, передаче энергии и импульса в определенном направлении.

Явления переноса – это группа явлений обусловленных *хаотическим* движением молекул и приводящих при этом к *направленному* переносу

*массы* (диффузия),

*кинетической энергии* (теплопроводность) и

*импульса* (внутреннее трение)

На основе молекулярно-кинетической теории можно получить общее уравнение переноса, описывающее все перечисленные явления

Т.о. за единицу времени переносится величина

$$\frac{1}{6} \frac{Sl(H_1 - H_2)}{\Delta\tau} = \frac{1}{6} \frac{Sl(H_1 - H_2)\langle v \rangle}{l} = \frac{1}{6} S\langle v \rangle(H_1 - H_2) \quad (1)$$

Изменение величины  $H$  на единице длины  $dx$  ( $dH/dx$ ) называется **градиентом** величины  $H$ . Т.к.  $(H_1 - H_2)$  это изменение величины  $H$  на расстоянии  $2\langle\lambda\rangle$ , то

$$\frac{dH}{dx} = \frac{(H_1 - H_2)}{2\langle\lambda\rangle}$$

или

$$(H_1 - H_2) = 2\langle\lambda\rangle \frac{dH}{dx}$$

Подставив полученные выражения в (1) и умножив на  $\Delta t$ , получим поток  $G$  переносимой величины  $H$  за промежуток  $\Delta t$  сквозь площадку  $S$ .

$$G = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dH}{dx} S \cdot \Delta t$$

Общее уравнение переноса



# Диффузия

$$G = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{dH}{dx} S \cdot \Delta t$$

Общее уравнение  
переноса

$$\mathbf{Z} = \mathbf{m}$$

$\mathbf{H} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{Z}$  – физическая величина, переносимая молекулами, заключенными в единичном объеме - **ПЛОТНОСТЬ  $\rho$**

$$M = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d\rho}{dx} S \cdot \Delta t = D \frac{d\rho}{dx} S \cdot \Delta t$$

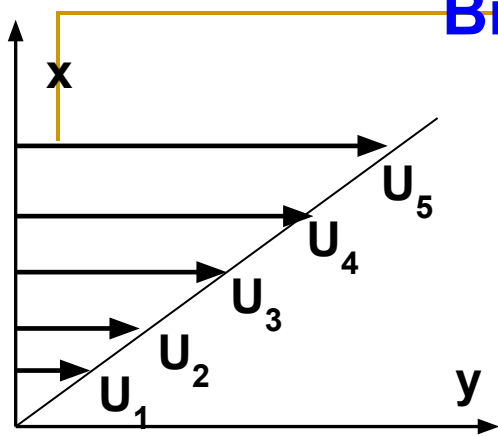
Закон  
Фика

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle$$

Коэффициент диффузии

Частным случаем диффузии является самодиффузия – выравнивание концентрации частиц однородного по составу вещества

# Внутреннее трение



$G = F \cdot \Delta t$  – импульс силы

$$Z = m \cdot U$$

$H = \rho \cdot U$  – импульс обусловленный направленным движением молекул

Молекулы газа движутся хаотически, кроме направления вдоль оси  $y$ . Молекулы переходят из слоя в слой, передавая импульс в направлении  $\perp y$ . В этом заключается явление внутреннего трения.

$$F \cdot \Delta t = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d(\rho U)}{dx} S \cdot \Delta t$$

$$F = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho \frac{dU}{dx} S = \eta \frac{dU}{dx} S$$

Сила внутреннего трения

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \rho$$

коэффициент внутреннего трения (вязкости)

# Межмолекулярное взаимодействие

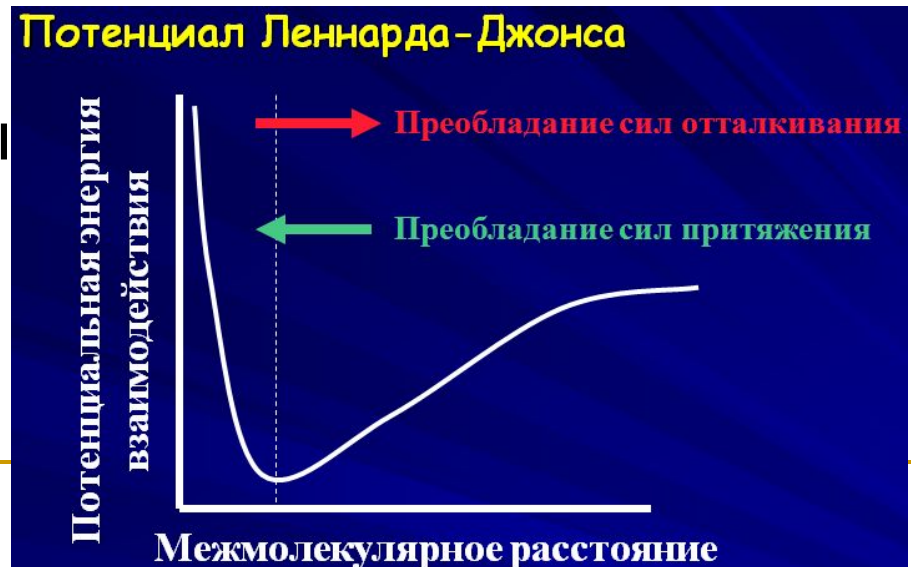
- Межмолекулярные силы притяжения
  - **Поляризационные** силы обусловлены несимметричностью распределения зарядов в нейтральной в целом молекуле
  - **Дисперсионные силы** обусловлены появлением наведённой поляризации при сближении молекул
- Силы отталкивания возникают на малых расстояниях из-за взаимного 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  $v$  молей:

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

или:

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

---

«поправки», внесенные в уравнение состояния идеального газа:

$a/V^2$  – величина, учитывающая взаимодействие молекул и обратно пропорциональным квадрату удельного объема (объема одного моля газа)

$b$ - величина, учитывающая собственный объем молекул. Как показывают расчеты она должна равняться  $4V_i$  ( $V_i$  - собственный объем молекул)

Величины  $a$  и  $b$  уравнения Ван-дер-Ваальса имеют различные значения для различных газов; их можно найти, измеряя объем, давление и температуру данного газа в различных состояниях.

# 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 Ван-дер-Ваальса. Оно так же является полуэмпирическим. При умеренных давлениях оно лучше чем уравнение Ван-дер-Ваальса, но зато при высоких давлениях совершенно непригодно

# Другие уравнения состояния

В критических точках можно считать, что  $\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{T=T_c} = 0$ , и  $\left. \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right|_{T=T_c} = 0$ ,

- Уравнение Бертло:

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

- Уравнение Клаузиуса:

что приводит к значениям коэффициентов  $a$  и  $b$ :

$$a = 3T_c p_c v_c^2$$

$$b = \frac{v_c}{3}$$

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

здесь улучшение достигается за счёт введения третьего параметра

# Другие уравнения состояния

- Уравнение Камерлинг-Оннеса:  
$$P \cdot V = R \cdot T(1 + B_2(T)/V + B_3(T)/V^2 + \dots),$$
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 Ван-дер-Ваальса 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

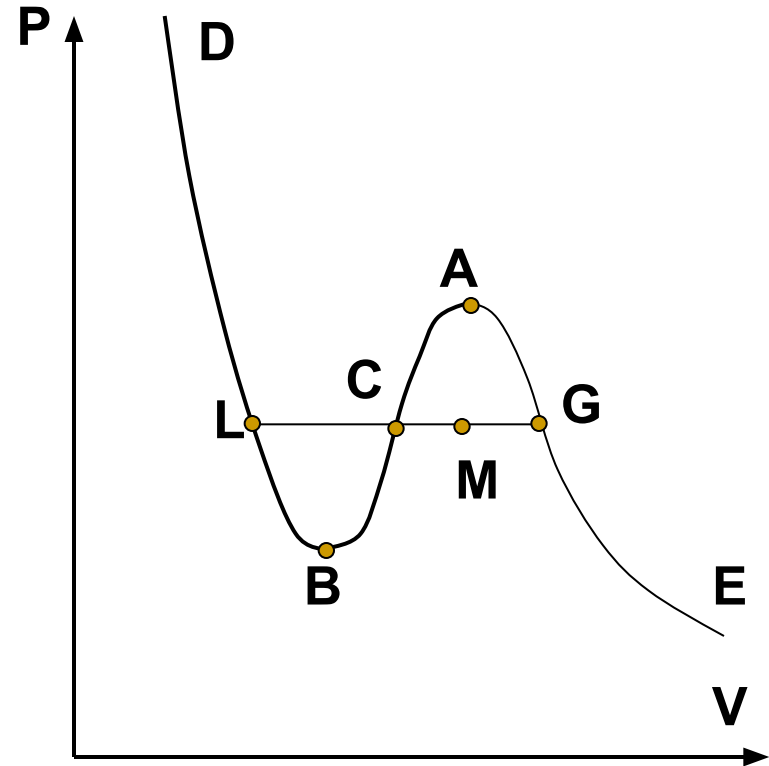
газ	$\text{H}_2$	He	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$
$K_K$	3,03	3,13	3,42	3,42	4,46	4,49

- Расхождение экспериментальных и теоретических значений свидетельствует о неточности уравнения Ван-дер-Ваальса.



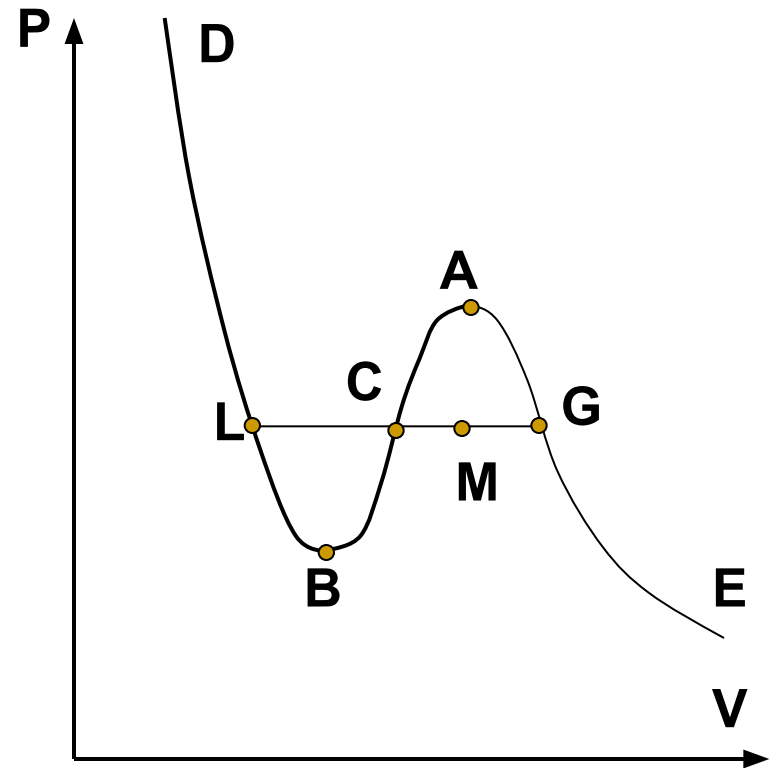
# Изотермы реальных газов

- 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

**Перегретая (метастабильная) жидкость** — жидкость, нагретая выше температуры кипения. Перегретая жидкость является примером метастабильного состояния, в ряде энергетических и технологических режимов вызывает такие специфические динамические явления, как взрывообразное вскипание за счёт запасённого тепла, неустойчивость поверхности раздела жидкость-пар, формирование фронта фазового перехода.

Пример:

Аргон, атмосферное давление:

- $T_{\text{насыщения}} = -186 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_{\text{достижимого перегрева}} = -142 \text{ }^\circ\text{C}$ .

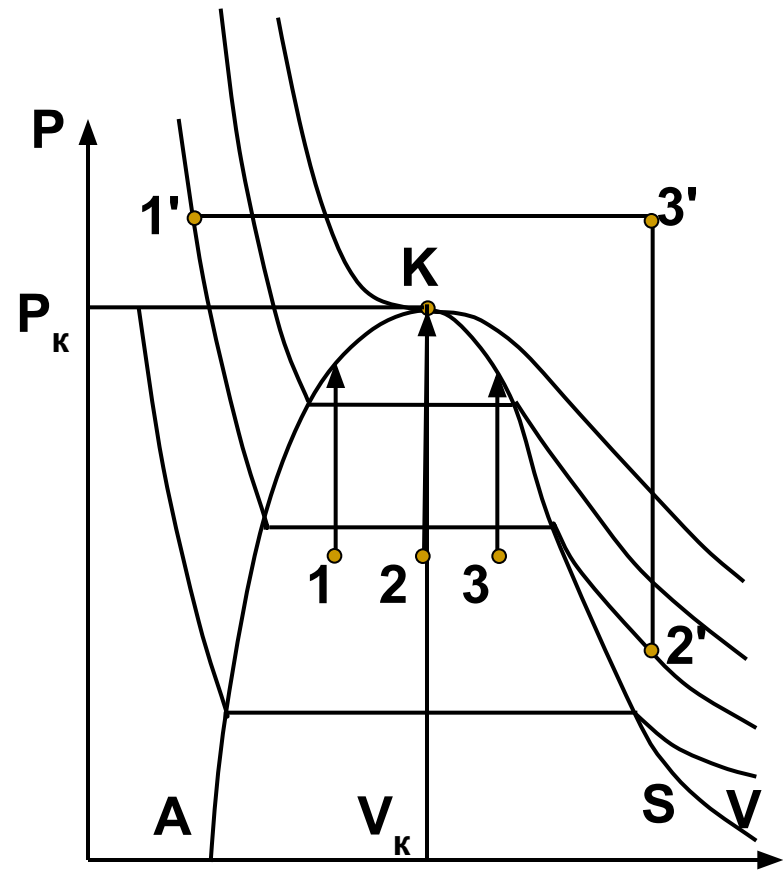
Как видно, на опыте достигается перегрев в 44 градуса.

Вода позволяет устойчивый перегрев до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нагретая до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  вода может существовать в жидком состоянии при атмосферном давлении на протяжении времени порядка микросекунд.

Перегретую жидкость можно получить, нагревая воду в микроволновке. Это — очень частая причина ожогов, когда вода, кажется некипящей, но после легкого толчка вода начинает быстро кипеть.

# 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



Рассмотрим изохорические, изобарические и изотермические процессы, при которых вещество переходит из одного состояния в другое

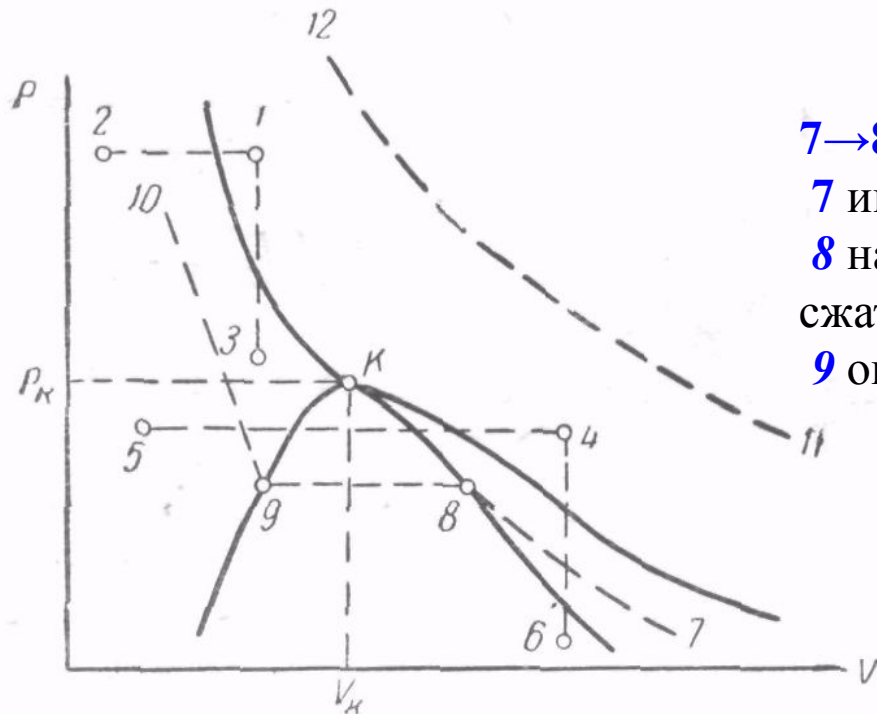


**1→2**: изобарическое сжатие, сопровождаемое охлаждением. Вещество переходит из газообразного состояния «сразу» в жидкое, как только  $T$  станет меньше критической

**1→3**: изохорическое охлаждение. Вещество также скачком переходит из газообразного состояния в жидкое.

**4→5**: если изобарическое сжатие производить при давлении, меньшем критического, то газ сначала переходит в ненасыщенный пар, затем становится насыщенным, а при дальнейшем сжатии (и охлаждении) постепенно конденсируется в жидкость.

**4→6**: изохорическое охлаждение. В отличие от **1→3** производится при удельном объеме, большем, чем критический удельный объем; охлаждаемый газ проходит через область ненасыщенного пара, превращается в насыщенный и затем частично конденсируется.



**7→8→9→10**: изотермический процесс.

**7** имеется ненасыщенный пар

**8** насыщенное состояние, в которое путем сжатия переводится пар

**9** окончание постепенной конденсации,

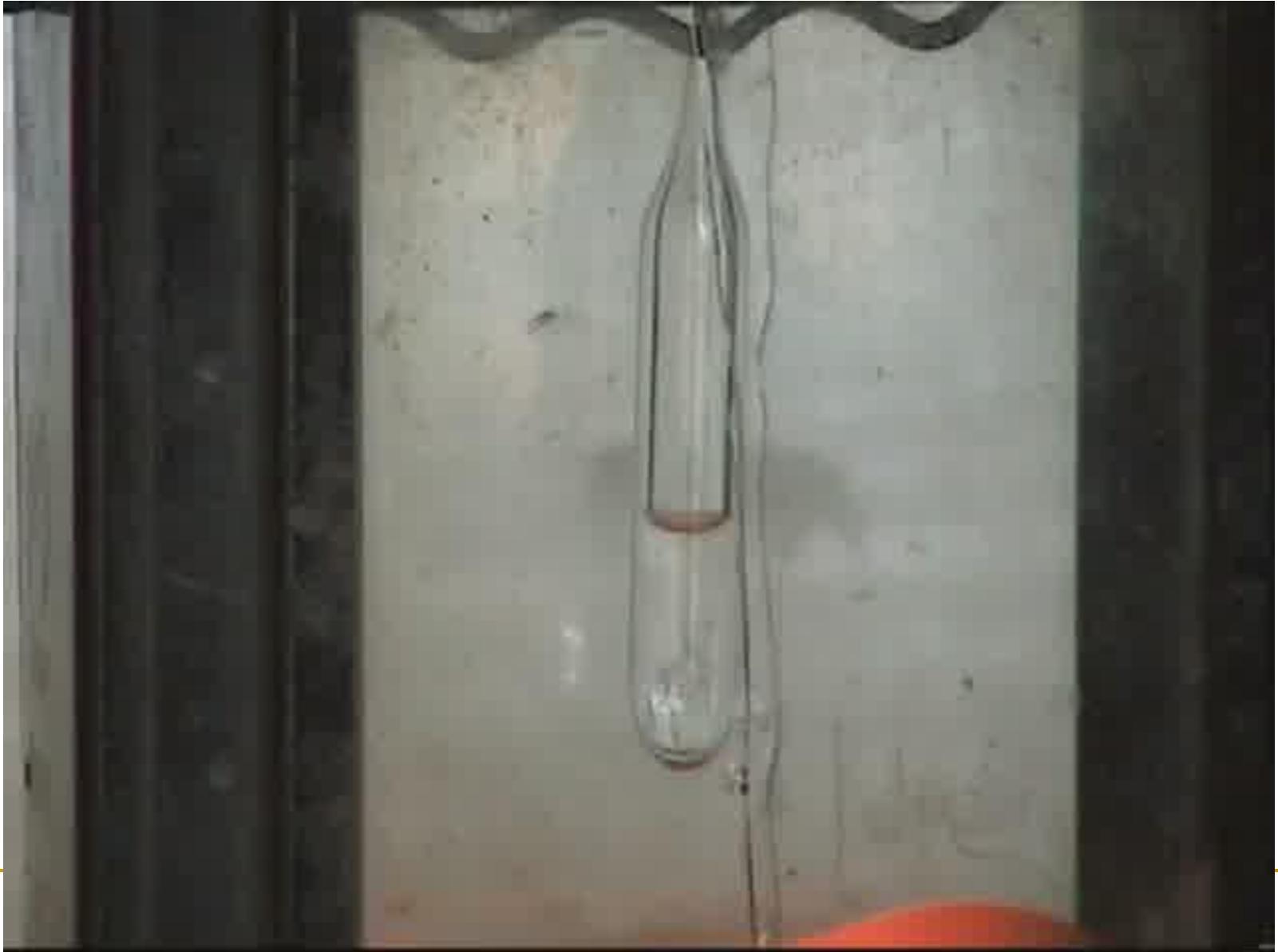
**9→10**: изотермическое сжатие жидкости.

**11→12**: изотермический процесс протекающий при температуре выше критической. Вещество все время остается в газообразном состоянии; таким образом, путем изотермического сжатия нельзя превратить газ в жидкость, если температура этого процесса выше критического значения.

Для сжижения газа совершенно *необходимо охладить его до температуры **ниже** критической.*

Если изотермический процесс **7→8→9→10**: производить с тщательно очищенным веществом, лишенным всяких посторонних примесей, и сам процесс вести достаточно медленно, то можно наблюдать так называемые метастабильные состояния

# Критическое состояние

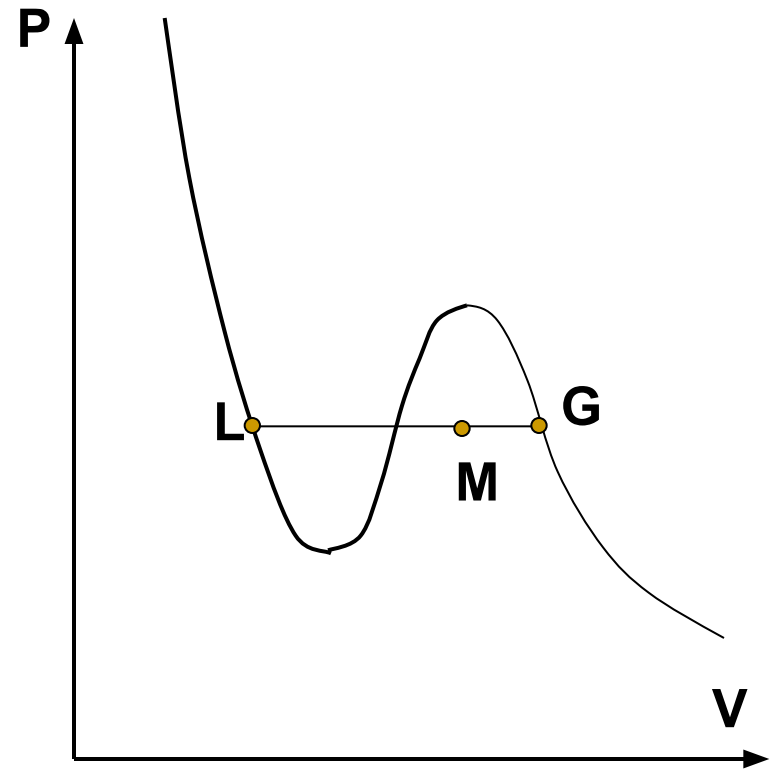


- Впервые явление критического состояния вещества было обнаружено в 1822 году Шарлем Каньяром де Ла-Туром, а в 1860 году повторно открыто Д.И.Менделеевым. Систематические исследования начались с работ Томаса Эндрюса. Практически явление критической точки можно наблюдать при нагревании жидкости, частично заполняющей запаянную трубку. По мере нагрева мениск постепенно теряет свою кривизну, становясь всё более плоским, а при достижении критической температуры перестает быть различимым.



# 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  $LM$ :  
$$MG/LM = m_{\text{ж}}/m_{\text{г}}$$



# Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса.

Потенциальная энергия межмолекулярных сил взаимодействия вычисляется как работа, которую совершают эти силы при разведении молекул на бесконечность:

$$U_p = \int_V^{\infty} \left( -\frac{a}{V^2} \right) dV = \frac{a}{V} \Big|_V^{\infty} = -\frac{a}{V}.$$

- Для однофазных состояний:

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

где  $c_V$  — молярная теплоемкость при постоянном объёме, которая предполагается не зависящей от температуры.

# 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

## История физики низких температур

Основные этапы развития физики низких температур были связаны с сжижением газов, которые позволяли проводить измерения при температуре равной температуре кипения.

- В **1898 году** В 1898 году **Джеймсом Дьюаром** получено около 20 см<sup>3</sup> жидкого водорода.
- В **1906 году** В 1906 году **Хейке Камерлинг-Оннесом** налажена линия полупромышленного получения жидкого водорода, дающая до 4 л/ч.
- В **1908 году** В 1908 году **Хейке Камерлинг-Оннес** В 1908 году Хейке Камерлинг-Оннес сумел добиться конденсации жидкого гелия в объёме 60 см<sup>3</sup> (**Нобелевская премия по физике** В 1908 году Хейке Камерлинг-Оннес сумел добиться конденсации жидкого гелия в объёме 60 см<sup>3</sup> (Нобелевская премия по физике за **1913 год** В 1908 году Хейке Камерлинг-Оннес сумел добиться конденсации жидкого гелия в объёме 60 см<sup>3</sup> (Нобелевская премия по физике за 1913 год). Для опыта потребовалось 20 литров жидкого водорода, полученного при помощи линии, созданной двумя годами ранее. Низкие температуры, необходимые для конденсации гелия, были достигнуты при **адиабатическом** В 1908 году Хейке Камерлинг-Оннес сумел добиться конденсации жидкого гелия в объёме 60 см<sup>3</sup> (Нобелевская премия по физике за 1913 год). Для опыта потребовалось 20 литров жидкого водорода, полученного при помощи линии, созданной двумя годами ранее. Низкие температуры, необходимые для конденсации гелия, были достигнуты при адиабатическом **дросселировании** водорода.
- В **1930 году** В 1930 году **Виллем Хендрик Кеезом** В 1930 году Виллем Хендрик Кеезом обнаруживает наличие **фазового перехода** в жидком гелии при температуре 2,17 К и давлении насыщенных паров 0,005 МПа. Называет фазу, устойчивую выше 2,17 К гелием-I, и фазу, устойчивую ниже 2,17 К гелием-II. Также наблюдает связанные с этим аномалии в теплопроводности (даже называет гелий-II «сверхтеплопроводным»), теплоёмкости, текучести гелия.
- В **1938 году** В 1938 году **П. Л. Капица** В 1938 году П. Л. Капица открыл **сверхтекучесть** В 1938 году П. Л. Капица открыл сверхтекучесть гелия-II (**Нобелевская премия по физике** В 1938 году П. Л. Капица открыл сверхтекучесть гелия-II (Нобелевская премия по физике за **1978 год** В 1938 году П. Л. Капица открыл сверхтекучесть гелия-II (Нобелевская премия по физике за 1978 год). Квантово-механическое объяснение явления было