

го отталкивания ($F_r > 0$ при $r < r_0$). Следовательно, этот процесс связан с уменьшением кинетической энергии молекул. К моменту максимального сближения молекул ($r = r_1$) вся их кинетическая энергия оказывается полностью израсходованной на совершение работы против сил отталкивания:

$$\omega_{к_1} = 0,$$

а их взаимная потенциальная энергия $\omega_{п}$ совпадает с полной энергией ω :

$$\omega_{п_1} = \omega = \omega_{п} + \omega_{к_1}. \quad (13.7)$$

Из уравнения (13.7) следует, что r_1 равно значению абсциссы точки пересечения кривой $\omega_{п}(r)$ с горизонтальной прямой $\omega_{п} = \omega$ (см. рис. 13.2).

При прочих равных условиях расстояние r_1 тем меньше, чем больше кинетическая энергия молекул, т. е. чем выше температура газа. Однако при малых r потенциальная энергия $\omega_{п}$ очень быстро растет с уменьшением r . Поэтому даже значительное изменение температуры газа вызывает сравнительно небольшое изменение величины r_1 . В первом приближении можно считать, что r_1 зависит только от химической природы газа. Это результат того, что силы взаимного отталкивания между молекулами очень быстро увеличиваются при уменьшении расстояния между ними (рис. 13.1). Расстояние r_1 представляет собой не что иное, как введенный в § 11.4 эффективный диаметр молекул d .

§ 13.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

1. Из сказанного в предыдущем параграфе ясно, что в первом приближении молекулы реального газа можно уподобить абсолютно твердым шарикам с диаметром d , между которыми действуют только силы взаимного притяжения. Учитывая конечные размеры молекул, мы тем самым приближенно принимаем во внимание действие сил взаимного отталкивания между ними.

Такая модель газа, принятая голландским физиком Я. Ван-дер-Ваальсом, позволила ему получить уравнение состояния реального газа, более совершенное, чем уравнение Менделеева—Клапейрона.

2. Каждая молекула реального газа имеет объем $\tilde{v} = \frac{1}{6} \pi d^3$. Поэтому молекулы газа движутся в сосуде менее свободно, чем «точечные» молекулы идеального газа. Ван-дер-Ваальс учел собственный объем молекул газа путем замены в уравнении Менделеева—Клапейрона

$$pV_{\mu} = RT$$

полного объема V_{μ} сосуда, занимаемого молекул газа, на так называемый «свободный» объем

$$V_{\mu}^* = V_{\mu} - b, \quad (13.8)$$

где b — поправка Ван-дер-Ваальса, зависящая от собственного объема молекул \tilde{v} .

Докажем, что поправка b в четыре раза больше собственного объема всех N_A молекул одного моля газа (N_A — число Авогадро):

$$b = 4N_A \tilde{v}. \quad (13.9)$$

Для доказательства рассмотрим сферу радиуса d , центр которой совпадает с центром произвольной молекулы. Внутри этой сферы не могут находиться центры других молекул. Объем этой сферы — «запрещенный» объем v_3 для центров всех молекул, соударяющихся с данной. Он в восемь раз больше собственного объема молекулы:

$$v_3 = \frac{4}{3} \pi d^3 = 8\tilde{v}.$$

Вероятность одновременного соударения трех и большего числа молекул при обычных плотностях газа очень мала. Поэтому можно ограничиться случаями соударения только двух молекул. Объем v_3 дважды учитывает каждую молекулу: один раз как ударяющую, другой раз как ударяемую. Поэтому в пересчете на одну молекулу «запрещенный» объем равен $0,5 v_3 = 4\tilde{v}$. Поправка Ван-дер-Ваальса b представляет собой «запрещенный» объем, приходящийся на все N_A молекул моля газа, т. е.

$$b = 4\tilde{v}N_A,$$

что и требовалось доказать.

Если объем измеряют в м^3 , то коэффициент b имеет размерность $\text{м}^3/\text{моль}$. Из выражения (13.9) следует, что b зависит от эффективного диаметра молекул, т. е. от химической природы газа.

3. Несколько сложнее учесть влияние сил взаимного притяжения между молекулами. Эти силы очень быстро убывают с увеличением расстояния между молекулами. Поэтому можно считать, что каждая молекула взаимодействует лишь с теми частицами, которые находятся от нее на расстояниях $r \leq R_M$, где R_M — так называемый **радиус молекулярного действия**, имеющий величину порядка 10^{-7} см. Сферу радиуса R_M , построенную вокруг молекулы, называют **сферой ее молекулярного действия**.

Если молекула находится внутри объема газа, то силы притяжения ее остальными частицами газа взаимно уравниваются и никак не влияют на характер движения этой молекулы.

Иначе обстоит дело с молекулами, находящимися вблизи стенки сосуда MN (рис. 13.3). У них сферы молекулярного действия только

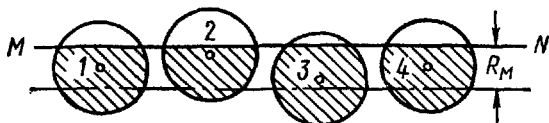


Рис. 13. 3.

частично находятся внутри газа (области, заштрихованные на рис. 13.3). Найдем равнодействующую сил притяжения, приложенных к произвольной молекуле K , находящейся в слое газа, пограничном со стенкой. Для этого разобьем сферу молекулярного действия молекулы K на четыре области a , b , z и d (рис. 13.4). Плоскости AB и CD проведены параллельно поверхности стенки MN , причем плоскость CD симметрична поверхности стенки относительно диаметральной плоскости AB . Области b , z и d в отличие от области a , заполнены молекулами газа.

Силы, действующие на молекулу K со стороны молекул, находящихся в шаровых слоях b и z , взаимно уравниваются. Притяжение же молекулы K частицами, находящимися в шаровом сегменте, ничем не компенсируется, так как в сегменте a молекул газа нет¹. Из соображений симметрии ясно, что результирующая сила F_k должна быть направлена перпендикулярно к стенке внутрь газа (см. рис. 13.4). Для данного газа и фиксированного положения молекулы K относительно стенки сила F_k будет тем больше, чем больше молекул заключено в сегменте d . Иными словами, эта сила пропорциональна числу молекул в единице объема газа:

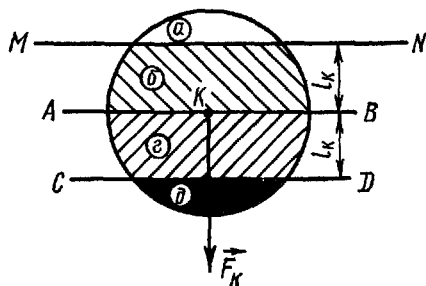


Рис. 13.4.

$$F_k = a_k n_0, \quad (13.10)$$

где коэффициент a_k зависит от химической природы газа и расстояния l_k от центра молекулы K до стенки сосуда (см. рис. 13.4).

Если $l_k \geq R_m$, то области a и d исчезают и $F_k = 0$. Таким образом, молекулы, отстоящие от стенок сосуда на расстояниях R_m и больших, уже можно считать «внутренними».

4. Действие сил F_k приводит к тому, что в пограничном со стенкой слое газа молекулы движутся по направлению к стенке замедленно. Они ведут себя подобно шарам, которые прикреплены к пружинам и растягивают их в процессе движения за счет убыли своей кинетической энергии. Поэтому удары молекул о стенки сосуда несколько смягчены. Давление p , производимое на стенки реальным газом, меньше, чем в случае идеального газа $p_{ид}$, имеющего ту же температуру T и то же число молекул n_0 в единице объема:

$$p = p_{ид} - p^* \quad (13.11)$$

или

$$p_{ид} = p + p^*, \quad (13.11')$$

¹ Влиянием частиц стенок сосуда пренебрегаем.

где p^* — поправка, обусловленная действием сил взаимного притяжения между молекулами; это давление называют **внутренним давлением**.

Выше мы уже говорили, что в и у т р и газа силы взаимного притяжения между молекулами не влияют на их движение. Следовательно, внутри газа давление равно $p_{ид}$, а у стенок оно меньше и равно p . Добавочное давление p^* приводит на газ слой его молекул, граничащих со стенками. Оно вызвано силами F_k и равно

$$p^* = \frac{1}{S} \sum_{k=1}^n F_k, \quad (13.12)$$

где сумма сил F_k распространена на все n молекул пограничного слоя газа, а S — площадь стенок сосуда.

Заменив F_k по формуле (13.10), получим

$$p^* = \frac{n_0}{S} \sum_{k=1}^n \alpha_k$$

или

$$p^* = \frac{n_0 n}{S} \alpha_{cp}, \quad (13.13)$$

где $\alpha_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \alpha_k$ — среднее значение коэффициента α_k для всех молекул пограничного слоя, зависящее только от химической природы газа.

Число молекул n , заключенных в пограничном слое, равно произведению объема этого слоя SR_M на n_0 :

$$n = n_0 SR_M.$$

Подставив это выражение в (13.13), получим

$$p^* = \alpha_{cp} R_M n_0^2 = a' n_0^2, \quad (13.14)$$

где

$$a' = \alpha_{cp} R_M.$$

Число молекул в единице объема n_0 равно отношению плотности ρ к массе одной молекулы m :

$$n_0 = \frac{\rho}{m}.$$

причем $\rho = \frac{\mu}{V_\mu}$, где μ — молярная масса, а V_μ — объем сосуда, занимаемого молекул газа. Поэтому можем написать

$$n_0 = \frac{\mu}{m} \cdot \frac{1}{V_\mu}. \quad (13.15)$$

Из уравнений (13.14) и (13.15) имеем

$$p^* = \frac{a' \mu^2}{m^2} \frac{1}{V_\mu^2} = \frac{a'}{V_\mu^2}, \quad (13.16)$$

где коэффициент Ван-дер-Ваальса $a = \frac{a' \mu'}{m_g}$ зависит только от химической природы газа.

Подставив это выражение для p^* в уравнение (13.11'), получим следующее выражение для давления внутри газа:

$$p_{\text{вд}} = p + \frac{a}{V_\mu^2}, \quad (13.17)$$

где p — давление газа на стенки сосуда.

Если давление измеряют в Па, а объем V_μ — в м³/моль, то коэффициент a имеет размерность Па · м⁶/моль².

5. Подставим в уравнение Менделеева — Клапейрона $V_\mu - b$ вместо V_μ и $p_{\text{вд}}$ вместо p , тогда получим

$$\left(p + \frac{a}{V_\mu^2} \right) (V_\mu - b) = RT. \quad (13.18)$$

Это уравнение состояния реальных газов впервые было выведено в 1873 г. Я. Ван-дер-Ваальсом и носит его имя.

Уравнение в форме (13.18) справедливо для одного моля газа. Для произвольной массы газа M объем

$$V = \frac{M}{\mu} V_\mu.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса для произвольной массы M газа получим, умножив (13.18) на число молей $\frac{M}{\mu}$ и заменив $\frac{M}{\mu} V_\mu$ через V :

$$\left(p + \frac{M^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2} \right) \left(V - \frac{M}{\mu} b \right) = \frac{M}{\mu} RT. \quad (13.19)$$

Это уравнение согласуется с результатами опытов по измерению параметров состояния газов лучше, чем уравнение Менделеева—Клапейрона. Однако для сильно сжатых газов уравнение Ван-дер-Ваальса оказывается тоже недостаточно точным.

В случае разреженных газов $V_\mu \gg b$, а $p^* \ll p$, поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса (13.19) по существу не отличается от уравнения состояния идеальных газов:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT.$$