

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

* *

§ 97. Молекулярные силы и отступления
от законов идеальных газов

1. Законы идеальных газов — приближенные законы. Отступления от них носят как количественный, так и качественный характер. Количественные отступления проявляются в том, что уравнение Клапейрона $PV = RT$ соблюдается для реальных газов только приближенно. Качественные отступления носят более глубокий характер. Реальные газы могут быть переведены в жидкое и твердое состояния. Это было бы невозможно, если бы газы строго следовали уравнению Клапейрона.

Отступления от законов идеальных газов связаны с тем, что между молекулами газа действуют силы, которые в теории идеальных газов во внимание не принимаются. Эти силы могут приводить к образованию химических соединений. Тогда они называются *химическими* или *валентными силами*. Если же химические соединения не образуются, то силы взаимодействия между молекулами и атомами называются *молекулярными силами*. Мы будем предполагать, что в газе химические реакции не происходят или закончились, так что химические силы нас интересовать не будут. Если газ ионизован, то появляются силы *кулоновского притяжения* и *отталкивания* между ионами, имеющимися в газе. Такими силами определяется поведение *плазмы*, т. е. *квазинейтрального ионизованного газа*. (Квазинейтральным называется такой газ, в котором с большой точностью заряды положительных ионов компенсируются зарядами отрицательных ионов.) Физика плазмы представляет обширный, бурно развивающийся раздел физики, имеющий широкие применения в астрофизике, теории распространения радиоволн, в проблеме управляемых термоядерных реакций и пр. Однако о свойствах плазмы здесь говорить преждевременно. О ней пойдет речь после изучения других разделов физики (электричества, атомной физики). Здесь мы будем рассматривать только газы, состоящие из *электрически нейтральных* молекул или атомов. Химические силы по своей природе не отличаются от молекулярных сил. И те и другие силы сводятся к силам *электрических взаимодействий* между элементарными зарядами, из которых построены атомы и молекулы. Однако полное понимание природы молекулярных и химических сил стало возможным только после возникновения квантовой механики. Не имея возможности останавливаться на этом вопросе, ограничимся

некоторыми замечаниями, оставаясь в рамках классических представлений.

2. На далеких расстояниях молекулярные силы являются силами притяжения. Эти силы притяжения называют также *силами Ван-дер-Ваальса* (1837—1923) по имени голландского ученого, заложившего основы молекулярной теории реальных газов. Но каким образом могут возникать силы притяжения между сложными частицами, построенными из элементарных зарядов, если эти частицы в целом электрически нейтральны? Для того чтобы это понять, необходимо принять во внимание два обстоятельства. Во-первых, заряды противоположного знака внутри частицы не совмещены в одной точке. Благодаря этому их внешнее действие не вполне уничтожается — вокруг всякого атома или молекулы имеется электрическое поле, более или менее быстро убывающее с увеличением расстояния. Во-вторых, под действием внешнего поля положение или движение зарядов внутри молекулы слегка изменяется таким образом, что положительные заряды смещаются в направлении электрического поля, а отрицательные — в противоположном направлении. Это явление называется *электрической поляризацией*. Представим теперь себе две сложные нейтральные частицы 1 и 2 на столь малом расстоянии друг от друга, что электрическое поле E_1 , возбуждаемое первой частицей в месте нахождения второй, имеет еще заметную величину. Под влиянием этого поля частица 2 *поляризуется*, и возбуждаемое ею электрическое поле E_2 в месте нахождения первой частицы усилится. Под действием поля E_2 первая частица также поляризуется, что поведет к усилению поля E_1 , и т. д. В результате частицы будут обращены друг к другу противоположно заряженными сторонами. Они будут притягиваться подобно магнитам, обращенным друг к другу противоположными полюсами. Рассмотренные силы называются *дисперсионными*. Происхождение этого термина связано с тем, что поляризуемостью молекул определяются также *диэлектрическая проницаемость* и *показатель преломления* газа (оптическая дисперсия).

Помимо дисперсионных сил между молекулами газа могут действовать еще так называемые *дипольно-ориентационные силы*. Это тоже силы притяжения, обычно меньшие дисперсионных сил. Кроме того, дипольно-ориентационные силы зависят от температуры газа. Они возникают тогда, когда молекулы газа поляризованы уже в отсутствие внешнего электрического поля. Такие молекулы называются *полярными*. Полярные молекулы во внешнем электрическом поле поворачиваются подобно тому, как поворачивается магнитная стрелка в магнитном поле. Представим опять две полярные молекулы, взаимодействующие между собой. В электрическом поле одной молекулы другая будет поворачиваться. Молекулы будут стремиться повернуться так, чтобы их противоположные концы были обращены друг к другу. В результате возникает сила притяже-

ния. Так как ориентация постоянно сбивается тепловым движением, то ясно, что дипольно-ориентационные силы должны зависеть от температуры газа.

Если расстояние между молекулами велико по сравнению с их размерами, то легко показать, что дисперсионные и дипольно-ориентационные силы должны убывать обратно пропорционально седьмой степени расстояния. Этим результатом нам нигде не придется пользоваться, а потому мы не приводим его доказательства. Читатель сам легко может провести соответствующие расчеты, после того как он приступит к изучению электричества.

Конечно, изложенные соображения недостаточны. Классическая теория вообще не способна последовательно решить проблему молекулярных и химических сил. Это видно уже из того, что она не может объяснить существование самих атомов и молекул, как систем, построенных из элементарных электрически заряженных частиц. Такие системы с ее точки зрения не могли бы быть устойчивыми.

На близких расстояниях, когда электронные оболочки взаимодействующих частиц взаимно проникают друг в друга, силы молекулярного притяжения переходят в силы отталкивания. Теория, основанная на квантовой механике, показывает, что силы отталкивания очень велики, когда расстояние между взаимодействующими частицами мало. Они очень быстро убывают с увеличением расстояния. Когда расстояние превосходит «диаметр» взаимодействующих частиц, силы отталкивания экспоненциально убывают с возрастанием расстояния.

3. Взаимодействие молекул удобно характеризовать потенциальной энергией взаимодействия $U(x)$, как функцией расстояния x между центрами сблизившихся молекул. На основании изложенного функция $U(x)$ должна иметь вид, графически представленный на схематическом рис. 94. Она имеет минимум, в котором силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания.

Во многих вопросах теории газов к хорошим результатам приводит следующая аппроксимация функции $U(x)$:

$$U(x) = \frac{a_1}{x^{12}} - \frac{a_2}{x^6}, \quad (97.1)$$

где a_1 и a_2 — постоянные. Она называется *потенциалом Леннарда — Джонса*. Первый член соответствует силам отталкивания, второй — силам притяжения Ван-дер-Ваальса. Сила притяжения убывает

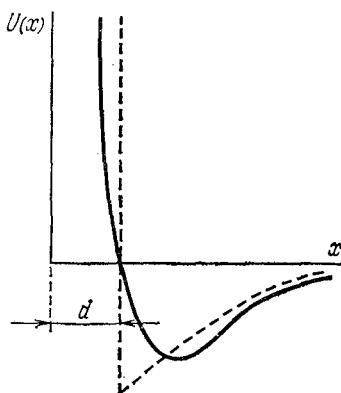


Рис. 94.

обратно пропорционально седьмой степени расстояния (так как $F = -dU/dx$). Поэтому член $-a_2/x^6$ может считаться обоснованным теоретически (при больших x). Что касается первого члена, то на него следует смотреть как на простую аппроксимацию.

В теории уравнения состояния Ван-дер-Ваальса применяется еще более грубая аппроксимация. Так как кривая $U(x)$ слева круто поднимается вверх, то этот участок кривой заменяется вертикальной прямой, как это изображено на рис. 94 пунктиром. Если d — расстояние этой прямой от начала координат, то центры взаимодействующих частиц не могут сблизиться на расстояние, меньшее d . Рассматриваемая аппроксимация соответствует поэтому модели твердых упругих шаров, между которыми действуют силы притяжения. Этой моделью мы и будем пользоваться в дальнейшем. Силы отталкивания учитываются тем, что размеры шаров считаются конечными. Эти силы проявляются только в моменты столкновений. Расстояние d играет роль диаметра молекулы. Конечно, диаметр молекулы относится к числу не вполне четко определенных величин.

Еще менее четко определенным является понятие сферы молекулярного действия, которое иногда вводится. Оно определяется тем, что силы притяжения молекулы проявляются только внутри сферы молекулярного действия, а вне этой сферы считаются равными нулю. Ясно, что радиус сферы молекулярного действия не может быть указан совершенно точно, так как это зависит от степени точности, предъявляемой к расчету. Ориентировочно он порядка 10^{-7} см.

§ 98. Уравнение Ван-дер-Ваальса

1. Учтем теперь влияние молекулярных сил на вид уравнения состояния газов, пользуясь моделью твердых упругих шаров. Начнем сначала с влияния сил отталкивания или, что то же самое, с влияния конечных размеров молекул. Будем предполагать, что силы притяжения между молекулами не действуют. Влияние конечных размеров молекул качественно понять легко. При одних и тех же температурах и концентрациях число ударов о стенку больше в случае молекул конечного размера, чем в случае точечных молекул. Это объясняется тем, что передача количества движения в газе по пространству, не занятому молекулами, происходит с тепловыми скоростями, а по пространству, заполненному абсолютно твердыми молекулами, — с бесконечной скоростью. В результате давление газа возрастает.

Исследуем теперь вопрос количественно. Будем предполагать, что плотность газа не очень велика. Тогда случаи, когда одновременно сталкиваются и приходят во взаимодействие три молекулы или больше, будут относительно очень редки. Много чаще будут встречаться такие случаи, когда сталкиваются между собой только две молекулы, а остальные молекулы в момент столкновения на них