

ГЛАВА X

РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 38. Молекулярные силы

Рассматривая выше молекулы газа как соединения атомов — «материальных точек», — мы допустили, как это уже отмечалось, идеализацию. Перейдем теперь от рассмотрения свойств идеальных газов к изучению реальных газов. Не пытаюсь здесь разобратсья детально в строении атомов, входящих в молекулы, все же сделаем ряд качественных выводов, исходя из представлений о сложном строении атомов.

Молекулы газа представляют собой сложные системы движущихся электрических зарядов. Основная масса и весь положительный заряд молекулы сосредоточены в ее атомных ядрах, имеющих линейные размеры порядка $10^{-15} \div 10^{-14}$ м. Вокруг этих ядер по определенным устойчивым орбитам движутся легкие отрицательно заряженные частицы — электроны. Диаметры электронных орбит порядка 10^{-10} м, т. е. в десятки тысяч раз превышают диаметры ядер. Атомы и молекулы представляют собой весьма устойчивые и трудно деформируемые системы. Эта устойчивость обусловлена тем, что состояния атомов и молекул не могут меняться непрерывно, но способны принимать лишь прерывный («дискретный») ряд значений (подробно это будет рассмотрено в томе III). Переход атома из одного возможного состояния в другое связан со сравнительно большим изменением его энергии. Это и приводит к сравнительно большой устойчивости атомов и молекул. Ниже мы увидим, что атомы, например, в известном смысле «тверже» стальных шаров. При столкновении двух стальных шаров, движущихся друг другу навстречу со скоростями 500 м/с, они будут разбиты, в то время как атомы, сталкиваясь с большими скоростями, не претерпевают никаких изменений в своей структуре.

Обычно суммы положительных и отрицательных зарядов в молекуле равны друг другу, и молекула в целом электрически нейтральна. Благодаря такой компенсации зарядов разного знака в атомах и молекулах электрическое поле за пределами молекулы

очень быстро убывает с расстоянием. Практически его можно считать обращаемым в нуль уже на расстоянии двух — трех диаметров молекулы (т. е. диаметров ее электронной оболочки).

Поэтому при сближении двух молекул, пока расстояние r между их центрами велико по сравнению с их диаметрами d , силы взаимодействия между молекулами пренебрежимо малы (рис. 3.1, а).

При дальнейшем сближении, на расстояниях порядка двух — трех диаметров, начинается постепенно проявляться взаимодействие электрических зарядов ядер и электронных оболочек молекул. Благодаря притяжению разноименных и отталкиванию одноименных зарядов произойдет небольшая деформация обеих взаимодействующих молекул, так что мгновенное распределение зарядов

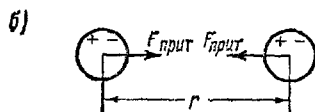
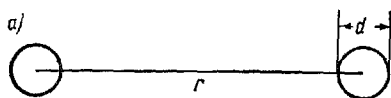


Рис. 3.1.

в молекуле станет примерно таким, как это показано на рис. 3.1, б. В результате между молекулами возникнут силы притяжения $F_{\text{прит}}$.

По мере дальнейшего сближения молекул деформация молекул и величина сил притяжения $F_{\text{прит}}$ будут возрастать. Однако, когда молекулы подойдут «вплотную» друг к другу и «соприкоснутся» своими электронными оболочками, то дальнейшее сближение окажется невозможным. Между электронными оболочками возникнут

огромные силы отталкивания, резко возрастающие по мере дальнейшего взаимного проникновения оболочек. На таких расстояниях молекулы будут отталкиваться, как это изображено на рис. 3.1, в.

Абсолютная величина сил взаимодействия будет существенно зависеть от конкретного строения рассматриваемых взаимодействующих молекул. Кроме того, для несферических молекул силы взаимодействия будут зависеть не только от расстояния r между центрами молекул, но и от взаимной ориентации молекул. Однако общий характер зависимости $F_{\text{вз}}$ от r для любых молекул будет качественно одинаков — притяжение на больших расстояниях и отталкивание на малых.

На рис. 3.2, а изображена примерная зависимость молекулярных сил взаимодействия F от r . Значения $F < 0$ соответствуют силам притяжения, а значения $F > 0$ — силам отталкивания. На некотором, характерном для данной пары молекул взаимном расстоянии r_0 притяжение и отталкивание уравниваются друг друга и результирующая сила взаимодействия обращается в нуль: $F(r_0) = 0$. Это расстояние r_0 соответствует положению равновесия,

в котором могут находиться взаимодействующие молекулы в отсутствие теплового движения.

При небольшом изменении взаимного расстояния между молекулами от величины r до $r + \Delta r$ силы взаимодействия будут совершать работу

$$\Delta A = F \Delta r. \quad (38.1)$$

Следовательно, потенциальная энергия взаимодействия молекул будет меняться на величину ΔU , равную

$$\Delta U = -\Delta A = -F \Delta r. \quad (38.2)$$

Выберем начало отсчета для значений энергии взаимодействия при $r = \infty$, когда молекулы удалены друг от друга настолько, что их взаимодействием можно полностью пренебречь. При $r = \infty$ потенциальная энергия равна нулю:

$$U(\infty) = 0. \quad (38.3)$$

При постепенном уменьшении r ($\Delta r < 0$) молекулы сближаются и между ними появляются силы притяжения ($F < 0$). Эти силы при сближении совершают положительную работу ($\Delta A = F \Delta r > 0$), и потенциальная энергия взаимодействия согласно (38.2) постепенно уменьшается. При выбранном нами согласно (38.3) начале отсчета

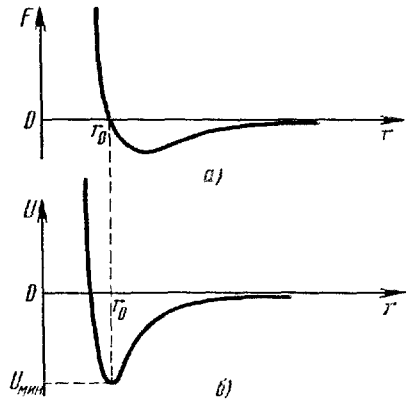


Рис. 3.2.

потенциальная энергия U будет отрицательна и при $r = r_0$ достигнет своего наименьшего значения $U(r_0) = U_{\min}$ (рис. 3.2, б). При переходе через положение равновесия r_0 и дальнейшем сближении молекул между ними возникнут силы отталкивания ($F > 0$), совершаемая против этих сил работа будет отрицательной ($\Delta A = F \Delta r < 0$) и потенциальная энергия взаимодействия начнет криво возрастать *).

Как видно из приведенного рисунка, кривая потенциальной энергии $U = U(r)$ имеет характерный вид так называемой «п о т е н ц и а л ь н о й я м ы». Наибольшую глубину эта потенциальная яма имеет в положении равновесия при $r = r_0$:

$$F = 0 \quad \text{и} \quad U = U_{\min} < 0. \quad (38.4)$$

*) Из соотношения (38.2) следует в пределе $F = -\frac{dU}{dr}$, т. е. ординаты верхней кривой дают, с обратным знаком, наклон касательной в соответствующей точке нижней кривой.

Подчеркнем еще раз, что устойчивое положение взаимодействующих молекул соответствует:

1) наименьшему значению потенциальной энергии взаимодействия молекул $U(r_0) = U_{\text{мин}}$. Это — общее положение: система устойчива, если она обладает минимальным запасом энергии;

2) равенству нулю сил взаимодействия между молекулами при $F(r_0) = 0$. Уменьшение r приводит к появлению сил отталкивания (U согласно (38.2) возрастает, так как $F > 0$ и $\Delta r < 0$), увеличение же r приводит к появлению сил притяжения (U также возрастает, так как $F < 0$ при $\Delta r > 0$).

Глубина ямы $|U_{\text{мин}}|$ определяет величину работы, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы молекулы, оказавшиеся в равновесии (при $r = r_0$), оторвать друг от друга и развести на бесконечное расстояние:

$$|U_{\text{мин}}| = 0 - U_{\text{мин}} = - \sum_{r=r_0}^{r=\infty} F \Delta r. \quad (38.5)$$

Поскольку средняя кинетическая энергия хаотического теплового движения молекул имеет порядок kT , то структура любой совокупности молекул и агрегатное состояние вещества будут существенно зависеть от соотношения величин $|U_{\text{мин}}|$ и kT .

а) В предельном случае низких температур, когда $kT \ll |U_{\text{мин}}|$, молекулы притянутся друг к другу и расположатся вплотную в определенном порядке — вещество будет находиться в твердом агрегатном состоянии. Тепловое движение молекул в твердом теле будет проявляться в виде малых колебаний молекул около определенных положений равновесия в пространстве.

б) В противоположном предельном случае высоких температур, когда $kT \gg |U_{\text{мин}}|$, интенсивное тепловое движение молекул будет препятствовать соединению молекул в агрегаты из нескольких частиц, сблизившихся до расстояния r_0 .

При соударениях молекул эти агрегаты будут моментально разбиваться на составляющие их молекулы, и вероятность образования таких агрегатов будет ничтожно мала. Вещество при этом будет находиться в газообразном агрегатном состоянии.

в) Наконец, при промежуточных температурах, когда $kT \approx |U_{\text{мин}}|$, благодаря тепловому движению молекулы будут непрерывно перемещаться в пространстве, обмениваясь местами, но не увеличивая взаимных расстояний на величину, заметно превышающую величину r_0 . Вещество при этом будет находиться в жидком агрегатном состоянии.

Таким образом, любое вещество, в зависимости от своей температуры, может находиться в твердом, жидком или газообраз-

ном состоянии. Температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от конкретного значения величины $|U_{\text{мин}}|$ для данного вещества.

У инертных газов (гелий, неон и др.) $|U_{\text{мин}}|$ весьма мало. Поэтому подобные вещества при обычных (комнатных) температурах находятся в газообразном состоянии и переходят в жидкостное лишь при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю. В противоположность этому, у металлов, как правило, $|U_{\text{мин}}|$ велико, при обычных температурах они поэтому находятся в твердом состоянии и плавятся лишь при сравнительно высоких температурах.

Агрегатное состояние вещества зависит не только от его температуры, но и от объема V , занимаемого системой его молекул. При достаточно большом значении V молекулы имеют возможность расходиться друг от друга на расстояния, на которых средняя энергия сил притяжения оказывается достаточно малой по сравнению с kT . Поэтому *над твердым телом и жидкостью всегда присутствует небольшое количество того же вещества в газообразном состоянии.*

§ 39. Реальный газ. Пар. Жидкость

При атмосферном давлении и 0°C в 1 м^3 воздуха содержится округленно $2,7 \cdot 10^{25}$ молекул. Считая их в среднем равномерно распределенными в пространстве, мы получим, что на ребре куба длиной 1 м располагаются $\sqrt[3]{27 \cdot 10^{24}} = 3 \cdot 10^8$ молекул. Следовательно, среднее расстояние между молекулами воздуха составляет $r = 1/(3 \cdot 10^8) = 3,3 \cdot 10^{-9}\text{ м}$, что в десятки раз превышает диаметры самих молекул [$d \approx (2 \div 3) \cdot 10^{-10}\text{ м}$]. На таких расстояниях взаимодействие между молекулами практически отсутствует.

Глубина потенциальной ямы для взаимодействия молекул азота и кислорода составляет примерно $|U_{\text{мин}}| = 3 \cdot 10^{-21}$ Дж/молек., а средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул $\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 = 6 \cdot 10^{-21}$ Дж/молек. Поэтому агрегирование молекул воздуха при этих условиях происходит очень редко, а отдельные, случайно образующиеся агрегаты молекул живут лишь до следующего столкновения, т. е. примерно 10^{-10} с .

Таким образом, при давлениях порядка 1 атм и ниже и при температурах порядка комнатных и выше взаимодействием молекул воздуха можно практически пренебречь и рассматривать его как *идеальный газ*. Уравнение состояния воздуха будет тогда совпадать с уравнением Менделеева — Клапейрона, выведенным нами выше, в гл. V:

$$pV = \nu RT. \quad (39.1)$$