

Лекция 6. Уравнение состояния реальных газов, жидкостей и твердых тел. Статистическая термодинамика реальных газов.

1.1. Уравнение состояния реальных газов

Если известны термическое и калорическое уравнения состояния, то аппарат термодинамики позволяет определить все термодинамические свойства системы, т.е. получить ее полное термодинамическое описание. Сами уравнения состояния нельзя вывести методами классической термодинамики, но их можно определить экспериментально.

Простейшее уравнение состояния описывает систему невзаимодействующих частиц точечного размера - идеальный газ:

$$PV = nRT,$$

где n - количество вещества (в молях), R - универсальная газовая постоянная:

$$R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 1.987 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 0.0821 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Для описания реальных газов, в которых частицы имеют конечные размеры и взаимодействуют друг с другом, используют более сложные уравнения состояния:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \text{ (уравнение Ван-дер-Ваальса),}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \text{ (уравнение Бертло),}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right) \text{ (I уравнение Дитеричи),}$$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{5/3}} \text{ (II уравнение Дитеричи)}$$

Все эти уравнения записаны для одного моля газа; величины a и b - индивидуальные постоянные газов. На рис. 1.1 приведены изотермы идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса при двух температурах.



Рис. 1.1. Изотермы идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса.

С высокой точностью поведение любого реального газа можно описать с помощью вириального разложения по степеням обратного объема:

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \right) \quad (1.1)$$

или давления

$$p = \frac{RT}{V} (1 + B_2 p + B_3 p^2 + \dots), \quad (1.2)$$

где B_i, B_i' — i -ые вириальные коэффициенты, которые зависят от температуры.

Уравнение состояния идеального газа и вириальное уравнение состояния реального газа можно вывести методами статистической термодинамики.

Иногда уравнения состояния реальных газов записывают через так называемые приведенные переменные, которые выражают через параметры критического состояния газов: $p_r = p/p_c$, $V_r = V/V_c$, $T_r = T/T_c$, где критические параметры определяются как координаты точки перегиба на изотерме реального газа:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0, \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0. \end{cases}$$

Свойства идеальных и реальных газов отличаются из-за наличия взаимодействия между молекулами реального газа. Мерой отклонения от идеального поведения служит фактор сжимаемости $Z = \frac{pV}{RT}$. Для идеальных газов $Z = 1$.

Термическое уравнение состояния конденсированной фазы можно вывести в общем виде, исходя из функциональной зависимости $V = f(p, T)$;

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT.$$

Для конденсированной фазы можно принять, в первом приближении, что $V = \text{const}$, $dV = 0$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0.$$

Входящие в эти уравнения частные производные имеют физический смысл

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\beta V_0, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V_0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \gamma p,$$

где α — изобарный коэффициент расширения, β — изотермический коэффициент сжимаемости, γ — изохорный коэффициент давления, V_0 — объём при $T = 0$ К. Если известны термические коэффициенты α, β, γ , то можно получить уравнение состояния конденсированной фазы в интегральной форме.

1.2. Сумма по состояниям реальных газов

Ранее полученные формулы

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (1.3)$$

$$S = Nk \left[\ln Q + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right]. \quad (1.4)$$

$$p = NkT - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T. \quad (1.5)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (1.6)$$

выражающие связь между термодинамикой и статистической механикой, справедливы для любых термодинамических систем. Для классических систем, в которых квантовые эффекты несущественны, в частности для систем, состоящих из частиц, не имеющих внутренней структуры сумма по состояниям

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp \left[-\frac{H(p, q)}{kT} \right] dp dq, \quad (1.7)$$

Многие такие системы (например, газы и жидкости) описываются функцией Гамильтона вида

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, \dots, q_N), \quad (1.8)$$

где m — масса частиц, V — потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом. В гамильтониане (1.8) координаты и импульсы разделены, поэтому интегрирование по ним можно провести независимо. Подставляя (1.8) в определение (1.7) и вычисляя интегралы по N импульсам, полную статистическую сумму реального газа или жидкости можно представить в виде:

$$Z = \frac{(Q_{\text{пост}}/V)^N}{N!} \int \exp \left[-\frac{V(q_1, \dots, q_N)}{kT} \right] d^{3N} q, \quad (1.9)$$

где $Q_{\text{пост}}$ - поступательная сумма по состояниям одной частицы $\left(Q = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right)$,

V - объем. Интеграл по координатам в формуле (1.9) называют *конфигурационным интегралом*:

$$Z_{\text{конф}} = \int \exp \left[-\frac{V(q_1, \dots, q_N)}{kT} \right] d^{3N} q \quad (1.10)$$

Именно он определяет зависимость статистической суммы от объема и содержит в себе описание всех отклонений системы от идеального поведения. Давление системы определяется *только* конфигурационным интегралом:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T$$

Точный теоретический расчет статистической суммы газов или жидкостей с произвольным гамильтонианом (1.8) - задача, которая лежит далеко за пределами возможностей современной статистической теории. Тем не менее, можно сделать ряд разумных и достаточно хороших приближений, которые позволяют оценить статистическую сумму (1.7) и конфигурационный интеграл (1.10) для реальных газов, состоящих из валентно насыщенных молекул.

Главное из этих приближений состоит в том, что общая потенциальная энергия взаимодействия частиц может быть представлена в виде суммы *парных потенциалов*, каждый из которых зависит только от расстояния между двумя частицами $r_{ij} = |q_i - q_j|$:

$$V(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} u(r_{ij}). \quad (1.11)$$

Для того, чтобы конфигурационный интеграл с потенциалом (1.11) сходиллся, необходимо, чтобы парный потенциал при больших расстояниях быстро стремился к нулю. Это требование выполняется для большинства газов. Некоторые модельные парные потенциалы, которые используются при расчете свойств реальных газов, перечислены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Наиболее распространенные межмолекулярные потенциалы

Название	Формула
Потенциал твердых сфер	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$
Потенциал прямоугольной ямы	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ -u_0, & r_0 < r < r_1 \\ 0, & r \geq r_1 \end{cases}$
Потенциал Леннарж-Джонса	$u(r) = u_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$
Потенциал Сазерленда	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ -cr^{-m}, & r \geq r_0 \end{cases}$
exp – 6 потенциал	$u(r) = \text{bezp}(-ar) - cr^{-6}$

Для сильно разреженных газов можно ввести еще одно упрощение. В этом случае вклад в интеграл (1.10) вносят только те конфигурации, в которых две частицы находятся рядом, а остальные удалены друг от друга на значительные расстояния, где парный потенциал равен 0. Расчет конфигурационного интеграла при этих приближениях дает:

$$\ln Z_{\text{пост}} = N \ln V + \frac{\beta N^2}{2V}, \quad (1.12)$$

где параметр β определяется через межмолекулярный потенциал $u(r)$:

$$\beta = 4\pi \int_0^\infty r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr.$$

Для плотных газов, в которых учитываются все возможные конфигурации, сложный расчет конфигурационного интеграла в приближении парных потенциалов приводит к выражению:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N \left(\ln V + \frac{\beta N}{2V} + \sum_{k=2}^{N-1} \frac{\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{V}\right)^k \right), \quad (1.13)$$

где параметры β_k называемые групповыми интегралами, описывают конфигурации, в которых образуются группы из $k + 1$ частиц.