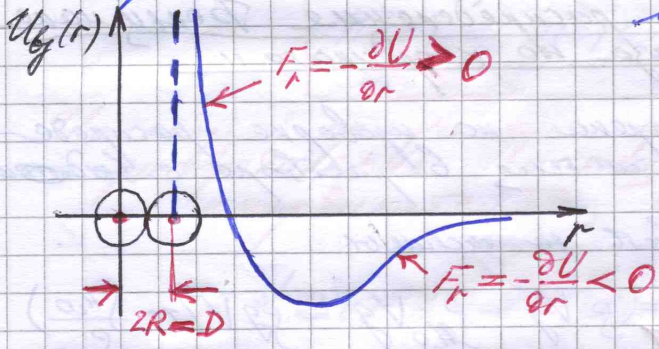


Лекция 30 Уравнение Ван-дер-Ваальса - модельное, уравнение для реальных газов. Время свободного пробега и длина свободного пробега, частота столкновений молекул газа. Явления переноса: вязкое трение, теплопроводность, диффузия и электропроводность.

§1. Уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов.

Напомним, что идеальный газ - это газ из молекул не взаимодействующих микрочастиц. На самом деле молекулы/атомы газа имеют конечные размеры и взаимодействуют друг с другом. Опытные данные показывают, что на малых расстояниях молекулы отталкиваются, а на больших - притягиваются.



Потенциальная энергия взаимодействия молекул имеет вид, показанный на рисунке. Если считать молекулы твердыми непроходимыми шариками радиуса R , то при сближении молекул, т.е. $r \rightarrow 2R+0$, потенциальная энергия их взаимодействия резко возрастает и $F_r = -\frac{\partial U}{\partial r} > 0$. Наоборот, при удалении молекул друг от друга $F_r = -\frac{\partial U}{\partial r} < 0$, это соответствует притяжению.

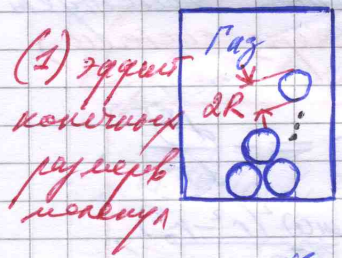
Оба указанных эдженса можно учесть и, исходя из простых соображений, модифицировать уравнение Менделеева-Клапейрона для идеального газа, в результате чего получаеме ур-е Ван-дер-Ваальса:

Уравнение Менделеева-Клапейрона Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$PV = \nu RT, \quad PV_M = RT \quad \Rightarrow \quad PV = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2}$$

$V_M = V/\nu$ - молярный объем Ван-дер-Ваальс (ЯМ) - голландский физик-лауреат Нобелевской премии - 1910

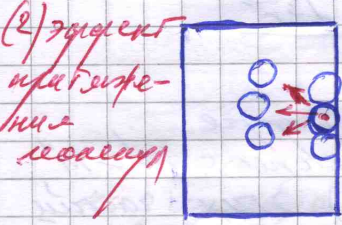
Учет размеров молекул/атомов газа приводит к уменьшению доступного для них объема



$$V \Rightarrow V - \alpha N \frac{4\pi R^3}{3} = V - \nu b, \quad \nu - \text{число молекул}$$

α - коэффициент упаковки, N - число микрочастиц в газе

Притяжение молекул друг к другу приводит к уменьшению давления газа на стенку сосуда (и в газе)



$$P \Rightarrow P - \frac{F_{притяж}}{S}, \quad \Delta P = \frac{F_{притяж}}{S} \sim n^2$$

$$\Delta P = -p \frac{N^2}{V^2} = -\frac{aV^2}{V^2} = -\frac{a}{V^2}$$

Учитывая оба эдженса получаеме:

$$PV_M = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2}, \quad \text{т.е.}$$

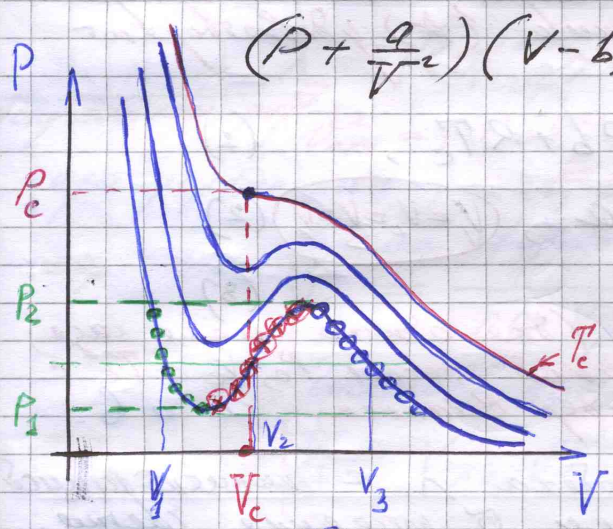
$$\left(P + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT \quad \text{— для одного моля газа}$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{aV^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT \quad \text{— для } \nu \text{ молей газа}$$

2. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса довольно грубое, но основное верно, сравнение с идеальностью газа оно ухватывает. Поясним это, рассматривая изотермы газа Ван-дер-Ваальса



$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Для простоты, $\nu = 1$, $V = V_M$ — объем одного моля.

Рассмотрим, например, изотерму с характерной петлей с перепадом давлений от P_1 до P_2 . В точках, отмеченных крестиками \otimes , $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$ и эти точки соответствуют неустойчивым состояниям газа. Любые флуктуации (случайные) переводят систему либо в состояние \circ , либо в состояние \odot .

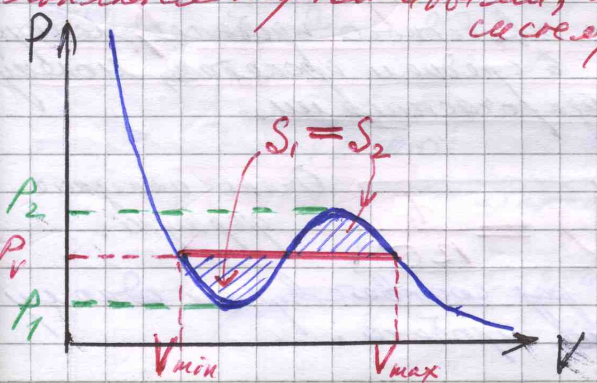
Состояния \odot соответствуют газовой фазе, в них имеет место нормальное поведение газа, с $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$. Состояния \circ , слева, соответствуют жидкой фазе, для которой характерно резкое возрастание давления с уменьшением объема.

Уравнение Ван-дер-Ваальса является уравнением третьей степени относительно объема:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \Rightarrow PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT, \text{ т.е.}$$

$$\rightarrow PV^3 - PbV^2 + aV - ab - RTV^2 = 0$$

При заданных P и T это уравнение имеет вообще говоря три корня V_1, V_2, V_3 . На изотерме Ван-дер-Ваальса возможны, при $T < T_c$ (некоторой критической температуре) имеются характерная петля. В области $(P < P_c < P_2)$ (заданным давлением P и T) соответствует три значения объема, иными словами, существуют крестиками \otimes , для которых $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$, являются неустойчивыми, и малейшие флуктуации переводят систему из сост. \otimes в сост. \circ или \odot .



На самом деле, для каждого $P_1 < P < P_2$ реализуется состояние типа коллоиды. Три $V_{\min} < V < V_{\max}$ газ начинают сжиматься, образуется граница раздела пар-жидкость. При этом, давление насыщенных пара с уменьшением объема не

и уменьшается до тех пор, пока газ-пар при $V \rightarrow V_{\text{lim}} + 0$ жидкостного не перейдет в жидкое состояние.

Задача Выразить параметры критической точки P_c, T_c, V_c верхней изотермы Ван-дер-Ваальса через параметры уравнения состояния неид. газа — ур-е Ван-дер-Ваальса.

Решение: Возьмем кубическое ур-е для объема V , следующее из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$(*) \quad V^3 - (P_c b + R T_c) V^2 + a V - a b = 0$$

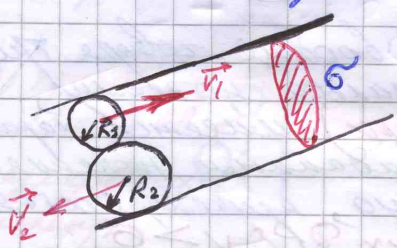
В критической точке самой верхней изотермы все три корня вписанного кубического уравнения сливаются в один, трёхкратный вырожденный корень V_c . Далее воспользуемся теоремой Виета и алгебра, согласно которой три корня кубического уравнения $(*)$ удовлетворяют системе уравнений:

$$\begin{cases} V_1 + V_2 + V_3 = 3V_c = P_c b + R T_c, & (1) \\ V_1 V_2 + V_1 V_3 + V_2 V_3 = 3V_c^2 = a, & (2) \\ V_1 V_2 V_3 = a b = V_c^3 & (3) \end{cases}$$

Вписанная система уравнений (для одного моля газа) связывает параметры критической точки P_c, V_c и T_c с параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса a и b .

§2. Связь длины свободного пробега λ с концентрацией микрогастей n и сечением σ рассеяния гастей.
Время свободного пробега и частота столкновений микрогастей в газе

Частицы в хаотическом тепловом движении, микрогастей газы, жидкости и т.д. сталкиваются друг с другом из-за то, что имеют конечные размеры и взаимодействуют. Введём некоторые величины, характеризующие столкновения гастей. Одна из таких величин — сечение рассеяния микрогастей друг на друге, ей можно дать другое определение: исходя из закона взаимодействия гастей можно водичить сечение рассеяния, на также и экспериментально измерить.



Трудно, на качественном уровне, ввести сечение рассеяния гастей

$$\sigma = \pi d^2 = \pi (R_1 + R_2)^2$$

при их относительном движении, здесь R_1 и R_2 — радиусы гастей, которые для простоты представляем твёрдыми шариками.

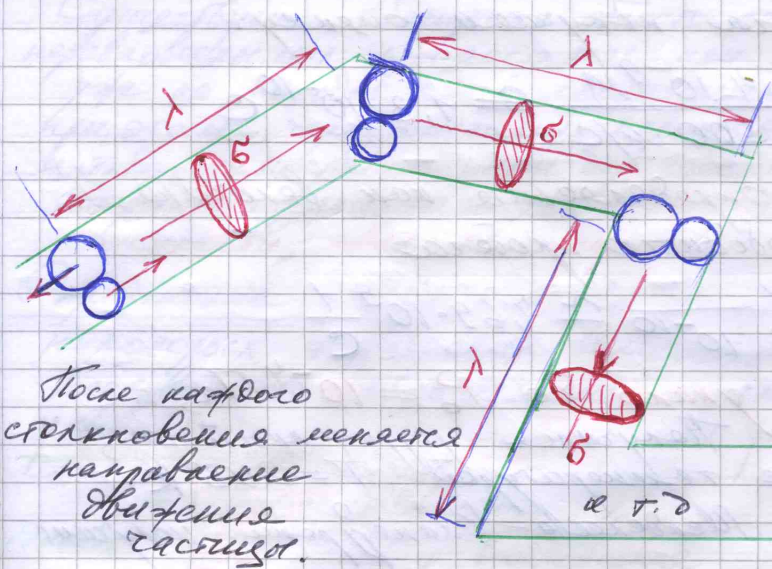
Введём также понятие длины свободного пробега молекул атомов, как расстояние которое в среднем пролетает молекула не сталкиваясь с другими микрогастями.

Очевидно, условие

$$\lambda \cdot \sigma \cdot n = 1, \Rightarrow \lambda = \frac{1}{n \sigma}$$

Очень важная формула.

где n — концентрация гастей, как раз соответствует одному столкновению на длине свободного пробега.



После каждого столкновения меняется направление движения частицы.

На рисунке показано движение частицы от столкновения к столкновению
 λ — длина свободного пробега — расстояние, пролетаемое частицей без столкновений

Длину λ свободного пробега можно выразить через время свободного пробега τ и среднюю скорость окружного движения $\langle v_{отн} \rangle$ частицы

$$\lambda = \langle v_{отн}^2 \rangle \cdot \tau = v_{ср.кв} \cdot \tau = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}}$$

Получим кос. др. $v_{отн}^2 = (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2$
 при усреднении, $\langle 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$, поэтому

$$\begin{aligned} \langle v_{отн}^2 \rangle &= \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle \\ &= 2 \langle v^2 \rangle = 2 v_{ср.кв}^2 \\ v_{ср.отн.кв} &= \sqrt{2} v_{ср.кв} \end{aligned}$$

Время свободного пробега τ :

$$\tau = \frac{\lambda}{v_{ср.кв}\sqrt{2}} = \frac{1}{\langle v_{отн.кв} \rangle \cdot n\sigma}$$

Число столкновений за 1 секунду:

$$Z = v_{ср.кв}\sqrt{2} n\sigma = v_z = \frac{1}{\tau} \text{ — англ. частота столкновений.}$$

По определению, дл. своб. пробега есть отношение расстояния пролетаемого молекулой за время Δt к числу столкновений за это время

$$\lambda \stackrel{\text{def}}{=} \frac{v_{ср.кв} \cdot \Delta t}{v_z \cdot \Delta t}$$

$$\lambda = v_{ср.кв} \cdot \tau = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}}$$

Приведем для формирования "ощущения" по поводу порядков величин некоторые численные оценки.

N_2 — азот при $T = 293 \text{ K}$, т.е. $t = 20^\circ \text{C}$, $P = 10^5 \text{ Па}$
 Для молекулярного азота $\sigma = \pi d^2 = 45 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 = 45 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$

Ищем из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{k_B T} = \frac{10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293} = \frac{1}{1,38 \cdot 2,93} \cdot 10^{\frac{261}{193}} \approx 2,5 \cdot 10^{\frac{251}{193}}$$

Далее, находим длину своб. пробега:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{1,41 \cdot 2,5 \cdot 10^{25} \cdot 45 \cdot 10^{-19} \text{ м}} \approx \frac{1}{35 \cdot 4,5 \cdot 10^6} \approx 6,35 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

$\lambda \approx 64 \text{ нм}$ Далее $v_{ср.кв} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

$$= v_{ср.кв} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{28 \cdot 1836 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}}} \approx 500 \text{ м/с}$$

Для времени своб. пробега получаем оценку:

$$\tau = \frac{\lambda}{v_{ср.в.}} = \frac{64 \cdot 10^{-9} \text{ м}}{500 \text{ м/с}} \approx 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ с}$$

Частота столкновений определяется как величина, обратная времени свободного пробега

$$\nu_s = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{1,3 \cdot 10^{-10}} \approx 7,69 \cdot 10^9 \frac{1}{\text{с}}$$

Пусть давление азота упало до $P_0 = 10^{-4} \text{ Па}$, т.е. в $10^5 / 10^{-4} = 10^9$ раз! Получается разреженный газ, предположим, с той же температурой $T = 293 \text{ К}$.

Тогда из уравнения Менделеева-Клапейрона получим:

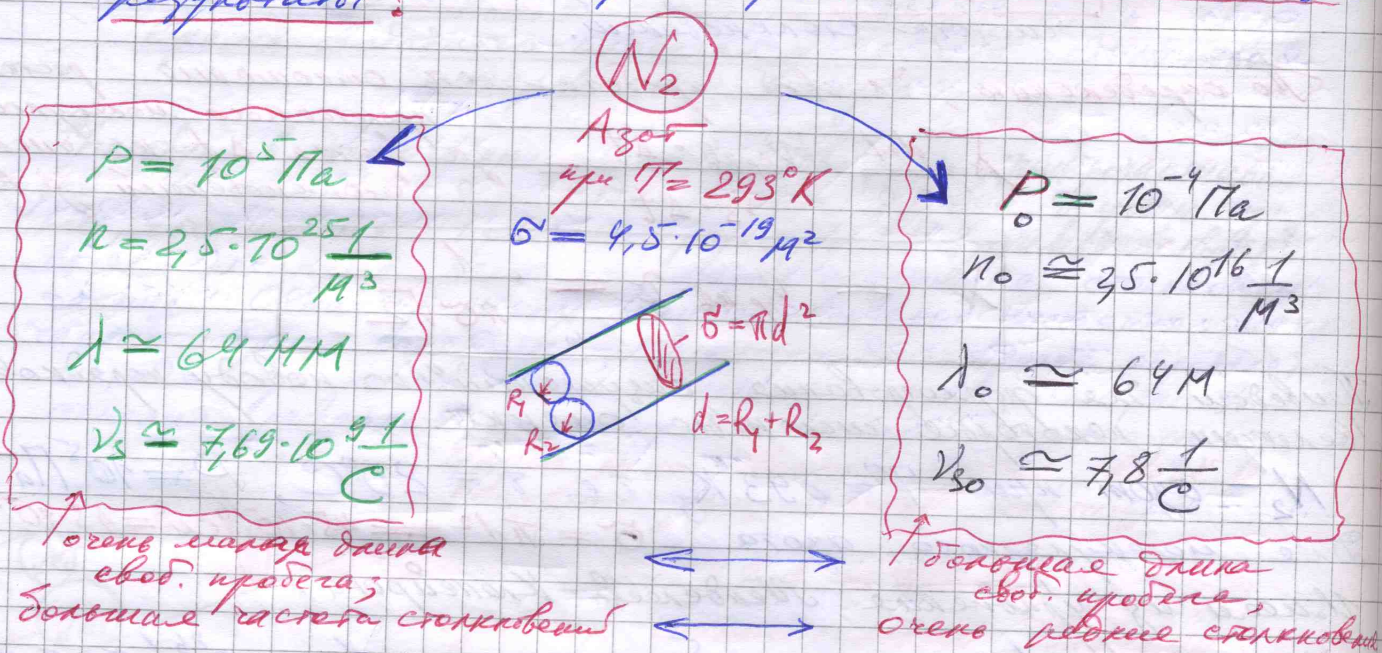
$$\frac{n}{n_0} = \frac{P}{P_0} \Rightarrow n_0 = n \frac{P_0}{P} = 2,5 \cdot 10^{25} \cdot \frac{10^{-4}}{10^5} = 2,5 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{м}^3}$$

Величины с индексом ноль относятся к разреженному газу.

$$\Rightarrow \frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{n}{n_0} = \frac{P}{P_0} = 10^9 \Rightarrow \lambda_0 = \lambda \cdot 10^9 \approx 6,35 \cdot 10^{-8} \cdot 10^9 \approx 64 \text{ м}$$

$$\Rightarrow \nu_{s0} = \frac{v_{ср.в.0}}{\lambda_0} = \frac{v_{ср.в.}}{\lambda} = \frac{500 \text{ м/с}}{64 \text{ м}} \approx 7,8 \frac{1}{\text{с}}$$

Итак, оценки, проведенные с газом N_2 при указанных выше параметрах, дают впечатляющие результаты:

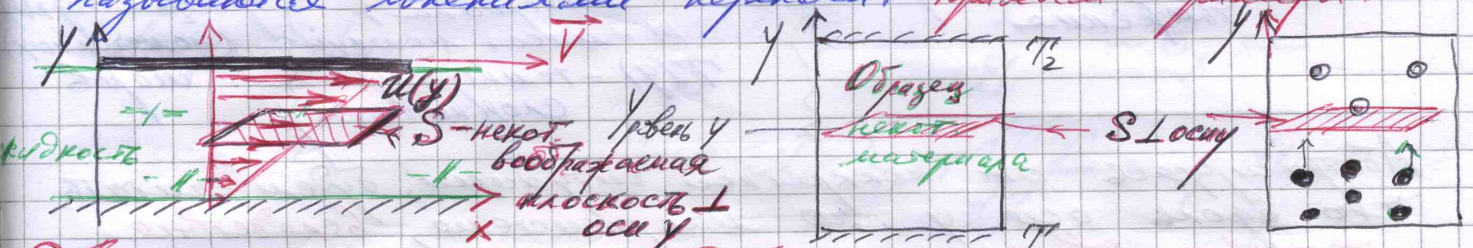


§3 Понятие о явлениях переноса. Очень простая теория явлений переноса.

До сих пор мы рассматривали равновесные явления в макросистемах, находящихся в состоянии термодинамического равновесия. Кроме того, мы рассматривали квазистатические (достаточно медленно протекающие) равновесные процессы, так что в окрестности каждого момента времени в макросистеме устанавливалось дост. быстро состояние термод. равновесия.

Существует обширная область тепловых явлений, связанных с неравновесными процессами, при которых макросистема в целом уже не находится в состоянии термодинамического равновесия, при этом через систему перекосятся потоки тепла, потоки частиц и т.д., температура при переходе от одной части системы к другой изменяется. К неравновесным явлениям относятся в частности, явления перекоса, о которых пойдет речь в данной главе.

Определение Явления, возникающие вследствие перекоса некоторых физических величин, относящихся к макросистеме, называются явлениями перекоса. Приведем примеры.



- ① Перенос импульса $G(y) = \eta u'(y)$
- ② Перенос тепловой энергии $G(y) = \sigma_{\text{Т}} \cdot T'(y)$
- ③ Перенос концентрации $G(y) = \frac{n_0(y)}{\rho}$

① В первом примере на поверхность жидкости в аквариуме помещена доска с плотностью, равной или большей плотности жидкости. Доска поэтому находится в равновесии. Приведем доску в движение вдоль поверхности аквариума со скоростью $V = \text{const}$. Вследствие трения между доской и жидкостью а также между слоями жидкости, прилегающие к доске слои жидкости придут в движение. Верхние слои жидкости под доской придут в движение быстрее нижних слоев; с удалением от доски, в глубину жидкости, скорость слоев будет убывать. Вследствие указанного механизма у молекул жидкости помимо импульсов $m \vec{V}_{\text{теп}}$, связанных с тепловым движением, появятся импульсы $m u'(y) = \eta u'(y)$ направленного движения вдоль оси x (профиль скоростей $u(y)$ показан на первом рисунке, в направлении скорости V). Из-за хаотического теплового движения и здесь молекулы из верхних слоев жидкости будут переходить в нижние слои, переноса сверху вниз импульса $m u'(y + \Delta y)$. Можно также молекулы из нижних слоев жидкости, вследствие теплового движения, будут переносить импульс $m u'(y - \Delta y)$ из нижних слоев в верхние.

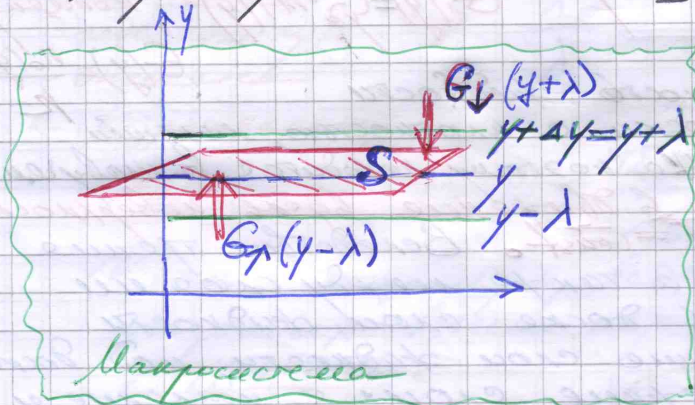
② Во втором примере показан образец материала, у которого основание имеет температуру $T_1 > T_2$, большую температуру верхней части. Вследствие теплового движения молекул сверху вверх будет переноситься тепловая энергия $\Delta Q = c_{\text{Т}} \cdot m (T(y) - T(y + \Delta y))$ (в расчете на одну молекулу). m - масса молекулы.

③ В третьем примере речь идет о явлении самодиффузии. Если поместить молекулы нижней части сосуда серого цвета, то вследствие теплового движения, с течением времени, "горячие" молекулы будут диффундировать в верхнюю часть сосуда. Очевидно, в данном случае речь идет о переносе относительно концентрированных $n_0(y)/n$ серых шаров снизу вверх.

Итак, в указанных выше трёх примерах переносится следующая величина:

- ① Поска на поверхности жидкости — от слоя к слою переносится величина направленного движения молекул $G(y) = m u_x(y) = m U(y)$.
 m — масса молекулы
 $U(y)$ — скорость её направленного движения
- ② Неравномерно нагретый образец — переносится тепловая энергия $G(y) = c_{уд} \cdot m T(y)$.
 $c_{уд}$ — удельная теплоёмкость материала
 m — масса молекулы
 $T(y)$ — температура слоя на высоте y
- ③ Самодиффузия — молекулы смеси переходят вперёд — переносится $n_0(y)/n$ — откоэф. концентрации
 $n_0(y)$ — концентрация молекул (поперекных шаров)

Абстрагируясь от конкретной ситуации, будем считать, что вдоль оси y , но макросистема, вследствие теплового движения, переносится некоторая физическая характеристика, часть системы $G(y)$.



На высоте y выбрано некот. сечение S , отступим от уровня y на расстояние средней длины λ свободного пробега вверх, $y + \Delta y = y + \lambda$; и вниз, $y - \Delta y = y - \lambda$.

Вследствие теплового движения молекулы из верхнего слоя $y + \lambda$, переходя вниз, передадут слою y макросистемы ниже уровня y характеристику $G(y + \lambda)$; молекулы из нижнего слоя $y - \lambda$, переходя вверх, передадут слою макросистемы выше уровня y характеристику $G(y - \lambda)$.

Очевидно, средний поток частиц, вследствие теплового движения через одну из граней кубика (таких граней шесть) равен:

$$\langle j \rangle = \bar{j} \quad \bar{j} = \langle j \rangle = \frac{1}{6} n \bar{v}_{ср.кв.} = \frac{1}{6} n \bar{v}$$

$\bar{v} = \bar{v}_{ср.кв.} = \sqrt{\langle v_{теп.дв.}^2 \rangle}$ — средняя квадратичная скорость теплового дв.

Поток величины $G(y)$ через поверхность S на уровне y , с учётом скачкового, равен:

$$I_G \stackrel{\text{def}}{=} S(-G(y + \lambda) \frac{1}{6} n \bar{v} + G(y - \lambda) \frac{1}{6} n \bar{v}) = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda \frac{dG(y)}{dy} \cdot S$$

Плотность потока величины $dG(y)$ через S на уровне y :

$$j_G \stackrel{\text{def}}{=} \frac{I_G}{S} = -\frac{1}{3} n \bar{v} \lambda \frac{dG}{dy}$$

Величина $G(y)$, переносимая за λ через S , в направлении оси y .

Приведем корректно общую формулу для потока j_G переносимой, вследствие теплового движения, величины $G(y)$ для трёх рассмотренных выше примеров различного явления переноса.

① В первом примере движущаяся вдоль поверхности жидкости доска, вдоль оси y , вследствие теплового движения, переносит импульс $m u(y)$ направленного движения вдоль оси x . Поток импульса $m u(y)$ через 1 м^2 — это не что иное как сила вязкого трения, приходящаяся на 1 м^2 между слоями жидкости на высоте y :

$$j_G(y) = j_{mu}(y) = \frac{(\Delta P_x / \Delta t) \cdot S}{S} = \frac{F_x}{S} = \sigma_x =$$

$$= -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda m \frac{du(y)}{dy} = -\eta \frac{du(y)}{dy}$$

$\sigma_x = -\eta \frac{du}{dy}$ — касательная к поверхности $S = 1 \text{ м}^2$ (л ось y) сила вязкого трения между слоями жидкости на уровне y .

$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda m$ — коэффициент вязкого трения жидкости

② Во втором примере рассматривается явление теплопроводности. Вдоль оси y переносится "тепловая энергия" $q(y) = G(y) = C_p m T(y)$. Имеем для потока тепла через $1 \text{ м}^2 = S$ за 1 с :

$$q = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \cdot C_p \cdot m \frac{dT}{dy} \cdot \frac{S}{S} = -\alpha \frac{dT}{dy}$$

$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \cdot C_p \cdot m = \eta \cdot C_p$ — коэффициент теплопроводности.

③ В третьем примере, с явлением самодиффузии, переносится относительноная концентрация

$$G(y) = n_0(y)$$

Поток "чужих", но переносимых, шаров на уровне y равен

$$j_0 = \frac{I_0}{S} = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \frac{1}{n} \frac{dn_0(y)}{dy} \cdot \frac{S}{S}$$

$$= -D \frac{dn_0(y)}{dy}$$

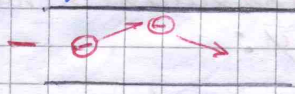
здесь $D \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda = \frac{\eta}{m n}$ — коэффициент самодиффузии.

Рассмотренные примеры явлений переноса указывают на их общую природу: переносится некоторая характеристика $G(y)$ микрочастиц системы, перенос происходит вследствие хаотического теплового движения. Возникающие коэффициенты — вязкости, теплопроводности, самодиффузии — тесно связаны друг с другом.

④ Можно построить простую модель электропроводности и получить выражение. Плотность тока в проводнике

$$j = \frac{I}{S} = \sigma E = \sigma \frac{d\phi}{dx}$$

Проводимость проводящих тел также окажется тесно связанной с введенными выше коэффициентами.

 + $v = \frac{qE\tau}{m}, j = nqv = \frac{nq^2\tau}{m} E$

проводимость $\rightarrow \sigma = \frac{nq^2\tau}{m}$, τ - время свод. продела

Во втором примере был коэффициент коэффициенты теплопроводности:

$$\alpha = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda m C_p = \frac{1}{3} n \bar{v}^2 m C_p \cdot \tau$$

$$= \frac{1}{3} n \bar{v}^2 m \cdot \frac{C_{\text{мол}}}{\mu} \cdot \tau =$$

$$= \frac{1}{3} n \bar{v}^2 \frac{C_{\text{мол}} \tau}{N_A} = \frac{1}{3} n \bar{v}^2 \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \tau$$

$$= \frac{1}{2} n \bar{v}^2 k_B \tau$$

Вводя соотношение α/σ , получим:

$$\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{1}{2} n \bar{v}^2 \cancel{k_B} \frac{m \cdot k_B}{n q^2 \tau} =$$

$$= \frac{1}{2} n \frac{3k_B T}{m} \cdot \frac{m k_B}{q^2 n} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \pi$$

$$\boxed{\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 \pi}$$

Закон Видемана-Франца
Формула