

Сумський державний педагогічний університет імені А.С.Макаренка

МЕТОДИЧНИЙ ТА ОНТОДИДАКТИЧНИЙ АНАЛІЗ ТЕМИ «РЕАЛЬНІ ГАЗИ» В КУРСІ ТЕОРЕТИЧНОЇ ФІЗИКИ ПЕДАГОГІЧНИХ УНІВЕРСИТЕТІВ

В статті виконано науково-методичний аналіз навчальної літератури з викладення питань вивчення реальних газів та запропоновано авторську методику висвітлення цих питань. Розглядаються теоретичні та експериментальні ізотери реального газу. Визначені критичні параметри.

Ключові слова: термічне рівняння стану, статистичний інтеграл, тиск, критичні параметри.

Постановка проблеми. Властивості реальних газів уже багато десятиліть інтенсивно вивчаються як експериментальними, так і теоретичними методами. Але навіть і в наш час не існує теорії, яка б дозволяла з задовільною точністю шляхом розрахунку одержати термічне чи калоричне рівняння стану реальних газів. Існуючі теоретичні підходи зводяться по суті, до уточнень різними методами відомих рівнянь і доведення їх до задовільного для наукового й практичного використання стану. Тому й розгляд питань, пов'язаних з реальними газами, у навчальній та методичній літературі відзначається широкою різноманітністю поглядів. Але незважаючи на цю різноманітність, виклад цих питань має і загальну ознаку – складність. Складність викладання цієї теми пояснюється складністю самої теорії.

Мета статті. На основі аналізу існуючих літературних джерел, та власного досвіду викладання статистичної фізики, запропонувати авторське бачення висвітлення теми «Реальні гази» в курсі теоретичної фізики педагогічних університетів.

Виклад основного матеріалу. Експериментальні дослідження реальних газів показали, що за певних умов (як правило – це низькі температури та високий тиск) вони не підкоряються рівнянню Менделєєва - Клапейрона і, як

наслідок, в таких умовах для них несправедливі газові закони та інші співвідношення, які витікають із них. При цих умовах починають проявлятися сили взаємодії між молекулами. Ці сили залежать від природи молекул і складним чином залежать від відстані між ними.

В даний час не існує строгої кількісної теорії, що описує взаємодію частинок. Залежність потенціальної енергії взаємодії від відстані між молекулами схематично показана на рис. 1.

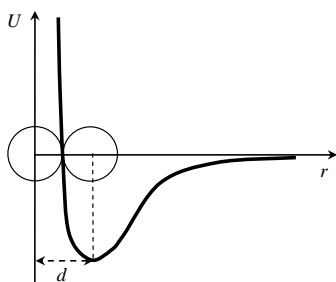


Рис. 1. Залежність енергії взаємодії молекул від відстані між ними

Відстань (d), на якій сили притягання і відштовхування врівноважуються (потенціальна енергія має мінімальне значення), приймається за діаметр молекул. Як видно із рис.1, сили притягання переважають сили відштовхування, коли відстань між молекулами r стає більшою за діаметр молекул і силами взаємодії можна знехтувати за умови $r > (3 \div 4)d$. На малих відстанях переважають сили відштовхування. Для того, щоб студенти відчули хоч би на рівні інтуїції роль сил взаємодії молекул, ми пропонуємо спочатку розглянути рівняння стану ідеального газу

$$pV = \nu RT \quad (I)$$

і внести в нього поправки на сили взаємодії молекул. Тут ми акцентуємо увагу на те, що в рівнянні стану ідеального газу (1) p - це тиск, який здійснюють стінки посудини на газ, а V - об'єм посудини. Причому в ідеальному газі передбачається, що весь об'єм посудини доступний для всіх молекул. Далі, шляхом не складних але переконливих якісних міркувань можна довести, що, внаслідок дії сил притягання та відштовхування

молекул в реальному газі, тиск створюється на лише стінками посудини, але й силою при тяжіння молекул - $\left(\nu^2 \frac{a}{V^2}\right)$, а об'єм, який дійсно доступний для руху молекул, дорівнює $(V - \nu b)$, де (ν) - кількість молів газу. Тому, з вказаними поправками на сили взаємодії молекул, рівняння стану реального газу прийме вигляд:

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT, \quad (2)$$

відомий в літературі, як рівняння Ван-дер-Ваальса.

Більш строгі обґрунтування цього рівняння пропонуємо виконати наступним чином. Студентам відомо, що всі характеристичні функції виражаються через статистичний інтеграл. Тому необхідно обчислити статистичний інтеграл z . Енергію взаємодії молекул, як видно із рис.1,

$$\text{можна приблизно представити наступним чином: } U(i, k) = \begin{cases} 0, & r \geq 3 \div 4d = r_0, \\ U_{i,k}, & d < r < r_0, \\ \infty, & r < d. \end{cases}$$

Будемо вважатимемо, що газ достатньо розріджений і тому одночасною взаємодією 3, 4 та більшого числа молекул можна знехтувати, вважаючи такі події малоймовірними. Енергію системи в описаному наближенні можна

записати у вигляді: $E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U(q)$. Тут $U(q)$ є енергією взаємодії всіх

молекул між собою і енергію взаємодії їх зі стінками. Обчислимо

$$\text{статистичний інтеграл реального газу: } Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{p,q} e^{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m\theta} + \frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma.$$

$$\text{Для цього перепишемо його у вигляді: } z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_p e^{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_p \int_q e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q$$

Інтеграл по імпульсах зводиться до відомого інтеграла Пуассона, якщо

його переписати у вигляді:

$$z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_p e^{-\sum_i \frac{p_i^2}{2m\theta}} d\Gamma_p = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N \int_{p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}} e^{-\frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m\theta}} dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} =$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{3N} \int_{p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}} e^{-\frac{p_{ix}^2}{2m\theta}} dp_{ix} = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi m\theta)^{3N/2}.$$

Таким чином:

$$z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m\theta)^{\frac{3}{2}N}.$$

Розрахуємо тепер, так званий, конфігураційний інтеграл $I = \int_q e^{-\frac{U(q)}{\theta}} d\Gamma_q$,

який залежить від координат усіх молекул. Для цього скористаємось прийнятим припущенням, що молекули взаємодіють лише попарно. Тому потенціальну енергію взаємодії всіх молекул можна представити у вигляді:

$$U(q) = \sum U_{i,k}, \text{ де } i, k \text{ номери молекул, які взаємодіють. Тоді } I = \int_q e^{-\frac{\sum U_{i,k}}{\theta}} d\Gamma_q.$$

Введемо допоміжну функцію: $f_{ik} = e^{-\frac{U_{ik}}{\theta}} - 1$, яка не рівна нулю лише при $r < 3d = r_0$. Із цього виразу маємо: $e^{-\frac{U_{ik}}{\theta}} = 1 + f_{ik}$. Оскільки всі молекули однакові, то в середньому всі значення f_{ik} однакові. Тоді:

$$I = \int_q \prod_{ik} (1 + f_{ik}) d\Gamma_q =$$

$$= \int (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \dots (1 + f_{1N})(1 + f_{23}) \dots (1 + f_{N-1,N}) d\Gamma_q =$$

$$= \int (1 + f_{12} + f_{13} + \dots + f_{1N} + f_{23} + \dots + f_{N-1,N} + f_{12} + f_{13} + \dots) d\Gamma_q.$$

У підінтегральному виразі членами, що містять добуток двох і більше функцій f_{ik} нехтуємо через припущення про відсутність одночасної взаємодії трьох і більше молекул. Число ж парних взаємодій дорівнює числу

комбінацій із N по 2, тобто $\frac{N(N-1)}{2}$. Тоді $I = \int \left(1 + \frac{N(N-1)}{2} f_{ik} \right) d\Gamma_q$.

Нехтуючи одиницею в порівнянні з N , запишемо:

$$I = \int d\Gamma_q + \int \frac{N^2}{2} f_{ik} d\Gamma_q = V^N + \frac{N^2}{2} \int f_{ik} d\Gamma_q.$$

В інтегралі, що залишився, виконаємо інтегрування по координатах всіх частинок за винятком i -тої та k -тої молекули, оскільки лише від їх координат

залежить функція f_{ik} , одержимо: $I = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int_{q_i, q_k} f_{ik} dq_i dq_k$. Тут

$dq_i = dx_i dy_i dz_i$ і $dq_k = dx_k dy_k dz_k$. Для подальшого обчислення введемо сферичну систему координат з початком координат у центрі i -тої молекули.

Тоді $r_{ik} = r$, $f_{ik} = f(r)$, а елемент об'єму в цій системі координат дорівнює

$dq = 4\pi r^2 dr$. Тоді $I = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int_{q_k} dq_k \int_r 4\pi r^2 dr f(r)$. Оскільки k -та молекула може

знаходитись у будь-якій точці об'єму V , то інтегрування за її координатами

дасть об'єм V . Тому: $I = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int_r 4\pi r^2 (r) r^2 dr$. Подальше інтегрування

неможливе, оскільки невідомий явний вид функції $f(r) = e^{\frac{U(r)}{\theta}} - 1$.

Введемо позначення: $4\pi \int_r f(r) r^2 dr = \beta$. Тоді вираз для статистичного

інтегралу реального газу запишемо у вигляді: $z = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}N}}{h^{3N} N!} V^N \left(1 + \frac{N^2 \beta}{2V} \right)$. Для

отримання рівняння стану реального газу необхідно скористатися

співвідношенням $p = \theta \left(\frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T$. Тоді маємо:

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2 \beta}{2V^2}. \quad (3IX)$$

Зіставимо це рівняння, одержане шляхом розрахунку, з емпіричним рівнянням Ван-дер-Ваальса (2). З цією метою останнє перепишемо у наступному вигляді:

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2kTb}{N_0V^2} - \frac{N^2a}{N_0^2V^2}. \quad (4X)$$

При переході від (2) до (4X) ми скористалися наближеною рівністю $\frac{1}{1+x} \approx 1-x$, справедливою при $x \ll 1$. У нашому випадку $x = \frac{vb}{V}$. Зіставляючи (4IX) і (3X), переконуємося в їх ідентичності, якщо

$$\beta = 2 \left(\frac{a}{kTN_0^2} - \frac{b}{N_0} \right). \quad (5XI)$$

З'ясуємо тепер фізичний зміст поправок a і b у рівнянні Ван-дер-Ваальса (ці поправки для різних газів визначаються експериментальними методами). Для цього скористаємось (5XI) і вираз для β , який запишемо у вигляді:

$$\beta = 4\pi \int_0^d \left(e^{-\frac{U(r)}{\theta}} - 1 \right) r^2 dr + \int_0^\infty \left(e^{-\frac{U(r)}{\theta}} - 1 \right) r^2 dr. \quad (6XII)$$

Оскільки при $r < d$ $U(r) \rightarrow \infty$ (див. рис.1), а при $r > d$ $U(r) \gg 0$, то в першому інтегралі $e^{-\frac{U(r)}{\theta}} \rightarrow 0$, а в другому: $e^{-\frac{U(r)}{\theta}} \approx 1 + \frac{U(r)}{\theta}$, тоді

$$\beta = -\frac{4}{3}\pi d^3 + \frac{1}{kT} \int_0^\infty U(r) r^2 dr. \text{ Зіставимо цей вираз з (5XI). Маємо: } b = N_0 \frac{2}{3}\pi d^3, \text{ тут}$$

d – діаметр молекул (див. рис.1). Тоді маємо: $b = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r_0^3 N_A$, де $\frac{4}{3}\pi r_0^3$ – об'єм однієї частинки. Отже, поправка b чисельно дорівнює об'єму молекул одного моля газу збільшеному учетверо.

$$\text{Далі маємо: } 4\pi \int_d^\infty U(r) r^2 dr = \frac{2a}{N_0^2}, \text{ звідси } a = \frac{N_0^2}{2} \int U(r) dV, \text{ тобто поправка } a$$

дорівнює середній енергії парної взаємодії всіх молекул моля реального газу.

На рис.2 показаний хід ізотерм Ван-дер-Ваальса (суцільна лінія) і експериментальних ізотерм (штрихова лінія).

Порівняння теоретичних і експериментальних ізотерм реального газу дозволяє зробити висновок, що правіше за лінію (bc) існує газоподібний стан речовини (ненасичена пара, на лінії (bc) пара стає насиченою. У області (abc) існує двофазний стан речовини: насичена пара та рідина. Лівіше лінії (ab) – рідина. При підвищенні температури горизонтальні ділянки експериментальних ізотерм коротшають і при деякій температурі, яка названа критичною, перетворюються на точку. Тиск і об'єм, що відповідають цій точці також називаються критичними.

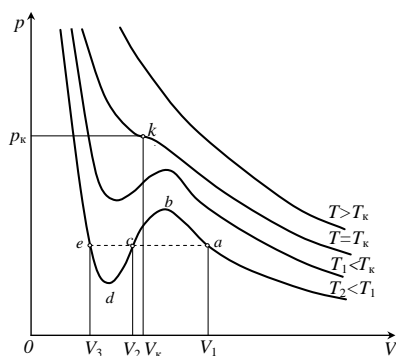


Рис. 2. Ізотерми Ван-дер-Ваальса для різних температур

У критичній точці зникає відмінність між рідиною та її паром. Критичні параметри очевидно повинні залежати від властивостей даної речовини і виражатися через поправки Ван-дер-Ваальса. Для отримання значень критичних параметрів можна скористатися тим, що в критичній точці ізотерми Ван-дер-Ваальса мають точку перегину, причому дотична до них буде паралельна осі об'ємів, тобто в критичній точці $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right) = 0$ і $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$.

Але ці умови не очевидні і вимагають доведення. Тому ми скористаємося тим, що рівняння Ван-дер-Ваальса це рівняння третього ступеня щодо об'єму, тому його можна записати наступним чином: $V^3 - V^2 \left(b + \frac{RT}{p}\right) + V \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0$.

В критичній точці, всі три корені даного рівняння співпадають (див. рис. 2),

тобто в цій точці $(V - V_k)^3 = 0$, або: $V^3 - 3V^2V_k + 3VV_k^2 - V_k^3 = 0$. Зіставляючи в останніх виразах коефіцієнти при V з однаковими показниками ступеня і приписуючи тиску й температурі в критичній точці індекс "к", маємо:

$$3V_k = b + \frac{RT_k}{p_k}, \quad 3V_k^2 = \frac{a}{p_k}, \quad V_k^3 = \frac{ab}{p_k}.$$

$$\text{Розв'язуючи цю систему, одержимо: } p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

Таким чином, одержане розрахунковим шляхом рівняння стану достатньо добре описує поведінку реальних газів (див. рис.2.) Разом з тим не можна не відзначити і явну невідповідність ходу експериментальної та теоретичної кривої. Це, перш за все, наявність на розрахунковій кривій ділянки (bcd), на якій $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$. Ця умова відповідає нестійкому стану речовини, фізично необгрунтованому. Далі, на розрахунковій кривій є ділянки (ab) і (de), яких немає на експериментальній кривій. Проте при ретельному очищенні газу від домішок та іонів ці ділянки можна експериментально виявити. Тому стани речовини, що відповідає цим ділянкам називають метастабільними (переохолоджена пара та перегріта рідина). Відзначимо, що в області, близькій до критичного стану, рівняння Ван-дер-Ваальса погано співпадає з експериментальною кривою (на рис. 70 це не показано). Крім того, досвід дає $V_k = 2b$, а не $V_k = 3b$. Використовуючи (21.4), маємо $K_k = \frac{RT_k}{p_k V_k} = \frac{8}{3}$, а досвід дає $K_k > 3$. Всі ці недоліки рівняння стану реального газу, безумовно, є наслідком тих спрощень та наближень про розміри частинок і характер їх взаємодії, які були нами зроблені при його доведенні.

Аналіз ізотерм реального газу показує, (див. рис.70), що між газами немає принципових відмінностей. Тут можливий як раптовий перехід, наприклад, при ізотермічному процесі на кривій (ace), так і безперервний перехід,

наприклад, по ізохорі (V_k), коли властивості рідкої та газоподібної фази безперервно зближуються і відмінність їх зникає в критичній точці.

Висновки. Розглянутий статистичний підхід до вивчення реального газу дозволив не лише одержати рівняння стану реальних газів шляхом розрахунку, але - й визначити фізичний зміст поправок у відомому експериментальному рівнянні Ван-дер-Ваальса.

Література

1. Я.П. Терлецкий. Статистическая физики. М.: Высшая школа, 1973, - 277 с.
2. В.Г. Левич. Курс теоретической физики. Т.1. М.: ГИФМЛ, 1962, -695 с.
3. Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц. Курс теоретической физики. Т.1. Статистическая физика. М.: Наука, 1964, -567 с.

РЕЗЮМЕ

В статье выполнен научно-методический анализ учебной литературы по изложению вопросов изучения реальных газов и предложена авторская методика освещения этих вопросов. Рассматриваются теоретические и экспериментальные изотермы реального газа. Определены критические параметры.

Ключевые слова: термическое уравнение состояния, статистический интеграл, давление, критические параметры.

RESUME

In the article the scientifically-methodical analysis of educational literature is executed on exposition of questions of study of the real gases and authorial methodology of illumination of these questions is offered. The theoretical are examined and experimental the isotheres of the real gas. Critical parameters are certain.

Key words: thermal equalization of the state, statistical integral, pressure, critical parameters.