

рой эта кривая соприкасается с областью устойчивых однородных состояний.

Полезно указать, что условие (83,1) в критической точке может быть получено из следующих простых соображений. Вблизи критической точки удельные объемы жидкости и пара близки друг к другу. Обозначив их посредством V и $V + \delta V$, напишем условие равенства давлений обеих фаз в виде

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T). \quad (83,2)$$

Разложив правую сторону равенства по степеням δV и разделив на малую, но конечную величину δV , найдем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \dots = 0. \quad (83,3)$$

Отсюда видно, что при стремлении δV к нулю, т. е. в критической точке, $(\partial P / \partial V)_T$ во всяком случае должно обратиться в нуль.

В противоположность обычным точкам фазового равновесия критическая точка является в математическом отношении особой точкой для термодинамических функций вещества (то же самое относится ко всей кривой AKB , ограничивающей область существования однородных состояний тела). Характер этой особенности и поведение вещества вблизи критической точки будут рассмотрены в § 153.

§ 84. Закон соответственных состояний

Интерполяционное уравнение состояния ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2}, \quad (84,1)$$

находится в качественном соответствии с описанными выше свойствами перехода между жидкостью и паром.

Определяемые этим уравнением изотермы представлены на рис. 19. Кривые, проходящие над критической точкой K , изображают монотонно убывающие функции $P(V)$ при $T > T_{кр}$. Изотерма, проходящая через критическую точку, имеет в ней перегиб. При температурах же $T < T_{кр}$ каждая изотерма имеет минимум и максимум, между которыми лежит участок с $(\partial P / \partial V)_T > 0$; эти участки (показанные на рис. 19 пунктиром) не соответствуют каким бы то ни было реально существующим в природе однородным состояниям вещества.

Как уже было объяснено в предыдущем параграфе, равновесному переходу жидкости в газ соответствует горизонтальный прямой отрезок, пересекающий изотерму. Уровень, на котором должен быть проведен этот отрезок, определяется условием

фазового равновесия $\mu_1 = \mu_2$, которое напомним в виде

$$\int_1^2 d\mu = 0,$$

где интеграл берется по пути перехода из состояния одной фазы в состояние другой фазы. Интегрируя вдоль изотермы, имеем

$$d\mu = v dP,$$

так что

$$\int_1^2 v dP = 0. \quad (84,2)$$

Геометрически это условие означает равенство площадей, заштрихованных на рис. 19 для одной из изотерм (*правило Максвелла*).

Критические температура, давление и объем могут быть выражены через параметры a и b , входящие в уравнение ван-дер-Ваальса. Для этого дифференцируем выражение (84,1) и пишем уравнения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0,$$

определяющие точку перегиба на изотерме. Вместе с уравнением (84,1) они дают

$$T_{кр} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad V_{кр} = 3Nb, \quad P_{кр} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}. \quad (84,3)$$

Введем теперь приведенные температуру, давление и объем согласно определениям

$$T' = \frac{T}{T_{кр}}, \quad P' = \frac{P}{P_{кр}}, \quad V' = \frac{V}{V_{кр}}. \quad (84,4)$$

Выраженное через эти величины, уравнение ван-дер-Ваальса принимает вид

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T'. \quad (84,5)$$

В это уравнение входят только V' , P' и T' и не входят никакие величины, характеризующие данное вещество. Поэтому урав-

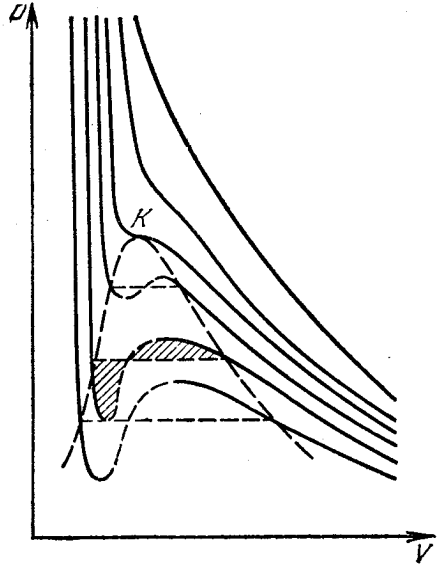


Рис. 19.

нение (84,5) есть уравнение состояния для всех тел, к которым вообще применимо уравнение ван-дер-Ваальса. Состояния двух тел, в которых они имеют одинаковые T' , P' , V' , называются *соответственными состояниями* (критические состояния всех тел, очевидно, являются соответственными). Из (84,5) следует, что если два тела имеют одинаковые две из трех величин T' , P' , V' , то они имеют одинаковую и третью из этих величин, т. е. находятся в соответственных состояниях (*закон соответственных состояний*).

«Приведенные» изотермы $P' = P'(V')$, определяемые уравнением (84,5), одинаковы для всех веществ. Одинаковы, следовательно, и положения прямых отрезков, определяющих точки перехода жидкости в газ. Поэтому можно заключить, что при одинаковых приведенных температурах все вещества должны обладать одинаковыми: 1) приведенным давлением насыщенного пара, 2) приведенным удельным объемом насыщенного пара, 3) приведенным удельным объемом жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром.

Закон соответственных состояний может быть применен и к теплоте перехода из жидкого состояния в газообразное. Роль «приведенной теплоты испарения» должна при этом играть безразмерная величина, т. е. $q/T_{кр}$. Таким образом, можно написать ¹⁾:

$$\frac{q}{T_{кр}} = f\left(\frac{T}{T_{кр}}\right). \quad (84,6)$$

В заключение заметим, что закон соответственных состояний не специфичен именно для уравнения ван-дер-Ваальса. Параметры, характеризующие конкретное вещество, выпадают при переходе к приведенным величинам из любого уравнения состояния, содержащего всего два таких параметра. Закон соответственных состояний, понимаемый как общее утверждение, не связанное с тем или иным конкретным видом уравнения состояния, сам по себе несколько более точен, чем уравнение ван-дер-Ваальса. Однако и его применимость, вообще говоря, весьма ограничена.

¹⁾ При температурах, существенно меньших критической, отношение $q/T_{кр}$ равно примерно десяти (q — молекулярная теплота испарения).