

воздух, благоприятствуют процессу кипения. Воду, тщательно очищенную от механических примесей, можно нагреть при нормальном давлении до 140°C и даже выше, после чего она вскипает со взрывом.

Указанный сдвиг температуры закипания относится только к начальному моменту процесса закипания; когда кипение уже началось, температура быстро падает до того значения, которое является нормальным для поддерживаемого во время опыта давления.

Чтобы связать идею о метастабильных состояниях с формой изотерм Ван-дер-Вальса, следует представить себе, что в непосредственной близости к изотерме T_5 , выше нее, проведен еще ряд изотерм. Так как все они имеют изгиб, аналогичный изображенному на чертеже пунктиром, то они, очевидно, дважды пересекут прямую A_1A_2 в участке, примыкающем к точке A_1 . Следовательно, точки, расположенные на прямой A_1A_2 поблизости от A_1 , должны, по уравнению Ван-дер-Вальса, соответствовать более высоким температурам, чем T_5 , и перемещение точки вдоль этой прямой (в начале ее) должно означать перегрев жидкости.

Состояния, которые характеризуются участком изотермы Ван-дер-Вальса слева от точки A_2 , отличаются от насыщенного пара (A_2) повышенной плотностью и повышенным давлением. Это указывает, что может существовать *пересыщенный пар*. Действительно, опыты подтверждают, что насыщенный пар при отсутствии в нем «ядер конденсации», которыми чаще всего служат микроскопические пылинки и ионизированные молекулы газа, легко может быть уплотнен без выделения из него капель жидкости.

§ 111. Учение о соответственных состояниях

Важнейшее свойство уравнения Ван-дер-Вальса заключается в том, что константы a и b связаны, как показано ниже, с параметрами критического состояния: p_k , v_k и T_k .

Уравнение Ван-дер-Вальса есть уравнение третьей степени относительно объема v . Перепишем его в следующем виде:

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0, \quad (A)$$

и будем рассматривать мольный объем v как величину, играющую роль основной переменной, а давление и температуру — как величины, определяющие совместно с константами a и b численное значение коэффициентов уравнения (A).

Очевидно, что написанное уравнение имеет, вообще говоря, три корня (v_1, v_2, v_3), значения которых зависят от значений коэффициентов. При температурах выше критической два корня являются мнимыми и только один — вещественным; в этой области газообразных состояний каждому значению давления и температуры,

заданным совместно, соответствует некоторое одно, вполне определенное значение мольного объема; графически это означает, что здесь любая из изотерм в одной лишь точке пересекает любую из изобар.

Мы видели уже, что ниже критической изотермы расположена область равновесия жидкости и пара, где изотермы, построенные по уравнению Ван-дер-Ваальса, пересекаются с изобарами, отвечающими равновесию, в трех точках. Здесь, следовательно, для соответственно выбранных значений температуры и давления все три корня рассматриваемого уравнения являются вещественными и неодинаковыми. Близ критического состояния численные значения корней мало отличаются друг от друга, и в критической точке они совпадают.

Из алгебры известно, что уравнение третьей степени с коэффициентом, равным единице при старшем члене, может быть представлено в виде произведения

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0.$$

Для критического состояния, когда $v_1 = v_2 = v_3 = v_k$, имеем:

$$(v - v_k)^3 = 0,$$

или

$$v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0. \quad (B)$$

Уравнение (B) тождественно с уравнением, которое получается из (A), если положить $T = T_k$ и $p = p_k$.

Приравнивая на этом основании в указанных уравнениях коэффициенты при одинаковых степенях v , находим:

$$3v_k = \frac{RT_k}{p_k} + b,$$

$$3v_k^2 = \frac{a}{p_k},$$

$$v_k^3 = \frac{ab}{p_k}.$$

Остается решить эту систему уравнений относительно v_k , p_k и T_k . Для этой цели можно: последнее из трех равенств разделить на предыдущее, получим v_k ; подставить полученное значение v_k во второе равенство, получим p_k ; подставить полученные значения v_k и p_k в первое равенство, получим T_k . Таким образом, находим:

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что из этих соотношений вытекает:

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (7)$$

Для газа, строго следующего уравнению Клапейрона, это отношение должно было бы равняться единице. Можно сказать, следовательно, что по уравнению Ван-дер-Вальса любое вещество должно занимать в критическом состоянии объем, в 2,67 раза меньший, чем тот объем, который оно занимало бы при тех же значениях температуры и давления, если бы это был газ, строго подчиненный законам Бойля и Ге-Люссака. Опыт не подтверждает этого вывода; здесь, так же как и во многих других случаях, уравнение Ван-дер-Вальса качественно оказывается близким к истине, но количественно с данными опыта расходится. Вычисления, выполненные для большого числа веществ, показывают, что в действительности в среднем

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} \approx 3,7.$$

Для отдельных веществ это отношение колеблется в довольно широких пределах, что можно видеть из таблицы:

| | Водо- род | Кисло- род | Угле- кисло- та | Ацети- лен | Серный ангид- рид | Этило- вый спирт | Вода | Мети- ловый спирт | Си- ниль- ная кисло- та | Уксус- ная кисло- та |
|--------------------------|--------------|---------------|-----------------------|---------------|-------------------------|------------------------|------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| $\frac{RT_k}{p_k v_k} =$ | 3,28 | 3,42 | 3,58 | 3,63 | 3,8 | 4,0 | 4,35 | 4,54 | 5,55 | 6,8 |

Выразим постоянные a и b из уравнения Ван-дер-Вальса через параметры критического состояния вещества. Из формулы (6) получаем:

$$b = \frac{1}{3} v_k,$$

$$a = 3p_k v_k^2.$$

Из формулы (7) получим выражение универсальной газовой постоянной R через те же параметры:

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_k v_k}{T_k}.$$

Подставим найденные значения a , b и R в уравнение Ван-дер-Вальса:

$$\left(p + 3 \frac{p_k v_k^2}{v^2}\right) \left(v - \frac{1}{3} v_k\right) = \frac{8}{3} p_k v_k \frac{T}{T_k}. \quad (8)$$

Введем понятия так называемых *приведенных параметров*, представляющих собой отношение переменной величины данного параметра к его критическому значению, а именно:

$$\begin{aligned} \frac{p}{p_k} &= \pi \text{ — приведенное давление,} \\ \frac{v}{v_k} &= \omega \text{ — приведенный объем,} \\ \frac{T}{T_k} &= \tau \text{ — приведенная температура.} \end{aligned}$$

Тогда уравнение Ван-дер-Валяса примет вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = 8\tau. \quad (9)$$

Это так называемое *приведенное уравнение Ван-дер-Валяса*.

Уравнение (9) позволяет сделать важное обобщение: если два различных по своей химической природе тела взять *при соответственных температурах и при соответственных давлениях* (т. е. при одинаковых τ , когда $\frac{T_1}{T_{к1}}$ для одного тела равно $\frac{T_2}{T_{к2}}$ для другого, и при одинаковых π), то *и соответственные объемы этих тел должны быть одинаковы*.

Оказалось, что этот закон соответственных состояний в общем удовлетворительно отражает опытные данные, и во всяком случае он несравненно более точен, чем уравнение Ван-дер-Валяса, хотя бы взятое в форме (9).

Открытие закона соответственных состояний привело к развитию новой важной главы физики — *сравнительной физики*, которая ставит своей задачей исследование связи между термодинамическими свойствами веществ и их химическим строением.

В качестве примера закономерностей из области сравнительной физики отметим нижеследующие:

Правило аддитивности мольных объемов. Было показано, что при сопоставлении жидкостей, взятых в соответственных состояниях (чаще сопоставляют критические состояния), мольный объем жидкостей сложного химического строения может быть вычислен как сумма произведений из условных величин (как бы грамм-атомных объемов) на число атомов данного элемента, входящих в состав молекулы рассматриваемой жидкости.

Правило приведенных теплот парообразования. При сопоставлении жидкостей, взятых в соответственных состояниях, их мольные теплоты парообразования, деленные на абсолютную температуру (т. е. так называемые приведенные теплоты парообразования), для всех жидкостей равны.

В менее точной форме — для жидкостей, сопоставляемых просто при их температурах кипения T_s под атмосферным давлением, — это правило было открыто Пикте (в 1876 г.) и Трутоном (в 1884 г.).

Проверкой его занимались многие авторы и в особенности подробно В. Я. Курбатов, который нашел, что во многих случаях

$$\frac{r}{T_s} \approx 21. \quad (10)$$

Для ассоциированных жидкостей, т. е. для таких, у которых часть молекул соединена в комплексы (по две или несколько молекул), постоянная имеет обычно большую величину, чем 21; например, для воды 25,8, для этилового спирта 24,0, для спиртов жирного ряда 26, тогда как для нормальных (т. е. неассоциированных) жидкостей она разнится во многих случаях менее чем на единицу. Приближенное равенство (10) принято называть **правилом Трутона**.

Следует отметить, что для многих жидкостей температура кипения при атмосферном давлении составляет примерно $\frac{2}{3}$ критической температуры, так что сопоставление таких жидкостей при их нормальных температурах кипения оказывается не слишком разнящимся от более верного сопоставления при соответственных состояниях.

Правило Матиаса. Как показал в 1900 г. французский ученый Матиас, сумма приведенных плотностей жидкости и ее насыщенного пара является универсальной линейной функцией приведенной температуры:

$$\frac{\rho_{ж} + \rho_{пар}}{2\rho_{к}} \approx 2 - \frac{T}{T_{к}}. \quad (11)$$

Правило Матиаса (его называют также «законом диаметров») отличается значительной точностью.

К числу важных соотношений сравнительной физики принадлежат некоторые закономерности, приведенные в последующих главах, например: формулы Этвеша и Бачинского для поверхностного натяжения жидкостей (стр. 463), закон Неймана — Коппа для теплоемкостей твердых тел (стр. 501), правило Пикте для коэффициентов теплового расширения (стр. 514).

§ 112. О качественных превращениях при тепловых процессах

Изучая молекулярно-тепловые явления, мы постоянно сталкиваемся с коренными, качественными превращениями тел, происходящими внезапно при некоторых значениях температуры и давления (при «точках» плавления, кипения, при температурах выпадения кристалла из раствора и т. п.). Это — отдельные случаи всеобщей закономерности: качественные изменения развиваются быстро, стремительно, в виде скачкообразного перехода от одного состояния к другому состоянию, и происходят вследствие постепенного накопления количественных изменений.