

Когда сжатие или расширение тела происходит без притока или отдачи тепла, все равно — равновесно или же неравновесно, то работа производится телом за счет внутренней энергии

$$A = U_1 - U_2.$$

Чтобы реализовать, хотя бы приближенно, условия равновесного адиабатного сжатия или расширения, надо, понятно, изолировать тело в тепловом отношении от окружающих тел, например поместить тело в цилиндр, подвешенный внутри другого цилиндра, который отделен от первого безвоздушным промежутком. Легче осуществить неравновесное адиабатное сжатие или расширение. При крайне быстром сжатии тело не успевает отдать заметное количество тепла окружающей среде, и поэтому приближенно можно считать, что крайне быстрое сжатие происходит адиабатно. На этом основании прилагают, например, формулу адиабатной работы к сжатию горючей смеси в цилиндре двигателя внутреннего сгорания.

Для газов работу адиабатного расширения можно вычислить по падению температуры. Действительно, по закону Джоуля для  $\nu$  молей газа

$$U_1 - U_2 = A = \nu C_v (T_1 - T_2). \quad (1.20)$$

Если адиабатное расширение или сжатие протекало равновесно, то согласно уравнениям Пуассона, которые были пояснены выше, должно иметь место следующее соотношение между параметрами состояния газа в начале и в конце процесса:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}.$$

Воспользовавшись этим соотношением, напомним две формулы, часто применяемые на практике для вычисления работы адиабатного расширения газа. С этой целью в выражении (1.20) вынесем  $T_1$  за скобки и заменим  $C_v$  через  $R/(\kappa-1)$ . Далее, вместо отношения абсолютных температур  $T_2/T_1$  подставим соответствующую степень отношения давлений или обратного отношения объемов. Таким образом, находим:

$$A = \nu \frac{RT_1}{\kappa-1} \left[ 1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\kappa-1} \right], \quad (1.21)$$

$$A = \nu \frac{RT_1}{\kappa-1} \left[ 1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]. \quad (1.22)$$

Эти формулы справедливы для идеального газа. На практике их применяют и к реальным газам и вычисляют по ним работу быстрого (значит, неравновесного) адиабатного расширения или сжатия, достигая согласия с опытом путем подбора константы  $\kappa$ . Этими формулами широко пользуются, например, при расчете газомоторов.

## 1.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Формулы термодинамики идеальных газов в применении к реальным газам пригодны только для приближенных расчетов. Составление точного уравнения состояния сжатых газов и паров является делом весьма сложным, требующим большого числа измерений, причем обычно не удается свойства разных паров выразить простыми однотипными уравнениями состояния. Если ограничиваться качественной характеристикой термодинамических свойств паров, то особого внимания заслуживает уравнение состояния

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.23)$$

предложенное в 1873 г. голландским физиком Ван-дер-Ваальсом. Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона — Менделеева двумя поправками: *объемной поправкой*  $b$  и поправкой на так называемое *внутреннее давление*  $a/v^2$ . По мысли Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  должны быть величинами постоянными, не зависящими от температуры, плотности и давления. Для химически различных веществ  $a$  и  $b$  имеют различные значения.

Объемная поправка в уравнении Ван-дер-Ваальса приобретает значение, когда общий объем, занятый телом, не настолько велик, чтобы в сравнении с ним можно было пренебречь той частью этого объема, которая занята самими молекулами тела. При обычной плотности газов среднее расстояние между молекулами примерно в несколько десятков раз превышает диаметр молекул. Поэтому объемная поправка существенную роль играет лишь для более сильно сжатых газов и для жидкостей.

То же самое следует сказать и о внутреннем давлении  $a/v^2$ , которое возникает в результате взаимного притяжения молекул. Если плотность газа велика, эти силы взаимного притяжения молекул создают давление поверхностного слоя газа на внутренние слои. В жидкостях внутреннее давление достигает тысячи и даже десятков тысяч атмосфер. Величина внутреннего давления зависит от формы поверхности (для вогнутой поверхности оно меньше, для выпуклой — больше). Этой зависимостью внутреннего давления от формы поверхности объясняются капиллярные явления. Теплота, которую необходимо затратить для испарения жидкости, тем больше, чем больше внутреннее давление жидкости. Несомненно также, что существует зависимость между внутренним давлением и давлением насыщенного пара жидкости. Вообще внутреннее давление играет исключительно важную роль в самых разнообразных явлениях.

Для разреженных газов (когда поправка на внутреннее давление  $a/v^2$  мала в сравнении с  $p$  и когда  $b$  мало в сравнении с  $v$ ) уравнение Ван-дер-Ваальса совпадает с уравнением Клапейрона — Менделеева. Для сжатых газов уравнение Ван-дер-Ваальса оправдывается в немногих случаях; обычно оно оказывается неточным. Оно удовлетворительно передает ход изотерм двуокиси углерода, этилена и азота, причем  $a$  и  $b$  имеют следующие значения:

для двуокиси углерода . . . . .	$a = 0,00727,$	$b = 0,00192;$
для этилена . . . . .	$a = 0,00786,$	$b = 0,0024;$
для азота . . . . .	$a = 0,00277,$	$b = 0,00175$

(эти значения  $a$  и  $b$  имеют место, если за единицу объема принять объем, занимаемый газом при давлении в одну атмосферу и при  $0^\circ\text{C}$ , тогда  $R = 1/273,15 = 0,00369$ ).

Чтобы получить совпадение с данными опыта и сохранить в то же время форму уравнения Ван-дер-Ваальса, необходимо в различных интервалах температур и плотности пользоваться для реальных газов различными численными значениями величин  $a$  и  $b$ . Приходится, следовательно, признать, что эти величины являются функциями температуры и объема. Выполненное Ван Лааром обстоятельное исследование этого вопроса показывает, что зависимость  $a$  и  $b$  от температуры и объема сложна. Главная ценность уравнения Ван-дер-Ваальса в том, что качественно оно не теряет смысла при переходе к жидкому состоянию.

На рис. 3 изображены изотермы газа и жидкости по уравнению Ван-дер-Ваальса. При высоких температурах (см., например, изотерму  $t_3$ ) они мало отличаются (в особенности в области больших  $v$ ) от гипербол. При понижении температуры (см. изотерму  $t_2$ ) заметно искривление, которое при некоторой температуре ( $t_k$ ) приводит к перегибу изотермы в точке  $K$ . Эта точка изображает *критическое состояние вещества*.

Для всех температур ниже, чем  $t_k$ , на изотермах, вычерченных по уравнению Ван-дер-Ваальса, существует изгиб, который выражен тем резче, чем ниже температура, и имеет вид волны (см., например, на изотерме  $t_1$  волну в участке  $A_1A_2$ , изображенную пунктиром). На этом участке изотерм наблюдается своеобразное противоречие между уравнением Ван-дер-Ваальса и данными опыта. Противоречие заключается в том, что соответствующие изотермы, вычерченные по данным опыта, имеют вместо волнового изгиба прямолинейный участок (на изотерме  $t_1$  участок  $A_1A_2$ , изображенный сплошной линией). Этот участок изотермы, совпадающий с линией неизменного давления — с *изобарой*, означает переход вещества из жидкого состояния в газообразное.

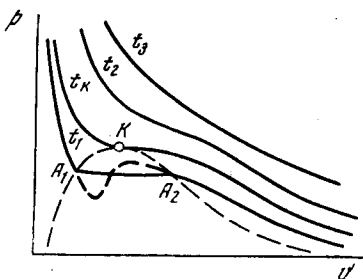


Рис. 3. Изотермы по уравнению Ван-дер-Ваальса

Пусть будут  $t_1$  и  $p_1$  те значения температуры и давления, при которых рассматриваемое вещество может существовать в двух находящихся друг с другом в равновесии фазах — в жидкой и газообразной (жидкость и ее насыщенный пар). И пусть точки  $A_1$  и  $A_2$  (рис. 3) изображают эти два состояния. Абсциссы точек  $A_1$  и  $A_2$  указывают значения мольного объема жидкости ( $v_1$ ) и пара ( $v_2$ ). Очевидно, что равновесие будет существовать при любом соотношении между количествами жидкости и пара. Возьмем  $x$  долей моля жидкости и  $(1 - x)$  долей моля ее насыщенного пара. Очевидно, что объем, занятый этой двухфазной системой, равен

$$v = xv_1 + (1 - x)v_2.$$

Когда  $x$  изменяется от 1 до 0,  $v$  возрастает от  $v_1$  до  $v_2$ . Ясно, что точка, изображающая состояние рассматриваемой двухфазной системы, имеющей температуру  $t_1$  и давление  $p_1$ , находится на прямой, соединяющей точки  $A_1$  и  $A_2$ . Если изменять соотношение взятого количества жидкостей и пара, точка, изображающая состояние системы, будет перемещаться между  $A_1$  и  $A_2$ .

С изменением давления изменяется температура кипения, т. е. температура равновесия жидкости и пара. Таким образом, выше и ниже рассмотренной прямой  $A_1A_2$  должны лежать аналогичные прямолинейные участки изотерм, изображающие испарение жидкости при давлении, большем  $p_1$  и меньшем  $p_1$ . Вся область, очерченная на чертеже точечным пунктиром, является областью двухфазных состояний, областью равновесия жидкости и насыщенного пара. Направо от этой области вещество находится в газообразном состоянии, налево — в жидком (и твердом).

В области равновесия жидкости и пара действительные изотермы совпадают с изобарами. Спрашивается, каков же смысл волнообразного изгиба в этой области изотерм, вычерченных по уравнению Ван-дер-Ваальса? По мысли Ван-дер-Ваальса, изгиб изотермы, обозначенный на чертеже жирным пунктиром, определяет неустойчивые, так называемые *метастабильные*, состояния. Эта мысль связана с гипотезой, что процесс, изображаемый участком изгиба теоретической изотермы, означает переход жидкости в газообразное состояние *без расслоения* вещества на две фазы (хотя такой процесс никогда не был наблюден). Некоторым подтверждением этого взгляда служат действительно обнаруженные метастабильные состояния жидкости и пара. Опыт показывает, что жидкость можно перегреть перед испарением и переохладить перед замерзанием. Более того, можно сказать, что жидкость переходит в пар или в лед при нормальной для данного давления температуре лишь тогда, когда обеспечены условия, облегчающие этот переход; в противном случае закипание наступит при температуре более высокой и

замерзание — при более низкой. Загрязнение воды песчинками, а также пористость сосуда, стенки которого обычно содержат поглощенный воздух, благоприятствуют процессу кипения. Воду, тщательно очищенную от механических примесей, можно нагреть при нормальном давлении до  $140^{\circ}\text{C}$  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-Ваальса, следует представить себе, что в непосредственной близости к изотерме  $t_1$ , 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-Ваальса соответствовать более высоким температурам, чем  $t_1$ , и перемещение вдоль этой прямой (в начале ее) должно означать перегрев жидкости,

Чем большему давлению подвергнута жидкость, тем выше ее температура кипения, тем больше плотность ее насыщенного пара и соответственно меньше мольный объем пара. При повышении температуры изобарные участки изотерм, ограниченные слева и справа значениями мольных объемов жидкости и пара, становятся все короче и, наконец, смыкаются в точку (точка  $K$  на рис. 3), где плотность жидкости и плотность насыщенного пара равны. Вся область равновесия жидкости и пара располагается, таким образом, под изобарой  $p_k$ , проходящей через критическую точку  $K$ . Вся область жидкого состояния расположена под изотермой  $t_k$ . Чтобы сконденсировать газ в жидкость, надо, следовательно, охлаждать его до температуры ниже критической. При этом достаточно подвергнуть газ давлению, немного большему, чем критическое давление  $p_k$ , и весь газ сконденсируется в жидкость; при меньшем давлении может существовать одновременно и жидкая и газообразная фаза.

Если температура газа остается выше критической, никакое давление не может привести его к сжижению. Настойчивые попытки сконденсировать воздух в жидкость путем повышения давления до 3000 атм и более, но без необходимого для этой цели сильного охлаждения предпринимались вплоть до 1869 г., когда Эндрюс, впервые экспериментально изучая изотермы  $\text{CO}_2$ , обнаружил существование критической температуры. Спустя четыре года Ван-дер-Ваальсом было предложено уравнение состояния, и учение о критическом состоянии приобрело должную ясность. Стало очевидным, что для конденсации газов усилия должны быть направлены не столько на повышение давления, сколько на понижение температуры.

В 1877 г. сначала Кальете (в Париже), потом Пикте (в Женеве) сконденсировали составные части воздуха — азот и кислород. Впоследствии было обнаружено, что критическая температура кислорода равна  $-118,8^{\circ}\text{C}$ , а азота  $-147,13^{\circ}\text{C}$ . В 1895 г. Ольшевскому и несколько позднее, в 1898 г., Дьюару удалось получить жидкий водород, критическая температура которого оказалась равной  $-239,91^{\circ}\text{C}$ . И, наконец, в 1908 г. Камерлинг-Оннес (в лучшей в мире криогенной лаборатории в Лейдене) получил жидкий, а Кесом там же в 1926 г. — твердый гелий; критическая температура этого вещества оказалась равной  $-267,84^{\circ}\text{C}$ . (Это наименьшая критическая температура.)

На рис. 4 показаны изотермы  $\text{CO}_2$ , вычерченные по экспериментальным данным. Кривая  $CC'K$  представляет собой *граничную кривую*, отделяющую область равновесия жидкости и пара от области (справа) газообразной фазы; аналогично граничная кривая  $BB'K$  отделяет двухфазную область от области жидкости.

Весьма ценное свойство уравнения Ван-дер-Ваальса и других уравнений состояния, построенных по тому же типу, заключается в зависимости, существующей между численными значениями констант  $a$  и  $b$ , с одной стороны, и численными значениями термодинамических параметров, определяющими критическое состояние вещества ( $p_k, v_k, t_k$ ), — с другой. В силу этой зависимости критические значения температуры, давления и плотности могут быть вычислены, коль скоро найдены из опыта константы  $a$  и  $b$ , и обратно, зная критическое состояние, можно рассчитать  $a$  и  $b$  и построить всю систему изотерм.

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

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1.23')$$

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. Очевидно, что уравнение (1.23') имеет, вообще говоря, три корня ( $v_1, v_2, v_3$ ), значение которых зависит от значений коэффициентов. При температурах выше критической два корня являются мнимыми и только один вещественный; в этой области газообразных состояний каждому значению давления и температуры, заданным совместно, соответствует одно 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

$$v^3 - 3v_kv^2 + 3v_k^2v - v_k^3 = 0. \quad (1.23'')$$

Уравнение (1.23'') тождественно уравнению, которое получается из (1.23'), если положить  $T = T_k$  и  $p = p_k$ .

На этом основании мы можем приравнять в указанных уравнениях коэффициенты при одинаковых степенях  $v$ :

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

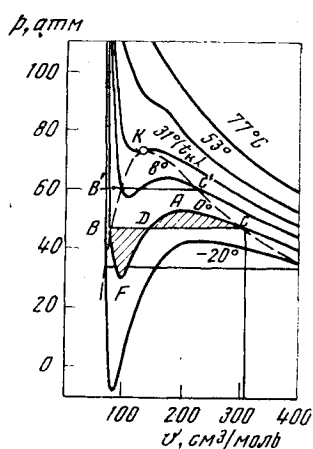


Рис. 4. Изотермы для двуокиси углерода (площади BFD и DAC равны)

Отсюда определяем  $v_k$ ,  $p_k$  и  $T_k$ :

$$v_k = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad RT_k = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (1.24)$$

Из этих формул следует, что

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (1.25)$$

В действительности это отношение для большинства веществ ближе к 3.7.

В гл. VIII приведены более подробные сведения и указан более общий вывод формул типа (1.24), пригодный и для других уравнений состояния.

### 1.8. Уравнения Дитеричи, Бертело, Камерлинг-Оннеса

В 1899 г. Дитеричи предложил несколько видоизменить уравнение Ван-дер-Ваальса. По Ван-дер-Ваальсу, каков бы ни был закон взаимодействия молекул, давление поверхностного слоя вещества на внутренние слои должно быть пропорционально, во-первых, числу «притягивающих молекул», стремящихся вовлечь любую молекулу, находящуюся в поверхностном слое, внутрь тела, т. е. пропорционально плотности, и, во-вторых, оно должно быть пропорционально числу «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, т. е. еще раз должно быть пропорционально плотности. Следовательно, в результате внутреннее давление должно быть пропорционально квадрату плотности, или, иначе, обратно пропорционально квадрату мольного (или удельного) объема.

Дитеричи внес в это рассуждение поправку. Он прежде всего обратил внимание на различие понятий объемной, поверхностной и линейной плотности. Линейная плотность, пропорциональная числу молекул, расположенных вдоль линии, равна кубическому корню из объемной плотности. Поверхностная плотность, пропорциональная числу молекул, расположенных на поверхности, равна квадрату кубического корня из объемной плотности. Дитеричи указал, что, выясняя зависимость внутреннего давления от плотности, надо число «притягивающих молекул», распределенных внутри объема, считать, как это и было сделано выше, пропорциональным объемной плотности, но число «притягиваемых молекул», расположенных в поверхностном слое, следует считать пропорциональным поверхностной, а не объемной плотности. Это верно, если разумеется под «слоем притягиваемых молекул» поверхностный мономолекулярный слой, т. е. слой, толщина которого не превышает диаметра молекулы. Таким образом, вместо  $a/v^2$  для внутреннего давления получается  $a/v^{1/3}$ . Ван-дер-ваальсовскую объемную поправку Дитеричи оставил без изменения и придал уравнению состояния такой вид:

$$\left(p + \frac{a}{v^{1/3}}\right)(v - b) = RT. \quad (1.26)$$

Форма изотерм, вычерченных по этому уравнению, мало отличается от изотерм, вычерченных по уравнению Ван-дер-Ваальса. Для критического состояния получается

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{15}{4} = 3,75, \quad (1.27)$$

что ближе к действительности, чем значение, полученное по (1.25). Дитеричи предложил также другое, но менее удобное для расчетов уравнение состояния:

$$p = \frac{RT}{v - b} e^{-\frac{a}{vT}} \quad (1.28)$$