

§ 100. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса

1. Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путем анализа его изотерм. Уравнение изотермы можно представить в виде (98.6) или (98.10), если считать температуру T постоянной. При высоких температурах последний член в формуле (98.10) можно отбросить. Тогда изотерма будет гиперболой, асимптотами которой являются изобара $P = 0$ и изохора $V = b$. Всякая другая изобара $P = \text{const}$ будет пересекать такую изотерму в одной точке.

Для исследования изотерм при любых значениях T умножим уравнение (98.6) на V^2 .

После раскрытия скобок уравнение изотермы примет вид

$$PV^3 - (RT + Pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (100.1)$$

Это уравнение третьей степени по V , в которое давление P входит в качестве параметра. Поскольку его коэффициенты вещественны, уравнение

имеет либо один вещественный корень, либо три корня. Каждому корню на плоскости (V, P) соответствует точка, в которой изобара $P = \text{const}$ пересекает изотерму. В первом случае, когда корень один, и точка пересечения будет одна. Так будет, как мы видели, при любых давлениях, если температура достаточно высока. Изотерма имеет вид монотонно опускающейся кривой MN (рис. 98). При более низких температурах и надлежащих значениях давления P уравнение (100.1) имеет три корня V_1, V_2, V_3 . В таких случаях изобара $P = \text{const}$ пересекает изотерму в трех точках L, C, G (рис. 98). Изотерма содержит волнообразный участок $LBCAG$. Она сначала монотонно опускается вниз (участок DB), затем на участке BA монотонно поднимается вверх, а за точкой A снова монотонно опускается. При некоторой промежуточной температуре три корня V_1, V_2, V_3 становятся равными. Такая температура и соответствующая ей изотерма называются *критическими*. Критическая изотерма FKN всюду монотонно опускается вниз, за исключением одной точки K , являющейся точкой перегиба изотермы. В ней касательная к изотерме горизонтальна. Точка K называется

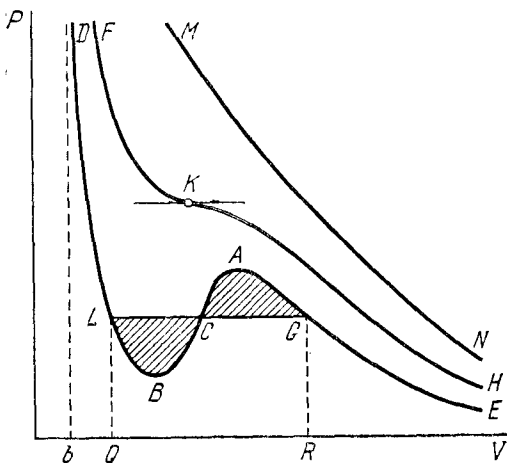


Рис. 98.

критической точкой. Соответствующие ей давление P_k , объем V_k и температура T_k называются также *критическими*. Говорят, что вещество находится в *критическом состоянии*, если его объем и давление (а следовательно, и температура) равны критическим.

Критическая температура и критическое состояние никоим образом не являются понятиями, связанными исключительно с уравнением Ван-дер-Ваальса. Такие понятия можно было бы ввести для любого уравнения состояния, изотермы которого имеют волнообразный характер, а при повышении температуры переходят в монотонные. Для всего последующего изложения существен только такой ход изотерм, а не специфическая форма уравнения состояния. Более того, возможность существования вещества в критическом состоянии не может быть обоснована с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса. Это видно уже из того, что уравнением Ван-дер-Ваальса приходится пользоваться вне области его применимости. К понятию критического состояния можно прийти путем анализа экспериментальных изотерм вещества без использования какого бы то ни было «теоретического» уравнения состояния, как это и было на самом деле. Однако мы не встанем на такой путь чистого эмпиризма, а постараемся показать, какая существует связь между критическими явлениями, уравнением состояния и общими условиями термодинамического равновесия. Ради простоты проведем все рассуждения почти исключительно на основе уравнения Ван-дер-Ваальса. Но его следует рассматривать не как истинное, а как «модельное» уравнение состояния вещества. После этого разъяснения можно не опасаться, что у читателя возникнет неправильное представление, что критические явления нельзя понять без уравнения Ван-дер-Ваальса.

2. Для нахождения критических параметров P_k , V_k , T_k учтем, что в критической точке уравнение (100.1) переходит в

$$P_k V^3 - (RT_k + P_k b) V^2 + aV - ab = 0.$$

Поскольку в этом случае все три корня совпадают и равны V_k , уравнение должно приводиться к виду

$$P_k (V - V_k)^3 = 0.$$

Возводя в куб и сравнивая коэффициенты, получим три уравнения:

$$P_k V_k^3 = ab, \quad 3P_k V_k^2 = a, \quad 3P_k V_k = RT_k + P_k b.$$

Решая их, найдем

$$V_k = 3b, \quad P_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (100.2)$$

К тем же результатам можно прийти, заметив, что критическая точка K является точкой перегиба изотермы, касательная в которой

горизонтальна, а потому в точке K должны соблюдаться соотношения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (100.3)$$

Решая эти уравнения совместно с уравнением изотермы (98.6), снова придем к формулам (100.2).

Отношение $K_k = \frac{RT_k}{P_k V_k}$ называется *критическим коэффициентом*. Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса критический коэффициент равен

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{8}{3} = 2,67. \quad (100.4)$$

В действительности критические коэффициенты для реальных газов имеют различные значения и все они больше $8/3$, как показывает табл. 10.

Т а б л и ц а 10

Вещество	K_k	Вещество	K_k
H ₂	3,03	SO ₂	3,60
He	3,13	C ₆ H ₆	3,76
N ₂	3,42	H ₂ O	4,46
O ₂	3,42	CO ₂	4,49

Критическая температура, по Ван-дер-Ваальсу, связана с температурой Бойля (98.12) соотношением

$$T_B = \frac{27}{8} T_k = 3,375 T_k. \quad (100.5)$$

Качественно это соотношение согласуется с опытом. Численный коэффициент в соотношении между T_B и T_k , измеренный на опыте, оказался равным для гелия 3,5, водорода 3,3, азота 2,4.

3. Примем в качестве единиц объема, давления и температуры критические значения этих величин. Объем, давление и температура, измеренные в таких единицах, называются *приведенными*. Они определяются выражениями:

$$\varphi = \frac{V}{V_k}, \quad \pi = \frac{P}{P_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k}. \quad (100.6)$$

Уравнение состояния, записанное в этих безразмерных переменных, называется *приведенным уравнением состояния*. Для газа Ван-дер-Ваальса из (100.2) находим

$$V = 3b\varphi, \quad P = \frac{a\pi}{27b^2}, \quad T = \frac{8a}{27Rb} \tau.$$

После подстановки этих выражений в уравнение Ван-дер-Ваальса

оно принимает вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau. \quad (100.7)$$

В этом виде уравнение состояния не содержит никаких индивидуальных констант вещества. *Приведенные уравнения состояния одинаковы для всех веществ.* Этот вывод обладает большей общностью, чем уравнение Ван-дер-Ваальса, из которого он был получен. Для справедливости вывода конкретный вид уравнения состояния не играет роли. Существенно только, что оно содержит *три* параметра: a , b и R . Всякое уравнение состояния, обладающее этим свойством, записанное в безразмерных величинах φ , π , τ , должно быть также одинаковым для всех веществ. Это положение называется *законом соответственных состояний*. Соответственными называются такие состояния разных веществ, которые имеют одинаковые значения приведенных параметров φ , π и τ . Из закона соответственных состояний следует, что *если для различных веществ из трех параметров φ , π , τ совпадают значения каких-либо двух, то будут совпадать и значения третьего параметра*, т. е. эти вещества находятся в соответственных состояниях.

ЗАДАЧИ

1. Исследовать вид изотерм и получить выражения для критических параметров для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

Решение. Уравнением изотермы является (99.6), где температура T должна считаться постоянной. Найдя производную $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, легко убедиться, что ее знак совпадает со знаком квадратного трехчлена $f(V) = -RTV^2 + a(V - b)$. В области $V \leq b$ трехчлен заведомо отрицателен, т. е. в этой области он не имеет корней. Если $a - 4RTb > 0$, то трехчлен имеет два корня V_1 и V_2 , причем $b \leq V_1 < V_2$. В точках $V = V_1$ и $V = V_2$ трехчлен, а с ним и производная $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ меняют знаки. Отсюда следует, что изотерма будет типа волнистой кривой $DBAE$ (см. рис. 98). При $a - 4RTb < 0$ трехчлен $f(V)$ не имеет вещественных корней, производная $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ всюду отрицательна, изотерма представляется монотонно опускающейся кривой типа MN . Условие равенства корней $a - 4RTb = 0$ определяет критическую температуру. Критический объем найдется решением уравнения $-RT_k V^2 + a(V - b) = 0$. Выполнив вычисления, найдем

$$T_k = \frac{a}{4Rb}, \quad V_k = 2b, \quad P_k = \frac{a}{4b^2e^2}. \quad (100.8)$$

Критический коэффициент равен

$$K_k \equiv \frac{RT_k}{P_k V_k} = \frac{e^2}{2} = 3,7, \quad (100.9)$$

а температура Бойля

$$T_B = 4T_k. \quad (100.10)$$

2. Записать приведенное уравнение состояния Дитеричи.

Ответ.

$$\pi \left(\varphi - \frac{1}{2}\right) = \frac{e^2}{2} \tau e^{-\frac{2}{\varphi\tau}}. \quad (100.11)$$