

## 4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

### 4.2.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Главное достоинство уравнения Ван-дер-Ваальса (4.1.6) и (4.1.8) состоит не только в том, что оно описывает газовую фазу вещества в более широкой области температур и давления, но и в том, что оно описывает картину превращения газа в жидкость или твердое тело. Для объяснения этого факта рассмотрим зависимость давления от объема при постоянной температуре (изотермы).

Преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля (4.1.6)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_k$$

и запишем его по степеням объема, считая постоянной температуру:

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0 \quad (4.2.1)$$

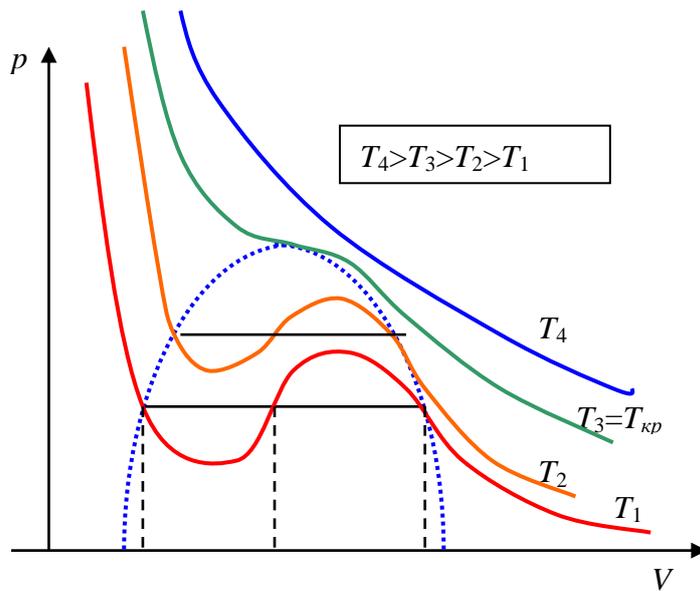


Рис. 2.1.

колоколообразную область немонотонной зависимости  $p = p(V)$ , изображенной на рис. 2.1 пунктирной линией, она сужается с ростом температуры  $T$  и при  $T = T_{кр}$  исчезает. Изотермы при  $T > T_{кр}$  превращаются в кривые, близкие к изотермам идеального газа.

Итак, при  $T = T_{кр}$  имеется точка перегиба, где все три решения для  $V$  сливаются в одно, и мы получаем одинаковые корни уравнения (4.2.1). Эта температура  $T_{кр}$  называется *критической температурой*.

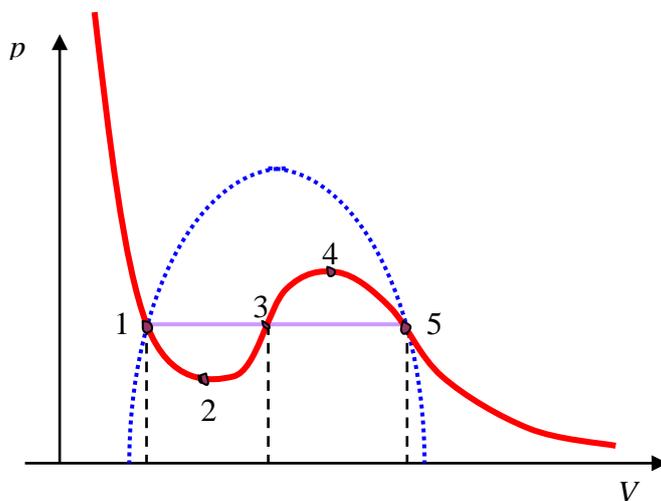


Рис. 2.2.

Получаем кубическое уравнение для определения зависимости  $p = p(V)$  и при выбранном значении давления  $p = const$  имеем в принципе три корня (три значения  $V$ ) этого уравнения:

либо все три вещественные,  
либо один вещественный и два мнимых.

Графики зависимости давления от объема при разных, но постоянных температурах – *изотермы Ван-дер-Ваальса* – изображены на рисунке 2.1.

При температурах, ниже некоторого значения  $T_{кр}$ , в уравнении (4.2.1) имеется 3 вещественных корня. При этом изотерма имеет дополнительные максимум и минимум в отличие от изотерм идеального газа.

При  $T < T_{кр}$  получаем некоторую

колоколообразную область немонотонной зависимости  $p = p(V)$ , изображенной на рис. 2.1 пунктирной линией, она сужается с ростом температуры  $T$  и при  $T = T_{кр}$  исчезает. Изотермы при  $T > T_{кр}$  превращаются в кривые, близкие к изотермам идеального газа.

Итак, при  $T = T_{кр}$  имеется точка перегиба, где все три решения для  $V$  сливаются в одно, и мы получаем одинаковые корни уравнения (4.2.1). Эта температура  $T_{кр}$  называется *критической температурой*. Соответствующая этой температуре изотерма также называется *критической изотермой*. Точке перегиба соответствуют критические давление  $p_{кр}$  и объем  $V_{кр}$ . Итак, при  $T < T_{кр}$  имеем немонотонную зависимость давления от объема, при  $T > T_{кр}$  – монотонную.

Рассмотрим подробнее физический смысл различных участков изотермы при  $T < T_{кр}$ , изображенной на рис. 2.2. Участки изотермы при «движении» от больших объемов до точки 5 и от точки 1 в сторону малых  $V$  соответствуют обычным изотермам, когда при уменьшении объема давление газа растет (согласно уравнению состояния идеального газа). И на участках 2-1 и 5-4

при уменьшении объема давление также растет с уменьшением объема:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T < 0$$

Однако на участке 2-4 при уменьшении объема давление падает:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T > 0$$

Очевидно, что на этом участке 2-4 мы имеем неустойчивое состояние, система начинает самопроизвольно сжиматься.

Физический смысл всего немонотонного участка 5-1 состоит в том, что эта область описывает *фазовый переход – превращение пара в жидкость*. Опыт показывает, что эта область делит изотерму на 2 части, которые соответствуют разным агрегатным состояниям вещества: справа от области 5-1 имеем газ, а слева от нее – жидкость. Такие изотермы были получены и изучались голландцем Ван Марумом в XVIII веке на аммиаке, который и обнаружил отклонения поведения изотерм от закона Бойля-Мариотта  $pV = const$ .

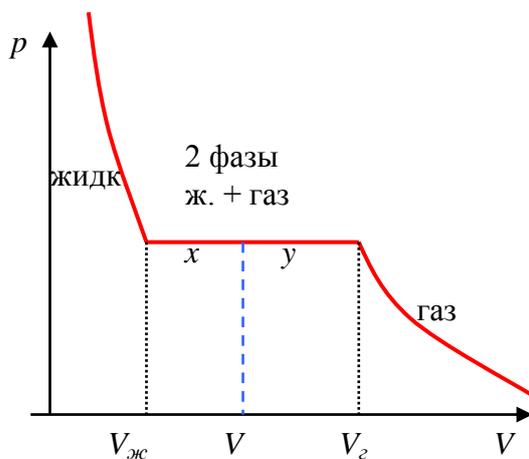


Рис. 2.3.

жидкость все время находятся в равновесии, т.е. при данном объеме мы имеем постоянное количество *насыщенного пара* над постоянным количеством жидкости. С молекулярной точки зрения – это динамическое равновесие: молекулы непрерывно переходят из одной фазы в другую. В крайней левой точке плоского участка мы получаем, что весь газ перешел в жидкость, т.е. получаем объем жидкости ( $V_{жс}$ ). Напротив, в правой точке этого участка мы получаем только объем газа ( $V_г$ , см рис. 2.3).

Получим отношение масс жидкости и пара при произвольном объеме на двухфазном участке. Запишем очевидное равенство:

$$\frac{m_{жс}}{m_{жс} + m_г} + \frac{m_г}{m_{жс} + m_г} = 1. \quad (4.2.2)$$

На рис. 2.3 выберем объем  $V$  в промежуточной точке на плоском участке и обозначим длины отрезков плоского участка (плечи) через  $x$  и  $y$ . Пусть  $V_{жс}$  и  $V_г$  – объемы жидкости и газа в крайних точках плоского участка, как показано на рис. 2.3, соответственно. Тогда из рисунка видно, что промежуточный объем  $V$  смеси складывается из промежуточных объемов жидкости и газа:

$$V = \frac{m_{жс}}{m_{жс} + m_г} V_{жс} + \frac{m_г}{m_{жс} + m_г} V_г \quad (4.2.3)$$

Преобразуем (4.2.3) и найдем отношение масс жидкости и газа:

$$m_г V + m_{жс} V = m_{жс} V_{жс} + m_г V_г$$

Получаем

$$\frac{m_{жс}}{m_г} = \frac{V_г - V}{V - V_{жс}} = \frac{y}{x} \quad (4.2.4)$$

Систематические исследования изотерм проводил Т. Эндрюс на углекислом газе  $CO_2$ . Он обнаружил двухфазное состояние “газ + жидкость” и постоянное давление в этой области. Реальная изотерма, которая получалась на эксперименте, изображена на рис. 2.3, где плоский участок дает равновесие двух фаз: газа и жидкости и соответствует области 5-1 на рис. 2.2.

**Определение фазы вещества:** физически однородные части вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой по границе раздела, называют *фазами вещества*.

Итак, изотерма имеет плоский участок, на котором осуществляется превращение одной фазы в другую. То есть с сокращением объема газ переходит в жидкость при постоянном давлении. Причем газ и

Отношение масс жидкости и газа равно отношению соответствующих отрезков – плеч на плоском участке. Таким образом, по экспериментально измеренной изотерме можно установить, какие доли вещества находятся в жидком и газообразном состояниях для каждой точки горизонтального двухфазного участка. Соотношение (4.2.4) оказывается верным для любых двухфазных участков.

Отметим, однако, что участки 1-2 и 5-4 изотерм Ван-дер-Ваальса на рис. 2.2, описывающие неустойчивые состояния, при соблюдении определенных условий могут проявляться на эксперименте. Участок 1-2 соответствует “перегретой” жидкости, когда процесс образования пара должен происходить, но из-за отсутствия центров парообразования он еще не начинается при дальнейшем расширении. При уменьшении объема пара проявление участка 5-4 также возможно на эксперименте. При этом появляется состояние, так называемого, “перенасыщенного” пара, когда при сжатии нет центров конденсации пара. Эти состояния часто используются для детектирования высокоэнергичных микрочастиц, ионизирующих пар или жидкость.

#### 4.2.2. Критическое состояние.

Рассмотрим более подробно критическую изотерму и ее точку перегиба, где все три решения сливаются в одно (уравнение (4.2.1) имеет одинаковые корни). Найдем параметры – критическую температуру  $T_{кр}$ , критическое давление  $p_{кр}$  и объем  $V_{кр}$ . – соответствующие этой точке перегиба. Уравнение Ван-дер-Ваальса в критической точке можно записать в виде:

$$(V - V_{кр})^3 = V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V_{кр}^2V - V_{кр}^3 = 0 \quad (4.2.5)$$

С другой стороны, из (4.2.1) имеем:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + a\frac{V}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (4.2.6)$$

Тогда из сравнения уравнений (4.2.5) и (4.2.6) получаем систему уравнений для определения критических параметров:

$$\begin{cases} 3V_{кр} = b + R\frac{T_{кр}}{p_{кр}} \\ 3V_{кр}^2 = \frac{a}{p_{кр}} \\ V_{кр}^3 = \frac{ab}{p_{кр}} \end{cases} \quad (4.2.7)$$

Решая систему (4.2.7), получаем критические параметры системы:

$$V_{кр} = 3b, \quad p_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{кр} = \frac{8a}{27Rb} \quad (4.2.8)$$

Таким образом, критические параметры выражаются через константы реального газа. Вводя температуру, давление и объем, измеряемые в критических единицах:

$$T' = \frac{T}{T_{кр}}, \quad p' = \frac{p}{p_{кр}}, \quad V' = \frac{V}{V_{кр}}, \quad (4.2.9)$$

можно записать *приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса*

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T' \quad (4.2.10)$$

В этих переменных уравнение Ван-дер-Ваальса выглядит одинаковым для всех газов и не зависит от констант, описывающих взаимодействие между его молекулами.

**Примечание 1.** *Мартин Ван Марум, нидерландский физик, 1750-1837;  
Роберт Бойль, английский физик, 1627-1691;  
Эдм Мариотт, французский физик, 1620-1684.  
Томас Эндрюс, ирландский физико-химик, 1813-1885*