

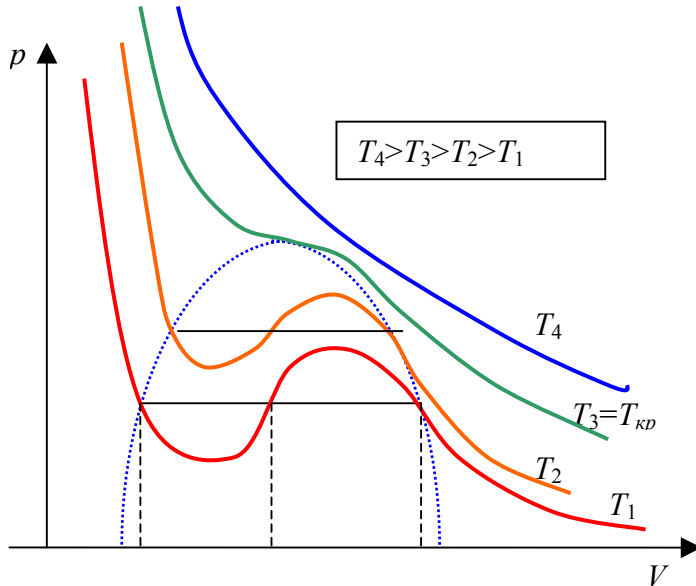
## 4.2. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

### 4.2.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Главное достоинство уравнения Ван дер Ваальса (4.1.6) и (4.1.8) состоит в том, что оно описывает картину превращения газа в жидкость или твердое тело.

Преобразуем уравнение Ван дер Ваальса для одного моля (4.1.6) и запишем его по степеням объема, считая постоянной температуру:

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



т.е. получаем кубическое уравнение для определения зависимости  $p = p(V)$  и при выбранном значении  $p = const$  имеем в принципе три корня: либо все три вещественные, либо один вещественный. Графики зависимости давления от объема при разных, но постоянных температурах - *изотермы* - изображены на рисунке слева. Колоколообразная область немонотонной зависимости имеется при температурах ниже  $T_{кр}$ , она сужается с ростом температуры  $T$  и исчезает, а изотермы превращаются в кривые, близкие к изотермам идеального газа.

При  $T = T_{кр}$  имеется точка перегиба, где все три решения сливаются в одно (одинаковые корни).

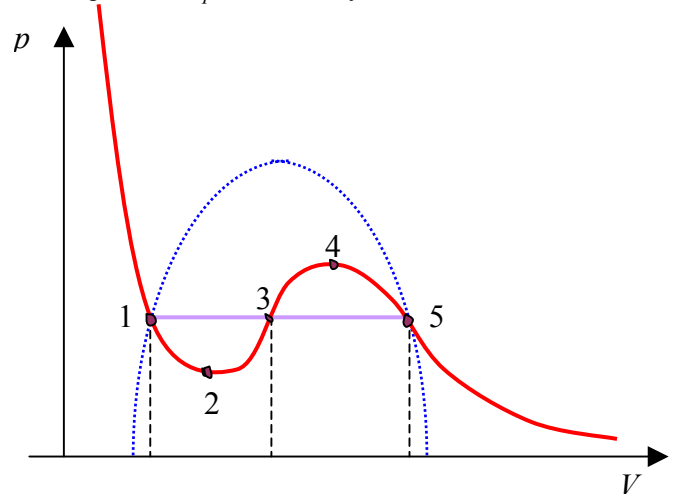
Эта температура  $T_{кр}$  называется *критической температурой*. Соответствующая этой температуре изотерма называется *критической*. Точке перегиба соответствуют критические давление  $p_{кр}$  и объем  $V_{кр}$ . Итак, при  $T < T_{кр}$  имеем немонотонную зависимость, при  $T > T_{кр}$  - монотонную.

Рассмотрим подробнее физический смысл различных участков при  $T < T_{кр}$ . Участки 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). И на участках 2-1 и 5-4 при уменьшении объема давление также растет:

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

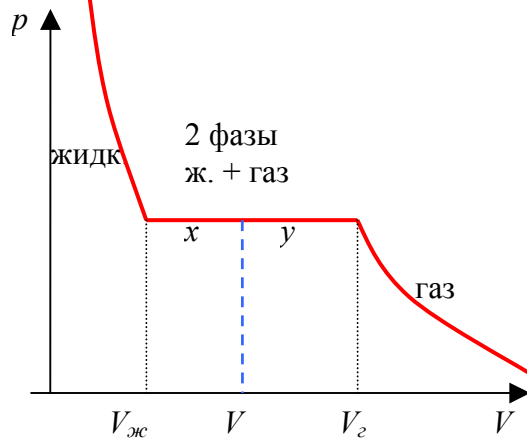
Однако на участке 2-4 при уменьшении объема и давление падает:

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



Очевидно, что на этом участке 2-4 мы имеем неустойчивое состояние, система начинает самопроизвольно сжиматься. Физический смысл 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 имеем газ, а слева – жидкость. Такие изотермы были получены и изучались голландцем Ван Марумом (XVIII в, 1750-1837) на аммиаке, который обнаружил отклонения изотерм от закона Бойля-Мариотта ( $pV = const$ , Роберт Бойль – английский физик (1627-1691), Эдм Мариотт – французский физик (1620-1684)). Систематические исследования изотерм проводил Т.Эндрюсом на углекислом газе  $CO_2$  (Томас Эндрюс – ирландский физико- химик (1813-1885)). Он обнаружил двухфазное состояние “газ + жидкость” и

постоянное давление в этой области. Реальная изотерма изображена на рисунке, где плоский участок дает равновесие двух фаз: газа и жидкости.



**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 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 ( $V_{ж}$ ). Напротив, в правой точке этого участка мы получаем только объем газа ( $V_{г}$ , см рисунок).

Получим отношение масс жидкости и пара при данном объеме. Запишем очевидное равенство:

$$\frac{m_l}{m_l + m_g} + \frac{m_g}{m_l + m_g} = 1. \quad (4.2.2)$$

На рисунке выберем объем  $V$  в промежуточной точке на плоском участке и обозначим длины отрезков (плечи) через  $x$  и  $y$ . Тогда из рисунка видно, что объем  $V$  складывается из промежуточных объемов жидкости и газа:

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

где  $V_{ж}$  и  $V_г$  - объемы жидкости и газа в крайних точках плоского участка (см рисунок) соответственно. Преобразуем (4.2.3) и найдем отношение масс жидкости и газа:

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

Получаем

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

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.

**Примечание 1.** Участки 1-2 и 5-4 изотерм Ван дер Ваальса 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 возможно на эксперименте, т.е. появление, так называемого, “перенасыщенного” пара, когда при сжатии нет центров конденсации пара

#### 4.2.2. Критическое состояние.

Рассмотрим более подробно критическую изотерму и ее точку перегиба, где все три решения сливаются в одно (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:

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

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:

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

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 параметры температуру, давление и объем, измеренные 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.