

§17. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение состояния идеального газа достаточно хорошо отражает поведение реальных газов при высоких температурах и низких давлениях. По мере увеличения давления газа, а значит и его плотности, начинают проявляться силы взаимодействия между составляющими газ молекулами и параметры состояния газа перестают удовлетворять уравнению состояния идеального газа. В той области параметров (объемов на диаграмме (p, V)), где вещество разделяется на фазы и часть газа (правильнее говорить - пара) переходит в конденсированное состояние, наступает значительное отклонение от уравнения состояния идеального газа.

Среди ряда уравнений состояния, предложенных для описания поведения реальных газов, особенно интересно уравнение Ван-дер-Ваальса. Он предложил это уравнение в своей дипломной работе, выполненной в 1873 году.

Уравнение Ван-дер-Ваальса отличается предельная простота и наглядность. Оно достаточно хорошо отражает поведение реальных газов в широком интервале температур и давлений. С теоретической точки зрения важно и то, что это уравнение представляет собой одно из интерполяционных уравнений состояния, качественно отражающее поведение вещества, как в газообразном, так и в конденсированном состояниях.

Ван-дер-Ваальса вывел свое уравнение из соображений, основанных на кинетической теории, принимая во внимание главные особенности сил межмолекулярного взаимодействия, – отталкивание на малых расстояниях между молекулами и притяжение при больших расстояниях. Эти соображения лежат за пределами термодинамики, и мы лишь кратко их прокомментируем.

Сделать это удобно, обращаясь к записи уравнения Ван-дер-Ваальса. Обычно это уравнение приводится в учебниках для одного моля вещества и имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (17.1)$$

где a и b - константы, зависящие от особенностей конкретного вещества. Константа a пропорциональна квадрату числа молекул в моле, константа b пропорциональна числу молекул в моле. Представляя указанные константы в виде

$$a = A \cdot N_A^2, \quad b = B \cdot N_A \quad (17.2)$$

и учитывая $R = k_B \cdot N_A$, запишем (17.1) как

$$\left(p + A \frac{N_A^2}{V^2} \right) (V - BN_A) = k_B N_A T. \quad (17.3)$$

Константы A и B в (17.2) считаются уже не зависящими от числа молекул в системе.

Сильное взаимное отталкивание между молекулами на малых расстояниях эквивалентно наличию у молекул собственного эффективного объема. Каждая молекула, занимая определенный объем, уменьшает объем, в котором могут двигаться другие молекулы. Это эффект учитывается вычитанием из **полного** объема газ V в (17.3) величины BN_A , называемой исключенным объемом. Так что константа B связана с собственным объемом молекулы газа.

Взаимное притяжение, существующее между молекулами газа при больших взаимных расстояниях, должно уменьшать давление реального газа. Действительно, на каждую молекулу, подлетающую к стенке сосуда, со стороны остальных молекул будет действовать сила, направленная внутрь сосуда. Эта сила в первом приближении пропорциональна числу молекул газа в единице объема. Поскольку само давление в приближении идеального газа пропорционально числу молекул в единице объема, то результирующий эффект уменьшения давления будет **пропорционален квадрату числа** молекул в единице объема. Это и видно из записи уравнения Ван-дер-Ваальса в форме (17.3).

Из (17.3) ясно, как записать уравнение Ван-дер-Ваальса не для одного моля вещества, а для произвольного количества вещества. Необходимо, очевидно, подставить в (17.3) вместо числа молекул в моле N_A число молекул N в данном количестве вещества.

При больших значениях объема V , когда $V \gg BN$, и малой по сравнению с давлением p величиной AN^2/V^2 , уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния идеального газа. При уменьшении объема до значений, близких к BN , уравнение Ван-дер-Ваальса предсказывает неограниченное возрастание давления, характерное для сжатия конденсированного вещества.

Исследование уравнения Ван-дер-Ваальса проведем, взяв за основу его запись (17.1) для одного моля газа. Умножим уравнение (17.1) на V^2 и представим результат в виде

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (17.4)$$

Уравнение (17.4) есть уравнение третьей степени по V . При данных p и T оно имеет, следовательно, три корня. Поскольку коэффициенты уравнения вещественные числа, то либо все три корня вещественные, либо один корень вещественный и два комплексные. Физическим смыслом обладают только вещественные корни. Причем, при положительности давления p , вещественные корни не могут быть отрицательными. Это следует из положительности коэффициентов при нечетных степенях объема. При высоких температурах и каждом значении p уравнение имеет только один вещественный корень, который приближенно находится по первому и второму членам полинома в левой части (17.4). Соответствующие изотермы похожи на изотермы идеального газа (кривая 1 на рис. 7). При более низких температурах изотермы имеют более сложную форму с локальными минимумом и максимумом. Рассмотрим одну из таких изотерм, представленную кривой 2 на рис. 7.

На участках изотермы ge и sa зависимость давления от объема имеет нормальный вид, – давление возрастает с уменьшением объема. Участок ec отвечает полностью неустойчивым состояниям, поскольку давление убывает с уменьшением объема. Такие состояния не могут существовать в природе. Изотермы реального вещества имеют в этой области горизонтальный участок, подобный линии fb . Причины такого, качественно различного поведения изотерм реального вещества

и изотерм Ван-дер-Ваальса достаточно очевидны. Реальное вещество в этой области разделяется на две фазы: часть вещества находится в жидком состоянии, часть в виде пара.

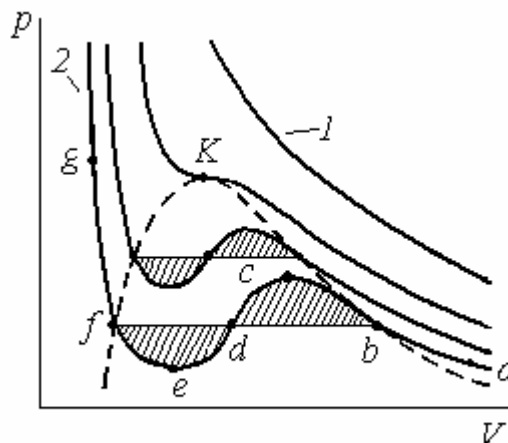


Рис. 7. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Хотя модельное вещество, подчиняющееся уравнению Ван-дер-Ваальса, на всех изотермах остается однородным, существует правило – правило Максвелла, по которому можно заменить часть изотермы Ван-дер-Ваальса горизонтальным участком, на котором можно было бы считать вещество разделенным на фазы. В основе правила лежит условие стабильности состояний на горизонтальном участке реальной изотермы и равенство нулю работы, совершаемой при изотермическом обратимом цикле. Согласно этому правилу горизонтальный участок fb следует расположить таким образом, чтобы были равны площади фигур fed и dcb . Именно равенство указанных площадей обеспечивает равенство нулю работы, совершаемой при реализации гипотетического изотермического цикла $fedcbdf$.

При определенных условиях изотермы реального вещества могут отличаться от изображенных на рис. 6 и находиться в большем соответствии с изотермами на рис. 7. Если сжимать пар, предварительно хорошо очищенный от частиц пыли и защищенный от воздействий, способных вызвать появление в паре ионов, то можно достичь давления, более высокого, чем давление насыщенного пара. При таких условиях изотерма реального вещества, целиком остающегося в виде пара, продолжится выше точки излома и будет иметь участок, подобный участку cb на

рис. 7. При реализации состояний выше точки излома пар становится пересыщенным. Такие состояния пара представляют собой пример метастабильных состояний вещества.

Метастабильные состояния похожи на равновесные (стабильные состояния). Если температура на изотерме много меньше критической, то и насыщенный пар в силу своей разреженности и даже пересыщенный пар могут вполне удовлетворять уравнению состояния идеального газа. Так что различие на изотерме между пересыщенным паром и недосыщенным, на первый взгляд, представляется чисто количественным: пересыщенный пар имеет большее давление. Однако в отличие от равновесных состояний метастабильные состояния не являются устойчивыми. Похожесть метастабильных состояний на равновесные обусловлена их устойчивостью по отношению к малым флуктуациям. Большие флуктуации разрушают метастабильные состояния. В случае пересыщенного пара такими флуктуациями будет появление в паре растущих капель жидкости. Реализация метастабильных состояний возможна лишь потому, что возникновение больших флуктуаций – относительно редкие события, и должно пройти некоторое время, прежде чем они произойдут. Наличие частиц пыли или ионов значительно сокращают это время. Только по этой причине метастабильные состояния и не наблюдаются в обычных условиях.

Метастабильные состояния, возникают не только при движении по изотерме со стороны недосыщенного пара, но и при увеличении объема со стороны жидкости. Здесь изотермы могут продолжаться ниже точки излома, образуя участки, подобные участку fe изотермы на рис. 7. Тогда говорят о перегретой жидкости.

На рис. 7 пунктиром изображена кривая, составленная из точек начал и концов горизонтальных участков изотерм, построенных по правилу Максвелла (точки, аналогичные точкам f и b на рис. 7). Эта кривая представляет собой кривую фазового равновесия в приближении Ван-дер-Ваальса. Внутри кривой данное количество вещества может существовать в **устойчивом состоянии**, лишь разделившись на две фазы. Максимум этой кривой есть критическая точка K . Через нее проходит критическая изотерма. По точкам изотерм, подобных точкам c и e на

рис. 7 можно было бы построить кривую, целиком лежащую внутри пунктирной кривой. Такая кривая будет ограничивать область, в которой вещество не может существовать **без разделения на фазы** даже в метастабильном состоянии.

В критической точке сливаются вместе три корня уравнения (17.4). Критическая изотерма имеет, следовательно, в точке тройного корня горизонтальную касательную, что означает равенство нулю двух производных

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (17.5)$$

Через величину $(\partial V/\partial p)_T$, обратную производной $(\partial p/\partial V)_T$, выражается изотер-

мическая сжимаемость вещества $\gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. В критической точке согласно

первому из равенств (17.5) сжимаемость обращается в бесконечность.