

§18. Критические параметры вещества. Закон соответственных состояний

Рассмотрим один моль вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. Поскольку уравнение содержит всего два параметра a и b , то функциями этих параметров должны быть и термодинамические параметры вещества в критической точке – критическая температура T_c , критическое давление p_c и критический объем V_c (одного моля вещества). Для установления связи между данными критическими значениями и параметрами a и b можно воспользоваться условиями (17.5), однако ввиду алгебраической структуры уравнения Ван-дер-Ваальса здесь целесообразно применить простой прием. Уравнение (17.4) для нахождения объема V при критических значениях температуры T_c и давления p_c :

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{p_c} \right) V^2 + \frac{a}{p_c} V - \frac{ab}{p_c} = 0, \quad (18.1)$$

должно быть эквивалентно уравнению

$$(V - V_c)^3 = 0, \quad (18.2)$$

поскольку значение V_c является тройным корнем уравнения (18.1). Раскроем в (18.2) куб разности и запишем

$$V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^3 = 0. \quad (18.3)$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях объема V в левых частях (18.1) и (18.3), получим три равенства

$$b + \frac{RT_c}{p_c} = 3V_c, \quad \frac{a}{p_c} = 3V_c^2, \quad \frac{ab}{p_c} = V_c^3, \quad (18.4)$$

из которых следуют искомые соотношения

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}. \quad (18.5)$$

Определяемые значениями параметров a и b величины T_c , p_c , V_c существенно различаются от вещества к веществу. Если с помощью данных величин ввести так называемые **приведенные термодинамические переменные** согласно формулам

$$T_* = \frac{T}{T_c}, \quad p_* = \frac{p}{p_c}, \quad V_* = \frac{V}{V_c}, \quad (18.6)$$

то обнаруживается интересный факт. В терминах переменных T_* , p_* , V_* уравнение Ван-дер-Ваальса (17.1) приобретает универсальный, не зависящий от параметров a и b и от количества вещества, вид

$$\left(p_* + \frac{3}{V_*^2}\right)(3V_* - 1) = 8T_* . \quad (18.7)$$

Другими словами, если в качестве единиц измерения объема, давления и температуры газа использовать критические значения этих величин, то уравнение состояния Ван-дер-Ваальса становится одинаковым для всех веществ. Это утверждение составляет содержание **закона соответственных состояний**. Если принять этот закон, то любые величины, связанные с уравнением состояния, должны были бы быть универсальными функциями приведенных термодинамических переменных. В действительности, разумеется, этот закон имеет лишь приближенный характер. Причем для химически сходных веществ с близкими значениями критической температуры закон соответственных состояний выполняется даже с большей точностью, чем точность, с которой для каждого из веществ выполняется само уравнение Ван-дер-Ваальса.

В заключение настоящего параграфа отметим, что запись уравнения Ван-дер-Ваальса в форме (18.7) позволяет более точно сформулировать условия, при которых уравнение состояния идеального газа будет хорошим приближением к действительности. Согласно (18.5), (18,6), уравнение состояния идеального газа в терминах переменных T_* , p_* , V_* имеет вид

$$p_* V_* = \frac{8}{3} T_* . \quad (18.8)$$

При температурах, превышающих критическую температуру, когда $T_* > 1$, уравнение (18.7) переходит в (18.8) при условии

$$V_* \gg 1 . \quad (18.9)$$

Если же $T_* < 1$, то для перехода от (18.7) к (18.8) требуется соблюдение более сильного, чем (18.9), условия

$$V_* \gg 1/T_* . \quad (18.10)$$

Это условие означает не только то, что рассматриваемые объемы V должны многократно превышать критический объем (для данного количества вещества), но и значительно превышать значение объема, отвечающие положению локального максимума на соответствующей изотерме.

Расхождение характеристик реальных веществ с предсказаниями, получаемыми на основе уравнения Ван-дер-Ваальса, демонстрирует сравнение предсказываемого и наблюдаемого значений критического коэффициента K_c , определяемого как

$$K_c = \frac{RT_c}{p_c V_c}. \quad (18.11)$$

Согласно (18.5) коэффициент K_c есть не зависящее от вещества число, равное $8/3 \cong 2.667$. Экспериментальные же значения коэффициента K_c различны у разных веществ и в большей или меньшей степени отличаются от предсказанного. Так для гелия, азота и воды коэффициент K_c принимает соответственно значения 3.13, 3.42, 4.46.