

Изотермы реального газа, газа Ван-дер-Ваальса.

Наиболее содержательные результаты получаются из уравнения Ван-дер-Ваальса путём анализа его изотерм. Уравнение состояния для одного моля газа Ван-дер-Ваальса имеет вид:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2} \quad \text{или} \quad \left(P + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT,$$

При постоянной температуре $T = \text{const}$ это уравнение изотермы $P = P(V)$.

$$P = \frac{RT}{V_M} = \frac{\text{const}}{V_M}$$

уравнение гиперболы

При очень высоких температурах вычитаемым a/V_M^2 в выражении для давления можно пренебречь, и тогда изотерма газа Ван-дер-Ваальса будет такой же гиперболой, как и изотерма идеального газа:

$$P = \frac{RT}{V_M - b} = \frac{\text{const}}{V_M - b}.$$

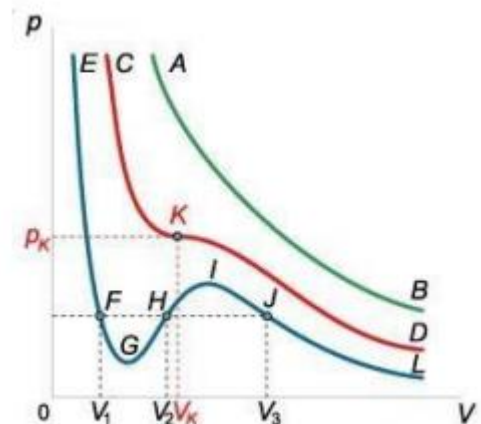
При меньших температурах зависимость $P = P(V)$ будет выражаться уравнением третьей степени для V_M , в которое давление P будет входить как параметр.

$$\begin{aligned} \left(P + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) \cdot V_M^2 &= RT \cdot V_M^2 \\ (PV_M^2 + a)(V_M - b) &= RTV_M^2 \\ PV_M^3 - bPV_M^2 + aV_M - ab - RTV_M^2 &= 0 \\ PV_M^3 - (bP + RT)V_M^2 + aV_M - ab &= 0 \\ V_M^3 - \left(b + \frac{R}{P}T\right)V_M^2 + \frac{a}{P}V_M - \frac{ab}{P} &= 0 \end{aligned}$$

уравнение третьей степени с действительными (вещественными) коэффициентами:

$$\left(b + \frac{R}{P}T\right), \frac{a}{P}, \frac{ab}{P}.$$

Всего такое уравнение имеет три корня. Один из которых является обязательно действительным. Два других корня могут быть либо оба действительные, либо оба комплексные. Т.е., если в этом уравнении фиксировать изотерму, положив $T = \text{const}$, то объём V при различных значениях давления P будет иметь либо одно, либо три действительных значения. Мы можем построить кривые – изотермы, соответствующие этому уравнению на диаграмме (P, V) . Наличие одного или трёх действительных корней означает, что наши изотермы будут пересекаться горизонтальной линией $P = \text{const}$ либо в одной точке, либо в трёх точках. Изотермы газа Ван-дер-Ваальса имеют вид, приведённый на графике. Видно, что кривые могут быть трёх типов.

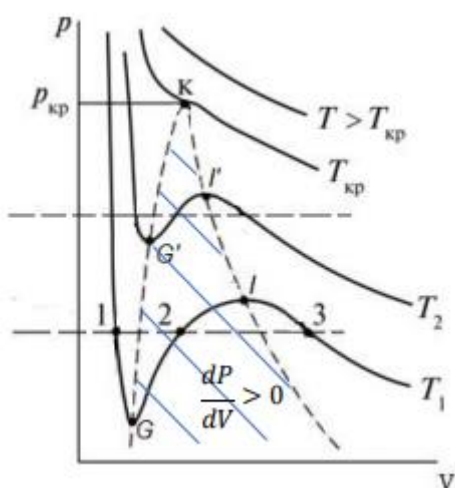


Тип первый (кривая АВ). Такая кривая соответствует ситуации, когда наше кубическое уравнение имеет один действительный корень. Похожа на изотерму идеального газа.

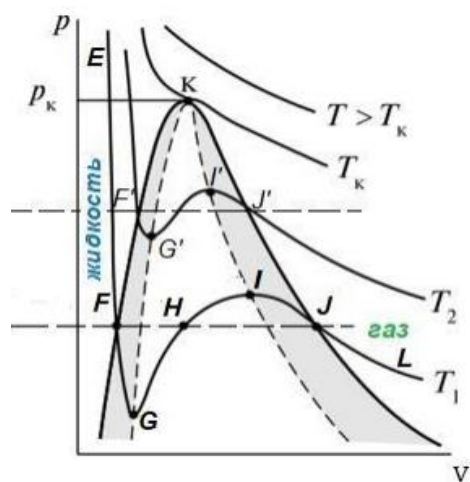
Второй тип (кривая CD) имеет точку перегиба – точку К. Такая кривая возможна только одна – кубическое уравнение имеет три совпадающих действительных корня. Точка К называется *критической точкой*. Соответствующие ей давление P_k , объём V_k и температура T_k также называются *критическими*. Если объём газа, его давление и температура равны критическим, то говорят о критическом состоянии вещества.

Третий тип – «горбатая» кривая EL. Соответствует случаю, когда наше кубическое уравнение имеет три различных действительных корня: V_1 , V_2 и V_3 . Видно, что в таком случае горизонтальная прямая $P = const$ пересекает изотерму EL в трех точках: F, H и J: одному значению давления соответствуют три значения объёма.

Рассмотрим подробно участок **GI** «горбатой» кривой. Он характерен тем, что на нём давление растёт с увеличением объёма ($\frac{dP}{dV} > 0$). На остальных участках этой кривой (EG, IL) давление с увеличением объёма падает ($\frac{dP}{dV} < 0$), и наоборот, когда вещество сжимают ($dV < 0$), давление в нём растёт ($dP > 0$). Это обычное устойчивое состояние вещества.



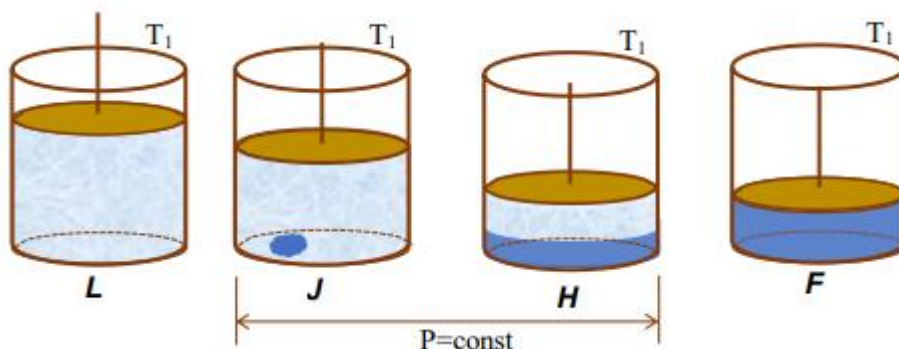
Если соединить границы участков, где $\frac{dP}{dV} > 0$ на всех изотермах ниже критической ($T < T_k$), то получится кривая называемая **спинодаль**. **Спинодаль** разделяет состояние однородного вещества на устойчивые и неустойчивые. Внутри спинодали устойчивое однородное состояние вещества невозможно. Там возможно только двухфазное состояние (жидкость – газ (пар)), но уравнением Ван-дер-Ваальса оно не описывается. Уравнение лишь свидетельствует о существовании такой области. Фазой в термодинамике называют однородные части системы, отделенные от остальных частей видимыми поверхностями раздела.



На практике разделение однородного вещества на части – фазы происходит гораздо раньше, чем это предсказывают изотермы газа Ван-дер-Ваальса, ещё до приближения к области спинодали. Реальная изотерма ($T < T_k$) состоит из двух монотонно опускающихся частей EFG и IJL, отделённых друг от друга некоторой областью. Этим двум ветвям соответствуют разные агрегатные состояния вещества. Ветвь IJL характерна тем, что большом изменении объёма давление изменяется мало. Такое поведение характерно для газообразных состояний вещества. Напротив, ветвь EFG характеризуется тем, что при малом изменении объёма резко возрастает давление. Такое поведение

характерно для веществ в жидком состоянии. На обеих ветвях EFG и IJL изотермы газа Ван-дер-Ваальса хорошо согласуются с изотермами реальных веществ. Иными словами, модель газа Ван-дер-Ваальса в целом хорошо описывает не только газообразные системы, но и жидкости.

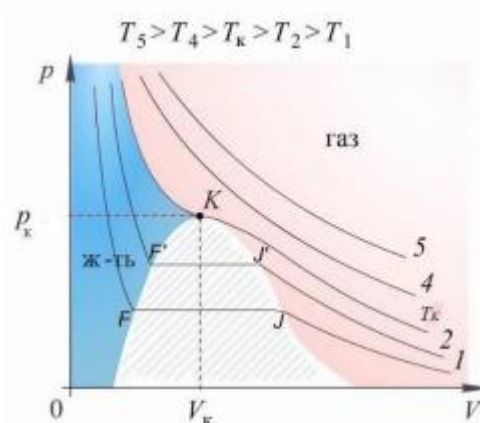
Как же ведёт себя вещество в области между этими участками?

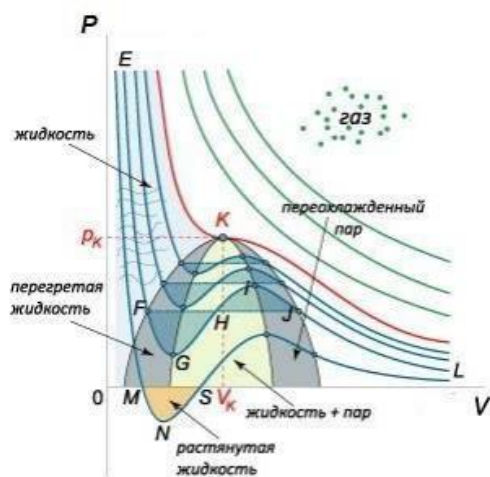


Возьмём достаточно разреженный газ в цилиндрическом сосуде под плотно пригнанным поршнем при температуре ниже критической. Его исходное состояние на диаграмме (P, V) изобразим точкой L. Медленно сжимаем поддерживая температуру постоянной T_1 . Из-за сжатия объем газа уменьшается, а давление газа растет (точка будет перемещаться по изотерме влево и вверх). В точке J давление перестанет повышаться и газ распадется на две фазы: газообразную и жидкую. При дальнейшем сжатии, доля объема, заполненного газообразной фазой, уменьшается, а заполненного жидкой увеличивается. В точке H объёмы, занимаемые обеими фазами, равны. В точке F весь объём сосуда занят жидкой фазой – газ полностью превратился в жидкость. При дальнейшем уменьшении объёма из-за большого сопротивления жидкости сжатию будет повышаться давление. Точка, изображающая теперь уже состояние жидкости, снова ползёт вверх по изотерме. При повышении температуры участок изотермы, соответствующий двухфазному состоянию системы – горизонтальная прямая FJ, уменьшается. Наконец, при критической температуре ($T = T_k$) этот участок изотермы превращается в точку. Это и есть, та критическая точка K.

Если соединить точки F, F', K, J', J – границы двухфазной области на всех изотермах ($T \leq T_k$), то получится кривая, которую называют бинодаль. **Бинодаль** разделяет области двухфазного и однофазного состояния системы. Вне этой кривой вещество существует в виде однородной фазы.

На картинке приведены изотермы реального газа, заштрихованная область – область двухфазного состояния. Исключением являются только участки изотерм FG и IJ. Эти участки лежат в области, ограниченной с одной стороны бинодалью с другой – спинодалью. Давление на них с увеличением объёма падает ($\frac{dP}{dV} < 0$). Следовательно вещество здесь устойчиво и должно находиться в двухфазном состоянии.





Эксперименты показали, что можно добиться, чтобы на участках FG и IJ вещество сохраняло свою однородность (оставалось в одной фазе). Эти участки характеризуют состояния: **Переохлаждённый (пересыщенный) пар (IJ)** – это такое состояние вещества, когда по своим параметрам оно должно находиться в жидком состоянии, но по своим физическим свойствам вещество продолжает оставаться газом. **Перегретая жидкость (FG)** – состояние вещества, когда оно по своим параметрам должно быть газом, но по своим физическим свойствам вещество остаётся жидкостью. Эти состояния не являются

абсолютно устойчивыми. При небольшом внешнем воздействии на вещество оно переходит в ближайшее устойчивое состояние.

Сравнение экспериментальных и теоретических изотерм показывает, что теория Ван-дер-Ваальса, несмотря на свою простоту, в качественном смысле очень хорошо описывает систему жидкость – газ. Однако в количественном отношении предсказания на её основе отклоняются от данных, полученных экспериментальным путём. Для точного количественного описания систем многих частиц необходимы более сложные модели