

1.5. Уравнения состояния.

Параметры, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом. При изменении одного из них изменяется по крайней мере хотя бы еще один. *Эта взаимосвязь параметров находит выражение в функциональной зависимости термодинамических параметров.*

Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии (например, для однородного тела – давление, объем, температура) **называется уравнением состояния**. *Общее число уравнений состояния системы равно числу ее степеней свободы (вариантности равновесной системы), т.е. числу независимых параметров, характеризующих состояние системы.*

При изучении свойств равновесных систем термодинамика прежде всего рассматривает свойства простых систем. **Простой системой** называют систему с постоянным числом частиц, состояние которой определяется только одним внешним параметром «а» и температурой, т.е. простая система—это однофазная система, определяемая двумя параметрами.

Так, уравнение

$$f(p,V,T) = 0$$

является уравнением состояния чистого вещества при отсутствии внешних электрических, магнитных, гравитационных полей. Графически уравнение состояния выразится поверхностью в координатах P - V - T , которую называют *термодинамической поверхностью*. Каждое состояние системы на такой поверхности изобразится точкой, которую называют **фигуративной точкой**. *При изменении состояния системы фигуративная точка перемещается по термодинамической поверхности, описывая некоторую кривую.* Термодинамическая поверхность представляет геометрическое место точек, изображающих равновесное состояние системы в функциях от термодинамических параметров.

Вывести уравнение состояния на основе законов термодинамики нельзя; они или устанавливаются из опыта, или находятся методами статистической физики.

Уравнения состояния связывают температуру T , внешний параметр a_i (например, объем) и какой-либо равновесный внутренний параметр b_k (например, давление).

Если внутренним параметром b_k является внутренняя энергия U , то уравнение

$$U = U(a_1, \dots, a_i, T)$$

называется *уравнением энергии или калорическим уравнением состояния*.

Если внутренним параметром b_k является сопряженная внешнему параметру a_i сила A_i (например, давление P является силой объема V), то уравнение

$$A_i = A_i(a_1, \dots, a_i, T)$$

называется термическим уравнением состояния.

Термические и калорические уравнения состояния простой системы имеют вид:

$$A = A(a, T) \text{ и } U = U(a, T).$$

Если $A = P$ (давление) и, следовательно, $a = V$ (объем системы), то уравнения состояния системы запишутся соответственно:

$$P = P(V, T) \text{ и } U = U(V, T).$$

Например, при изучении газообразного состояния используют понятие идеального газа. *Идеальный газ* представляет собой совокупность материальных точек (молекул или атомов), находящихся в хаотическом движении. Эти точки рассматриваются как абсолютно упругие тела, обладающие нулевым объемом и не взаимодействующие между собой.

Для такой простой системы как идеальный газ *термическим уравнением состояния* является **уравнение Клапейрона-Менделеева**

$$PV = nRT, \quad (1.5)$$

где P – давление, Па; V – объем системы, м³; n – количество вещества, моль; T – термодинамическая температура, К; R – универсальная газовая постоянная:

$$R = 8.31447 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1.9872 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 8.2057 \cdot 10^{-2} \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Калорическим уравнением состояния идеального газа является закон Джоуля о независимости внутренней энергии идеального газа от объема при постоянной температуре:

$$\Delta U = \int_1^2 C_V dT, \quad (1.6)$$

где C_V – теплоемкость при постоянном объеме. Для одноатомного идеального газа C_V не зависит от температуры, поэтому

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1),$$

или, если $T_1 = 0$ К, то $U - U_0 = C_V T$.

Для реальных газов эмпирически установлено более 150 термических уравнений состояния. Наиболее простым из них и качественно правильно передающим поведение реальных газов даже при переходе их в жидкость является *уравнение Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (1.7)$$

или для n молей газа:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT.$$

Это уравнение отличается от уравнения Клапейрона-Менделеева двумя поправками: на собственный объем молекул b и на внутреннее давление a/V^2 , определяемое взаимным притяжением молекул газа (a и b – константы, не зависящие от T и P , но разные для различных газов; в газах с большим a при постоянных T и V давление меньше, а с большим b – больше).

Более точными *двухпараметрическими* термическими уравнениями состояния являются:

первое и второе уравнения Дитеричи:

$$P \cdot e^{a/VRT} (V - b) = RT \text{ и } \left(P + \frac{a}{V^{5/3}} \right) (V - b) = RT ; \quad (1.8)$$

уравнение Бертло:

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T} \right) (V - b) = RT ; \quad (1.9)$$

уравнение Редлиха-Квонга:

$$\left(P + \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)} \right) (V - b) = RT . \quad (1.10)$$

Приведенные уравнения Бертло, Дитеричи и особенно Редлиха-Квонга имеют более широкую область применимости, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Следует отметить, однако, что постоянные a и b для данного вещества не зависят от температуры и давления только в небольших интервалах этих параметров. *Двухпараметрические уравнения типа Ван-дер-Ваальса описывают и газообразную, и жидкую фазы, и отражают фазовый переход жидкость-пар, а также наличие критической точки этого перехода*, хотя точных количественных результатов для широкой области газообразного и жидкого состояний с помощью этих уравнений при постоянных параметрах a и b получить не удастся.

Изотермы идеального и реального газов, а также газа Ван-дер-Ваальса представлены на рис. 1.1.

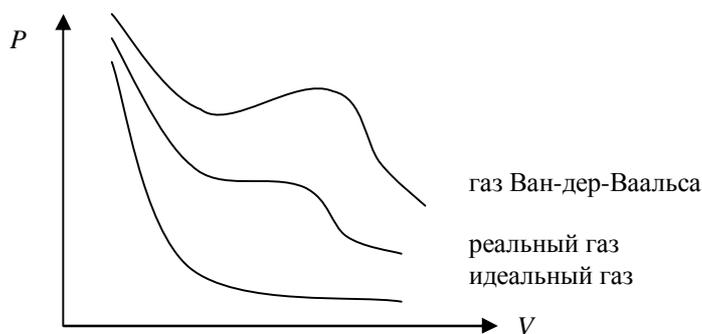


Рис. 1. Изотермы различных газов.

Точное описание поведения реального газа можно получить с помощью уравнения, предложенного в 1901 году Каммерлинг-Оннесом и Кизомом и получившего название *уравнения состояния с вириальными коэффициентами* или *вириального уравнения состояния*:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots + \frac{B_8(T)}{V^7} , \quad (1.11)$$

которое записывается как *разложение фактора сжимаемости*

$$Z = PV / RT$$

по степеням обратного объема. Коэффициенты $B_2(T)$, $B_3(T)$ и т.д. зависят только от температуры, называются вторым, третьим и т.д. вириальным

коэффициентом *и описывают отклонения свойств реального газа от идеального при заданной температуре*. Вириальные коэффициенты $B_i(T)$ вычисляются из опытных данных по зависимости PV для заданной температуры.