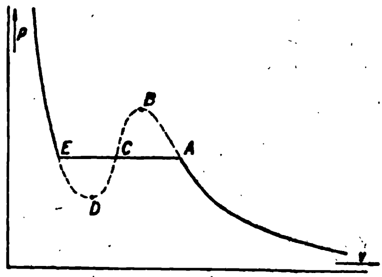
O VAN DER WAALSOVĚ STAVOVÉ ROVNICI.

BORIS GRUBER, Praha.

Z van der Waalsovy stavové rovnice plyne pro isothermu vztah

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \tag{1}$$

kde značí p tlak, v objem a T absolutní teplotu plynu, R plynovou konstantu a a, b konstanty charakterisující plyn. Isotherma daná rovnicí (1) se shoduje celkem dobře s isothermou zjištěnou experimentálně, je-li teplota T větší než kritická teplota. Avšak pro nižší teploty T než teplota kritická se obě isothermy podstatně liší. Stlačujeme-li totiž v tomto případě plyn, vzrůstá nejprve jeho tlak přibližně podle theoretické isothermy až k bodu A (viz obr. 1), jehož pořadnice je rovna napětí nasycených par při teplotě T. Při dalším zmenšování objemu se však tlak nemění podle křivky $ABCDE$, jak žádá rovnice (1), nýbrž zůstává stále stejný a rovná se napětí nasycených par; jeho průběh znázorňuje úsečka AE. Bod E značí stav, kdy veškerý plyn právě zkapalněl. Zmenšujeme-li objem dál, vzrůstá tlak kapaliny přibližně opět podle theoretické isothermy.



Obr. 1.

Položíme si v této práci za úkol najíti takovou závislost tlaku p na objemu v při konstantní teplotě T, která by pro nižší teploty T, než je kritická teplota, lépe odpovídala skutečnosti než závislost daná rovnicí (1).

Nejprve formulujme a řešme úlohu trochu obecněji. Buďtež M, N, P kladná čísla, budiž $0 < N < \alpha < \beta$ a budiž dána funkce

$$f(x) = \frac{M}{x - N} - \frac{P}{x^2}.$$

Hledejme funkci $g(x)$, která by byla definována jedinou aritmetickou formulí a měla tyto vlastnosti:

I. V intervalech $(N, \alpha\rangle$ a $\langle\beta, +\infty)$ platí

$$g(x) = f(x).$$

II. V intervalu $\langle\alpha, \beta\rangle$ jest

$$g(x) = \frac{f(\beta) - f(\alpha)}{\beta - \alpha}\, x - \frac{\alpha f(\beta) - \beta f(\alpha)}{\beta - \alpha}. \quad {}^{1)}$$

[1]) To jest přímka procházející body $[\alpha, f(\alpha)]$, $[\beta, f(\beta)]$.

Položme

$$g(x) = \frac{a_1(|x-\alpha| - |x-\beta|) + a_2}{a_3x + a_4|x-\alpha| + a_5|x-\beta| + a_6} - \frac{a_7(|x-\alpha| - |x-\beta|) + a_8}{a_9x^2 + a_{10}|x^2-\alpha^2| + a_{11}|x^2-\beta^2|}, \tag{2}$$

takže v intervalu $(N, \alpha\rangle$ platí

$$g(x) = \frac{a_2 - a_1(\beta-\alpha)}{x(a_3-a_4-a_5) + a_4\alpha + a_5\beta + a_6} - \frac{a_8 - a_7(\beta-\alpha)}{x^2(a_9-a_{10}-a_{11}) + a_{10}\alpha^2 + a_{11}\beta^2},$$

v intervalu $\langle\alpha, \beta\rangle$ pak

$$g(x) = \frac{2a_1x - a_1(\alpha+\beta) + a_2}{x(a_3+a_4-a_5) - a_4\alpha + a_5\beta + a_6} - \frac{2a_7x - a_7(\alpha+\beta) + a_8}{x^2(a_9+a_{10}-a_{11}) - a_{10}\alpha^2 + a_{11}\beta^2}$$

a v intervalu $\langle\beta, +\infty)$

$$g(x) = \frac{a_2 + a_1(\beta-\alpha)}{x(a_3+a_4+a_5) - a_4\alpha - a_5\beta + a_6} - \frac{a_8 + a_7(\beta-\alpha)}{x^2(a_9+a_{10}+a_{11}) - a_{10}\alpha^2 - a_{11}\beta^2}.$$

Podmínky I a II budou splněny, bude-li platit

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{a_2 - a_1(\beta-\alpha)}{a_3-a_4-a_5} = M, && \frac{a_2 + a_1(\beta-\alpha)}{a_3+a_4+a_5} = M,\\
&-\frac{a_4\alpha + a_5\beta + a_6}{a_3-a_4-a_5} = N, && -\frac{-a_4\alpha - a_5\beta + a_6}{a_3+a_4+a_5} = N,\\
&\frac{a_8 - a_7(\beta-\alpha)}{a_9-a_{10}-a_{11}} = P, && \frac{a_8 + a_7(\beta-\alpha)}{a_9+a_{10}+a_{11}} = P,\\
&a_{10}\alpha^2 + a_{11}\beta^2 = 0,\quad a_3 + a_4 - a_5 = 0, && a_9 + a_{10} - a_{11} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Systému (3) lze vyhovět hodnotami

$$\begin{aligned}
a_1 &= M, & a_7 &= -P(\alpha+\beta),\\
a_2 &= -M(\alpha+\beta-2N), & a_8 &= P(\alpha^2+\beta^2),\\
a_3 &= -(\alpha+\beta-2N), & a_9 &= \alpha^2+\beta^2,\\
a_4 &= \beta - N, & a_{10} &= -\beta^2,\\
a_5 &= -(\alpha-N), & a_{11} &= \alpha^2.\\
a_6 &= N(\alpha+\beta-2N), & &
\end{aligned}$$

Dosadíme-li odtud do (2), dostaneme

$$g(x) = \frac{M(|x-\alpha| - |x-\beta| - \alpha - \beta + 2N)}{-(\alpha+\beta-2N)(x-N) + (\beta-N)|x-\alpha| - (\alpha-N)|x-\beta|} - \frac{-P(\alpha+\beta)(|x-\alpha| - |x-\beta|) + P(\alpha^2+\beta^2)}{(\alpha^2+\beta^2)\,x^2 - \beta^2\,|x^2-\alpha^2| + \alpha^2|x^2-\beta^2|}. \tag{4}$$

Nechť funkce $p = \varphi(T)$ značí závislost napětí nasycených par na teplotě. Je-li teplota T nižší než kritická teplota, má rovnice (plynoucí z(1))

$$v^3\varphi(T) - v^2(b\varphi(T) + RT) + av - ab = 0 \tag{5}$$

v intervalu $(b, +\infty)$ kořeny $v_1 < v_2 < v_3$, které odpovídají úsečkám bodů E, C, A na obr. 1. Dosadíme-li do rovnice (4) p za $g(x)$, v za x, RT za M, b za N, a za P, v_1 za α a v_3 za β, dostaneme

$$p = F_1(v) =$$

$$= \frac{RT(|v-v_1| - |v-v_3| - v_1 - v_3 + 2b)}{-(v_1+v_3-2b)(v-b) + (v_3-b)|v-v_1| - (v_1-b)|v-v_3|} - \frac{-a(v_1+v_3)(|v-v_1| - |v-v_3|) + a(v_1^2+v_3^2)}{(v_1^2+v_3^2)\,v^2 - v_3^2|v^2-v_1^2| + v_1^2|v^2-v_3^2|}, \tag{6}$$

což je hledaná závislost. Na příklad pro jednu grammolekulu H_2O a pro teplotu $T = 100°$ C $= 373°$K má rovnice (6) tvar

$$p = \frac{30{,}59(|v-0{,}04| - |v-30{,}43| - 30{,}41)}{-30{,}41(v-0{,}03) + 30{,}40|v-0{,}04| - 0{,}009|v-30{,}43|} - \frac{-176{,}43(|v-0{,}04| - |v-30{,}43|) + 5361{,}4}{926\,v^2 - 926|v^2-0{,}0017| + 0{,}0017|v^2-926|}, \tag{7}$$

měříme-li objem v v litrech a tlak p v atmosférách.[2]) Platnost vztahu (6) můžeme rozšířit i na případ, že teplota T je větší než kritická teplota. V tom případě má rovnice (5) v intervalu $(b, +\infty)$ jediný reálný kořen v_0.[3]) Položíme-li v (6) $v_1 = v_3 = v_0$, dostaneme (1), takže vztah (6) má význam stavové rovnice.

---

[2]) Zde jest $a = \dfrac{27\,R^2\,T_k^2}{64 p_k} = 5{,}79$ l² atm, $b = \dfrac{RT_k}{8p_k} = 0{,}0324$ l; rovnice (5) má kořeny $v_1 = 0{,}0415$ l, $v_2 = 0{,}148$ l, $v_3 = 30{,}43$ l.

[3]) Přesně vzato, nemá vlastně v tomto případě rovnice (5) smysl, neboť nelze mluvit o napětí nasycených par $\varphi(T)$. Můžeme však považovat $\varphi(T)$ za nějakou funkci, která není „zakončena" kritickým bodem a která pro nižší teploty, nežli je teplota kritická, vyjadřuje závislost napětí nasycených par na teplotě T (na př. Koláčkův vztah

$$p = e^{\left(A - \frac{B}{T} - C \log T\right)}\Big).$$

Rovnice (6) sice řeší danou úlohu, je však poněkud nevýhodná tím, že se v ní vyskytují čísla v_1 a v_3, k jejichž určení je třeba řešit rovnici třetího stupně. Proto se pokusíme najít ještě jiné rovnice, které by odpovídaly skutečnosti stejně dobře jako rovnice (6) a neměly zmíněnou nevýhodu. Omezíme se na případ, že teplota T je menší než kritická teplota.

Racionální funkce

$$\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v^2}-\varphi(T)$$

má v intervalu $(b, +\infty)$ tytéž nulové body jako polynom

$$P(v) = v^3\varphi(T) - v^2(b\varphi(T) + RT) + av - ab;$$

označili jsme je $v_1 < v_2 < v_3$. Označme $\gamma < \delta$ nulové body polynomu

$$\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v} = 3v^2\varphi(T) - 2v(b\varphi(T) + RT) + a,$$

tedy

$$\left.\begin{aligned}\gamma &= \frac{RT + b\varphi(T) - \sqrt{R^2T^2 + 2bRT\varphi(T) - 3a\varphi(T) + b^2(\varphi(T))^2}}{3\varphi(T)},\\ \delta &= \frac{RT + b\varphi(T) + \sqrt{R^2T^2 + 2bRT\varphi(T) - 3a\varphi(T) + b^2(\varphi(T))^2}}{3\varphi(T)}.\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Zřejmě je $\qquad v_1 < \gamma < v_2 < \delta < v_3.$

Sestrojme funkce

$$\left.\begin{aligned}f_1(v) &= -\frac{1}{4}\frac{|v-\gamma|}{v-\gamma} + \frac{1}{4}\frac{|v-\delta|}{v-\delta} + \frac{1}{2},\\ f_2(v) &= -\frac{1}{4}\frac{|v-\gamma|}{v-\gamma} - \frac{1}{4}\frac{|v-\delta|}{v-\delta},\\ f_3(v) &= \frac{1}{4}\frac{|v-\gamma|}{v-\gamma} - \frac{1}{4}\frac{|v-\delta|}{v-\delta} + \frac{1}{2},\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

takže v intervalu $(-\infty, \gamma)$ jest

$$f_1(v) = \tfrac{1}{2},\quad f_2(v) = \tfrac{1}{2},\quad f_3(v) = \tfrac{1}{2},$$

v intervalu (γ, δ) pak

$$f_1(v) = 0,\quad f_2(v) = 0,\quad f_3(v) = 1$$

a v intervalu $(\delta, +\infty)$

$$f_1(v) = \tfrac{1}{2},\quad f_2(v) = -\tfrac{1}{2},\quad f_3(v) = \tfrac{1}{2}.$$

Potom hledaná závislost tlaku p na objemu v je dána rovnicí

$$p = F_2(v) = f_1(v)\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) + f_2(v)\left|\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} - \varphi(T)\right| + f_3(v)\varphi(T). \quad (10)$$

Vskutku snadno zjistíme, že platí

$$F_2(v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

v intervalech $(b, v_1\rangle$ a $\langle v_3, +\infty)$ a

$$F_2(v) = \varphi(T)$$

v intervalech $\langle v_1, \gamma)$, $(\gamma, v_2\rangle$, $\langle v_2, \delta)$ a $(\delta, v_3\rangle$, to jest v intervalu $\langle v_1, v_3\rangle$ s výjimkou bodů γ, δ. V těchto bodech není funkce (10) definována, má v nich však limitu $\varphi(T)$. Čísla v_1, v_3, která jsou kořeny rovnice třetího stupně, se přitom ve vztazích (10), (9) a (8) vůbec nevyskytují. Dosadíme-li do rovnice (10) za $f_1(v), f_2(v), f_3(v)$ γ a δ z (9) a (8), dostaneme závislost tvaru

$$p = F(v, T, \varphi(T)) = G(v, T),$$

což je stavová rovnice platná pro nižší teploty, než je teplota kritická.

U rovnice (10) poněkud vadí, že není definována v bodech γ a δ, v nichž má fysikální význam. Tento nedostatek lze odstranit. Nechť je ε libovolné číslo, pro něž platí

$$0 < \varepsilon < \mathrm{Min}(v_2 - \gamma,\ \delta - v_2). \tag{11}$$

Označme

$$g_1(v) = -\frac{1}{4\varepsilon}\left(|v-\gamma| - |v-(\gamma+\varepsilon)| - |v-(\delta-\varepsilon)| + |v-\delta|\right) + \frac{1}{2},$$

$$g_2(v) = -\frac{1}{4\varepsilon}\left(|v-\gamma| - |v-(\gamma+\varepsilon)| + |v-(\delta-\varepsilon)| - |v-\delta|\right),$$

$$g_3(v) = \frac{1}{4\varepsilon}\left(|v-\gamma| - |v-(\gamma+\varepsilon)| - |v-(\delta-\varepsilon)| + |v-\delta|\right) + \frac{1}{2}$$

a sestrojme funkci

$$F_3(v) = g_1(v)\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right) + g_2(v)\left|\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} - \varphi(T)\right| + g_3(v)\varphi(T). \tag{12}$$

Snadno shledáme, že v intervalu $(b, +\infty)$ s výjimkou bodů γ, δ platí $F_3(v) = F_2(v)$, nadto však je $F_3(\gamma) = F_3(\delta) = \varphi(T)$, takže $F_3(v)$ je v intervalu $(b, +\infty)$ spojitá a je tam rovna funkci $F_1(v)$. Přednost vztahu (12) je však zmenšena tím, že nerovnina (11) vyžaduje, abychom aspoň odhadli velikost čísla v_2, které je kořenem rovnice třetího stupně, takže ze závislosti (12) nemůžeme získat jednoduchým dosazením stavovou rovnici, jako to bylo možno u funkce (10).

*

On Van der Waals' equation of state. If the temperature T is lower than the critical temperature T_k, the isothermal of Van der Waals' equation (1) contains the points $EDCBA$ (Fig. 1). But the actual isothermal of a gas follows a horizontal line between the points E, A. In the paper there is shown that it is possible in three different ways to express the actual isothermal in the *whole* interval $(b, +\infty)$ by *one* arithmetical formula (equations (6), (10) and (12)).