

为什么真实气体的 P-V-T 相图那么丑？

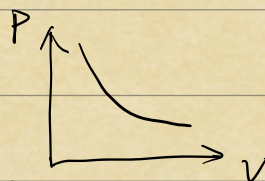
余蒞 2020.10.16.

目录

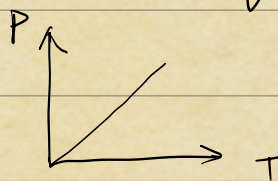
1. 丑陋的 P-V 图和 P-T 图
2. 更丑陋的 P-V-T 图
3. 为什么真实气体的 P-V-T 相图那么丑？

1. 丑陋的 P-V 图和 P-T 图

众所周知，理想气体的 PV 图一般是这样的：



众所周知，理想气体的 PT 图一般是这样的：



而真实气体的 PT 图是这样的

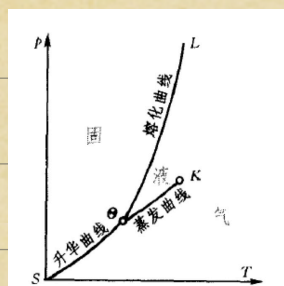


图 1-24 三相图

图源译书 P25

这其实还好，也就边界不那么光滑而已

而真实气体的 PV 图是这样的

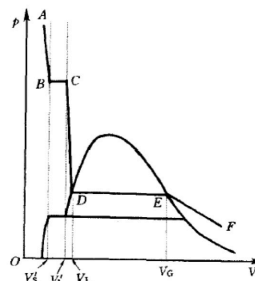


图 1-19 p-V 图上的一条等温线

图源译书 P22

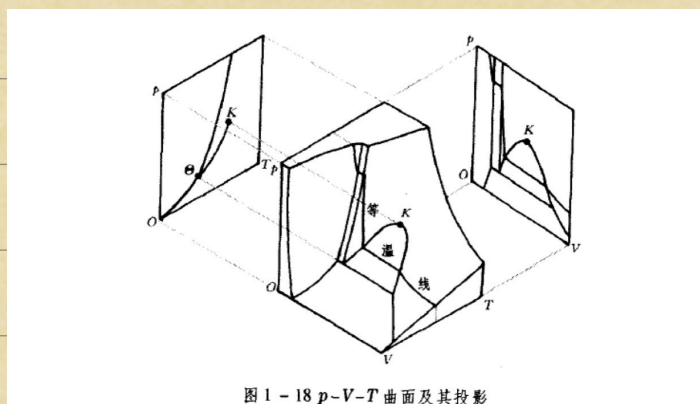
这就有点过分丑陋了...

为什么它是不光滑的呢？为什么甚至会有两个“小平台”??

也许只是由于投影的缘故，所以显得不那么美妙吧.....

那么我们先来看一下 $P-V-T$ 空间中的本体——

2. 更丑陋的 $P-V-T$ 图



图源译书 P22

!!! 这不是更丑了么??

看起来完全就是不经拟合的原始数据打出来的实验图表啊!

毫无对称性可言!

这也配叫物理规律吗?

为什么真实气体的 $P-V-T$ 相图那么丑?

3. 为什么真实气体的 $P-V-T$ 相图那么丑?

出于某种洁癖, 我们有必要用更加美丽、更加对称的东西来对这个丑陋的表象做出解释。

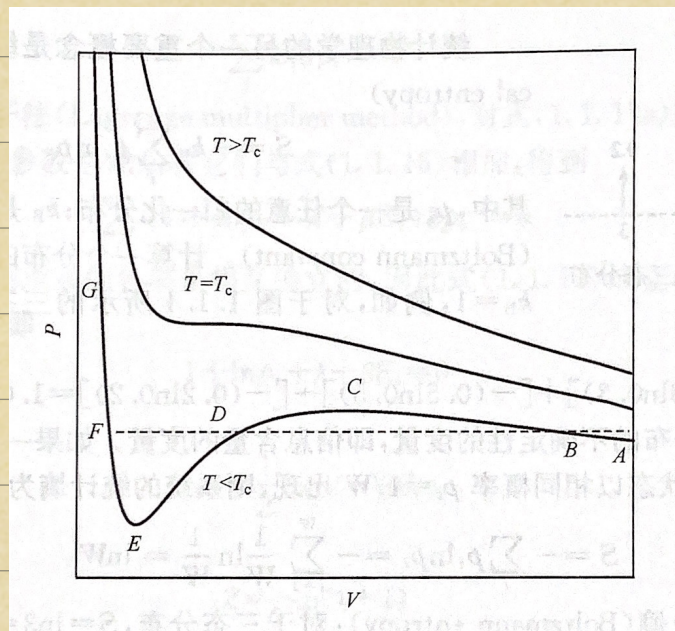
能量守恒定律与能量最低原理便是一类美妙的、对称的物理原理, 如果我们能用这类更美的原理去解释真实气体 $P-V-T$ 相图丑陋的原因, 那么它的丑陋也就被更加 ultimate 的美统一了。我们将尝试用能量守恒定律与能量最低原理作半定量定性分析。

首先我们来看一下同学们喜闻乐见的范德瓦耳斯方程

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

其中 a, b 是真实气体相较于理想气体状态方程的修正参数, 是与气体本身有关的常数。

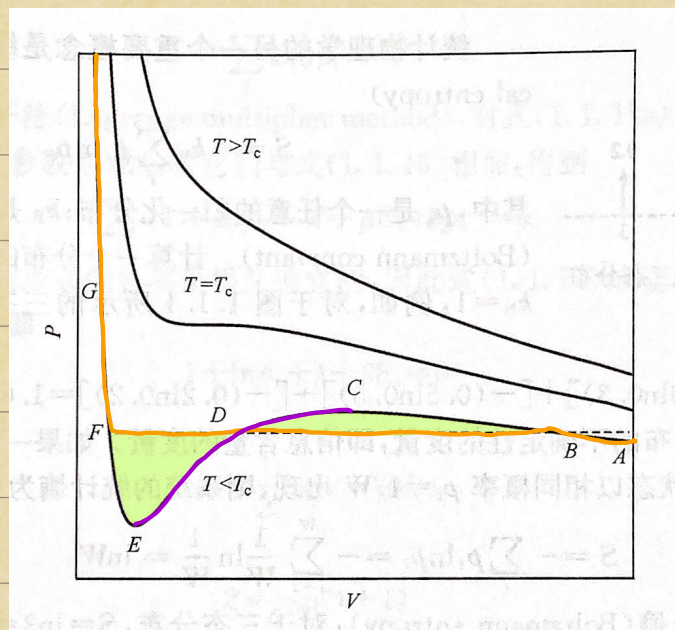
它在不同温度下的 $P-V$ 曲线是长这样的 (这个曲线不妨看作关于 T 的泛函)



可以看到，这簇曲线随温度的升高逐渐接近理想气体的P-V等温线。

值得注意的是在温度较低的时候曲线不再单调，出现了递增的区间。

我们分析这个递增的区间（紫色E-C段）



E-C段上，压强随着体积的增大而增大。然而我们知道，平衡态下压强取决于粒子数密度和粒子动能，在等温线上粒子动能不变，而随着体积增大粒子数密度减少，压强也理应减小。所以若气体仍“执意”按E-C段变换，则它必不可能处于稳定平衡状态，而是处于非平衡或不稳定平衡态，一种能量较高的状态。那么在任意微扰下，它将跌入一个能量最低的状态。

我们尝试“帮”气体寻找这样一条最稳定的捷径，它应满足三个条件：

① 不能出现递增区间。

② 尽量接近原等温线的趋势，出现修正的区间尽量小。

③ 修正的路径在结果上应当于修正前等价。

由①②可知我们的最佳路径修正方案应当是将曲线 FEDCB 段改为斜率为零的直线 FDB 段（上图橙色路径），若斜率再增大一些，则不满足条件①，若斜率再减小一些，则不满足条件②，故这条直线是对原等温线的最稳定修正方案。

我们还需要条件③来确定该直线的具体位置。在等温线上从 F 状态变为 B 状态要修正前后的变换结果相等，只需让原曲线与修正直线的对外做功相同，由 P-V 图中面积的物理意义不难得出，当上图两块绿色面积相等时，其对外做功便是等价的，由此我们可以唯一确定一条稳定的修正直线的位置了。

这就算是对丑陋的 P-V 图的解释了。

我们注意到有一个临界温度 T_c ，当温度 $T < T_c$ 时才会出现需要修正（相变）的递增区间，随温度升高，发生相变的直线区间逐渐缩短，直至达临界 T_c 后不再相变。 T_c 等温线上的这个临界点正是课本 P-T 图中的 K 点、P-V 图中的曲线顶点。由于临界点在 P-V 图中是斜率为 0 的拐点，可以用以下方程求解此点：

$$\begin{cases} (P + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT \\ \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \\ \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3b$$

这也算是给了奇怪的 P-T 图一个解释。

由上述论述过程可知，之所以真实气体的 P-V-T 相图看上去那么丑，只是因为我们没有用更终极的视角去看它。倘若我们为了得到一个看似光滑对称的 P-V-T 相图，而破坏了物理世界更终极的对称，那物理的美根本无从谈起了！可见在学术研究中

也不能“以貌取人”，每一位学者都应用更深入的研究来捍卫物理的美学信仰与情怀。

参考文献

赵凯华，罗蔚茵，〈新概念物理教程·力学〉，高等教育出版社。

顾樵，〈量子力学I〉，科学出版社。

与宁志尧的QQ聊天，中山大学物理学院。