

# Několik poznámek k van der Waalsově rovnici

Jana Kalová, Radim Mareš  
Západočeská univerzita v Plzni

## Abstrakt

V roce 2010 uplynulo 100 let od doby, kdy Johannes Diderik van der Waals získal Nobelovu cenu „za práci na stavové rovnici plynů a kapalin“. Van der Waalsova rovnice je součástí všech moderních i méně moderních učebnic fyziky, technické termomechaniky, fyzikální chemie. Není divu. Překvapivě dobře kvalitativně popisuje fázové přechody a tvoří můstek mezi popisem ideálního plynu a popisem chování reálných kapalin a plynů. V mnoha učebnicích však převažuje poměrně jednostranný pohled a výklad a zdaleka není využit veškerý potenciál, který v sobě tato rovnice skrývá.

Článek je zaměřen na popis van der Waalsovy rovnice v proměnných tlak, teplota a hustota látkového množství, protože popis v těchto proměnných je v učebnicích méně obvyklý, přičemž v praxi se tyto proměnné pro popis chování reálných kapalin a plynů často používají. Pomocí hustoty je prezentováno i Maxwellovo pravidlo. Pro konkrétní parametry rovnice je zobrazen v  $p - \rho$  diagramu průběh izoterem, vyznačena spinodála a mezní křivka. Ukazuje se, že v mnoha učebnicích je  $p - \rho$  i  $p - v$  diagram znázorňován velmi schematicky. V předkládané práci je ukázáno, že i jednoduchá van der Waalsova rovnice může být použita pro ilustraci problémů s numerickým řešením hodnot na mezní křivce pomocí Maxwellova pravidla.

**Klíčová slova:** van der Waalsova rovnice, Maxwellovo pravidlo, numerické metody, stavová rovnice

## Úvod

Zdánlivě jednoduchá stavová rovnice

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

kde  $p$  je tlak,  $R$  molární plynová konstanta,  $T$  teplota,  $v$  molární objem,  $a, b$  jsou na látce závislé konstanty, se nazývá po svém tvůrci van der Waalsova. Konstantu  $b$  lze interpretovat jako korekci na vlastní objem částic, výraz  $\frac{a}{v^2}$  jako opravu vnějšího tlaku o tzv. kohezní tlak, vyvolaný vzájemným působením molekulárních sil. Odvodit stavovou rovnici lze i metodami statistické fyziky. Podrobný výčet rozličných vlastností van der Waalsovy rovnice lze najít v mnoha učebnicích a monografiích, za všechny uvedme např. [1–4].

Význam van der Waalsovy rovnice bude jinak hodnotit fyzik a jinak technik nebo chemický inženýr. Van der Waalsova rovnice je velmi vhodná pro kvalitativní popis fázových přechodů. Lze na ní ilustrovat základní vlastnosti kritického bodu včetně asymptotického chování řady termofyzikálních veličin, lze určit podmínky a hranice stability, ilustrovat možnost koexistence dvou fází, vysvětlit metastabilní stavy. Pro tzv. van der Waalsovy tekutiny (tekutiny splňující van der Waalsovu rovnici) lze odvodit kritické a pseudokritické koeficienty a porovnávat je s experimentálními hodnotami kritických koeficientů nebo s koeficienty počítanými z Isingova modelu [5]. Moderní teorie chování látek v kritickém bodě diskutují rovněž řešení pro van der Waalsovy tekutiny – viz například [6]. Van der Waalsova rovnice se snadno převede na bezrozměrový, na konkrétní látce nezávislý tvar, což vede k tzv. „principu korespondujících stavů“, často využívanému i pro popis chování reálných tekutin.

Pro inženýrskou praxi je rovnice nedostačující. Stala se však východiskem pro další kubické rovnice, které lépe předpovídají vlastnosti látek a které jsou dodnes v chemicko-inženýrské praxi používány (Redlichova-Kwongova, Pengova-Robinsonova a další). Podrobný popis termofyzikálního chování reálných tekutin vyžaduje značně více koeficientů. Výhodnější je formulace pro některý termodynamický potenciál, z níž lze stavovou rovnici získat pomocí derivování. Všechny odvozené veličiny budou termodynamicky konzistentní. Například pro popis termofyzikálních vlastností vody se používá rovnice pro volnou energii s několika desítkami koeficientů (viz formulace IAPWS-95 [7]).

Pokusme se podívat na van der Waalsovu rovnici z trochu jiného úhlu, než jak se obvykle v učebnicích uvádí. Zmiňovaná rovnice je výborným startovacím můstkem k seznámení s metodami výpočtu termofyzikálních vlastností látek, kdy nestačí jen dosadit do vzorečku, ale je třeba numericky řešit získané vztahy. Rovnici lze uvádět i v trochu méně obvyklém tvaru, v němž místo molárního objemu bude vystupovat hustota látkového množství (někdy se nesprávně uvádí

pojem molární hustota). Tento tvar je pro výpočty reálných látek v praxi často vhodnější.

## Základní vztahy

V některých aplikacích se používá spíše hustota než molární objem, například v teorii fázových přechodů. Při zkoumání van der Waalovy rovnice je to méně obvyklý přístup, uvedme proto v této kapitole přehled potřebných vzorců. Rovnice (1) má při použití hustoty látkového množství místo molárního objemu tvar

$$p = \frac{RT\rho}{1 - b\rho} - a\rho^2. \quad (2)$$

Rovnici (2) lze napsat v ekvivalentním tvaru, ze kterého je vidět, že je vzhledem k hustotě látkového množství kubická:

$$ab\rho^3 - a\rho^2 + (RT + pb)\rho - p = 0. \quad (3)$$

V kritickém bodě platí

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T = 0.$$

Z těchto rovnic můžeme určit např. parametry kritického bodu  $\rho_c$ ,  $T_c$ , a ze stavové rovnice pak i hodnotu  $p_c$ :

$$\rho_c = \frac{1}{3b}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (4)$$

Zavedeme-li redukovanou hustotu, teplotu a redukovaný tlak

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c}, \quad (5)$$

lze rovnici (2) psát v bezrozměrovém tvaru

$$p_r = \frac{8\rho_r T_r}{3 - \rho_r} - 3\rho_r^2. \quad (6)$$

Rovnice (6) je zajímavá tím, že v redukovaných proměnných má stejný tvar pro všechny van der Waalovy tekutiny.

Hranici termodynamické stability, až do které může existovat metastabilní stav látky, nazývanou také spinodála, lze definovat vztahem  $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = 0$ . Pro spinodálu tak získáme vztah

$$T = \frac{2a\rho}{R}(1 - \rho b)^2, \quad (7)$$

nebo pro proměnné tlak a hustota látkového množství

$$p = a\rho^2(1 - 2\rho b). \quad (8)$$

Pro určení mezní křivky, rozhraní mezi fázemi, kdy pro daný tlak a teplotu může látka existovat ve dvou různých fázích, např. v kapalně (o molárním objemu  $v_1$ ) a plynné (o molárním objemu  $v_2$ ), se používá tzv. Maxwellovo pravidlo [2], plynoucí z podmínky rovnosti chemických potenciálů pro kapalinu a páru na mezní křivce:

$$\int_{v_1}^{v_2} p(v, T) dv = p(v_2, T) \cdot v_2 - p(v_1, T) \cdot v_1, \quad (9)$$

kde  $p(v_2, T) = p(v_1, T)$ .

V tomto výrazu uvažujeme integrál po izotermě (při konstantním  $T$ ) a zároveň předpokládáme, že  $p$  je funkcí objemu a teploty. Vztah (9) lze přepsat v proměnných  $\rho$  a  $T$ :

$$\int_{\rho_2}^{\rho_1} \frac{p(\rho, T) d\rho}{\rho^2} = \frac{p(\rho_2, T)}{\rho_2} - \frac{p(\rho_1, T)}{\rho_1}, \quad (10)$$

kde  $p(\rho_2, T) = p(\rho_1, T)$ , a po integraci získáme vztah pro výpočet mezní křivky:

$$RT \ln \frac{\rho_1(1 - b\rho_2)}{\rho_2(1 - b\rho_1)} + 2a(\rho_2 - \rho_1) = RTb \frac{\rho_2 - \rho_1}{(1 - b\rho_1)(1 - b\rho_2)} \quad (11)$$

Na mezi sytosti musí rovněž platit:

$$\frac{\rho_1 RT}{1 - b\rho_1} - a\rho_1^2 = \frac{\rho_2 RT}{1 - b\rho_2} - a\rho_2^2. \quad (12)$$

Ze vztahů (11, 12) pak lze spočítat pro danou teplotu hustoty  $\rho_1$  a  $\rho_2$ .

## Výsledky

Pro rovnovážný jednosložkový jednofázový termodynamický systém, jakým je například vodní pára, stačí dvě veličiny pro určení systému, například hustota a teplota. Ze stavové rovnice (2) (pro van der Waalovy tekutiny) pak určíme další veličinu, například tlak. Podobně jednoduše můžeme z (2) určit teplotu, jsou-li zadány hodnoty hustoty a tlaku. Jiná situace nastane, jsou-li zadány tlak a teplota a má se určit hustota. Teoreticky lze řešit kubickou rovnicí (3)

pomocí Cardanových vzorců, tvar tohoto řešení však není pro praktické využití vhodný.

Uvažujme látku, pro kterou  $a = 0,5 \text{ Jm}^3\text{mol}^{-2}$ ,  $b = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ ,  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

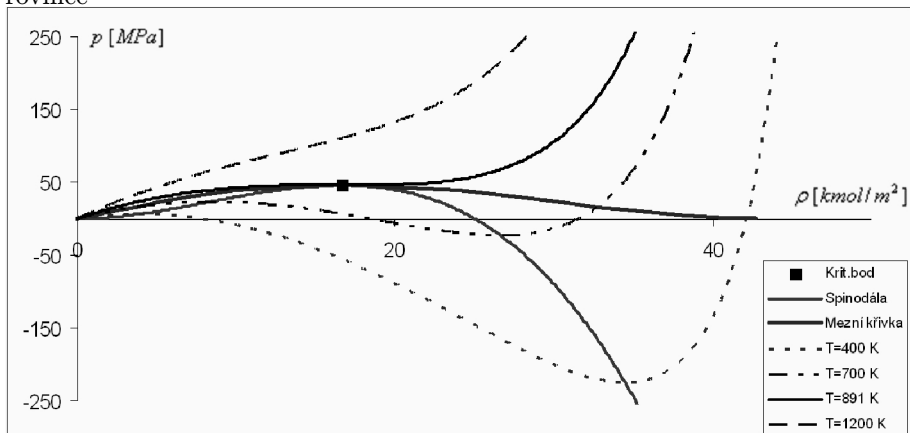
- Určíme hustotu látkového množství, teplotu a tlak kritického bodu.
- Znázorníme izotermly pro 400 K, 700 K, 891 K a 1 200 K v  $p-\rho$  diagramu.
- V  $p-\rho$  diagramu vyznačíme spinodálu.
- V  $p-\rho$  diagramu vyznačíme mezní křivku.
- Určíme hustotu látky pro danou teplotu  $T = 1\,000 \text{ K}$  a tlak  $p = 30 \text{ MPa}$ .

Z rovnice (4) spočteme parametry kritického bodu:

$$T_c = 891 \text{ K}, p_c = 46,3 \text{ MPa}, \rho_c = 16\,667 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Pro fixovanou teplotu a různé hustoty se ze vztahu (2) spočítá tlak a vynese se do grafu. Výsledné izotermly jsou znázorněny na obrázku 1.

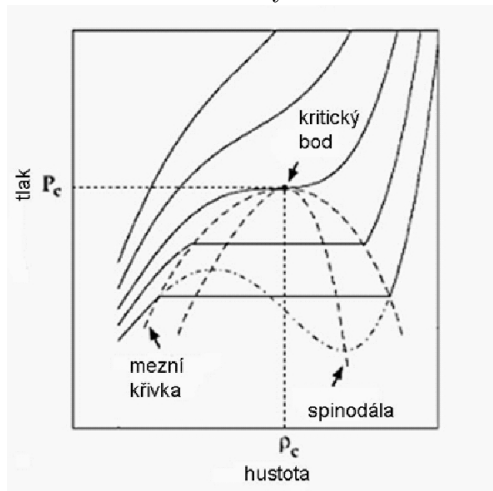
Obrázek 1: Izotermly, kritický bod, spinodála a mezní křivka van der Waalsovy rovnice



Zdroj: vlastní

Je zajímavé porovnat izotermly van der Waalsovy rovnice se schématy uváděnými v literatuře - viz např. [8]. Tato schémata často neodpovídají průběhu izoterm ziskánych z rovnic popisujících stavové chování reálných plynů a kapalin (včetně van der Waalsovy rovnice).

Obrázek 2: Schematicky znázorněné izotermy van der Waalsovy rovnice



Zdroj: převzato z [8]

Spinodálu lze nakreslit ze vztahu (8). Složitější je sestavení mezní křivky dané vztahy (11) a (12). Z nich lze například vytvořit vztahy pro veličiny

$$Q_1 = RT \ln \frac{\rho_1(1 - b\rho_2)}{\rho_2(1 - b\rho_1)} + 2a(\rho_2 - \rho_1) - RTb \frac{\rho_2 - \rho_1}{(1 - b\rho_1)(1 - b\rho_2)},$$

$$Q_2 = \frac{\rho_1 RT}{1 - b\rho_1} - \frac{\rho_2 RT}{1 - b\rho_2} + a\rho_2^2 - a\rho_1^2$$

a definovat funkcionál

$$Q = Q_1^2 + Q_2^2. \quad (13)$$

Hledejme nyní pro danou teplotu veličiny  $\rho_1$  a  $\rho_2$  tak, aby funkcionál (13) měl minimum rovné nule. K řešení lze použít např. SW Matlab (*fminsearch*). Problematická je volba počátečních hodnot  $\rho_1$  a  $\rho_2$ . U reálných látek je často možné využít naměřených hodnot pro mezní křivku nebo ještě lépe nějaký aproximační vztah. Například pro vodu lze použít velmi přesný vztah [9], nebo jeho zobecnění v [10]. Pro celou řadu dalších látek lze použít např. Antoineovu rovnici s příslušnými parametry. Pro van der Waalsovu rovnici je třeba počáteční hodnoty uhodnout (alespoň pro základní orientaci je přitom vhodné využít spinodálu). Je třeba si uvědomit, že řešením (nežádoucím) je i vztah  $\rho_1 = \rho_2$ , který může způsobit problémy v blízkosti kritického bodu, a že pro kubickou rovnici

existuje ještě další, nefyzikální řešení  $\rho_3$ . Podrobnější informace o problematice výpočtu mezní křivky lze nalézt v [11].

Zdánlivě jednoduchým úkolem je požadavek najít hustotu látkového množství pro danou teplotu  $T = 1000$  K a tlak  $p = 30$  MPa. Pro kubickou rovnici (3) najdeme hodnotu  $\rho = 4323,2$  mol  $\cdot$  m $^{-3}$ .

Zajímavé může být srovnání tohoto výsledku s velikostí hustoty získané z rovnice pro ideální plyn  $p = RT\rho$ . Pro stejné hodnoty tlaku a teploty použité v rovnici van der Waalově získáme hustotu pro ideální plyn  $\rho = 3608,37$  mol  $\cdot$  m $^{-3}$ .

Na látce závislé konstanty  $a$ ,  $b$  v rovnici (3) jsou většinou odvozovány z podmínek v kritickém bodě – viz vztahy (4) a jejich odvození. Přitom ale van der Waalova rovnice pro malé hustoty a dostatečně vysoké teploty přejde do rovnice ideálního plynu a bylo by tedy přirozené očekávat, že se dá použít pro zpřesnění popisu termodynamických vlastností tam, kde se začíná chování látky lišit od ideálního plynu. Pak se ale konstanty  $a$ ,  $b$  nemohou počítat z kritických veličin (viz výše uvedené hodnoty pro ideální plyn a van der Waalovu teketinu) a je třeba aproximovat je na příslušná experimentální data.

Předpověď vlastností látek z hodnot kritického bodu je u van der Waalovy rovnice obecně velmi špatná. Ukážeme to na kompresibilitním faktoru  $Z$ , který je definovaný vztahem  $Z = \frac{p}{\rho RT}$ . Například v [3] je uveden kritický kompresibilitní faktor několika reálných plynů (hodnota se pohybuje zhruba v rozmezí od 0,2 do 0,3), ale pro van der Waalovu rovnici vychází hodnota 0,375.

Při výpočtu konstant  $a$ ,  $b$  z vlastností látky v kritickém bodě je také problematické, že kritické veličiny  $p_c$ ,  $T_c$ ,  $\rho_c$  jsou tři, ale parametry  $a$ ,  $b$  jsou jenom dva. Ze vztahů (4) a experimentálních hodnot kritických veličin látky můžeme pak dostat tři různé dvojice hodnot  $a$ ,  $b$ . Tyto parametry budou dávat správné hodnoty veličin, z nichž byly odvozeny, ale další kritická veličina pak bude mít s největší pravděpodobností chybnou hodnotu.

Rovnici (3) lze řešit s využitím *SW Matlab*, na jejím řešení lze ale rovněž ilustrovat některé základní numerické metody. Obecně lze problém definovat následovně. Hledáme hodnoty  $\rho$ , pro které platí

$$f(\rho) = ab\rho^3 - a\rho^2 + (RT + pb)\rho - p = 0. \quad (14)$$

Obecně vzato, funkce  $F(\rho)$  nyní může být z matematického pohledu libovolná funkce, pro kterou vůbec nemusí existovat analytické řešení. Proto se zde nespokojíme s možností numerického řešení kubické rovnice, ale pokusíme se formulovat obecnější přístup. V mnoha případech je numerické řešení jedinou cestou k nalezení výsledku. Můžeme např. použít Newtonovu – Raphsonovu metodu. Nechť  $\rho_1$  je nějaká aproximace řešení (14), pak za další aproximaci zvolíme hodnotu

$$\rho_{i+1} = \rho_i - \frac{f(\rho_i)}{f'(\rho_i)}.$$

V našem případě:

$$f(\rho) = ab\rho^3 - a\rho^2 + (RT + pb)\rho - p$$

$$f'(\rho) = 3ab\rho^2 - 2a\rho + (RT + pb)$$

a tedy

$$\rho_{i+1} = \rho_i - \frac{ab\rho_i^3 - a\rho_i^2 + (RT + pb)\rho_i - p}{3ab\rho_i^2 - 2a\rho_i + (RT + pb)}. \quad (15)$$

Jako počáteční aproximaci použijeme vztah pro ideální plyn, tj.  $\rho_0 = \frac{p}{RT}$ .

Tato volba počáteční podmínky je velmi dobrá, k hodnotě řešení kubické rovnice s přesností na dvě desetinná místa jsou třeba 3 iterace. Výhodou vzorečku (15) je jeho snadná realizace (například v *Excelu*).

## Závěr a diskuse

Van der Waalsova rovnice přes svou zdánlivou jednoduchost skýtá mnohé zásludnosti spočívající v tom, že neexistuje analytické řešení (nebo je pro praxi nepoužitelné – viz Cardanovy vzorce), a to již pro jednoduché úlohy. K řešení se nutně musí použít některé numerické metody.

Schematické zobrazení izoterm pro van der Waalsovu rovnici je ve velké většině učebnic fiktivní, vzdálené od reality. Vysvětlením může být, že takový přístup usnadňuje studentům pochopení problematiky fázových přechodů. Je ale zároveň užitečné porovnat fiktivní, ilustrující diagram s diagramy  $p - \rho$ ,  $p - v$  van der Waalsovy rovnice, prostě proto, že konkrétní aproximační vztahy reálných tekutin se od idealizovaného zobrazení dosti značně odlišují.

Maxwellovo pravidlo je elegantní cesta, jak najít mezní křivku fázového přechodu. Praktické řešení však přináší mnohá úskalí. Pro rozsáhlé, opakované výpočty je extrémně důležitá rychlost konvergence a přesnost získaného řešení, velmi důležité je pochopení problémů spojených s volbou počátečního řešení iteračního procesu.

I na tak zdánlivě jednoduchém úkolu, jako je nalezení hustoty pro daný tlak a danou teplotu, lze zvolit různé metody řešení, grafickou počínaje, přes využití již hotového softwaru, až po napsání zdrojového kódu v některém programovacím jazyce. Lze aplikovat i prosté řešení iteračního procesu, např. v *Excelu*.



### Poděkování

Autoři děkují GA AV ČR za poskytnutí grantu IAA200760905 „Termofyzikální vlastnosti vody v neprobádaných technicky významných oblastech“.

## Reference

- [1] FERMI, E. *Thermodynamics*. New York : Dover, 1956. ISBN 0-486-60361-X.
- [2] MAREŠ, R. *Kapitoly z termomechaniky*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2009. ISBN 978-80-7043-706-3.
- [3] NOŽIČKA, J. *Základy termomechaniky*. Praha : ČVUT, 2004. ISBN 80-01-02409-1.
- [4] RUMER, J. B.; RYVKIN, M. Š. *Termodinamika, statističeskaja fizika i kinetika*. Moskva : Nauka, 1977. ISBN 978-0-12370535-8.
- [5] DEBENEDETTI, P. G. *Metastable liquids. Concepts and Principles*. Princeton (USA): Princeton University Press, 1996. ISBN 978-0-69108595-1.
- [6] KOSTROWICKA WYCZALKOWSKA, A.; SENGER, J. V.; ANISIMOV, M. A. Critical fluctuations and the equation of state of Van der Waals. *Physica A*. 2004, vol. 334, p. 482–512. ISSN 0378-4371.
- [7] WAGNER, W.; PRUSS, A. The IAPWS Formulation 1995 for Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Dat.* 2002., vol. 31, p. 387–535. ISSN 0047-2689.
- [8] HANSEN, J.-P.; McDONALD, I. R. *Theory of simple liquids*. Amsterdam, The Netherlands : Elsevier (USA), 2006. ISBN 978-0-12370535-8.
- [9] WAGNER, W.; PRUSS, A. International equations for the saturation properties of ordinary water substance: Revised according to the international temperature scale 1990. Addendum to *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16: 893 (1987). *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1993, vol. 22, p. 783–787. ISSN 0047-2689.
- [10] KALOVÁ, J.; MAREŠ, R., Crossover Equation and the Vapor Pressure of Supercooled Water. *Int. Journal of Thermophysics*. 2010, vol. 31, p. 765–~. ISSN 0195-928X.
- [11] NOVÁK, J. P.; MALIJEVSKÝ, A.; CIBULKA, I. Calculation of Orthobaric Densities from Equations of State. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1999, vol. 64, p. 1087–1092. ISSN 0010-0765.

## A few remarks to the van der Waals equation

In 2010 it was 100 years since the time when Johannes Diderik van der Waals was awarded the Nobel Prize "for his work on the equation of state for gases

and liquids". Van der Waals equation is included in all modern and less modern physics, technical thermodynamics and physical-chemistry textbooks. This equation surprisingly well qualitatively describes phase transitions. It is a connection between the ideal gas behavior description and between a description of real liquids and gases.

This paper deals with a description of the van der Waals equation in pressure, temperature and density variables. The Maxwell's rule using the density is presented. Isotherms, the spinodale and the limit curve for specific equation of state parameters are shown in a diagram. It is shown that  $p - \rho$  and  $p - v$  diagram is strongly schematic presented in many textbooks. Problems involving the numerical solution of the limit curve values using Maxwell's rule and an importance for a good initial guess choice are discussed.

**Keywords:** van der Waals equation, Maxwell's rule, numerical methods, equation of state

**Kontaktní adresa:**

RNDr. Ing. Jana Kalová, Katedra energetických strojů a zařízení,  
Fakulta strojní, ZČU v Plzni, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, e-mail:  
*jana.kalova@gmail.com*

---

KALOVÁ, J., MAREŠ, R. Několik poznámek k van der Waalově rovnici.  
*Littera Scripta*, 2011, roč. 4, č. 1, s. 155–164. ISSN 1802-503X.

---