

3.18. Доказать соотношения $(\partial U / \partial V)_T = -\tilde{C}_V (\partial T / \partial V)_S - p$ и $(\partial H / \partial p)_T = -\tilde{C}_p (\partial T / \partial p)_S + V$.

3.19. Ртуть массой $m = 1$ кг изотермически сжимают при температуре $T = 300$ К, повышая давление от 0 до $p = 10^6$ Па. Оценить работу A , совершенную над ртутью, и количество теплоты Q , полученное ею, если известно, что при таком сжатии в любой момент выполнялись соотношения $(\partial V / \partial T)_p = \alpha V$ и $(\partial V / \partial p)_T = \beta V$, где $\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$, а $\beta = 4 \cdot 10^{-11}$ Па. Плотность ртути $\rho = 13,6 \cdot 10^3$ кг/м 3 .

3.20. Свободная энергия F одного моля некоторого вещества задается выражением $F = -0,5RT \ln(AT^3V^2)$, где A — некоторая константа. Найти молярную теплоемкость C_p этого вещества.

3.21. Найти $(\delta Q / \partial V)_T$, если уравнение состояния системы имеет вид $p = f(V) \cdot T^3$.

3.22. Показать, что температура идеального газа в процессе Джоуля-Томсона (см. пример 3.7) не изменяется.

3.23. Первый раз некоторый газ охлаждают, используя эффект Джоуля-Томсона (см. пример 3.7). Второй раз тот же газ охлаждают адиабатически расширяя обратимым образом. Показать, что при одних и тех же начальном p_1 и конечном p_2 давлениях ($p_1 > p_2$) понижение температуры во втором случае больше, чем в первом.

3.24. Необходимыми условиями устойчивости однородного изотропного вещества являются неравенства: $(\partial p / \partial V)_T < 0$, $\tilde{C}_V > 0$. Используя их, показать, что $\tilde{C}_p > \tilde{C}_V$.

3.25. В объемах $V_1 = 3$ м 3 и $V_2 = 2$ м 3 при температуре $T_0 = 300$ К находятся по $v = 0,5$ молей кислорода и азота соответственно. Считая газы идеальными, оценить максимальную работу, которая может быть произведена за счет их адиабатического смешивания в объеме $V_1 + V_2$. Молярные теплоемкости газов $C_V = 5R/2$.

§4. Реальные газы

Краткие теоретические сведения

Зависимость потенциальной энергии взаимодействия Φ между любыми двумя частицами одноатомного газа от расстояния r между ними показана на рис. 4.1. С уменьшением r на малых расстояниях Φ растет, что соответствует силам отталкивания между атомами. Становясь положительной, Φ очень быстро делается чрезвычайно большой, что соответствует взаимной «непроницаемости» атомов. На больших расстояниях потенциальная энергия взаимодействия медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Это соответствует взаимному притяжению атомов. При этом $\Phi_0 = |\min\{\Phi(r)\}| \sim kT_K$, где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T_K — критическая температура данного вещества. Аналитический вид зависимости $\Phi(r)$, естественно, неизвестен.

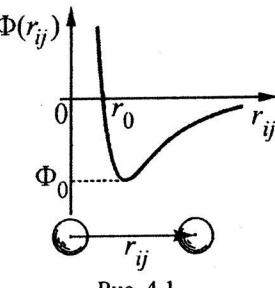


Рис. 4.1

Для реальных газов эмпирически установлено более ста термических уравнений состояния, в разной степени учитывающих влияние как сил притяжения, так и сил отталкивания между молекулами. Наиболее простым из них является уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + v^2 a / V^2)(V - vb) = vRT, \quad (4.1)$$

наглядно описывающее основные особенности поведения газа, в том числе в области перехода между жидким и газообразным состояниями. В (4.1) $v = m/\mu$ — количество молей вещества, a и b — не зависящие от T и p константы, разные для различных газов. Из (4.1) видно, что наличие сил притяжения приводит к появлению дополнительного давления на газ, т. к. молекулы на его границе притягиваются другими молекулами, находящимися внутри газа. Действие отталкивания сводится к тому, что молекула не допускает проникновения других молекул в занимаемый ею

эффективный объем, т.е. доступным для произвольной молекулы является не весь объем сосуда, а его часть.

Конкретизируя функциональный вид зависимости $\Phi(r)$, многие из уравнений состояния можно получить методами статистической физики.

Примеры решения задач

Пример 4.1. Изобразить на диаграмме p - V изотермы газа Ван-дер-Ваальса при разных температурах и провести их качественный анализ.

Решение. На рис. 4.2 изображены изотермы

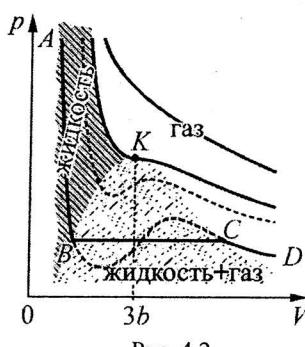


Рис. 4.2

одного моля газа Ван-дер-Ваальса при разных значениях T . Среди них выделяется изотерма, построенная при критической температуре T_K , имеющая характерный перегиб в точке K . Если $T > T_K$, то вещество существует только в газообразном состоянии. При $T < T_K$ изотермы показаны пунктирными линиями. Они имеют минимум и максимум, причем на возрастающем участке система неустойчива: малейшая флуктуация объема, например, в сторону его увеличения, приводит к увеличению давления и дальнейшему расширению газа (см. пример 3.9). Построенная на основе данных эксперимента изотерма реального газа показана сплошной кривой $ABCD$. Участку AB соответствует жидкость, участку CD — газ. На прямой BC жидкость и насыщенный пар находятся в динамическом равновесии.

Пример 4.2. Сосуд объемом $V = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ необходимо наполнить водой при температуре $t = 18^\circ\text{C}$ с таким расчетом, чтобы при ее нагревании до критической температуры $T_K = 647,3 \text{ К}$ в сосуде установилось критическое давление $p_K = 201,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найти необходимый объем воды,

если ее плотность при 18°C $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, а молярная масса $\mu = 18 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль}$.

Решение. В критической точке равны нулю первая и вторая производные от давления по объему (см. рис. 4.2). После дифференцирования (4.2) по V получим следующие соотношения:

$$(\partial p / \partial V)_{T_K} = -v RT_K / (V_K - v b)^2 + 2v^2 a / V_K^3 = 0,$$

$$(\partial^2 p / \partial V^2)_{T_K} = 2v RT_K / (V_K - v b)^3 - 6v^2 a / V_K^4 = 0,$$

позволяющие выразить a , b и v через p_K , V_K и T_K следующим образом: $a = 27R^2 T_K^2 / 64 p_K$, $b = RT_K / 8 p_K$ и $v = 8V_K p_K / 3RT_K$. Необходимый для достижения T_K и p_K объем воды $V_1 = \mu v / \rho = 8\mu V_K p_K / 3RT_K \rho = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Пример 4.3. Доказать, что теплоемкость \tilde{C}_v газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, не зависит от объема V , а может зависеть только от температуры T . Найти выражение для внутренней энергии U этого газа.

Решение. Теплоемкость $\tilde{C}_v = T(\partial S / \partial T)_v$ не будет зависеть от объема V , если производная $(\partial \tilde{C}_v / \partial V)_T = T[\partial^2 S / (\partial T \partial V)]$ окажется равной нулю. Воспользовавшись одним из соотношений Maxwell'a (3.9), последнее соотношение можно переписать в виде $(\partial \tilde{C}_v / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_v$. В равенстве нулю $(\partial^2 p / \partial T^2)_v$ легко непосредственно убедиться, дважды продифференцировав (4.2). Перепишем соотношение (2.7) в виде $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_v - p$ и подставим в него p из (4.2). В итоге получим, что $(\partial U / \partial V)_T = v^2 a / V^2$. Если $\tilde{C}_v = (\partial U / \partial T)_v$ зависит только от температуры, то $\tilde{C}_v = f(T)$ и, следовательно, $U = -v^2 a / V + \int \tilde{C}_v(T) dT$. В частном случае $\tilde{C}_v = v C_v$, где $C_v = \text{const}$ — молярная теплоемкость газа, выражение для U принимает вид: $U = -v^2 a / V + v C_v T$. При $a = 0$ последняя формула должна переходить в выражение для внутренней

энергии идеального газа. Поэтому внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса выражается формулой $U = -v^2 a / V + vC_V T$.

Пример 4.4. Один моль двухатомного газа Ван-дер-Ваальса, константа a которого известна, адиабатически расширяется в пустоту от объема V_1 до объема V_2 . Найти изменение температуры газа в этом процессе.

Решение. При адиабатическом расширении в пустоту газ не получает тепло и не совершает работу. Следовательно, его внутренняя энергия остается постоянной. Используя результаты предыдущего примера, получим $C_V(T_2 - T_1) - a/V_2 + a/V_1 = 0$, где T_1 и T_2 — начальная и конечная температуры соответственно. Откуда $T_1 - T_2 = 2a(V_2 - V_1)/5RV_1V_2$.

Пример 4.5. Два сосуда с теплоизолированными стенками, имеющие объемы V_1 и V_2 , соединены трубкой с краном. При закрытом кране в каждом из них при температуре T_1 находится по одному молю одного и того же газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Кран открывают. Определить температуру T_2 и давление p газов после установления равновесия.

Решение. При решении этой задачи нельзя пользоваться законом Дальтона, справедливым только для идеального газа. По условию стеки сосудов теплоизолированы, и при смешивании газы не совершают работы против внешних сил. Поэтому изменение внутренней энергии всей системы равно нулю $\Delta U = 2C_V T_2 - 4a/(V_1 + V_2) - 2C_V T_1 + a/V_1 + a/V_2 = 0$, откуда

$$T_2 = T_1 - a(V_2 - V_1)^2 / 2C_V V_1 V_2 (V_2 + V_1).$$

Подставляя T_2 в (4.2), найдем $p = 2RT_2/(V_1 + V_2 - 2b) - 4a/(V_1 + V_2)^2$.

Пример 4.6. Найти $C_p - C_V$ для одного моля газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. Воспользуемся результатами примеров 3.4 и 4.3, запишем $C_p - C_V$ в следующем виде: $C_p - C_V = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_p$. Входящие в

последнюю формулу частные производные найдем из уравнений (4.1) и (4.2) $(\partial T / \partial V)_p = (TRV^3 - 2a(V - b)^2) / RV^3(V - b)$, $(\partial p / \partial T)_V = R / (V - b)$.

Подставляя их в выражение для разности теплоемкостей, окончательно получим $C_p - C_V = R[1 - 2a(V - b)^2 / RTV^3]^{-1}$. Разность $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса оказывается больше, чем соответствующая величина у идеального газа.

Пример 4.7. Найти выражение для энтропии v молей газа Ван-дер-Ваальса, молярная теплоемкость C_V которого известна.

Решение. Согласно определению, энтропия выражается формулой (2.1): $dS = dU/T + (p/T)dV$. Подставим в это равенство дифференциал внутренней энергии $dU = (v^2 a / V^2) dV + vC_V dT$ из примера 4.3 и давление p газа Ван-дер-Ваальса (см. формулы (4.1) и (4.2)). Тогда, после приведения подобных членов, получим уравнение $dS = vRdV/(V - b) + vC_V dT/T$, интегрируя которое находим выражение для энтропии: $S = vC_V \ln T + vR \ln(V - vb) + S_0$. Заметим, что энтропия газа Ван-дер-Ваальса меньше энтропии идеального газа $\tilde{S} = vC_V \ln T + vR \ln V + \tilde{S}_0$ для тех же v , V и T . Корректно этот факт можно объяснить только в рамках статистической теории, позволяющей рассчитать S_0 и \tilde{S}_0 (см. пример 10.4). Как известно из статистической теории, энтропия является мерой неопределенности в положениях и скоростях молекул. Из-за того, что молекулы газа Ван-дер-Ваальса занимают некоторый объем, неопределенность в их расположении меньше, чем у идеального газа, что и отражает неравенство $S < \tilde{S}$.

Пример 4.8. Доказать, что работа, совершаемая газом Ван-дер-Ваальса при изобарическом расширении от объема V_1 до объема V_2 (из точки A в точку C , см. рис. 4.3) равна работе, совершаемой им при расширении от объема V_1 до объема V_2 по изотерме $ALBMC$.

Решение. Работу A , совершающую газом при расширении по изотерме $ALBMC$, найдем, используя формулы (1.6) и (4.2):

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} [RT/(V-b) - a/V^2]dV = RT \ln[(V_2-b)/(V_1-b)] + a/V_2 - a/V_1$$

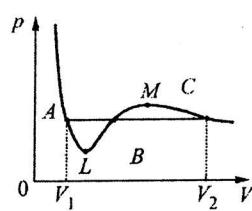


Рис. 4.3

В точках A и C давление и температура газа одинаковы и, следовательно, одинаковы и потенциал Гиббса $G(p, T) = pV + U - TS$. Используя последнее выражение, формулы для U и S из примеров 4.3 и 4.7 и найденную работу A , совершающую газом при расширении по изотерме $ALBMC$, условие $pV_1 + U(T, V_1) - TS(T, V_1) = pV_2 + U(T, V_2) - TS(T, V_2)$

можно переписать в следующем виде:

$$p(V_2 - V_1) + (-a/V_2 + a/V_1) - RT \ln[(V_2 - b)/(V_1 - b)] = p(V_2 - V_1) - A = 0.$$

Из последнего равенства следует, что $A = p(V_2 - V_1)$, что и требовалось доказать.

Пример 4.9. Оценить изменение температуры в описанном примере 3.7 опыте Джоуля — Томсона, осуществляемым с одним молем газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. Найдем вид соотношения $(\partial T / \partial p)_H = [T(\partial V / \partial T)_p - V] / C_p$ для газа Ван-дер-Ваальса, участвующего в процессе Джоуля — Томсона. Интегрируя это равенство, можно найти величину установившейся температуры. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса (4.1), представим $(\partial T / \partial V)_p$ в виде: $(\partial T / \partial V)_p = -2a(V-b)/RV^3 + p/R + a/RV^2$, или $(\partial T / \partial V)_p = T/(V-b) - 2a/RV^2 + 2ab/RV^3$. Подставляя найденную производную в формулу для $(\partial T / \partial p)_H$, получаем

$$(\partial T / \partial p)_H = \{RT[RT/(V-b) - 2a/V^2 + 2ab/V^3]^{-1} - V\} / C_p. \quad (4.3)$$

Если $b \ll V$ и $a/V^2 \ll p \approx RT/V$, то равенство (4.3) значительно упрощается: $(\partial T / \partial p)_H = [2a/RT - b]/C_p$. Из последнего выражения видно, что изменение температуры газа Ван-дер-Ваальса при необратимом

адиабатическом расширении обусловлено отличием его свойств от свойств идеального газа. Если $T < T^* = 2a/bR$, то газ в процессе Джоуля-Томсона при расширении будет охлаждаться, а при $T > T^*$ он нагревается. Для большинства газов температура инверсии T^* значительно выше комнатной T_0 , поэтому они в процессе Джоуля-Томсона охлаждаются. К таким газам относятся, например, азот и кислород. Температура инверсии водорода и гелия ниже комнатной, и в проводимом при T_0 процессе Джоуля-Томсона они нагреваются.

Задание для самостоятельной работы

4.10. Один моль этилена C_2H_4 изотермически сжимается до давления $p = 2,5 \cdot 10^6$ Па и объема $V = 400$ см³. Можно ли путем дальнейшего сжатия перевести газ в жидкое состояние, если критические давление и объем для этилена равны соответственно $p_K = 5,1 \cdot 10^6$ Па и $V_K = 125$ см³?

4.11. Найти критическую плотность воды, если критическое давление для нее $p_K = 22,12$ МПа, а критическая температура $T_K = 647,3$ К. Считать, что вода подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса и имеет молярную массу $\mu = 18$ г/моль.

4.12 Построить графики зависимостей внутренней энергии $U(T, V)$ одного моля газа Ван-дер-Ваальса: 1) от температуры T , считая объем V постоянным и 2) от V при $T = \text{const}$. Пунктиром изобразить графики аналогичных зависимостей для идеального газа.

4.13. Газ Ван-дер-Ваальса в количестве v молей при температуре T занимает объем V_0 . Найти изменение его внутренней энергии ΔU , работу A , которую совершил газ при квазистатическом изотермическом расширении до объема $2V_0$, и полученную при этом теплоту Q . Постоянные газа a и b считать известными. Конденсации газа в описываемом процессе не происходит.

4.14. Найти в переменных V, T уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

4.15. Какое количество теплоты надо подвести к одному молю газа Ван-дер-Ваальса, чтобы при расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2 его температура не изменилась?

4.16. Найти работу, совершенную двумя молями газа Ван-дер-Ваальса, молярная теплоемкость C_V и постоянные a и b которого известны, при квазистатическом адиабатическом расширении от объема V_1 до объема V_2 . В начальном состоянии газ имел температуру T_1 .

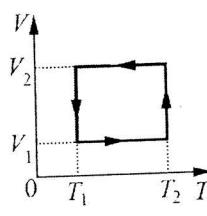


Рис. 4.4

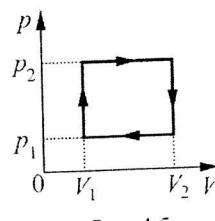


Рис. 4.5

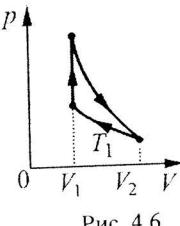


Рис. 4.6

4.17. Цикл, показанный на рис. 4.4, сначала проводят с одним молем идеального газа, а затем с одним молем газа Ван-дер-Ваальса. Найти КПД цикла в первом и во втором случаях. Температуры T_1 и T_2 , молярные теплоемкости C_V двух газов, а также постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса, известны.

4.18. Показанный на рис. 4.5 цикл проводят с одним молем газа Ван-дер-Ваальса, постоянные a и b которого, а также молярная теплоемкость C_V , известны. Найти КПД цикла. Давление p_1 и p_2 и объемы V_1 и V_2 известны.

4.19. Найти КПД изображенного на рис. 4.6 цикла, состоящего из адиабатического расширения от объема V_1 до объема V_2 , изотермического нагревания до сжатия до объема V_1 при температуре T_1 и изохорического нагревания до температуры T_2 . Рабочим веществом является газ Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, а теплоемкость C_V не зависит от температуры. Конденсации газа в цикле не происходит.

4.20. Найти в переменных p, V уравнение политропы для одного моля газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость C_V которого не зависит от температуры. Теплоемкость политропического процесса равна C . Постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса известны.

4.21. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса найти уравнение процесса, теплоемкость в котором изменяется по закону $C = \eta T^2$. Константу η , постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса и его молярную теплоемкость C_V считать известными.

4.22. Для одного моля газа Ван-дер-Ваальса найти: 1) уравнение процесса, внутренняя энергия в котором остается постоянной, а также 2) зависимость теплоемкости C этого процесса от температуры T . Молярную теплоемкость C_V и постоянные a и b газа Ван-дер-Ваальса считать известными.

4.23. Найти КПД изображенного на рис. 4.7 цикла, состоящего из двух изохор с объемами V_1 и V_2 и двух адиабат. Рабочим веществом является один моль газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, а молярная теплоемкость C_V не зависит от температуры.

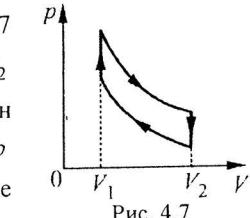


Рис. 4.7

4.24. Найти изменение энтропии одного моля газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, при его изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 .

4.25. Найти изменение энтропии одного моля двухатомного газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, расширяющегося по политропе $(p + a/V^2)(V - b)^3 = \text{const}$ при изменении его температуры от $T_1 = 680$ К до $T_2 = 250$ К. Теплоемкость газа C_V не зависит от температуры.

4.26. Теплоизолированный сосуд, имеющий объем V_0 , разделен непроницаемой перегородкой на две равные части. В одной из частей находится один моль газа Ван-дер-Ваальса при температуре T_0 , а другая откачана до высокого вакуума. Перегородку быстро удаляют. После того, как

газ равномерно заполнит весь сосуд, его квазистатически сжимают до начального объема теплонепроницаемым поршнем. Определить изменения энтропии ΔS и внутренней энергии ΔU по сравнению с их первоначальными значениями. Молярная теплоемкость $C_V = \text{const}$ и константа a для газа Ван-дер-Ваальса известны, а константа $b = 0$.

4.27. При политропическом расширении одного моля многоатомного газа Ван-дер-Ваальса, константы a и b которого известны, энтропия увеличилась на $\Delta S = \dot{R}$. Теплоемкость процесса $C = 4R$, теплоемкость газа при постоянном объеме $C_V = 3R$. Во сколько раз n увеличился объем газа, если начальный объем был равен утроенному критическому объему?

4.28. На рис. 4.8 показан цикл, проводимый с газом Ван-дер-Ваальса. Найти КПД этого цикла.

4.29. Цикл Карно с температурами T_1 и T_2 проводят дважды: один раз с идеальным газом, другой — с газом Ван-дер-Ваальса. Максимальные объемы газов в обоих случаях одинаковы, минимальные — тоже. Сравнить КПД этих циклов.

4.30. Показать, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, в опыте Джоуля — Томсона всегда нагревается, если $a = 0$. Определить повышение температуры ΔT .

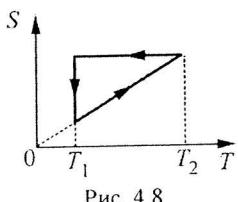


Рис. 4.8

§5. Системы с переменным числом частиц

Краткие теоретические сведения

Если число частиц N в системе не является постоянным, то N можно включить в число независимых переменных параметров, определяющих ее состояние. В этом случае в (3.11) появится учитывающее изменение N дополнительное слагаемое, и неравенство (3.11) примет вид:

$$TdS(U, V, N) \geq dU + pdV - \mu dN. \quad (5.1)$$

Здесь $\mu = (\partial U / \partial N)_{S, V}$ — химический потенциал, определяющий изменение внутренней энергии термодинамической системы при изменении числа частиц на одну при постоянных V (система не совершает работы) и S (отсутствует теплообмен с окружающими телами). Неравенство (5.1) является математической формулировкой второго начала термодинамики для системы с переменным числом частиц.

Подобные слагаемые появляются и в формулах (3.1) — (3.4), которые в этом случае принимают вид:

$$dU(S, V, N) \leq TdS - pdV + \mu dN, \quad (5.2)$$

$$dF(V, T, N) \leq -pdV - SdT + \mu dN, \quad (5.3)$$

$$dH(S, p, N) \leq TdS + Vdp + \mu dN, \quad (5.4)$$

$$dG(T, p, N) \leq -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (5.5)$$

Знак равенства в (5.1) — (5.5) относится к обратимым процессам. В этом случае из этих формул следует, что

$$\begin{aligned} \mu &= (\partial U / \partial N)_{S, V} = (\partial F / \partial N)_{T, V} = (\partial H / \partial N)_{S, p} \\ &= (\partial G / \partial N)_{T, p} = -T(\partial S / \partial N)_{U, V}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Кроме того, входящие в выражения для полных дифференциалов dU , dF , dG и dH температура, давление, объем, энтропия и химический потенциал удовлетворяют следующим соотношениям:

$$(\partial T / \partial N)_{S, V} = (\partial \mu / \partial S)_{V, N}, \quad (\partial p / \partial N)_{S, V} = -(\partial \mu / \partial V)_{S, N}, \quad (5.7)$$

$$(\partial p / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial V)_{N, T}, \quad (\partial S / \partial N)_{V, T} = -(\partial \mu / \partial T)_{N, V}, \quad (5.8)$$

$$(\partial T / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial S)_{p, N}, \quad (\partial V / \partial N)_{S, p} = (\partial \mu / \partial p)_{S, N}, \quad (5.9)$$