

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Физический факультет

Ю.Э. Скобло, Т.Л. Ткаченко

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ  
(РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ)**

Санкт-Петербург

2021

УДК 536.4  
ББК 22.365

*Печатается по решению Ученого совета  
физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета  
Протокол № 05 от 12.05.2020*

Рецензенты:

Ионих Юрий Зиновьевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры оптики  
Пулькин Сергей Александрович, д. ф.-м. н.,  
профессор кафедры общей физики – 1

Ю.Э. Скобло, Т.Л. Ткаченко

**РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ (РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ):**  
Учебно-методическое пособие. ООО «СБОРКА» СПб., 2021. 44 с.

ISBN 978-5-85263-190-9

Методическое пособие предназначено для студентов первого курса бакалавриата физического факультета СПбГУ, обучающихся по направлениям: «Физика», «Радиофизика», «Прикладная математика и физика». В нем представлены задачи с решениями по теме «Свойства реальных газов». Данное пособие имеет целью максимально упростить работу студентов по освоению учебного материала по курсу «Термодинамика и молекулярная физика».

**ISBN 978-5-85263-190-9**

© Ю.Э. Скобло, Т.Л. Ткаченко

## Введение

Данное методическое пособие предназначено для студентов первого курса бакалавриата физического факультета СПбГУ, обучающихся по направлениям: «Физика», «Радиофизика», «Прикладная математика и физика». Содержание пособия опирается на материал лекций по курсу «Термодинамика и молекулярная физика». Программа данной дисциплины включает в себя не только изучение физических законов, но и освоение методов применения этих законов к решению конкретных задач.

В данном пособии представлены задачи с решениями по теме «Свойства реальных газов». Решение большинства задач доведено до численных результатов с целью проведения сравнения и анализа таких важных термодинамических функций, как давление, температура, внутренняя энергия и др. для идеального и реального (ван-дер-ваальсовского) газа.

Для более глубокого изучения и понимания свойств реального газа необходимо решение большого количества задач.

Данное пособие имеет целью максимально упростить работу студентов по освоению учебного материала по курсу «Термодинамика и молекулярная физика».

## Обозначения основных физических величин

Ниже везде используются следующие обозначения:

$T$  – термодинамическая температура (единица измерения 1 Кельвин = 1 К);

$p$  – давление газа (СИ: 1 Паскаль = 1 Па = 1 Н/м<sup>2</sup>, СГС: 1 дина/см<sup>2</sup>);

$V$  – объем, занимаемый газом (СИ: 1 м<sup>3</sup>, СГС: 1 см<sup>3</sup>);

$m$  – масса вещества (СИ: 1 кг, СГС: 1 г);

$\mu$  – масса одного моля вещества (молярная масса);

$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число частиц в одном моле (число Авогадро);

$\nu = \frac{m}{\mu}$  – число молей вещества, имеющего массу  $m$ ;

$Q$  – количество тепла, полученное системой (или отданное ею) (СИ: 1 Джоуль = 1 Дж = 1 кг·м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> = 1 Н·м, СГС: 1 эрг = 1 г·см<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> = 1 дин·см);

$A$  – работа системы (СИ: 1 Дж, СГС: 1 эрг);

$U$  – внутренняя энергия системы (СИ: 1 Дж, СГС: 1 эрг);

$\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы;

$C_V$  – молярная теплоемкость при постоянном объеме (СИ: 1 Дж/(моль·К), СГС: 1 эрг/(моль·К));

$C_p$  – молярная теплоемкость при постоянном давлении (СИ: 1 Дж/(моль·К), СГС: 1 эрг/(моль·К));

$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К =  $1.38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К – постоянная Больцмана;

$R = k_B N_A = 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$  – молярная газовая постоянная (универсальная газовая постоянная).

При численном решении, как правило, используется система СИ.

## Основные законы и равенства, связывающие физические величины

- Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона – Менделеева):

$$pV = \nu RT. \quad (1)$$

- Уравнение Ван-дер-Ваальса или уравнение состояния реального газа (газа Ван-дер-Ваальса):

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

где:

$b$  – параметр уравнения Ван-дер-Ваальса, определяющийся сортом газа, равный учетверенному объему молекул одного моля (единица измерения  $1 \text{ м}^3/\text{моль}$ );

$a$  – параметр уравнения Ван-дер-Ваальса, определяющийся сортом газа, обусловленный силами взаимного притяжения молекул, равный внутреннему давлению, умноженному на квадрат объема одного моля реального газа (единица измерения  $1 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$ );

$a$  и  $b$  часто называют постоянными Ван-дер-Ваальса; значения параметров  $a$  и  $b$ , использованные при решении задач взяты из учебного пособия [1];

$R$  – газовая постоянная – может быть выбрана отличной от универсальной газовой постоянной, равной  $k_B N_A$ , для согласия с эмпирическими данными.

- Первое начало термодинамики:

$$Q = \Delta U + A. \quad (3)$$

- Первое начало термодинамики в дифференциальной форме:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (4)$$

Здесь  $dU$  – дифференциал внутренней энергии, являющейся функцией состояния системы,  $\delta Q$  – элементарное количество тепла, полученное системой от внешних тел,  $\delta A$  – элементарная работа, совершенная системой. Символ  $\delta$  используется для того, чтобы подчеркнуть, что элементарное количество тепла или элементарная работа не являются дифференциалами функций состояния, как в случае внутренней энергии. В дальнейшем могут быть использованы обозначения:  $dQ$  для элементарного количества тепла и  $dA$  для элементарной работы, когда это не вызовет недоразумения, например, в формулах:  $dQ = T dS$  или  $dA = p dV$ .

- Внутренняя энергия идеального газа:

$$U = \nu C_V T. \quad (5)$$

- Изменение  $dU$  внутренней энергии  $\nu$  молей реального газа, вызванное изменением температуры  $dT$  и изменением объема  $dV$ :

$$dU = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV. \quad (6)$$

В случае реального газа теплоемкость при постоянном объеме  $C_V(T)$  не зависит от объема газа и может зависеть от температуры.

Если пренебречь зависимостью теплоемкости газа Ван-дер-Ваальса от температуры газа, то внутреннюю энергию можно представить формулой:

$$U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}. \quad (7)$$

Молярная теплоемкость при постоянном объеме  $C_V$  определяется числом  $i$  степеней свободы молекулы газа:

$$C_V = \frac{i}{2} R. \quad (8)$$

Молярная теплоемкость при постоянном давлении  $C_p \neq \text{Const}$ . Это следует из уравнения состояния реального газа (2).

- Энтропия является функцией состояния. Изменение энтропии при равновесном процессе перехода из состояния 1 в состояние 2 определяется только состояниями 1 и 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{TdS}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dU + \delta A}{T}. \quad (9)$$

- Связь параметров газа в критическом состоянии с постоянными Ван-дер-Ваальса:

$$V_{\text{кр}} = 3b\nu, \quad p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}. \quad (10)$$

- Для измерения давления существуют широко используемые внесистемные единицы: 1 атмосфера, 1 мм рт. ст.

Нормальная, стандартная или физическая атмосфера равна давлению столба ртути высотой 760 мм на его горизонтальное основание при плотности ртути 13595.04 кг/м<sup>3</sup>, температуре 0 °С и при нормальном ускорении свободного падения 9.80665 м/с<sup>2</sup>; в соответствии с определением 1 атм = 101325 Па.

1 мм рт. ст. = 133.322 Па.

### Задача 1

Азот ( $\nu = 20$  моль) находится в сосуде объемом  $V = 10$  л. Определите: а) внутреннее давление газа; б) собственный объем молекул; в) объем одной молекулы и ее радиус  $r_0$ , если считать молекулу твердым шаром.

Для постоянных Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  принять следующие значения:

$$a = 0.1408 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2, \quad b = 3.91 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

#### Решение

Дополнительное давление, обусловленное взаимным притяжением молекул газа Ван-дер-Ваальса, представляется формулой:  $p' = \frac{\nu^2 a}{V^2}$ .

Постоянная  $b$ , определяющаяся сортом газа, равна учетверенному объему молекул, содержащихся в одном моле реального газа, поэтому для  $V'$  – собственного объема молекул, содержащихся в  $\nu$  молях реального газа, имеем:

$$V' = \frac{\nu b}{4}.$$

Проведя вычисления, получаем:

$$p' = \frac{(20 \text{ моль})^2 \cdot 0.1408 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}}{(10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3)^2} = 563200 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} = 563.2 \text{ кПа},$$

$$V' = \frac{20 \text{ моль} \cdot 3.91 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}}{4} = 1.955 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 195.5 \text{ см}^3 = 0.1955 \text{ л}.$$

Заметим, что собственный объем молекул газа составляет около 2% от всего объема газа  $\frac{V'}{V} = \frac{0.1955 \text{ л}}{10 \text{ л}} \approx 0.02$ . Также заметим, что при нормальных условиях ( $p = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) 1 моль газа имеет объем 22.4 литра, то есть 20 молей газа может находиться в объеме около 10 литров, если этот газ сжать давлением порядка 45 атм при  $T = 273 \text{ К}$  ( $0^\circ \text{C}$ ) (проверьте правильность этой оценки своими вычислениями).

Число молекул в одном моле равно  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ . Поскольку величина  $b$  имеет смысл учетверенного объема всех молекул в одном моле, для объема одной молекулы получаем:

$$\frac{4\pi}{3} r_0^3 = \frac{b}{4N_A} = \frac{3.91 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}}{4 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1.6232 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3 = 1.6232 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

Отсюда:  $r_0 = 1.57 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1.57 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , что по порядку величины соответствует данным различных экспериментов о размере простых молекул или атомов.

## Задача 2

Кислород массой 10 кг при давлении 0.2 МПа занимает объем  $2 \text{ м}^3$ . Определите температуру газа, если:

- 1) газ реальный;
- 2) газ идеальный.

Постоянные Ван-дер-Ваальса для кислорода примете равными:  
 $a = 0.1378 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$ ,  $b = 3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$ .

### Решение

Обратимся к уравнению состояния газа Ван-дер-Ваальса для произвольного числа молей  $\nu$  (2):

$$\left( p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu R T_1.$$

Для идеального газа уравнение состояния (1) имеет вид:

$$pV = \nu R T_2.$$

Масса одного моля кислорода равна 32 г, поэтому:

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{10 \text{ кг}}{32 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} = 312.5 \text{ моль}.$$

Таким образом, для температуры  $T_1$  в рамках модели реального газа получаем:

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{\left( p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b)}{\nu R} = \\ &= \frac{\left[ 0.2 \cdot 10^6 \text{ Па} + (312.5 \text{ моль})^2 \frac{0.1378 \text{ Н} \cdot \text{м}^4}{(2 \text{ м}^3)^2 \text{ моль}^2} \right] \left( 2 \text{ м}^3 - 312.5 \text{ моль} \cdot 3.183 \cdot 10^{-5} \frac{\text{ м}^3}{\text{ моль}} \right)}{8.314 \frac{\text{ Дж}}{\text{ моль} \cdot \text{ К}} \cdot 312.5 \text{ моль}} = \\ &= \frac{\left( 200 \cdot 10^3 + 3.364 \cdot 10^3 \right) \frac{\text{ Н}}{\text{ м}^2} \cdot (2 - 0.0099) \text{ м}^3}{8.314 \cdot 312.5 \frac{\text{ Дж}}{\text{ К}}} = 155.8 \text{ К}. \end{aligned}$$

Если газ считается идеальным, то его температуры  $T_2$ , будет равна:

$$T_2 = \frac{pV}{\nu R} = \frac{0.2 \cdot 10^6 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot 2 \text{ м}^3}{8.314 \cdot 312.5 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}} = 154.0 \text{ К}.$$

Таким образом, поправки, учитывающие конечный объем молекул и их взаимное притяжение, приводят к коррекции температуры газа на величину порядка 1%.

### Задача 3

В сосуде вместимостью 50 л при температуре 350 К находится 3 кг углекислого газа. Определите давление газа

- 1)  $p_1$ , если считать газ реальным;
- 2)  $p_2$ , если считать газ идеальным.

Какую часть от величины давления  $p_1$  составляет поправка, обусловленная учетом конечного объема молекул и их взаимного притяжения? Постоянные  $a$  и  $b$  примите равными соответственно:  $a = 0.364 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$  и  $b = 4.267 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$ .

#### Решение

Масса одного моля углекислого газа равна 44г, поэтому

$$\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{3 \text{ кг}}{44 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} = 68.18 \text{ моль}.$$

Воспользуемся уравнениями состояния (1) и (2) для идеального и реального газа. Уравнение состояния реального газа имеет вид:

$\left( p_1 + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) \left( \frac{V}{\nu} - b \right) = RT_1$ . Отсюда получаем выражение для давления:

$$p_1 = \frac{RT}{V \frac{\mu}{m} - b} - \left( \frac{m}{\mu} \right)^2 \frac{a}{V^2}.$$

$$p_1 = \frac{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 350 \text{ К}}{\frac{50 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{68.18 \text{ моль}} - 4.267 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}} - \frac{(68.18 \text{ моль})^2 \cdot 0.364 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}}{(50 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3)^2} = 3.54 \text{ МПа}.$$

Если считать газ идеальным, то, для давления  $p_2$  получаем следующее выражение:

$$p_2 = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{RT}{V} = 68.18 \text{ моль} \cdot \frac{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 350 \text{ К}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} = 3.97 \cdot 10^6 \text{ Па} = 3.97 \text{ МПа}.$$

Учет взаимного притяжения молекул и конечного объема молекул приводит к тому, что в приближении реального газа давление меньше давления в приближении идеального газа:  $p_1=3.54 \text{ МПа}$ ,  $p_2=3.97 \text{ МПа}$ ,  $p_1 - p_2 = -0.43 \text{ МПа}$ . Относительная величина поправки составляет:

$$\frac{p_1 - p_2}{p_1} \approx -0.12 = -12\%.$$

#### Задача 4

Плотность кислорода  $\rho = 20.5 \text{ кг/м}^3$ , его давление  $p = 2 \text{ МПа}$ . Определите температуру газа, если газ считается:

- 1) реальным;
- 2) идеальным.

Для постоянных  $a$  и  $b$  примите следующие значения:

$$a = 0.1378 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2, \quad b = 3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}.$$

#### Решение

В уравнении Ван-дер-Ваальса, записанном в виде:

$\left(p + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT_1$ , где  $T_1$  – температура реального газа, а количество вещества в молях равно  $v = m/\mu$ , выразим объем  $V$  через плотность  $\rho$  и массу газа  $m$ :  $V = m/\rho$ . Уравнение Ван-дер-Ваальса примет следующий вид:

$$\left(p + \rho^2 \frac{a}{\mu^2}\right)\left(v \frac{\mu}{\rho} - vb\right) = vRT_1.$$

Отсюда для температуры получим следующее выражение:

$$T_1 = \frac{\left(p + \frac{a\rho^2}{\mu^2}\right)\left(\frac{\mu}{\rho} - b\right)}{R}.$$

Выражение для температуры  $T_2$ , если считать газ идеальным, можно получить, положив в выражении для  $T_1$  постоянные  $a$  и  $b$  формально равными нулю. Очевидно, тот же результата получится, если подставить  $V = m/\rho$  и

$v = m/\mu$  в уравнение состояния идеального газа (2):  $T_2 = \frac{p\mu}{\rho R}$ .

Подставляя численные значения, получим:

$$T_1 = \frac{\left[ 2 \cdot 10^6 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} + 0.1378 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{МОЛЬ}^2} \left( \frac{20.5 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}}{0.032 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}} \right)^2 \right] \left( \frac{0.032 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}}{20.5 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}} - 3.183 \cdot 10^{-5} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}} \right)}{8.314 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}}.$$

$$T_1 = 378 \text{ К}.$$

$$T_2 = \frac{2 \cdot 10^6 \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot 0.032 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}}{20.5 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} \cdot 8.314 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}} = 375.5 \text{ К}.$$

Таким образом, для того, чтобы давление газообразного кислорода плотностью  $20.5 \text{ кг/м}^3$  составляло  $2 \text{ МПа}$ , температура, рассчитанная в рамках модели реального газа, должна быть выше температуры, рассчитанной в рамках идеального газа, на  $2.5$  градуса (Кельвина или Цельсия).

### Задача 5

Азот массой  $200 \text{ г}$  расширяется от объема  $10 \text{ л}$  до объема  $20 \text{ л}$ . Определить работу сил межмолекулярного притяжения при этом расширении. Постоянная Ван-дер-Ваальса  $a$  азота равна  $0.1408 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$ .

#### Решение

Величина  $p' = -\frac{a v^2}{V^2}$  является поправкой к давлению газа на стенку, обусловленной наличием сил взаимного притяжения молекул. Знак «минус» отражает тот факт, что равнодействующая сил межмолекулярного притяжения, приложенная к пристеночному слою, направлена внутрь газа (от стенки). Элементарная работа  $dA$  сил взаимного притяжения молекул при расширении газа на величину  $dV$  равна:

$$dA = p' dV = -\frac{a v^2}{V^2} dV.$$

Полная работа межмолекулярных сил при расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  равна:

$$A_{21} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{a v^2}{V^2} dV = a v^2 \cdot \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = a \cdot \left( \frac{m}{\mu} \right)^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

С учетом того, что молярная масса азота равна  $28 \text{ г}$  ( $\mu = 0.028 \text{ кг/моль}$ ), получим:

$$A_{21} = 0.1408 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2} \left( \frac{0.2 \text{ кг}}{0.028 \text{ кг/моль}} \right)^2 \cdot \left( \frac{1}{20 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} - \frac{1}{10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \right) = -359 \text{ Дж}.$$

Таким образом, в данном случае силы взаимного притяжения молекул двухсот грамм азота совершают работу минус 359 Дж. Для того, чтобы «почувствовать» масштаб величины, укажем, что 359 Дж – это энергия, которая необходима, чтобы нагреть приблизительно 86 г воды на 1 градус (Кельвина или Цельсия):  $86 \text{ г} \cdot 1 \text{ К} \cdot 4.2 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)} \approx 359 \text{ Дж}$ .

### Задача 6

Один моль кислорода расширился от объема  $V_1=1$  л до объема  $V_2=5$  л при постоянной температуре  $T=280$  К. Считая газ ван-дер-ваальсовским, вычислить:

- приращение внутренней энергии;
- количество поглощенного тепла.

#### Решение

Изменение внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса  $dU$ , обусловленное изменением объема  $dV$  и температуры  $dT$ , можно выразить формулой (6):

$$dU = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV. \quad (6.1)$$

Поскольку в данной задаче температура считается постоянной, изменение внутренней энергии определяется только изменением объема. В данном случае изменяется потенциальная энергия взаимодействия молекул. Если принять потенциальную энергию взаимодействия двух молекул равной нулю при бесконечно большом расстоянии между ними и учесть, что между молекулами газа Ван-дер-Ваальса действуют силы притяжения на расстояниях, больших  $2r_0$ , то увеличение объема газа и, следовательно, увеличение среднего расстояния между молекулами должно приводить к росту потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, при увеличении объема при постоянной температуре внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса должна увеличиться. Приращение внутренней энергии находим интегрированием выражения для (6.1) по  $dV$  от  $V_1$  до  $V_2$  с учетом того, что  $dT = 0$ :

$$U_2 - U_1 = \int_{U_1}^{U_2} dU = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a \nu^2}{V^2} dV = - \frac{a \nu^2}{V} \Big|_{V_1}^{V_2} = a \nu^2 \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Принимая постоянную  $a$  равной  $0.1378 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$  для кислорода и учитывая, что по условию задачи  $\nu = 1$  моль, получаем:

$$U_2 - U_1 = 0.1378 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2} \cdot (1 \text{ моль})^2 \cdot \left( \frac{1}{1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} - \frac{1}{5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \right) \approx 110 \text{ Дж}.$$

Заметим, что в расчете на одну молекулу газа увеличение внутренней энергии равно приблизительно  $1.83 \cdot 10^{-22}$  Дж. Эта величина составляет  $\approx 3.2\%$  от средней энергии хаотического движения молекулы при температуре 280 К:

$$\frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 280 \text{ К} \approx 5.8 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}.$$

Теперь вычислим количество теплоты, которое должен получить один моль кислорода для расширения от объема 1 л до объема 5 л при постоянной температуре 280 К. Для этого обратимся к уравнению первого начала термодинамики:  $dQ = dU + dA$ . Используя выражения для изменения внутренней энергии  $dU$  и для элементарной работы  $dA = p dV$  и учитывая, что

$dT = 0$  К, получим:  $dQ = \frac{a v^2}{V^2} dV + p dV$ . Если подставить в эту формулу выражение для давления, полученное из уравнения Ван-дер-Ваальса, то слагаемое  $\frac{a v^2}{V^2} dV$  исчезнет:

$$dQ = \frac{a v^2}{V^2} dV + \left[ \frac{v R T}{V - b v} - \frac{a v^2}{V^2} \right] dV = \frac{v R T dV}{V - b v}. \quad (6.2)$$

Интегрируя (6.2) по  $dV$  от  $V_1$  до  $V_2$ , получим искомое количество теплоты  $Q_{12}$ :

$$Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{v R T dV}{V - b v} = v R T \ln(V - b v) \Big|_{V_1}^{V_2} = v R T \ln \frac{V_2 - b v}{V_1 - b v}.$$

Учитывая, что  $v = 1$  моль и принимая для кислорода значение постоянной Ван-дер-Ваальса  $b$  равным  $3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ , вычислим величину  $Q_{12}$ :

$$Q_{12} = 1 \text{ моль} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 280 \text{ К} \cdot \ln \frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 - 3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3}{1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 - 3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3} = 3807 \text{ Дж}.$$

Отметим, что работа сил взаимного притяжения молекул противоположна по знаку изменению потенциальной энергии взаимного притяжения молекул и в точности равна ей по абсолютной величине (6.2). Поэтому слагаемые, содержащие постоянную  $a$  в выражении для  $dQ$ , взаимно уничтожаются. Таким образом, оказывается, что при изотермическом процессе количество теплоты, необходимое для расширения газа Ван-дер-Ваальса не зависит от постоянной  $a$ , характеризующей взаимное притяжение молекул реального газа. Если бы такое же точно увеличение объема газа произошло в ходе адиабатического процесса, то есть без обмена теплом с окружающими телами, то увеличение части внутренней энергии, связанной с потенциальной энергией межмолекулярного взаимодействия, было бы, очевидно точно таким же, ибо оно определяется исключительно изменением объема газа. Это увеличение потенциальной энергии произошло бы за счет уменьшения

кинетической энергией хаотического движения. Таким образом, увеличение потенциальной энергии взаимного притяжения молекул сопровождается дополнительным снижением температуры газа. Термин «дополнительное снижение температуры» здесь уместен, поскольку в случае идеального газа при адиабатическом расширении работа также сопровождается уменьшением температуры, но изменение потенциальной энергии отсутствует, поскольку молекулы считаются невзаимодействующими.

### Задача 7

Углекислый газ массой 100 г занимает объем  $2 \cdot 10^3 \text{ см}^3$  при температуре 320 К. Определите внутреннюю энергию газа, если газ считается:

- 1) идеальным;
- 2) реальным.

#### Решение

Количество вещества в молях равно  $\nu = m/\mu$ . С учетом этого внутренняя энергия идеального газа  $U_1$  выражается формулой (5):

$$U_1 = \frac{m}{\mu} C_V T.$$

Для вычисления внутренней энергии реального газа воспользуемся формулой (7):

$$U_2 = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V} = \frac{m}{\mu} \left( C_V T - \frac{m a}{\mu V} \right).$$

При вычислениях используем следующие значения физических величин:

$$V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, T = 320 \text{ К}, \mu = 44 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}, m = 0.1 \text{ кг}, a = 0.364 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}}.$$

$C_V = \frac{i}{2} R$ , где число степеней свободы  $i$  молекулы углекислого газа при данных условиях можно считать 6. Почему число 6 выбрано в качестве числа степеней свободы молекулы  $\text{CO}_2$ , обсуждается в Примечании, помещенном после решения этой задачи.

Если газ считается идеальным, то:

$$U_1 = \frac{0.1 \text{ кг}}{0.044 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} \cdot \frac{6}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 320 \text{ К} \approx 18.1 \text{ кДж}.$$

Если газ считается реальным, то:

$$U_2 = \frac{m}{\mu} \left( C_V T - \frac{m a}{\mu V} \right) = \frac{0.1 \text{ моль}}{0.044} \cdot \left( 3 \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot 320 - \frac{0.1 \text{ моль}}{0.044} \cdot \frac{0.364 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}}}{2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \right) \approx$$

$$\approx 17.2 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Внутренняя энергия реального газа при прочих равных условиях меньше внутренней энергии идеального газа, поскольку к той же самой энергии хаотического движения добавляется отрицательная по знаку потенциальная энергия взаимного притяжения молекул. В данном случае поправка, характеризующая взаимное притяжение молекул, составляет приблизительно 5% от энергии теплового движения.

#### Примечание. О выборе числа степеней свободы молекулы CO<sub>2</sub>

Вопрос о числе степеней свободы молекулы CO<sub>2</sub> не является тривиальным. Дело в том, что, как известно из химии, молекула CO<sub>2</sub> линейная, то есть два атома кислорода и атом углерода расположены на одной прямой: атом углерода в середине, атомы кислорода по краям. На первый взгляд это означает, что число степеней свободы  $i$ , определяющее теплоемкость при постоянном объеме, должно быть равно 5, как у двухатомных молекул. Для двухатомных молекул при температуре, близкой к комнатной, (по условию задачи температура равна 320 К) вклад в кинетическую энергию дают три степени свободы поступательного движения (по  $\frac{1}{2} k_B T$  на каждую степень свободы) плюс две степени свободы, соответствующие вращательному движению. На самом деле вопрос о числе степеней свободы в случае молекулы CO<sub>2</sub> нужно рассмотреть несколько более аккуратно.

Молярная теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса равна частной производной от внутренней энергии одного моля газа по температуре при постоянном объеме:  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ . Эта величина может быть выражена через производную по температуре от средней кинетической энергии молекулы  $\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle$  с учетом всех видов движения: поступательного, вращательного и колебательного:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N_A \frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle}{\partial T}.$$

Энергию электронного возбуждения молекулы можно не учитывать, поскольку интервал между уровнями энергии электронной оболочки  $\varepsilon_{\text{el}}$  обычно во много раз превышает среднюю тепловую энергию  $k_B T$  и поэтому средняя энергия электронного возбуждения пренебрежимо мала по сравнению с остальными видами кинетической энергии молекулы: электронная степень свободы «выморожена» при температуре, близкой к комнатной. Величина  $\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle$  складывается из трех слагаемых,

соответствующих поступательному движению молекулы как целого  $\langle \varepsilon_{\text{trans}} \rangle = 3 \frac{k_B T}{2}$ , вращательному движению  $\langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle$  и колебательному движению  $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle$ . Под вращательным движением понимается вращение молекулы вокруг центра масс, под колебательным движением понимаются колебания атомов около положения равновесия. У молекулы  $\text{CO}_2$  имеются различные типы колебаний:

1-й тип колебаний (первая колебательная мода) – симметричные колебания атомов кислорода при неподвижном атоме углерода;

2-й тип колебаний (вторая колебательная мода) – колебания атома углерода вдоль оси молекулы при неподвижных атомах кислорода;

3-й тип колебаний (третья колебательная мода) – «изгибные» колебания атома углерода в направлении, перпендикулярном оси молекулы.

Энергии вращательного и колебательного движений молекулы характеризуются наборами дискретных значений (дискретными спектрами):

$$\varepsilon_{\text{rot}}(j) = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), j = 0, 1, 2, \dots; \quad \varepsilon_{\text{vib}}(v) = \hbar\omega \cdot \left( v + \frac{1}{2} \right), v = 0, 1, 2, \dots$$

Здесь  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка:  $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.054 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек;  $I$  – момент

инерции молекулы,  $\omega$  – частота собственных колебаний (у молекулы  $\text{CO}_2$  существуют три собственные частоты по числу типов колебаний). Для условий, близких к равновесным, реализуется распределение Больцмана молекул по колебательным и вращательным уровням, при котором вероятность пребывания молекулы на вращательном уровне с номером  $j$  пропорциональна

$$(2j+1) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{rot}}(j)}{k_B T}\right).$$

Здесь  $2j+1$  – так называемый статистический вес уровня энергии (кратность вырождения уровня). Статистический вес уровня равен числу, вообще говоря, разных физических состояний, обладающих одной и той же энергией. В данном случае это  $2j+1$  состояние с разными проекциями момента импульса молекулы при фиксированной его длине

$$|M| = \hbar \sqrt{j(j+1)}$$

и фиксированной энергии вращения  $\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{|M|^2}{2I} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I}$ ,

определяемой квантовым числом  $j$ . В квантовой механике показывается, что проекция момента импульса может иметь значения из дискретного набора и число этих значений равно  $2j+1$ . В классической физике проекция момента характеризуется непрерывным интервалом значений от  $-|M|$  до  $+|M|$ .

Вероятность пребывания молекулы на колебательном уровне с номером  $v$  пропорциональна  $\exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{vib}}(v)}{k_B T}\right)$ . Используя вероятности занятия различных

уровней энергии, можно подсчитать средние энергии вращательного и колебательного движения. Среднее значение вращательной энергии  $\langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle$  молекулы  $\text{CO}_2$  при температуре около 300К оказывается равным  $k_B T$ , что в точности совпадает с энергией хаотического теплового движения в двумерном случае  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$  (движение в пространстве двух измерений – это движение с двумя степенями свободы). Причиной того, что средняя энергия вращения практически не зависит от интервалов между вращательными уровнями и определяется только температурой, является малая величина этих интервалов, равная по порядку величины  $\frac{\hbar^2}{2I} \approx 7.9 \cdot 10^{-24} \text{ Дж}$ . Такая величина  $\frac{\hbar^2}{2I}$  много меньше средней тепловой энергии  $k_B T \approx 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{ Дж}}{\text{ К}} \cdot 320 \text{ К} \approx 4.4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ , поэтому дискретность энергетического спектра практически не сказывается на величине  $\langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle$ . Таким образом, сумма кинетических энергий поступательного и вращательного движения, как и следовало ожидать для линейной молекулы, равна:  $\langle \varepsilon_{\text{trans}} \rangle + \langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle = 5 \cdot \frac{k_B T}{2}$ , что соответствует числу степеней свободы, равному 5.

Остается вычислить среднее значение  $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle$  и  $\frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle}{\partial T}$ . Кванты колебательной энергии  $\hbar \omega$  молекулы  $\text{CO}_2$  значительно больше интервалов между вращательными уровнями и существенно отличаются между собой для различных типов колебаний. Минимальная величина  $\hbar \omega$  соответствует так называемой «изгибной» моде колебаний:  $\hbar \omega_3 = 1.326 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ . Несложно

показать, что  $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1}$ , а  $\frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle}{\partial T} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$ . Для

температуры 320 К и для «изгибной» моды  $\frac{\hbar \omega_3}{k_B T} \approx 3$ , значения величин  $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle$  и  $\frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle}{\partial T}$  оказываются следующими:  $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle \approx \frac{\hbar \omega_3}{2} + k_B T \cdot 0.16$ ;  $\frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle}{\partial T} \approx k_B \cdot 0.5$ .

Для двух других типов колебаний значения величин:  $\hbar \omega$ ,  $\frac{\hbar \omega}{k_B T}$ ,  $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle$  и  $\frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle}{\partial T}$  следующие:

$$\hbar\omega_1 = 2.757 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \quad \frac{\hbar\omega_1}{k_B T} \approx 6.27, \quad \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle \approx \frac{\hbar\omega_1}{2} + k_B T \cdot 0.0119;$$

$$\frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle}{\partial T} \approx k_B \cdot 0.075;$$

$$\hbar\omega_2 = 4.666 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \quad \frac{\hbar\omega_2}{k_B T} \approx 10.6, \quad \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle \approx \frac{\hbar\omega_2}{2} + k_B T \cdot 0.00026,$$

$$\frac{\partial \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle}{\partial T} \approx k_B \cdot 0.0028.$$

Из приведенных данных видно, что 1-й и 2-й типы колебаний дают пренебрежимо малый вклад в теплоемкость по сравнению с 3-м типом колебаний (изгибной модой). Можно сказать, что колебания 1-го и 2-го типа «выморожены» при температуре 320 K, а 3-й тип колебаний дает вклад в теплоемкость, равный  $N_A \cdot \frac{1}{2} k_B = \frac{R}{2}$ . Поэтому для условий, указанных в задаче 7 ( $T = 320 \text{ K}$ ), молярная теплоемкость углекислого газа при постоянном объеме может быть выбрана равной  $C_V = N_A \cdot \left( 3 \cdot \frac{1}{2} k_B + 2 \cdot \frac{1}{2} k_B + 0.5 \cdot k_B \right) = 6 \cdot \frac{R}{2}$ . В качестве числа  $i$  степеней свободы следует взять  $i = 6$ .

### Задача 8

Азот ( $\nu = 3$  моль) занимает объем  $V_1 = 1.5$  л. Определите изменение температуры азота, если он адиабатически расширяется в вакуум до  $V_2 = 6$  л.

#### Решение

При адиабатическом расширении в пустоту работа не совершается:  $Q = 0$ ,  $A = 0$ .

Следовательно, исходя из первого начала термодинамики (3), получаем:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0 \text{ и } U_2 = U_1.$$

$$\text{При этом: } U_1 = \nu \cdot \left( C_V T_1 - \nu \frac{a}{V_1} \right) \text{ и } U_2 = \nu \cdot \left( C_V T_2 - \nu \frac{a}{V_2} \right).$$

$$\text{Тогда: } C_V T_1 - \nu \frac{a}{V_1} = C_V T_2 - \nu \frac{a}{V_2}.$$

$$\text{Отсюда получаем: } T_2 - T_1 = -\frac{a \nu}{C_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Учитывая, что  $C_V = \frac{i}{2}R$ , где  $i$  – число степеней свободы молекулы газа (для молекулы азота  $N_2$   $i=5$ ), приходим к окончательному выражению для изменения температуры:

$$T_2 - T_1 = -\frac{2av}{iR} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (8.1)$$

Для азота постоянная Ван-дер-Ваальса  $a$  равна  $0.1408 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$ . Подставляя в (8.1) численные значения физических величин, получим:

$$T_2 - T_1 = -\frac{2 \cdot 0.1408 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2} \cdot 3 \text{ моль}}{5 \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} \cdot \left( \frac{1}{1.5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} - \frac{1}{6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \right) = -10.2 \text{ К}.$$

Как и следовало ожидать  $T_2 < T_1$ . При адиабатическом расширении в пустоту газ Ван-дер-Ваальса охлаждается, поскольку при увеличении объема растет потенциальная энергия взаимодействия молекул, но рост этой энергии может происходить только за счет уменьшения энергии хаотического движения молекул, так как нет обмена энергией с окружающими телами. Механизм охлаждения состоит в следующем: силы притяжения, действующие между молекулами, совершают отрицательную работу при увеличении расстояния между молекулами. Это и приводит к уменьшению скорости молекул.

### Задача 9

На какую величину возросло бы давление воды, если бы исчезли силы притяжения между ее молекулами?

#### Решение

Обратимся к уравнению Ван-дер-Ваальса (2). Перепишем его в следующем виде:

$$p = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}. \quad (9.1)$$

В левой части уравнения (9.1) величина  $p$  равна силе, действующей со стороны газа на площадку единичной площади сосуда, в котором находится газ.

Правая часть равенства (9.1) представляет собой разность двух величин:  $\frac{\nu R T}{V - \nu b}$

и  $\nu^2 \frac{a}{V^2}$ . Первая из этих величин – давление, которое создавал бы газ, если бы

отсутствовали силы притяжения между его молекулами. Эта величина определяется только температурой и концентрацией молекул. Вычитаемое в правой части равенства (9.1) – это величина, на которую уменьшается давление

на стенки сосуда вследствие взаимного притяжения молекул газа Ван-дер-Ваальса. Таким образом, давление  $\Delta p$ , на которое увеличилось бы давление молекул воды на стенки, совпадает с величиной  $v^2 \frac{a}{V^2}$ :  $\Delta p = v^2 \frac{a}{V^2}$ .

Подставляя сюда выражения для числа молей  $v = \frac{m}{\mu}$  и для объема  $V = \frac{m}{\rho}$ , где  $\rho$  – плотность воды, получим:

$$\Delta p = \left(\frac{m}{\mu}\right)^2 \frac{a}{\left(\frac{m}{\rho}\right)^2} = \left(\frac{\rho}{\mu}\right)^2 \cdot a. \quad (9.2)$$

Для вычисления  $\Delta p$  подставим в (9.2) значения физических величин для воды:  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ ,  $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ ,  $a = 0.5536 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$ .

$$\Delta p = \left( \frac{10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}{18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} \right)^2 \cdot 0.5536 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2} \approx 1.71 \cdot 10^9 \text{ Па} \approx 1.69 \cdot 10^4 \text{ атм}.$$

Таким образом, если бы не было взаимного притяжения молекул воды, то вода оказывала бы на стенки содержащего ее сосуда давление  $1.69 \cdot 10^4$  атмосфер. Эта величина приблизительно в 17 тысяч раз превышает атмосферное давление на поверхности Земли и в 16 раз превышает давление на дне самой глубокого места в мировом океане – на дне Марианской впадины (11 тысяч метров ниже уровня моря). Проверьте правильность этих оценок самостоятельными вычислениями.

Полученный результат свидетельствует о том, что взаимное притяжение молекул компенсирует гигантское по величине кинетическое давление молекул воды:  $1.69 \cdot 10^4$  атм. Естественно возникает вопрос: за счет чего молекулы воды могут создавать такое большое давление? Это давление, с точки зрения молекулярно-кинетической теории, обусловлено усредненными по времени ударами молекул. Его можно назвать кинетическим давлением. Кинетическое давление молекул воды превышает на 4 порядка атмосферное давление. Такую разницу давлений можно объяснить на качественном уровне, если выразить

величину  $\frac{vRT}{V - vb}$  через концентрацию молекул  $n$ :

$$p_{\text{kin}} = \frac{vRT}{V - vb} = \frac{vN_A k_B T}{V - vb} = \frac{n k_B T}{1 - n \frac{b}{N_A}}. \quad (9.3)$$

Здесь  $1 - n \frac{b}{N_A}$  – доля объема вещества, свободного от молекул.

Знаменатель  $1 - n \frac{b}{N_A}$  в формуле (9.3) определяет, во сколько раз изменяется

кинетическое давление на стенки, если учесть то, что молекулы имеют конечный объем. Формулу для кинетического давления молекул идеального газа можно получить, формально положив  $b$  равным нулю в правой части (9.3):

$$(p_{\text{kin}})_{\text{ideal}} = n k_B T = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle.$$

При равных температурах столкновения молекул реального газа со стенками сосуда происходит чаще, чем в случае идеального газа, поскольку средние скорости одинаковые, а объем, доступный для движения молекул реального газа меньше, чем объем, доступный для движения молекул идеального, размер которых считается нулевым.

Превышение  $p_{\text{kin}}$  воды над атмосферным давлением на четыре порядка можно объяснить двумя обстоятельствами. Первое: концентрация молекул воды ( $3.3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) более, чем в 1000 раз превышает концентрацию молекул воздуха при атмосферном давлении ( $2.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Второе: молекулы в воде «плотно упакованы», поэтому знаменатель дроби формуле (9.3), равный

$1 - n \frac{b}{N_A}$ , оказывается существенно меньше единицы (0.26, если молекулы

плотно упакованы и считаются абсолютно твердыми шарами).

### Задача 10

Кислород ( $\nu = 4$  моль) адиабатически расширяется в вакуум. Температура газа при этом уменьшается на 2 К. Определите работу, совершаемую газом против межмолекулярных сил притяжения.

#### Решение

Адиабатический процесс – это процесс, при котором физическая система не обменивается теплом с окружающими телами, поэтому  $Q = 0$ . Расширение в пустоту означает, что нет силового взаимодействия с окружающими телами, поэтому  $A = 0$ . Из первого начала термодинамики (3) следует, что при адиабатическом расширении в пустоту не изменяется и внутренняя энергия:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0. \quad (10.1)$$

Воспользуемся выражением для внутренней энергии реального газа:

$$U_1 = \nu C_V T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_1}, \quad (10.2)$$

$$U_2 = \nu C_V T_2 - \nu^2 \frac{a}{V_2}. \quad (10.3)$$

Из равенств (10.2) и (10.3) получим выражение для изменения температуры  $\Delta T$ :

$$\Delta T = T_2 - T_1 = -\frac{a\nu}{C_V} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right), \quad (10.4)$$

отсюда имеем:

$$\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} = -\frac{C_V \Delta T}{a\nu}. \quad (10.5)$$

Величина  $-\nu^2 \frac{a}{V}$  в выражениях (7), (10.2), (10.3) для внутренней энергии имеет смысл потенциальной энергии взаимного притяжения молекул. Это величина отрицательная по знаку. При увеличении объема  $V$  газа Ван-дер-Ваальса модуль потенциальной энергии  $+\nu^2 \frac{a}{V}$  уменьшается, ибо при увеличении объема растет среднее расстояние между молекулами, и их взаимное притяжение становится слабее. Сама потенциальная энергия  $-\nu^2 \frac{a}{V}$ , оставаясь отрицательной величиной, возрастает при увеличении  $V$ . Другими словами расширение газа Ван-дер-Ваальса приводит к увеличению потенциальной энергии взаимодействия молекул, являющейся частью внутренней энергии. Так как полная внутренняя энергия не изменяется, увеличение потенциальной энергии должно сопровождаться уменьшением слагаемого  $\nu \cdot C_V \cdot T$ , равного кинетической энергии хаотического движения молекул. Увеличение потенциальной энергии взаимного притяжения молекул означает, что силы притяжения молекул совершают отрицательную работу при расширении газа. Если бы не было теплового движения молекул, то взаимное притяжение молекул приводило бы к сжатию газа. В этом смысле можно сказать, что кинетическое давление молекул газа  $\frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle$  компенсирует силы взаимного притяжения молекул. Взаимное притяжение молекул проявляется в уравнении Ван-дер-Ваальса

$$p = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \nu^2 \frac{a}{V^2}. \quad (10.6)$$

в качестве отрицательной по знаку добавки к кинетическому давлению:  $-\nu^2 \frac{a}{V^2}$ . Часть кинетического давления, равная  $p' = \nu^2 \frac{a}{V^2}$  уравнивает «стягивающее» действие притяжения молекул друг к другу и при расширении газа совершает положительную работу. Можно сказать, что давление  $p' = \nu^2 \frac{a}{V^2}$  действует против взаимного притяжения молекул и совершает при расширении

работу, равную увеличению потенциальной энергии молекул газа. С одной стороны работа против сил взаимного притяжения молекул равна:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p' dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{v^2 a}{V^2} dV = - \frac{v^2 a}{V} \Big|_{V_1}^{V_2} = v^2 a \cdot \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

С другой стороны та же работа может быть представлена как изменение потенциальной энергии:

$$A = - \frac{v^2 a}{V_2} - \left( - \frac{v^2 a}{V_1} \right) = v^2 a \cdot \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Используя (10.5), получим:

$$A = -\nu C_V \Delta T. \quad (10.7)$$

Учитывая, что молярная теплоемкость выражается формулой  $C_V = \frac{i}{2} R$ , где число степеней свободы  $i$  для двухатомной молекулы  $O_2$  равно 5, получим:

$$A = -4 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot (-2\text{К}) = 166.28 \text{ Дж}.$$

Интересно отметить, что 166 Дж – это энергия, которую нужно передать 20г воды, чтобы нагреть 20 г воды на 2 К. Увеличение на 166 Дж потенциальной энергии взаимного притяжения 128 г кислорода (4 моля) при адиабатическом расширении в пустоту, сопровождающееся снижением температуры на 2 К, равно энергии, которая необходима для подогрева на те же 2 К всего 20 г воды. Существенное различие в массах веществ (20 г воды и 128 г кислорода) обусловлено тем, что удельная теплоемкость воды очень велика: превышает удельные теплоемкости большинства других веществ на порядок величины.

### Задача 11

Зная постоянные Ван-дер-Ваальса, найти:

а) наибольший объем, который может занимать вода массой  $m = 1.0$  кг в жидком состоянии;

б) наибольшее давление насыщенных паров воды.

Постоянные Ван-дер-Ваальса примите равными:

$$a = 0.5536 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}, b = 0.03049 \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

#### Решение

Заметим, что наибольший объем, который может занимать вода в жидком состоянии и наибольшее давление насыщенных паров воды достигаются в

критическом состоянии. Воспользуемся формулами для давления и объема в критическом состоянии:  $V_{\text{кр}} = \nu 3b$ ,  $p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}$ , где количество вещества в молях  $\nu$  определяется массой вещества  $m$  и массой одного моля  $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ :  $\nu = \frac{m}{\mu}$ .

Подставляя численные значения физических величин, получим:

$$V_{\text{max}} = V_{\text{кр}} = 3b\nu = 3 \cdot 0.03049 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \cdot \frac{1\text{кг}}{0.018 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 5.08 \cdot 10^{-3} \text{м}^3 = 5.08 \text{ л},$$

$$p_{\text{max}} = p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2} = \frac{0.5536 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}}{27 \cdot \left(0.03049 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}\right)^2} = 2.206 \cdot 10^7 \text{ Па} \approx 218 \text{ атм}.$$

Таким образом, в критическом состоянии 1 кг воды занимает объем 5.08 литра, что приблизительно в 5 раз больше объема воды при нормальных условиях, при этом давление больше атмосферного почти в 220 раз. Укажем также, что температура воды в критическом состоянии равна  $T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR} = 647 \text{ К} = 374 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Задача 12

Для реального газа в критическом состоянии найти связь давления  $p_{\text{кр}}$ , объема  $V_{\text{кр}}$  и температуры  $T_{\text{кр}}$  с постоянными Ван-дер-Ваальса.

### Решение

Уравнение состояния одного моля газа Ван-дер-Ваальса можно записать следующим образом:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (12.1)$$

Если умножить правую и левую части уравнения на  $V^2 \cdot (V-b)$  и разделить на  $p$ , получим:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (12.2)$$

Данное уравнение имеет 3 корня: одному и тому же значению давления  $p$  соответствуют три значения  $V$ : три вещественных или одно вещественное и два мнимых. Набор корней зависит от значений температуры и давления при фиксированных значениях постоянных Ван-дер-Ваальса, которые

определяются сортом газа. Критическое состояние реализуется при определенном значении температуры  $T_{кр}$ . В критическом состоянии все три корня совпадают и уравнение (12.2) приводится к виду:

$$(V - V_{кр})^3 = 0. \quad (12.3)$$

Отсюда получаем:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{a \cdot b}{p} = V^3 - 3V^2V_{кр} + 3VV_{кр}^2 - V_{кр}^3 = 0. \quad (12.4)$$

При значении температуры, равном  $T_{кр}$ , левые части уравнений (12.2) и (12.3) совпадают тождественно (при всех значениях  $V$ ). Вблизи критической точки на изотерме  $p = Const = p_{кр}$ . Для того, чтобы найти значения  $p_{кр}$ ,  $V_{кр}$  и  $T_{кр}$ , приравняем коэффициенты при одинаковых степенях  $V$  в (12.4):

$$b + \frac{RT_{кр}}{p_{кр}} = 3V_{кр}; \quad \frac{a}{p_{кр}} = 3V_{кр}^2; \quad \frac{a \cdot b}{p_{кр}} = V_{кр}^3. \quad (12.5)$$

Из уравнений (12.5) можно получить выражения температуры, давления и объема одного моля реального газа в критическом состоянии через постоянные Ван-дер-Ваальса:

$$p_{кр} = \frac{a}{27b^2}; \quad V_{кр} = 3b; \quad T_{кр} = \frac{8a}{27bR}. \quad (12.6)$$

К тем же результатам можно прийти, заметив, что критическая точка «К» (рис.1) является точкой перегиба изотермы, касательная к которой горизонтальна, а потому в точке «К» должны соблюдаться условия:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (12.7)$$

Подставляя в (12.7) выражение для давления из уравнения Ван-дер-Ваальса (12.1), приходим к уравнениям:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT_{кр}}{(V_{кр} - b)^2} + 2\frac{a}{V_{кр}^3} = 0, \quad (12.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = -2\frac{RT_{кр}}{(V_{кр} - b)^3} + 6\frac{a}{V_{кр}^4} = 0. \quad (12.9)$$

Выражая  $V_{кр}$  и  $T_{кр}$  из (12.8) и (12.9) и подставляя полученные выражения в (12.1), приходим к формулам (12.6). Отношение  $K_{кр} = \frac{RT_{кр}}{p_{кр}V_{кр}}$  называется

критическим коэффициентом. Из равенств (12.6) следует, что

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_{\text{кр}}}{p_{\text{кр}}V_{\text{кр}}} = \frac{8}{3} \approx 2.667.$$

Поведение изотерм Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки иллюстрируется рис. 1, на котором приведены графики зависимостей  $p(V, T=Const)$  для температур, близких к  $T = T_{\text{кр}}$ . Расчеты  $p(V, T=Const)$  проведены для паров воды. В качестве постоянных Ван-дер-Ваальса выбраны:

$$a = 0.5536 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}, \quad b = 0.03049 \frac{\text{л}}{\text{моль}}.$$

Температура, соответствующая изотерме, проходящей через точку «К», равна  $T_{\text{кр}} = 647 \text{ К}$  (см. задачу 11).

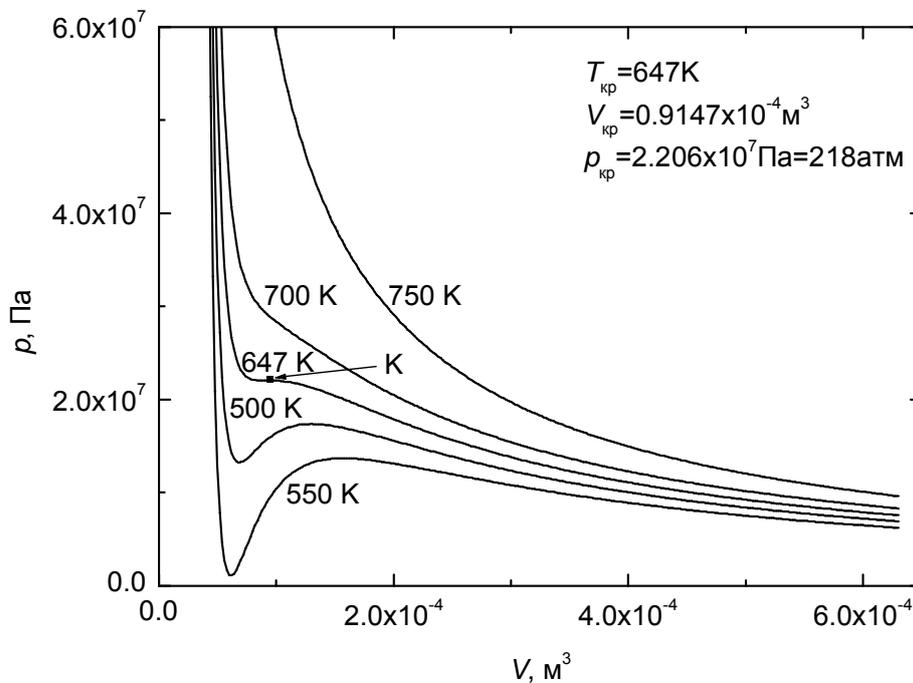


Рис.1 Изотермы Ван-дер-Ваальса для 1 моля паров воды.

### Задача 13

Определить температуру и плотность углекислого газа в критическом состоянии, считая газ ван-дер-ваальсовским. Постоянные Ван-дер-Ваальса примите равными:  $a = 0.364 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$ ,  $b = 4.267 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$

### Решение

Воспользуемся формулами (10) для температуры и объема газа в критическом состоянии:  $V_{\text{кр}} = 3b\nu$ ;  $T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}$ , где  $\nu = \frac{m}{\mu}$ ,

$$\mu(\text{CO}_2) = 44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}.$$

Плотность газа в критическом состоянии равна:

$$\rho_{\text{кр}} = \frac{m}{V_{\text{кр}}} = \frac{m}{3b\nu} = \frac{m\mu}{3bt} = \frac{\mu}{3b}.$$

Подставляя численные значения, получим:

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR} = \frac{8 \cdot 0.364 \frac{\text{Н} \cdot \text{М}^4}{\text{МОЛЬ}^2}}{27 \cdot 4.267 \cdot 10^{-5} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}}} = 304 \text{ К},$$

$$\rho_{\text{кр}} = \frac{\mu}{3b} = \frac{44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}}{3 \cdot 4.267 \cdot 10^{-5} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}}} = 344 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} = 0.344 \frac{\text{Г}}{\text{СМ}^3}.$$

В критическом состоянии температура углекислого газа равна приблизительно 31 °С, а плотность  $0.344 \frac{\text{Г}}{\text{СМ}^3}$ . Плотность воды при нормальных условиях приблизительно в 3 раза больше.

### **Задача 14**

32 кг кислорода расширяются изотермически от объема  $V_1 = 1 \text{ м}^3$  до объема  $V_2 = 5 \text{ м}^3$  при температуре 27 °С. Найти работу, совершенную в этом процессе, количество полученного газом тепла, а также изменение внутренней энергии и энтропии.

### Решение

Рассмотрим изотермический процесс при температуре 300 К (27 °С). Элементарная работа определяется формулой  $dA = p dV$ . Выражение для давления  $p$  получаем из уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса (2):

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{a}{V^2} \nu^2.$$

Работу при изотермическом расширении газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$  находим интегрированием:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V - \nu b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} \nu^2 dV = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} + a \nu^2 \cdot \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (14.1)$$

Второе слагаемое в выражении для работы  $a \nu^2 \cdot \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$  является отрицательной величиной при  $V_2 > V_1$ . Это отражает тот факт, что силы взаимного притяжения молекул при расширении газа совершают отрицательную работу. Постоянные Ван-дер-Ваальса для кислорода имеют значения:  $a = 0.1378 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$ ,  $b = 3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$ . Молярная масса кислорода равна  $\mu(\text{O}_2) = 32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$ . Число молей, соответствующее 32 кг

кислорода, равно  $\nu = \frac{m}{\mu} = \frac{32 \text{ кг}}{0.032 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 10^3 \text{ моль}$ . Тогда для работы получаем:

$$A = 10^3 \text{ моль} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 300 \text{ К} \cdot \left( \ln \frac{5 \text{ м}^3 - 10^3 \text{ моль} \cdot 3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}}{1 \text{ м}^3 - 10^3 \text{ моль} \cdot 3.183 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}} \right) +$$

$$+ 0.1378 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2} \cdot (10^3 \text{ моль})^2 \cdot \left( \frac{1}{5 \text{ м}^3} - \frac{1}{1 \text{ м}^3} \right) \cong 4.079 \cdot 10^6 \text{ Дж} + (-0.11 \cdot 10^6 \text{ Дж}) =$$

$$= 3.967 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Из формулы (7) для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса  $U = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}$  следует, что при изотермическом расширении остается постоянной кинетическая энергия хаотического движения молекул  $\nu C_V T$ , а меняется только потенциальная энергия взаимного притяжения молекул  $-\nu^2 \frac{a}{V}$ . Поэтому изменение внутренней энергии газа равно

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -\nu^2 \frac{a}{V_2} + \nu^2 \frac{a}{V_1} = \nu^2 a \cdot \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

Как и следовало ожидать,

изменение потенциальной энергии взаимного притяжения молекул равно по абсолютной величине и противоположно по знаку работе сил притяжения при расширении газа (второе слагаемое в выражении для работы (14.1)). Отрицательная по знаку работа сил притяжения соответствует увеличению потенциальной энергии. Таким образом, величина  $\Delta U$  уже вычислена:

$$\Delta U = \nu^2 a \cdot \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = +0.11 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Важно отметить, что, в отличие от идеального газа, внутренняя энергия реального газа при изотермическом расширении увеличивается.

Для вычисления количества теплоты, полученного газом при расширении, используем уравнение первого начала термодинамики:  $Q = \Delta U + A$ . Как было сказано выше, изменение внутренней энергии при изотермическом процессе равно по абсолютной величине и противоположно по знаку второму слагаемому в выражении для работы (14.1), поэтому в сумме для  $Q$  два из трех слагаемых взаимно уничтожаются:

$$Q = \nu^2 a \cdot \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} + \nu^2 a \cdot \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b},$$

$$Q \cong 4.079 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

Для реального газа тепло, полученное на изотерме, не полностью идет на совершение работы, как это происходит в модели идеального газа: часть тепла расходуется на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$ . В нашем случае на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  используется  $\approx 2.5\%$  от полученного тепла. Эта часть подводимого к газу тепла идет на компенсацию охлаждения молекул, вызванного действием сил притяжения при расширении газа Ван-дер-Ваальса.

И, наконец, мы считаем процесс обратимым, поэтому изменение энтропии находим по формуле  $\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}$ .

Поскольку рассматриваемый процесс является изотермическим, температуру можно вынести за знак интеграла:

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{(1)}^{(2)} dQ = \frac{Q}{T} = \frac{4.079 \cdot 10^6 \text{ Дж}}{300 \text{ К}} \approx 1.36 \cdot 10^4 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}.$$

### Задача 15

Получить уравнение адиабаты для реального газа, полагая  $C_V = \text{Const}$ . Задачу решить в переменных  $V, T$ .

#### Решение

Вспомним, что в уравнении адиабаты для идеального газа показатель адиабаты  $\gamma$  равен отношению  $\frac{C_p}{C_V}$ . Уравнение состояния реального газа отличается от уравнения состояния идеального газа. В случае реального газа теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  уже не является постоянной величиной. Поэтому для реального газа и величина  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  тоже не постоянна.

Запишем уравнение первого начала термодинамики в дифференциальной форме:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (15.1)$$

описывающей бесконечно малое изменение состояния системы, и учтем, что процесс адиабатический, то есть  $\delta Q = 0$ . Подставим в (15.1) выражения для элементарной работы  $\delta A = p dV$  и для дифференциала внутренней энергии (7)

$$dU = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV :$$

$$0 = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV + p dV. \quad (15.2)$$

Уравнение (15.2) содержит все три параметра:  $p$ ,  $V$ ,  $T$ . Чтобы получить уравнение в переменных  $T$ ,  $V$  исключим из (15.2) давление  $p$ , выразив его через температуру и объем, используя уравнение состояния газа (2):

$$p = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \frac{a}{V^2} \nu^2.$$

В результате получим:

$$0 = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV + \left( \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \frac{a}{V^2} \nu^2 \right) dV. \quad (15.3)$$

После очевидных алгебраических преобразований приходим к дифференциальному уравнению:

$$\nu C_V dT = - \frac{\nu R T}{V - \nu b} dV. \quad (15.4)$$

Разделив обе части уравнения (15.4) на  $\nu \cdot R \cdot T$ , получим дифференциальное уравнение с разделившимися переменными  $\frac{C_V}{R} \cdot \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V - \nu b}$ , которое легко интегрируется:

$$\frac{C_V}{R} \ln T = - \ln(V - \nu b) + \ln Const. \quad (15.5)$$

В (15.5) постоянную интегрирования удобно представить в виде логарифма некоторой постоянной величины. Потенцируя (15.5), получаем уравнение адиабаты в переменных  $V$ ,  $T$ :

$$T^{\frac{C_V}{R}} \cdot (V - \nu b) = Const. \quad (15.6)$$

Постоянная  $Const$  может быть определена, если для какого-то одного значения объема  $V$  данного количества вещества в газообразном состоянии задано значение температуры  $T$ . Уравнение (15.6) позволяет найти температуру газа при любом другом значении объема. Видно, что уравнение (15.6) устанавливает взаимно однозначную связь параметров  $T$  и  $V$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что адиабаты для данного количества газа нигде не

пересекаются, ибо, если бы точка пересечения двух адиабат существовала, то в окрестности этой точки одному и тому же значению объема соответствовали бы две разные температуры.

### Задача 16

Получить уравнение политропы для газа Ван-дер-Ваальса. Задачу решить в переменных  $V, T$ .

#### Решение

Напомним, что политропическим называется процесс, проходящий при постоянной теплоемкости. При политропическом процессе определенному значению молярной теплоемкости  $C$  соответствует зависимость одной термодинамической переменной от другой, например, температуры  $T$  от объема  $V$ . Кривая, являющаяся графиком этой зависимости, называется политропой.

Подставим в уравнение первого начала термодинамики в дифференциальной форме  $\delta Q = dU + \delta A$  выражения для входящих в него дифференциалов. Элементарное количество теплоты  $\delta Q$  связано с постоянной при политропическом процессе теплоемкостью  $C$  равенством:  $\delta Q = \nu C dT$ , а изменение внутренней энергии  $dU$  – с дифференциалами температуры  $dT$  и объема  $dV$  формулой:  $dU = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV$ . Элементарная работа равна  $\delta A = p dV$ . Таким образом, получаем уравнение первого начала термодинамики в следующем виде:

$$\nu C dT = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV + p dV. \quad (16.1)$$

Так же, как в задаче 15, подставим в уравнение (16.1) выражение для давления, следующее из уравнения Ван-дер-Ваальса:  $p = \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \frac{a}{V^2} \nu^2$ .

Получим:

$$\nu C dT = \nu C_V dT + \nu^2 \frac{a}{V^2} dV + \left( \frac{\nu R T}{V - \nu b} - \frac{a}{V^2} \nu^2 \right) dV.$$

После очевидных преобразований имеем дифференциальное уравнение:

$$-(C_V - C) dT = \frac{R T}{V - \nu b} dV. \quad (16.2)$$

Разделив обе части уравнения (16.2) на  $R T$  и проинтегрировав, получим:

$$-\frac{C_V - C}{R} \ln T + \ln Const = \ln(V - \nu b). \quad (16.3)$$

Потенцируя (16.3), получим уравнение политропы для газа Ван-дер-Ваальса:  $(V - \nu b)T^{\frac{C_V - C}{R}} = Const$ .

Значение постоянной интегрирования определяется парой значений температуры и объема:  $T$  и  $V$ , то есть точкой на плоскости  $T, V$ , через которую проходит политропа, соответствующая теплоемкости одного моля, равной  $C$ .

### Задача 17

Два сосуда с объемами  $V_1$  и  $V_2$  соединены трубкой с краном. В каждом из них при закрытом кране находится по одному молю одного и того же газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. До открытия крана температура газа в обоих сосудах была одинакова и равна  $T$ . Нагреется или охладится газ, если открыть кран? На сколько при этом изменится температура газа? Определить давление после открытия крана. Стенки сосуда и соединяющей трубки считать непроницаемыми тепло, а теплоемкость  $C_V$  – независимой от температуры.

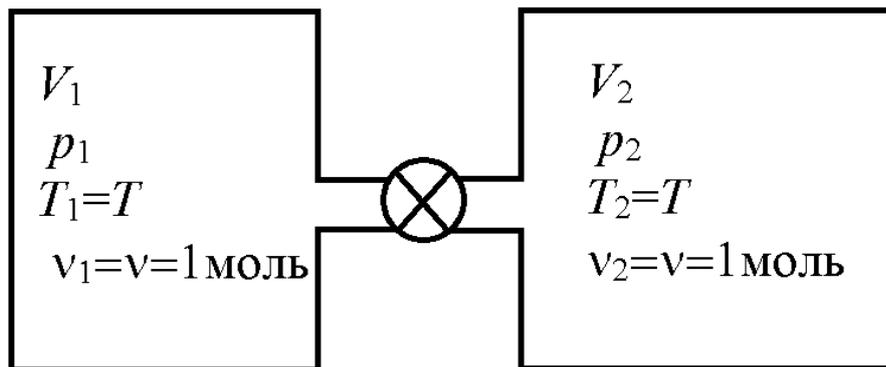


Рис. 2

#### Решение

В левом и правом сосудах содержится одинаковое количество вещества  $\nu$ , температуры также одинаковые, но объемы, вообще говоря, разные. Поэтому разными следует считать и давления в сосудах. Следовательно, при открытии крана газ начнет перетекать из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим давлением. По истечении некоторого времени в обоих сосудах установится одинаковое давление  $p_{\text{кон}}$  и одинаковая температура  $T_{\text{кон}}$ . Значения  $p_{\text{кон}}$  и  $T_{\text{кон}}$  могут отличаться от начальных.

Для всей системы в целом можно записать уравнение первого начала термодинамики:  $Q = \Delta U + A$ . Поскольку стенки сосудов и соединяющей трубки не пропускают тепло  $Q = 0$ . Объем всей системы в целом не изменяется, поэтому  $A = 0$ . Следовательно, останется постоянной и внутренняя энергия всей системы.

Запишем выражения для внутренней энергии в сосуде «1» до открытия крана:

$$U_1 = \nu C_V T_1 - \nu^2 \frac{a}{V_1}; \quad (17.1)$$

в сосуде «2»:

$$U_2 = \nu C_V T_2 - \nu^2 \frac{a}{V_2}; \quad (17.2)$$

в двух сосудах после перемешивания газов и установления общей температуры  $T_{\text{кон}}$ :

$$U = 2\nu C_V T_{\text{кон}} - 4\nu^2 \frac{a}{V_1 + V_2}. \quad (17.3)$$

В последнем равенстве принято во внимание то, что общее количество вещества в двух сосудах равно  $2\nu$ .

Используя (17.1), (17.2), (17.3), выразим разность  $U - U_1 - U_2$  и учтем, что полная внутренняя энергия в данном процессе остается постоянной:  $U - U_1 - U_2 = 0$ , а также то, что по условию задачи до начала процесса перемешивания температуры в сосудах «1» и «2» были одинаковыми  $T_1 = T_2 = T$ :

$$0 = U - U_1 - U_2 = 2\nu C_V T_{\text{кон}} - \frac{4\nu^2 a}{V_1 + V_2} - \nu C_V T + \frac{\nu^2 a}{V_1} - \nu C_V T + \frac{\nu^2 a}{V_2}. \quad (17.4)$$

Равенство (17.4) несложно привести к виду:

$$2\nu C_V \cdot (T_{\text{кон}} - T) = \nu^2 a \cdot \left( \frac{4}{V_1 + V_2} - \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right).$$

После очевидных алгебраических преобразований получим для изменения температуры:

$$T_{\text{кон}} - T = -\frac{\nu a}{2C_V} \cdot \frac{(V_1 - V_2)^2}{(V_1 + V_2)V_1 V_2}. \quad (17.5)$$

Если ввести обозначения:  $\tilde{V}_1 = V_1/\nu$  и  $\tilde{V}_2 = V_2/\nu$  для объемов, приходящихся на 1 моль, то выражение для изменения температуры можно представить следующим образом:

$$T_{\text{кон}} - T = -\frac{a}{2C_V} \cdot \frac{(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)^2}{(\tilde{V}_1 + \tilde{V}_2)\tilde{V}_1 \tilde{V}_2}. \quad (17.6)$$

Отметим, что при выравнивании давлений и температур после перетекания газа из сосуда с большим начальным давлением (меньшим объемом) в сосуд с меньшим начальным давлением (большим объемом) установившаяся температура окажется меньше или равной начальной. Причем, поскольку

$(T_{\text{кон}} - T)$  пропорционально  $(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)^2$ , конечная температура будет равна начальной только в том случае, если  $\bar{V}_1 = \bar{V}_2$ , то есть если до открытия крана давления в обоих сосудах равны, ибо по условию задачи до открытия крана температуры и количества вещества в сосудах были одинаковы. Ясно, что в случае  $V_1 = V_2$ ,  $T_1 = T_2 = T$ ,  $v_1 = v_2$ ,  $p_1 = p_2$  перетекания газа через кран не будет и ни температура, ни давление не изменятся.

Данный результат представляется очевидным, если рассмотреть изменение потенциальной энергии взаимного притяжения молекул. До открытия крана потенциальные энергии взаимного притяжения молекул в объемах  $V_1$  и  $V_2$  были равны соответственно:  $U_1^{\text{pot}} = -v^2 \frac{a}{V_1}$  и  $U_2^{\text{pot}} = -v^2 \frac{a}{V_2}$ .

После того, как кран будет открыт, давления, концентрации и температуры в объемах  $V_1$  и  $V_2$  выровняются, потенциальная энергия взаимного притяжения молекул во всей системе станет равной:  $U^{\text{pot}} = -4v^2 \frac{a}{V_1 + V_2}$ . Отсюда для

изменения потенциальной энергии получим:

$$U^{\text{pot}} - U_1^{\text{pot}} - U_2^{\text{pot}} = -\frac{4v^2 a}{V_1 + V_2} + \frac{v^2 a}{V_2} + \frac{v^2 a}{V_1} = \frac{av^2(V_1 - V_2)^2}{(V_1 + V_2)V_1 V_2} \geq 0.$$

После выравнивания концентраций (другими словами средних расстояний между молекулами) потенциальная энергия взаимодействия молекул увеличится, станет «менее отрицательной». Учитывая, что между молекулами действуют силы притяжения, убывающие с расстоянием, увеличение потенциальной энергии означает, что в среднем по всей системе расстояния между молекулами увеличатся. Силы взаимного притяжения в сумме по всем молекулам системы совершат отрицательную работу. Это приведет к уменьшению средней скорости молекул и, следовательно, к уменьшению температуры.

Можно к этому же выводу прийти, если учесть, что полная внутренняя энергия системы не меняется, поэтому рост потенциальной энергии должен сопровождаться уменьшением кинетической энергии теплового движения, то есть уменьшением температуры.

Давление в системе после открытия крана и выравнивания температуры и давления можно получить, если использовать уравнение Ван-дер-Ваальса для всей системы объемом  $V_1 + V_2$  при температуре  $T_{\text{кон}}$  и для общего количества вещества  $2v$ :

$$p_{\text{кон}} = \frac{2vR T_{\text{кон}}}{V_1 + V_2 - 2vb} - \frac{a 4v^2}{(V_1 + V_2)^2}. \quad (17.7)$$

Подставляя в равенство (17.7) выражение для  $T_{\text{кон}}$  из (17.6), получим:

$$p_{\text{кон}} = \frac{2\nu RT}{V_1 + V_2 - 2\nu b} - \frac{a 4\nu^2}{(V_1 + V_2)^2} - \frac{\nu^2 R a \cdot (V_1 - V_2)^2}{C_V \cdot (V_1 + V_2 - 2\nu b)(V_1 + V_2)V_1 V_2} \quad \text{или:}$$

$$p_{\text{кон}} = \frac{RT}{\frac{\tilde{V}_1 + \tilde{V}_2}{2} - b} - \frac{a}{\left(\frac{\tilde{V}_1 + \tilde{V}_2}{2}\right)^2} - \frac{R a \cdot (\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)^2}{4C_V \cdot \left(\frac{\tilde{V}_1 + \tilde{V}_2}{2} - b\right)\left(\frac{\tilde{V}_1 + \tilde{V}_2}{2}\right)\tilde{V}_1 \tilde{V}_2}.$$

### Задача 18

Какую часть объема сосуда должен занимать жидкий диэтиловый эфир при комнатной температуре, чтобы при достижении критической температуры он оказался в критическом состоянии.

Для диэтилового эфира  $T_{\text{кр}} = 467 \text{ К}$ ;  $p_{\text{кр}} = 35.5 \text{ атм}$ ;  $\mu = 74 \text{ г/моль}$ .

Решение:

Будем считать, что в сосуде объемом  $V$  содержится такое количество вещества, что при температуре  $T = T_{\text{кр}}$  вещество перейдет в критическое состояние, то есть установится давление, равное  $p_{\text{кр}}$ , а для объема сосуда выполняется равенство:  $V = V_{\text{кр}}$ . Известно, что критические параметры системы могут быть выражены через постоянные Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$  следующим образом:

$$V_{\text{кр}} = 3b\nu, \quad (18.1)$$

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27bR}, \quad (18.2)$$

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}. \quad (18.3)$$

Для того, чтобы найти объем, занимаемый веществом в критическом состоянии, нужно знать постоянную  $b$  и количество вещества  $\nu$ . Из равенств (18.2) и (18.3) найдем постоянную  $b$ , заметив, что:

$$b p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b}, \quad \frac{R T_{\text{кр}}}{8} = \frac{a}{27b}.$$

Таким образом:  $b p_{\text{кр}} = \frac{R T_{\text{кр}}}{8}$  и, следовательно:  $b = \frac{R T_{\text{кр}}}{8 p_{\text{кр}}}$ .

Критический объем  $\nu$  молей вещества равен:

$$V_{\text{кр}} = \nu \frac{3R T_{\text{кр}}}{8 p_{\text{кр}}}. \quad (18.4)$$

Количество вещества в молях  $\nu$  можно найти, если известна масса вещества  $m$  и молярная масса  $\mu$ :  $\nu = m/\mu$ . По условию задачи:  $\mu = 74$  г/моль. В критическом состоянии вещество однородно и занимает весь объем  $V_{\text{кр}} = 3b\nu$ . Это же количество вещества при температуре ниже критической (при комнатной температуре по условию задачи, которую примем равной  $20^\circ\text{C}$ ) представляет собой жидкость и насыщенные пары над ней. Обозначим массу жидкости  $m_{\text{ж}}$ , массу оставшейся части вещества в газообразном состоянии  $m_{\text{г}}$ . Очевидно, что  $m = m_{\text{ж}} + m_{\text{г}}$ . Объем, который занимает жидкость, обозначим  $V_{\text{ж}}$ . Объем, который занимает газ, обозначим  $V_{\text{г}}$ . Сумма  $V_{\text{ж}} + V_{\text{г}}$  – это весь объем сосуда, который займет вещество в критическом состоянии, если установить его температуру равной  $T_{\text{кр}}$ . Следовательно:  $V_{\text{ж}} + V_{\text{г}} = V = V_{\text{кр}}$ . Отсюда получаем:  $V_{\text{г}} = V - V_{\text{ж}} = V_{\text{кр}} - V_{\text{ж}}$ . Объемы газа и жидкости можно выразить через массы  $m_{\text{ж}}$  и  $m_{\text{г}}$  и плотности жидкости  $\rho_{\text{ж}}$  и газа  $\rho_{\text{г}}$ :  $m_{\text{ж}} = V_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}}$ ,  $m_{\text{г}} = V_{\text{г}} \rho_{\text{г}}$ . Теперь равенство (18.1) можно переписать, используя обозначения для объемов и плотностей вещества в жидком и газообразном состоянии:

$$V = V_{\text{кр}} = 3b\nu = 3b \frac{m}{\mu} = 3b \frac{m_{\text{ж}} + m_{\text{г}}}{\mu} = 3b \frac{V_{\text{ж}} \rho_{\text{ж}} + (V - V_{\text{ж}}) \rho_{\text{г}}}{\mu}. \quad (18.5)$$

Из равенства (18.5) можно найти отношение  $V_{\text{ж}}/V = V_{\text{ж}}/V_{\text{кр}}$ :

$$\frac{V_{\text{ж}}}{V} = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{кр}}} = \frac{\mu}{3b\rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{1 - \frac{3b\rho_{\text{г}}}{\mu}}{1 - \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}}}. \quad (18.6)$$

Плотность диэтилового эфира в жидком состоянии при комнатной температуре равна:  $\rho_{\text{ж}} = 0.714$  г/см<sup>3</sup>. Плотность насыщенных паров  $\rho_{\text{г}}$  можно найти по давлению насыщенных паров  $p_{\text{н}}$ . По данным [6], при температуре  $20^\circ\text{C}$  для диэтилового эфира:  $p_{\text{н}} = 0.589$  бар =  $5.89 \cdot 10^4$  Па.

Если выполняются неравенства:  $\frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}} \ll 1$  и  $\frac{3b\rho_{\text{г}}}{\mu} \ll 1$ , то некоторый произвол в выборе значения комнатной температуры и, соответственно, давления насыщенных паров не скажется существенным образом на результате. Для определения плотности  $\rho_{\text{г}}$  будем считать, что состояние насыщенных паров описывается уравнением Клапейрона- Менделеева:

$$p_{\text{н}} V_{\text{г}} = \frac{m_{\text{г}}}{\mu} RT. \quad (18.7)$$

Отсюда для плотности газа получаем следующее выражение:  $\rho_{\Gamma} = \frac{\mu p_{\text{H}}}{RT}$ .

Подставляя численные значения физических величин в формулу для плотности

$$\text{газа, получаем: } \rho_{\Gamma} = \frac{\mu p_{\text{H}}}{RT} = \frac{74 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 5.89 \cdot 10^4 \text{ Па}}{8.314 \frac{\text{Па} \cdot \text{М}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 293 \text{ К}} = 1.79 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}.$$

Плотность диэтилового эфира в жидком состоянии при комнатной температуре равна:  $\rho_{\text{ж}} = 0.714 \text{ г/см}^3 = 714 \text{ кг/м}^3$ . Таким образом, для отношения  $\rho_{\Gamma}/\rho_{\text{ж}}$

получаем значение:  $\rho_{\Gamma}/\rho_{\text{ж}} = 1.79/714 \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ . Следовательно, неравенство

$$\frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{\text{ж}}} \ll 1 \text{ выполняется.}$$

Теперь рассчитаем величину  $\frac{3b\rho_{\Gamma}}{\mu}$ . Для этого сначала вычислим значение

постоянной Ван-дер-Ваальса  $b$  по критическим параметрам:  $T_{\text{кр}} = 467 \text{ К}$ ;

$p_{\text{кр}} = 35.5 \text{ атм} = 35.5 \text{ атм} \cdot 101325 \frac{\text{Па}}{\text{атм}} \approx 3.597 \cdot 10^6 \text{ Па}$ , используя полученную

выше формулу:

$$b = \frac{RT_{\text{кр}}}{8p_{\text{кр}}} = \frac{8.314 \frac{\text{Па} \cdot \text{М}^3}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{К}} \cdot 467 \text{ К}}{8 \cdot 3.597 \cdot 10^6 \text{ Па}} = 1.349 \cdot 10^{-4} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}}.$$

В итоге получаем следующее значение величины  $\frac{3b\rho_{\Gamma}}{\mu}$ :

$$\frac{3b\rho_{\Gamma}}{\mu} = \frac{3 \cdot 1.349 \cdot 10^{-4} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}} \cdot 1.79 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}}{74 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}} \approx 0.979 \cdot 10^{-2}.$$

Полученный результат подтверждает справедливость неравенства  $\frac{3b\rho_{\Gamma}}{\mu} \ll 1$ .

Подставив численные значения физических величин в формулу (18.6), вычислим, какую часть от объема сосуда должен занимать диэтиловый эфир при комнатной температуре для того, чтобы при  $T = T_{\text{кр}}$  он оказался в критическом состоянии:

$$\frac{V_{\text{ж}}}{V} = \frac{\mu}{3b\rho_{\text{ж}}} \cdot \frac{1 - \frac{3b\rho_{\Gamma}}{\mu}}{1 - \frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{\text{ж}}}} = \frac{74 \cdot 10^{-3} \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}}{3 \cdot 1.349 \cdot 10^{-4} \frac{\text{М}^3}{\text{МОЛЬ}} \cdot 714 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}} \cdot \frac{1 - 9.79 \cdot 10^{-3}}{1 - 2.5 \cdot 10^{-3}} \cong 0.2542.$$

Таким образом, чтобы жидкий диэтиловый эфир при нагревании прошел через критическое состояние, его объем при комнатной температуре должен составлять приблизительно одну четвертую часть от объема сосуда.

По поводу проведенных вычислений можно сделать еще одно замечание. Вычитаемые в числителе и знаменателе дроби в формуле (18.6) являются малыми поправками, которые сказываются на 3-й значащей цифре в конечном результате. Если эти поправки не учитывать, то для отношения  $\frac{V_{\text{ж}}}{V}$  получится значение 0.2561. Появление этих поправок в формуле для отношения объемов  $\frac{V_{\text{ж}}}{V}$  обусловлено тем, что было учтено наличие части вещества в газообразном состоянии при комнатной температуре. Если пренебречь количеством вещества в газообразном состоянии над жидкостью при комнатной температуре, то есть, если считать, что масса эфира в критическом состоянии равна массе эфира в жидком состоянии  $m_{\text{ж}} = m$ , то для отношения объемов  $\frac{V_{\text{ж}}}{V}$  получаем формулу:

$$\frac{V_{\text{ж}}}{V} = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{кр}}} = \frac{m}{3b\rho_{\text{ж}}v} = \frac{m\mu}{3b\rho_{\text{ж}}m} = \frac{\mu}{3b\rho_{\text{ж}}}. \quad (18.8)$$

Формула (18.8) совпадает с формулой (18.6), если пренебречь величинами  $\frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}}$  и  $\frac{3b\rho_{\text{г}}}{\mu}$  по сравнению с единицами. Как было сказано выше, учет этих величин

приводит к изменению конечного результата в четвертой значащей цифре: 0.2542 вместо 0.2561. При решении данной задачи подобную точность вычислений, по-видимому, можно считать избыточной, то есть при решении данной задачи можно было не учитывать наличие насыщенных паров над жидкостью при комнатной температуре. Но, если бы температура эфира в жидком состоянии была иной, и давление насыщенных паров было бы на 2 порядка выше, то были бы более существенными поправки, обусловленные тем, что в исходном состоянии часть вещества пребывает в газообразном состоянии.

### Задача 19

Насыщенный водяной пар при температуре 100 °С находится в цилиндре под поршнем, занимая объем  $V_1 = 5$  л. Найти массу образовавшейся жидкой фазы, если объем изотермически уменьшить до  $V_2 = 1.6$  л. Насыщенный пар считать идеальным газом.

#### Решение

Давление насыщенного пара определяется только температурой. Из таблиц учебника [4] берем значение давления насыщенного пара при температуре 100 °С  $p_{\text{н}} = 1.013 \cdot 10^5$  Па.

Тогда, масса пара в цилиндре определится из уравнения состояния Клапейрона-Менделеева:

$$m = \mu \frac{p_n V_1}{RT} = 18 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{8.314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 373 \text{ К}} = 2.94 \cdot 10^{-3} \text{ кг}. \quad (19.1)$$

При изотермическом уменьшении объема давление насыщенного пара не меняется. Часть пара при этом перейдет в жидкость. Пусть масса образовавшейся жидкости равна  $m_{\text{ж}}$ . Масса пара, оставшегося в газообразном состоянии равна  $m_{\text{г}}$ . Очевидно, что:

$$m_{\text{ж}} + m_{\text{г}} = m. \quad (19.2)$$

Объем, занимаемый паром после уменьшения объема в цилиндре под поршнем, равен  $V_{\text{г}}$ :

$$V_{\text{г}} = V_2 - \frac{m_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (19.3)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости (в данном случае воды  $\rho_{\text{ж}} = 10^3 \text{ кг/м}^3$ ).

Для пара, оставшегося в цилиндре, можно записать уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$p_n V_{\text{г}} = \frac{m_{\text{г}}}{\mu} RT. \quad (19.4)$$

Подставляя в последнее уравнение выражения для объема газа из (19.3) и для массы газа из (19.2), получим:

$$p_n \cdot \left( V_2 - \frac{m_{\text{ж}}}{\rho_{\text{ж}}} \right) = \frac{m - m_{\text{ж}}}{\mu} RT. \quad (19.5)$$

Отсюда получим уравнение для определения массы жидкости:

$$m_{\text{ж}} \cdot \left( \frac{RT}{\mu} - \frac{p_n}{\rho_{\text{ж}}} \right) = \frac{m}{\mu} RT - p_n V_2. \quad (19.6)$$

Подставляя выражение для полной массы вещества из (19.1), получим:

$$m_{\text{ж}} = \frac{p_n \cdot (V_1 - V_2)}{\frac{RT}{\mu} - \frac{p_n}{\rho_{\text{ж}}}} = \frac{\frac{p_n \mu}{RT} (V_1 - V_2)}{1 - \frac{p_n \mu}{RT \rho_{\text{ж}}}} = \frac{\frac{p_n \mu}{RT} (V_1 - V_2)}{1 - \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}}} = \frac{\rho_{\text{г}} \cdot (V_1 - V_2)}{1 - \frac{\rho_{\text{г}}}{\rho_{\text{ж}}}}, \quad (19.7)$$

где  $\rho_{\text{г}}$  – плотность насыщенных паров воды. Выражение для  $\rho_{\text{г}}$  в (19.7) было получено из уравнения Клапейрона-Менделеева (19.4):

$$\rho_{\Gamma} = \frac{m_{\Gamma}}{V_{\Gamma}} = \frac{p_{\text{н}} \mu}{RT}. \quad (19.8)$$

После подстановки численных значений физических величин в (19.7) получим:

$$m_{\text{ж}} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0.018 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \cdot (5.0 - 1.6) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{8.314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 373 \text{ К}} \cong \frac{1.999 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{1 - 5.88 \cdot 10^{-4}} \cong 2.00 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{Ма}$$

$$1 - \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0.018 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}}{10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \cdot 8.314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 373 \text{ К}}$$

масса паров воды, оставшихся в газообразном состоянии, равна  $m_{\Gamma} = m - m_{\text{ж}}$ , что составит  $m_{\Gamma} = (2.94 - 2.00) \cdot 10^{-3} \text{ кг} = 0.94 \cdot 10^{-3} \text{ кг} = 0.94 \text{ г}$ .

В знаменателе дроби в правой части равенства (19.7) отношение плотностей воды в газообразном и жидком состояниях  $\frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{\text{ж}}}$  имеет малую величину по

сравнению с 1:  $\frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_{\text{ж}}} \approx 5.88 \cdot 10^{-4}$ . Эта поправка появилась в знаменателе,

поскольку было учтено, что после изотермического сжатия пары воды занимают не весь объем. Часть объема занимает жидкость. Видно, что различие в плотностях насыщенного пара и воды в жидком состоянии настолько велико, что в данной задаче можно было бы пренебречь объемом, который занимает сконденсировавшаяся жидкость после изотермического сжатия. Тогда формулу для массы жидкости, появившейся в сосуде после изотермического сжатия можно было бы записать следующим образом:  $m_{\text{ж}} = \frac{p_{\text{н}} \mu}{RT} (V_1 - V_2)$ . Эта величина, очевидно, равна массе насыщенных паров воды в объеме  $(V_1 - V_2)$ .

## Литература

1. В. В. Еремин, С. И. Каргов, Н. Е. Кузьменко, Реальные газы. Уравнения состояния, термодинамические свойства, статистическое описание. Методическая разработка для студентов химических факультетов университетов. Под общей редакцией проф. О. М. Полторака, Москва 1998 г. Таблица значений постоянных Ван-дер-Ваальса по адресу: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap1\(3\).html](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/realgases/chap1(3).html)
2. Сборник задач по общему курсу физики. Термодинамика и молекулярная физика. Под ред. Д. В. Сивухина, М., Наука, 1976, 203с.
3. Д. В. Сивухин. Курс общей физики в пяти томах. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика, Физматлит, 544 с.
4. А. К. Кикоин, И. К. Кикоин, Молекулярная физика, М., Наука, 478 с.
5. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, Курс общей физики, т. 1, М. Изд физ.-мат лит., 1962, 467 с.
6. Инженерный справочник:  
<https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/SaturatedPressure/VapourPressureVarious/>

Таблица постоянных Ван-дер-Ваальса из [1] (1 бар= $10^5$  Па)

Газ	$a, \text{л}^2 \text{бар моль}^{-2}$	$b, \text{см}^3 \text{моль}^{-1}$	Газ	$a, \text{л}^2 \text{бар моль}^{-2}$	$b, \text{см}^3 \text{моль}^{-1}$
He	0.03457	23.70	NO	1.358	27.89
Ne	0.2135	17.09	NO <sub>2</sub>	5.354	44.24
Ar	1.363	32.19	H <sub>2</sub> O	5.536	30.49
Kr	2.349	39.78	H <sub>2</sub> S	4.490	42.87
Xe	4.250	51.05	NH <sub>3</sub>	4.225	37.07
H <sub>2</sub>	0.2476	26.61	SO <sub>2</sub>	6.803	56.36
N <sub>2</sub>	1.408	39.13	CH <sub>4</sub>	2.283	42.78
O <sub>2</sub>	1.378	31.83	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.530	5.714
Cl <sub>2</sub>	6.579	56.22	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.562	63.80
CO	1.505	39.85	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	8.779	84.45
CO <sub>2</sub>	3.640	42.67	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18.24	115.4

**Скобло Юрий Эдуардович, доцент кафедры оптики  
Ткаченко Татьяна Леонидовна,  
старший преподаватель кафедры общей физики – 1**

*Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета*

Решение задач по молекулярной физике  
(Реальные газы)



Подписано в печать 10.02.2021 с оригинал-макета заказчика.  
Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 2,5. Тираж 50 экз.