

## §19. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса

Найдем основные термодинамические функции газа Ван-дер-Ваальса. Чтобы выкладки не казались чрезмерно громоздкими, все рассуждения проведем для одного моля газа. Исходное уравнение Ван-дер-Ваальса (17.1) удобно здесь представить в виде, разрешенном относительно давления:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (19.1)$$

Полезным будет также и общее соотношение (14.10). Воспроизведем его здесь еще раз

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (19.2)$$

Согласно (19.1), (19.2) для производной от внутренней энергии по объему при постоянной температуре имеем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}. \quad (19.3)$$

Интегрируя (19.3) по объему найдем

$$U = -\frac{a}{V} + f(T), \quad (19.4)$$

где  $f(T)$  – функция только температуры. Поскольку

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V, \quad (19.5)$$

то из (19.4) следует, что **теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса** при постоянном объеме, как и соответствующая теплоемкость идеального газа, не зависит от объема. Следовательно, в интервале температур, в пределах которого теплоемкость  $C_V$  можно считать не зависящей также и от температуры, по аналогии с (5.4) для функции  $f(T)$  можем написать

$$f(T) = C_V T + W, \quad (19.6)$$

где постоянная  $W$  уже не зависит ни от объема, ни от температуры. Подставляя (19.6) в (19.4), получаем внутреннюю энергию одного моля газа Ван-дер-Ваальса в переменных  $T$  и  $V$ :

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} + W. \quad (19.7)$$

Слагаемое  $-a/V$  в правой части (19.7) есть потенциальная энергия сил взаимодействия молекул одного моля газа в объеме  $V$ . Привлекая выражение (14.4)

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

для дифференциала энтропии и формул (19.7) и (19.5), запишем

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}. \quad (19.8)$$

Проинтегрируем соотношение (19.8), ограничиваясь опять интервалом температур, в пределах которого теплоемкость  $C_V$  можно считать не зависящей от температуры. Для энтропии, как функции температуры и объема, найдем

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln(V-b) + S_0, \quad (19.9)$$

Полагая в (19.9)  $S(T, V) = const$ , получим уравнение адиабаты в переменных  $T$  и  $V$ :

$$C_V \ln T + R \ln(V-b) = const$$

Или в более привычном виде

$$T(V-b)^{R/C_V} = const. \quad (19.10)$$

Это уравнение адиабаты сходно по виду с соответствующим уравнением адиабаты идеального газа. Однако теперь разность теплоемкостей  $C_p - C_V$  уже не равна универсальной газовой постоянной  $R$ .

Покажем это. Согласно определению теплоемкости  $C_p$  и соотношению (3.10) имеем

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (19.11)$$

Для частной производной  $(\partial U/\partial T)_p$  из (19.7) следует

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \frac{a}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (19.12)$$

Производную  $(\partial V/\partial T)_p$  найдем, продифференцировав при постоянном давлении уравнение Ван-дер-Ваальса в форме (19.1):

$$\frac{R}{V-b} - \frac{RT}{(V-b)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{2a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0. \quad (19.13)$$

Из (19.13) находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b)}. \quad (19.14)$$

С учетом (19.11), (19.12), (19.14) получим

$$C_p = C_v + \frac{R \left( p + \frac{a}{V^2} \right)}{p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b)}. \quad (19.15)$$

Привлекая снова уравнение (19.1), представим (19.15) в виде

$$C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{V^3 RT}}. \quad (19.16)$$

При выполнении условий:  $V \gg b$ ,  $\frac{a}{V^2 RT} \ll 1$ , соотношение (19.16) сводится к приближенному равенству

$$C_p - C_v \cong R \left( 1 + \frac{2a}{RTV} \right). \quad (19.17)$$

Таким образом, из (19.16), (19.17) действительно видно, что для газа Ван-дер-Ваальса разность теплоемкостей  $C_p - C_v$  отлична от  $R$ .