

ЗАДАЧА

Найти распределение плотности в поле тяжести физически однородного вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, в окрестности критической точки.

Решение. В критической точке $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$. Поэтому первый член разложения Тейлора в окрестности этой точки имеет вид

$$P - P_k = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3} \right)_{kp} (V - V_k)^3 + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{kp} (T - T_k).$$

Вычислив производные из уравнения Ван-дер-Ваальса и воспользовавшись формулами (100.2), получим

$$P - P_k = -\frac{9}{16} \frac{RT_k}{V_k^4} (V - V_k)^3 + \frac{3}{2} \frac{R}{V_k} (T - T_k).$$

Вместо V введем плотность $\rho = \mu/V$, где μ — молекулярный вес. Использовав еще уравнение гидростатики $P - P_k = -\rho_k gh$, получим в рассматриваемом приближении

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3} \sqrt[3]{\frac{\mu gh + \frac{3}{2} R(T - T_k)}{6 \frac{RT_k}{V_k^4}}}.$$
 (102.3)

Высота h отсчитывается от того уровня, где плотность вещества равна критической, причем положительным считается направление вверх. В частности, при $T = T_k$

$$\frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = -\frac{2}{3} \sqrt[3]{\frac{6\mu gh}{RT_k}}.$$
 (102.4)

Вдали от критической точки газ можно считать идеальным. В этом случае для относительного изменения плотности с высотой мы имели бы

$$\frac{\delta \rho}{\rho} = -\frac{\mu gh}{RT}.$$
 (102.5)

При одинаковых температурах и молекулярных весах эта величина меньше предыдущей в $\alpha = \frac{2\sqrt[3]{6}}{3} \left(\frac{RT}{\mu gh} \right)^{2/3}$ раз. Для воздуха ($\mu = 28,8$, $T_k = 132,5$ К) при высоте $h = 1$ см $\alpha \approx 8700$, $(\rho - \rho_k)/\rho_k \approx -1/100$.

§ 103. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

1. Если известно уравнение состояния физически однородного вещества, то с помощью общих методов термодинамики можно найти внутреннюю энергию его как функцию объема V при постоянной температуре. Для этого надо воспользоваться уравнением (34.2). Применим этот метод к газу Ван-дер-Ваальса, предполагая, что газ взят в количестве одного моля. Перепишем еще раз уравнение (34.2):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P.$$
 (103.1)

Из уравнения Ван-дер-Ваальса находим

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V-b} = P + \frac{a}{V^2}.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}. \quad (103.2)$$

Интегрирование вдоль изотермы дает

$$U = -\frac{a}{V} + f(T), \quad (103.3)$$

где $f(T)$ — «постоянная интегрирования», которая может зависеть от температуры T . Ее можно выразить через теплоемкость газа C_V . Согласно (18.3)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{df}{dT}. \quad (103.4)$$

Отсюда следует, что теплоемкость C_V газа Ван-дер-Ваальса может зависеть только от температуры T . Поэтому из последнего соотношения получаем

$$f(T) = \int C_V(T) dT,$$

и следовательно,

$$U = \int C_V(T) dT - \frac{a}{V}. \quad (103.5)$$

Если можно пренебречь зависимостью теплоемкости от температуры, то эта формула переходит в более простую:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (103.6)$$

При выводе предполагалось, что вещество является физически однородным. Поэтому полученные результаты справедливы только для однофазных состояний вещества. Для двухфазных состояний они несправедливы. В частности, если изотерма, вдоль которой производилось интегрирование при получении формулы (103.3), пересекает двухфазную область, то интегрирование надо производить не по реальной, а по теоретической изотерме, содержащей поднимающийся участок, соответствующий абсолютно неустойчивым состояниям вещества.

2. Формулу (103.5) можно получить также из простых молекуларно-кинетических соображений. Внутренняя энергия газа складывается из кинетической энергии теплового движения его молекул и потенциальной энергии их взаимодействия. Ввиду теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы кинетическая энергия теплового движения однозначно определяется температурой газа и не зависит от его объема. Если температура поддерживается постоянной, то остается постоянной и кинетическая энергия. Если пользоваться моделью идеально твердых шаров,

то силам отталкивания (развивающимся при столкновениях шаров) не будет соответствовать никакая потенциальная энергия. Вся потенциальная энергия обусловлена только силами притяжения между молекулами. Ее можно вычислить макроскопически, так как силы притяжения между молекулами сводятся к молекулярному давлению $P_i = a/V^2$, с которым поверхностный слой газа давит на остальную массу газа. Работа, которую надо затратить против этого внутреннего давления, и дает приращение потенциальной энергии при изотермическом расширении газа. При расширении от объема V_1 до объема V это приращение равно

$$\int_{V_1}^V P_i dV = \int_{V_1}^V \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} + \frac{a}{V_1} = -\frac{a}{V} + \text{const.}$$

Прибавив его к кинетической энергии теплового движения $f(T)$, мы снова придем к формуле (103.3).

ЗАДАЧА

Найти выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$. Используя формулу (45.17) и определение теплоемкости, получим

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT.$$

Далее, пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса и интегрируем. Для энтропии одного моля газа получаем

$$S = R \ln(V - b) + \int \frac{C_V(T)}{T} dT + \text{const.} \quad (103.7)$$

Для газа с переменным числом частиц

$$S = v \left[R \ln \frac{V - vb}{v} + \int \frac{C_V(T)}{T} dT + \text{const.} \right], \quad (103.8)$$

где v — число молей в газе, а аддитивная постоянная в квадратных скобках от числа частиц не зависит. Если теплоемкость C_V не зависит от температуры, то

$$S = v \left[R \ln \frac{V - vb}{v} + C_V \ln T + \text{const.} \right]. \quad (103.9)$$

§ 104. Эффект Джоуля—Томсона для газа Ван-дер-Ваальса

1. В § 46 была изложена общая термодинамическая теория эффекта Джоуля — Томсона. Для получения из нее конкретных результатов надо знать уравнение состояния газа. Примем, что таковым является уравнение Ван-дер-Ваальса. Начнем сначала с дифференциального эффекта Джоуля — Томсона. В § 46 было