

Теплоёмкость и внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Булыгин В.С.

6 марта 2012 г.

Модель газа Ван-дер-Ваальса — одна из простейших моделей реальных газов и широко используется в учебном процессе. По сравнению с уравнением состояния идеального газа (уравнением Менделеева–Клапейрона) уравнение состояния для ν молей реального газа в модели Ван-дер-Ваальса, имеющее вид

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad (1)$$

включает две дополнительные постоянные: a и b , учитывающие уменьшение давления из-за взаимного притяжения молекул газа, а также их собственный объём [1]. С помощью модели Ван-дер-Ваальса получают объяснения различные физические эффекты, отсутствующие в модели идеального газа, такие, как эффект Джоуля–Томсона, фазовые переходы «жидкость–газ», и т. д. Здесь мы рассмотрим методы получения характерных теплоёмкостей C_P и C_V в модели газа Ван-дер-Ваальса, и попутно получим выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса.

Теплоёмкость по определению равна отношению количества теплоты δQ , сообщённого термодинамической системе в некотором процессе, к изменению температуры системы dT в результате проведения этого процесса:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2)$$

Согласно 1-му закону термодинамики

$$\delta Q = dU(T, V) + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV \quad (3)$$

и с его помощью, после подстановки в (2), получаем следующее общее выражение для теплоёмкости

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{dV}{dT}. \quad (4)$$

С помощью общего выражения (4) находим для теплоёмкости C_V в изохорном процессе ($V = \text{const}$, $dV = 0$):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad (5)$$

таким образом, для нахождения C_V необходимо знать выражение для внутренней энергии $U(T, V)$ термодинамической системы.

Для равновесного процесса $\delta Q = T dS$, подстановка этого соотношения в 1-й закон (3) даёт уравнение $T dS = dU + P dV$, из которого после деления на T получаем:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right] dV. \quad (6)$$

По математическому смыслу дифференциала функции нескольких переменных из (6) имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T},$$

вычисляя отсюда смешанные производные

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]\right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}, \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]\right)_V = \\ &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

и приравняв $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$, с учётом равенства $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$ получаем уравнение Гельмгольца [2]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V, \quad (7)$$

или, после раскрытия правой части,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (8)$$

Интегрируя уравнение Гельмгольца (7) по объёму получаем следующее выражение для внутренней энергии произвольной термодинамической системы:

$$U(T, V) = U(T, V_0) + \int_{V_0}^V T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V dV.$$

Если термодинамическая система является газом, то при фиксированном количестве газа с увеличением его объёма плотность газа уменьшается и его физические характеристики, в том числе и внутренняя энергия, стремятся к соответствующим характеристикам идеального газа, поэтому должно выполняться равенство: $U(T, V_0 = \infty) = U_{\text{ид}}(T) = \nu C_{V_{\text{ид}}} T$, где $C_{V_{\text{ид}}}$ — молярная теплоёмкость идеального газа и ν — число молей газа. Таким образом, внутренняя энергия любого газа определяется из следующего выражения

$$U(T, V, \nu) = U_{\text{ид}}(T) + \int_{\infty}^V T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V dV. \quad (9)$$

Для идеального газа уравнение Менделеева–Клапейрона даёт: $\frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V}$ и подинтегральное выражение в (9) действительно обращается в нуль (т.е. здесь $U = U_{\text{ид}}$). Для газа Ван-дер-Ваальса (см. (1)): $\frac{P}{T} = \frac{\nu R}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2 T}$, т.е. $T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu^2 a}{V^2}$ и с помощью (9) получаем для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса следующее выражение:

$$U(T, V, \nu) = U_{\text{ид}}(T) - \frac{\nu^2 a}{V} = \nu C_{V_{\text{ид}}} T - \frac{\nu^2 a}{V},$$

в котором к кинетической энергии молекул газа (в идеальном газе только она является внутренней энергией) добавляется потенциальная энергия взаимодействия между молекулами (она отрицательна, потому что является энергией притяжения).

Подстановка выражения для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса в выражение (5) даёт для теплоёмкости газа Ван-дер-Ваальса при постоянном объёме:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \nu C_{V\text{ид}},$$

т.е. теплоёмкость C_V газа Ван-дер-Ваальса совпадает с теплоёмкостью идеального газа и для одного моля ($\nu = 1$) газа Ван-дер-Ваальса даётся выражением

$$C_V = C_{V\text{ид}} = \frac{i}{2} R, \quad (10)$$

где i — число механических степеней свободы газовой молекулы [1], при этом *колебательные* степени свободы, чтобы учесть и среднюю кинетическую, и равную ей среднюю потенциальную энергию колебания, должны считаться за *две* степени свободы.

Установим полученный результат о равенстве теплоёмкостей при постоянном объёме у идеального газа и у газа Ван-дер-Ваальса из более общих соображений. Выражения (5) и (9) позволяют написать для теплоёмкости *произвольного* газа при постоянном объёме

$$C_V = \frac{dU_{\text{ид}}}{dT} + \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T} \right)_V \right] \right)_V dV,$$

или, поскольку $\frac{dU_{\text{ид}}}{dT} = \nu C_{V\text{ид}}$ и (см. (7) и (8))

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left[T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T} \right)_V \right] \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V,$$

то теплоёмкость C_V для ν молей в какой угодно модели газа будет определяться выражением:

$$C_V = \nu C_{V\text{ид}} + \int_{\infty}^V T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV.$$

Как видно из этого выражения, если давление некоторого газа P является линейной функцией температуры, то $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \equiv 0$, интегральное слагаемое исчезает и теплоёмкость C_V такого газа совпадает с теплоёмкостью идеального газа. Давление идеального газа пропорционально T , и давление газа Ван-дер-Ваальса (см. (1)) $P = \frac{\nu RT}{V-\nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}$ тоже линейно зависит от T , поэтому теплоёмкость C_V газа Ван-дер-Ваальса совпадает с теплоёмкостью идеального газа.

Рассмотрим теперь, как определяется теплоёмкость C_P . Из общего выражения для теплоёмкости (4), с учётом выражения (5) для C_V , имеем для для теплоёмкости C_P в изобарном процессе ($P = \text{const}$):

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

откуда для разности теплоёмкостей получаем:

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

или, поскольку из (8) следует, что $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, то мы имеем следующее выражение для разности теплоёмкостей при постоянном давлении и постоянном объёме

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}, \quad (11)$$

справедливое для любой термодинамической системы.

Для одного моля идеального газа из уравнения Менделеева–Клапейрона $PV = RT$ следует: $P = \frac{RT}{V}$ и $V = \frac{RT}{P}$, что после подстановки в 1-е равенство (11) даёт для разности молярных теплоёмкостей идеального газа соотношение Роберта Майера:

$$C_P - C_V = T \cdot \frac{R}{V} \cdot \frac{R}{P} = R \cdot \frac{RT}{PV} = R.$$

Из уравнения газа Ван-дер-Ваальса (1) для одного моля ($\nu = 1$, V — молярный объём)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (12)$$

следует: $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, $T = \frac{1}{R}(V - b)\left(P + \frac{a}{V^2}\right)$ откуда, с учётом (12), получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V-b}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P &= \frac{1}{R}\left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{RV^3}(V-b) = \frac{T}{V-b} - \frac{2a}{RV^3}(V-b) = \\ &= \frac{T}{V-b} \left[1 - \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2\right]. \end{aligned}$$

Подстановка этих выражений во 2-е равенство (11) даёт для разности молярных теплоёмкостей газа Ван-дер-Ваальса:

$$C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2} \quad (13)$$

и, как видно из выражения (13), в отличие от постоянства C_V (см. (10)), молярная теплоёмкость C_P газа Ван-дер-Ваальса зависит и от его температуры T , и от молярного объёма V .

Для количественных оценок удобно переписать знаменатель (13) в безразмерном виде, нормировав входящие туда параметры состояния на их критические значения [1]:

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}} = \frac{27bR}{8a} T, \quad \varphi = \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho} = \frac{V}{V_{\text{кр}}} = \frac{V}{3b},$$

где $\rho = \frac{\mu}{V}$ — плотность газа, V — его молярный объём и μ — молярная масса. Подстановка безразмерных параметров в (13) даёт:

$$C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{9}{4\tau\varphi} \left(1 - \frac{1}{3\varphi}\right)^2} = \frac{R}{1 - \frac{9}{4} \frac{T_{\text{кр}}}{T} \frac{\rho}{\rho_{\text{кр}}} \left(1 - \frac{\rho}{3\rho_{\text{кр}}}\right)^2}, \quad (14)$$

отсюда при $T > T_{\text{кр}}$ ($\tau > 1$), когда газ Ван-дер-Ваальса существует только в газовой фазе [1], следуют неравенства:

$$R \leq C_P - C_V \leq \frac{R}{1 - \frac{1}{\tau}} = \frac{R}{1 - \frac{T_{\text{кр}}}{T}}.$$

Ограничение снизу на разность $C_P - C_V$ получается из (14) при $\varphi = \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho} \rightarrow \infty$, ограничение сверху получается исследованием на экстремум по φ выражения $\frac{9}{4} \frac{T_{\text{кр}}}{T} \frac{\rho}{\rho_{\text{кр}}} \left(1 - \frac{\rho}{3\rho_{\text{кр}}}\right)^2$ из знаменателя (14). Верхнее ограничение на разность $C_P - C_V$ достигается при $\varphi = 1$ и выполняется (при $\tau > 1$) для всех значений объёмов $\varphi \in \left(\frac{1}{3}, \infty\right)$, допускаемых моделью газа Ван-дер-Ваальса.

Значения критической температуры $T_{\text{кр}}$ и критической плотности $\rho_{\text{кр}}$ (а также критического давления $P_{\text{кр}}$) для некоторых газов (взяты из [3] и [4]) приводятся в таблице.

Газ	μ , г/моль	$t_{кр}$, °С	$T_{кр}$, К	$\rho_{кр}$, г/см ³	$P_{кр}$, атм
Азот	28,02	-147,13	126,02	0,311	33,49
Аммиак	17,03	132,4	405,6	0,234	112,0
Аргон	39,94	-122,44	150,71	0,53078	47,996
Водород	2,016	-239,9	33,25	0,03102	12,80
Водяной пар	18,02	374,1	647,3	0,324	218,5
Гелий	4,003	-267,91	5,24	0,0693	2,261
Двуокись азота	46,01	158,2	431,4	0,507	100
Кислород	32,00	-118,8	154,4	0,430	49,7
Ксенон	131,3	16,7	289,9	1,154	58,22
Метан	16,04	-82,1	191,1	0,162	45,8
Неон	20,18	-228,65	44,50	0,4835	26,86
Сероводород	34,08	100,4	373,6	0,351	88,9
Углекислый газ	44,01	30,96	304,1	0,464	72,72
Хлор	70,9	144	417,2	0,573	76,1

Рассмотрим теперь, при каких условиях связь между молярными теплоёмкостями C_P и C_V газа Ван-дер-Ваальса будет в некотором приближении такой же, как в идеальном газе. Из выражения (13) видно, что соотношение Майера $C_P - C_V = R$ будет хорошо выполняться для газа Ван-дер-Ваальса не только тогда, когда высока его температура T и мала его плотность $\rho \sim \frac{1}{V}$ (т.е. когда газ близок к идеальному), но и когда по отдельности: или велика температура газа Ван-дер-Ваальса T , или же мала его плотность ρ .

Запишем выражение (14) в виде

$$C_P - C_V = R(1 + \delta R),$$

где относительная погрешность δR выполнения соотношения Майера для газа Ван-дер-Ваальса при малых погрешностях ($\delta R \ll 1$) даётся, согласно (14), выражением:

$$\delta R \simeq \frac{9}{4\tau\varphi} \left(1 - \frac{1}{3\varphi}\right)^2 = \frac{9}{4} \frac{T_{кр}}{T} \frac{\rho}{\rho_{кр}} \left(1 - \frac{\rho}{3\rho_{кр}}\right)^2 \leq \frac{1}{\tau} = \frac{T_{кр}}{T}, \quad (15)$$

последняя оценка сверху удобна при $T \gg T_{кр}$. Если газ разрежён, то из выражения (15) может быть получено другое приближение, справедливое и при $T \sim T_{кр}$. Из приведённого уравнения Ван-дер-Ваальса [1] для нормированного давления $\pi = \frac{P}{P_{кр}}$ (где $P_{кр}$ — критическое давление)

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2}$$

в случае разрежённого газа ($\varphi \gg 1$) получаем: $\pi \simeq \frac{8\tau}{3\varphi}$, откуда $\varphi \simeq \frac{8\tau}{3\pi}$ и оценка (15) задаётся в этом приближении выражением

$$\delta R \simeq \frac{9}{4\tau\varphi} \simeq \frac{27\pi}{32\tau^2} = \frac{27}{32} \left(\frac{T_{кр}}{T}\right)^2 \frac{P}{P_{кр}},$$

которое применимо при $P \ll P_{кр}$; значения $P_{кр}$ и $T_{кр}$ приведены в таблице.

Выражение (14) для $C_P - C_V$ газа Ван-дер-Ваальса обращается в бесконечность в критической точке (где $\tau = \varphi = 1$). Обращение C_P в бесконечность в критической точке (C_V , см. (10), постоянно) является общим свойством, а не только следствием модели Ван-дер-Ваальса. Действительно, при критической температуре и критическом давлении в термодинамической системе начинается фазовый переход 1-го рода, в процессе которого постоянны и давление, и температура, т.е. изобара здесь совпадает с изотермой ($dT = 0$) и поэтому теплоёмкость C_P , согласно определению (2), обращается в бесконечность. Можно убедиться в

этом и формальным путём: из универсального соотношения между частными производными: $(\frac{\partial V}{\partial T})_P (\frac{\partial T}{\partial P})_V (\frac{\partial P}{\partial V})_T = -1$, или $(\frac{\partial V}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial V})_T = -(\frac{\partial P}{\partial T})_V$ находим:

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

и после подстановки в (11) получаем общее выражение:

$$C_P - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T},$$

очевидно, обращающееся в бесконечность в критической точке, где $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$ и $(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = 0$ (см. [1]).

Список литературы

- [1] Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975.
- [2] И. Пригожин, Д. Кондепуди. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. — М.: Мир, 2002.
- [3] Дж. Кей, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. — М.: Физматгиз, 1962. С. 148–149.
- [4] У. Чайдльс. Физические постоянные. — М.: Физматгиз, 1961. С. 36.