

# О разности $C_P - C_V$ газа Ван-дер-Ваальса

Булыгин В.С.

26 июня 2011 г.

При решении некоторых наших задач, связанных с уравнением Ван-дер-Ваальса, предполагается, что связь между его теплоёмкостями  $C_P$  и  $C_V$  приближённо такая же, как в идеальном газе. Рассмотрим условия, при выполнении которых это приближение выполняется. Теплоёмкость по определению равна отношению количества теплоты  $\delta Q$ , сообщённого термодинамической системе в некотором процессе, к изменению температуры системы  $dT$  в результате проведения над системой этого процесса:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1)$$

Согласно 1-му закону термодинамики

$$\delta Q = dU(T, V) + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV \quad (2)$$

и с его помощью, после подстановки в (1), получаем выражение

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

откуда для теплоёмкости  $C_V$  в изохорном процессе ( $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ ) находим:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \quad (4)$$

Из (3), с учётом (4), имеем для для теплоёмкости  $C_P$  в изобарном процессе ( $P = \text{const}$ ):

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

откуда для разности теплоёмкостей получаем выражение

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P , \quad (5)$$

зависящее как от термического, так и от калорического уравнения состояния.

Преобразуем выражение (5). Для равновесного процесса  $\delta Q = T dS$ , подстановка этого соотношения в 1-й закон (2) даёт уравнение Гиббса  $T dS = dU + P dV$ , из которого после деления на  $T$  получаем:

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

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

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

вычисляя отсюда смешанные производные

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

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 связь между термическим  $P(T, V)$  и калорическим  $U(T, V)$  уравнениями произвольной физической системы:

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

которая после подстановки в (5) даёт следующее выражение для разности теплоёмкостей при постоянном давлении и постоянном объёме

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}, \quad (7)$$

зависящее уже только от термического уравнения состояния.

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 (7) даёт 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 для одного моля

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (8)$$

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 (8), получаем:

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

что, с помощью 2-го равенства (7), даёт для разности молярных теплоёмкостей газа Ван-дер-Ваальса выражение

$$C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTV} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^2}, \quad (9)$$

зависящее от температуры  $T$  и молярного объёма  $V$  газа Ван-дер-Ваальса. Из этого выражения видно, что соотношение Майера  $C_P - C_V = R$  будет выполняться для газа Ван-дер-Ваальса тем лучше не только тогда, когда выше его температура и чем он разреженнее (т.е. чем ближе газ к классическому идеальному газу), но и когда по отдельности или велика температура газа Ван-дер-Ваальса  $T$ , или же мала его плотность  $\rho = \frac{\mu}{V}$  ( $\mu$  — молярная масса газа). Для количественных оценок лучше переписать знаменатель (9) в безразмерном виде, нормировав входящие туда параметры состояния на их критические значения [1]:

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

что после подстановки в (9) даёт:

$$C_P - C_V = \frac{R}{1 - \frac{9}{4\tau\varphi} \left(1 - \frac{1}{3\varphi}\right)^2} = \frac{R}{1 - \frac{9}{4} \frac{T_{кр}}{T} \frac{\rho}{\rho_{кр}} \left(1 - \frac{\rho}{3\rho_{кр}}\right)^2}. \quad (10)$$

Значения критической температуры  $t_{кр}$  и критической плотности  $\rho_{кр}$  (а также критического давления  $P_{кр}$ ) для некоторых газов (взяты из [2] и [3]) приведены в таблице:

Газ	$\mu$ , г/моль	$t_{кр}$ , °C	$T_{кр}$ , К	$\rho_{кр}$ , г/см <sup>3</sup>	$P_{кр}$ , 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

Выражение (10) можно записать в виде

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

где относительная погрешность  $\delta R$  выполнения соотношения Майера для газа Ван-дер-Ваальса при малых погрешностях ( $\delta R \ll 1$ ) даётся, согласно (10), выражением:

$$\delta R \simeq \frac{9}{4\tau\varphi} \left(1 - \frac{1}{3\varphi}\right)^2 = \frac{9}{4} \frac{T_{кр}}{T} \frac{\rho}{\rho_{кр}} \left(1 - \frac{\rho_{кр}}{3\rho}\right)^2 \leq \frac{1}{\tau} = \frac{T_{кр}}{T}, \quad (11)$$

оценка сверху достигается при  $\varphi = 1$  и справедлива при всех объёмах  $\varphi \in (\frac{1}{3}, \infty)$ , допускаемых моделью газа Ван-дер-Ваальса; эта верхняя оценка удобна при  $T \gg T_{кр}$ . Если газ разрежён ( $\varphi \gg 1$ ), то выражение (11) также может быть упрощено 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) в случае разрежённого газа получаем:

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

откуда  $\varphi \simeq \frac{8\tau}{3\pi}$  и оценка (11) задаётся в этом приближении выражением

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

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

Выражение (10) для  $C_P - C_V$  газа Ван-дер-Ваальса обращается в бесконечность в критической точке (где  $\tau = \varphi = 1$ ). Это является общим свойством, а не только следствием модели Ван-дер-Ваальса. Действительно, при критической температуре и критическом давлении в

термодинамической системе начинает происходить фазовый переход 1-го рода, в процессе которого постоянны и температура, и давление, т. е. изобара совпадает с изотермой ( $dT = 0$ ) и поэтому теплоёмкость  $C_P$ , согласно определению (1), обращается в бесконечность. Убедимся 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 (7) 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, §100.
- [2] Дж. Кей, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. — М.: Физматгиз, 1962. С. 148–149.
- [3] У. Чайдльс. Физические постоянные. — М.: Физматгиз, 1961. С. 36.