

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЙ І ЗВ'ЯЗКУ**

**МЕТОДИКА РОЗВ'ЯЗУВАННЯ
ФІЗИЧНИХ ЗАДАЧ**

**Методичний посібник
для самостійної роботи студентів
технічних спеціальностей**

Частина 3

Одеса 2024

УДК 530.1(076)

Автор:

Мірошніченко О.І., ст. викладач кафедри фізико-математичних наук ДУІТЗ.

За загальною редакцією В.І. Ірхи.

Рецензенти:

Воробйова О.М., в.о. зав. кафедрою автоматики та комп'ютерно-інтегрованих технологій, кандидат технічних наук, доцент ДУІТЗ;

Маслєєва Н.В., доцент, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та астрономії ОНУ ім. І.І. Мечникова.

*Рекомендовано до друку Навчально-методичною радою
Державного університету інтелектуальних технологій і зв'язку.
Протокол № 7 від 30 травня 2024 р.*

Мірошніченко О.І. Методика розв'язування фізичних задач: метод. посіб. для самостійної роботи студентів технічних спеціальностей. Ч. 3 / за заг. ред. Ірхи В.І. – Одеса: ДУІТЗ, 2024. – 44 с.

В методичному посібнику «Методика розв'язування фізичних задач» представлено теоретичний матеріал для самостійної роботи студентів спеціальностей 171 – Електроніка; 174 – Автоматизація комп'ютерно-інтегрованих технологій та роботехніка; 175 – Інформаційно-вимірювальні технології; 176 – Мікро- та наносистемна техніка; 275 – Транспортні технології (на автомобільному транспорті). Теоретичний матеріал з теми «Реальні гази та рівняння Ван-дер-Ваальса», а також приклади розв'язування задач з даної теми. Призначений для студентів 1 курсу всіх технічних спеціальностей.

© Мірошніченко О.І., 2024

© ДУІТЗ, 2024

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. РЕАЛЬНІ ГАЗИ. РІВНЯННЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.....	5
2. ПРИКЛАДИ РОЗВ’ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ	19
ДОДАТОК.....	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	43

ВСТУП

Одним із основних факторів, які характеризують якість підготовки студентів – це вміння застосовувати теоретичні знання для вирішення практичних завдань. Цьому найбільш сприяє розв’язування задач різного типу та складності. Саме з ціллю покращити вміння розв’язувати задачі і створений даний посібник. В ньому представлена теорія а також різноманітні приклади розв’язування задач з теми «Реальні гази та рівняння Ван-дер-Ваальса».

1. РЕАЛЬНІ ГАЗИ. РІВНЯННЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

За допомогою рівняння Клапейрона-Менделєєва можна описувати поведінку реальних газів тільки при не надто високих тисках і досить високих температурах. З підвищенням тиску та зниженням температури будуть спостерігатися відхилення від даного рівняння. Наприклад, для молекул азоту буде спостерігатися наступна ситуація, яка відображена в табл. 1:

Таблиця 1. Зміна pV при підвищенні тиску і сталій температурі

p атм.	pV атм*л
1	1,000
100	0,994
200	1,048
500	1,390
1000	2,069

Вказані значення записані при об'ємі в 1 літр, та температурі при 0 С. З рівняння Клапейрона-Менделєєва слідує, що добуток pV є постійною величиною. Насправді, як ми бачимо з таблиці при тиску, який дорівнює 200 атм. вже спостерігається відхилення, які постійно збільшуються з підвищенням тиску і вже при 1000 атм. досягають більш ніж 100%. Чим же зумовлені дані відхилення? Справа в тому, що при виводі рівняння для ідеального газу нехтували розмірами молекул, а також їх взаємодією одна з одною на відстані. В результаті того, що при підвищенні тиску збільшується також і густина (при постійній температурі), то це призводить до того, що зменшується середня відстань між молекулами, а значить і їх розміри і взаємодія між ними становляться суттєвими.

Оцінка розмірів молекул дає величину приблизно $r \approx 10^{-8}$ см. Тоді об'єм однієї молекули ми можемо розрахувати, якщо будемо вважати що молекулу мають форму шару:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} 3,14 \cdot 10^{-24} \approx 4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3.$$

Об'єм всіх молекул, які будуть знаходитися в об'ємі 1 см³ при нормальних умовах буде дорівнювати:

$$4 \cdot 10^{-24} \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \approx 10^{-4} \text{ см}^3,$$

тобто менше об'єму газу в 10000 разів і відповідно їх загальним об'ємом можна знехтувати. При тискові в 5000 атм., якщо поведінку газу досить можна описувати рівнянням Клапейрона-Менделєєва, то об'єм молекул вже дорівнював приблизно $10^{-4} \cdot 5000 = 0,5 \text{ см}^3$, тобто дорівнював вже половині об'єму газу. В цьому випадку доступне місце для руху молекул було би в 2 рази меншим ніж при атмосферному. Очевидно те, що при даних умовах обернена пропорційність між об'ємом та тиском вже не буде справедливою.

Характер взаємодії між молекулами можна описати за допомогою рис. 1.1.

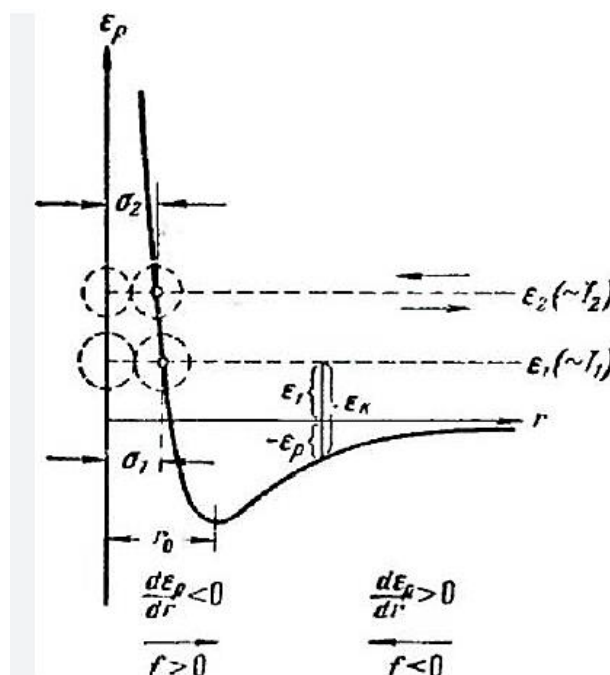


Рис. 1.1. Залежність потенціальної енергії взаємодії між молекулами від відстані

Вважається, що при розходженні молекул на досить велику відстань (формально нескінченість) їх енергія взаємодії дорівнює нулю. Знаючи потенціальну енергію, як функцію від відстані можна визначити силу, з якою молекули діють одна на одну. Для цього достатньо скористатися формулою, яка відома з механіки:

$$f_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial r}.$$

Як відомо, знак мінус в рівняння зумовлюється тим, що дані сили намагаються перевести молекули в стан з мінімальною потенціальною енергією. Відповідно, на відстанях, які перевищують деяку рівноважну відстань r_0 , між молекулами діють сили притягання, а на відстанях які менші r_0 – діють сили відштовхування.

Розглянемо процес зіткнення, використовуючи дану залежність потенціальної енергії. Розмістимо початок координат в центрі однієї молекули. Центр іншої нехай переміщується вздовж вісі r . Друга молекула наближується до першої, рухаючись із нескінченості, а також маючи початковий запас кінетичної енергії, який дорівнює $E_k = \varepsilon_1$. Під час зближення, кінетична енергія даної молекули починає зростати, так як на неї діють сили тяжіння. Але повна енергія системи залишається сталою (ми розглядаємо замкнену систему з двох молекул). Повна енергія повинна дорівнювати $E = E_k + E_p$, і одночасно вона дорівнює ε_1 , так як діє закон збереження. При проходженні молекули точки r_0 сили тяжіння змінюються на сили відштовхування і молекула починає втрачати свою швидкість, причому досить інтенсивно, так як крива для потенціальної

енергії в цій частині йде круто вгору. В момент коли потенціальна енергія становиться рівною повній енергії системи швидкість дорівнює нулю. При цьому центри молекул зближуються на мінімальну можливу відстань. Після зупинки молекули всі явища будуть протікати в зворотному порядку: спочатку молекула набуває прискорення під дією сили відштовхування до тих пір поки не пройде точку r_0 , після цього під дією сили тяжіння вона сповільнюється, поки знову не віддалиться на нескінченість з тієї ж кінетичною енергією $E_k = \varepsilon_1$.

З рис. 1.1 видно, що якщо молекула починає свій рух з нескінченості з більшою початковою кінетичною енергією ε_2 , то мінімальна відстань, на яку зможуть зійтись молекули, буде меншою (тобто ефективний діаметр молекули також буде менше). Таким чином ефективний діаметр молекул залежить від їх середньої енергії, а значить і від температури. З підвищенням температури ефективний діаметр зменшується, внаслідок чого збільшується середня довжина вільного пробігу.

Характер взаємодії молекул, який ми припускали при виводі рівняння стану ідеального газу, не знаходиться у відповідності з потенціальною кривою, яка зображена на рис. 1.1. І справді на відстанях які більше деякої відстані r_0 сили при тяжіння не діють, а при досягненні цієї відстані сили відштовхування стають нескінченими. Такий спрощений розгляд можливий, коли відстані між молекулами досить великі і потенціальна крива на рис.1.1 йде досить полого, тому можна зробити наближення $\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial r} \approx 0$. Якщо ж середня відстань зменшується і з тим збільшується концентрація, роль сил тяжіння збільшується. Одночасно зменшується частина простору, де вільно можуть рухатися молекули. Саме тому рівняння стану газу повинна враховувати наступне – сили тяжіння, а також розміри самих молекул.

Одним з найбільш простих рівнянь, які враховують сили притягування та розміри молекул, є рівняння Ван-дер-Ваальса. Це рівняння було отримано за допомогою внесення поправок в рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$\left(p + \frac{a}{V_{kM}^2}\right)(V_{kM} - b) = RT, \quad (1.1)$$

тут p – тиск, a і b – константи Ван-дер-Ваальса, які мають різне значення для різних газів, і вони визначаються експериментально V_{kM} – об'єм одного кіломоля.

Константа b визначає ту частину об'єму, яка є недоступною для руху молекул внаслідок присутності їх кінцевого об'єму. Ця константа дорівнює чотирьом об'ємам молекули. Це можна зрозуміти з наступних міркувань. Нехай в деякій посудині знаходяться дві молекули. Центр будь-якої молекули не може приблизитися до центру іншої на відстань, яке менше ніж їх діаметр. Таким чином для обох молекули становиться недоступним об'єм, який дорівнює восьми об'ємам молекули. Для однієї молекули відповідно недоступний об'єм, який дорівнює чотирьом об'ємам.

Поправка $\frac{a}{V_{KM}^2}$ дає внутрішній тиск, який зумовлений силами тяжіння між молекулами. Якщо взаємодія між молекулами раптово зникне, то для того щоб утримати газ в початковому об'ємові, необхідно прикласти деякий зовнішній тиск, який би дорівнював внутрішньому. Обернена пропорційність об'ємові можна пояснити наступним чином. Так як сили тяжіння між молекулами досить швидко зменшуються з відстанню, то починаючи з деякої відстані цими силами можна знехтувати. Ця відстань називається радіусом молекулярної взаємодії. Проведемо мислено деяку площину в газіві і розглянемо з якою силою притягуються різні частини газу, які знаходяться по обидві частини цієї уявної площини. Кожна з молекул, що знаходиться з лівої сторони площини притягуються до молекул з правої частини, котрі потрапляють в зону міжмолекулярного радіусу, який виступає за площину. Число подібних молекул, відповідно і сила, яка діє на кожен з молекул, що знаходиться зліва від площини, пропорційна концентрації частинок. З іншого боку, сили з правої сторони діють тільки на ті молекули з лівої, які також потрапляють до радіусу міжмолекулярної взаємодії. І їх кількість, також пропорційна концентрації. Таким чином, сила з якою одна частина газу притягує іншу, а значить і внутрішній тиск пропорційні n^2 . Так як концентрація обернено пропорційна об'єму, то тиск буде обернено пропорційний квадрату об'єму.

Рівняння (1.1) написано для одного кіло моля газу. Його можна переписати для будь-якої кількості молів:

$$\left(p + \frac{a'}{V^2}\right)(V - b') = \nu RT. \quad (1.2)$$

Константи a' та b' – це константи Ван-дер-Ваальса для ν кіломолей.

Так як будь-які реальні гази при зменшенні тиску приближуються по своїм властивостям до ідеальних, то рівняння Ван-дер-Ваальса повинно при наближенні об'єму до нескінченності, переходити до рівняння стану ідеального газу. Якщо винести добуток pV в рівнянні (1.2) за дужки, то отримаємо:

$$pV \left(1 + \frac{a'}{pV^3}\right) \left(1 - \frac{b'}{V}\right) = \nu RT.$$

Із цього рівняння слідує, що якщо ми спрямуємо $V \rightarrow \infty$ то рівняння перетвориться в рівняння Клапейрона-Менделєєва.

Рівняння Ван-дер-Ваальса має цікаві особливості. Якщо в рівнянні (1.2) ми розкриємо скобки та помножимо праву та ліву частину рівняння на добуток $a'b'$, то отримаємо наступне:

$$pV^3 - (b'p + \nu RT)V^2 + a'V = a'b'. \quad (1.3)$$

Дане рівняння кубічне відносно об'єму, причому його коефіцієнти залежать від двох параметрів p та T . Подібне кубічне рівняння з вільним членом і дійсними коефіцієнтами має три розв'язки, причому в залежності від співвідношення між коефіцієнтами ці розв'язки можуть бути всі дійсними, або один розв'язок дійсний, два інших – комплексні. Так як об'єм може бути тільки дійсною величиною, то комплексні розв'язки не мають ніякого сенсу.

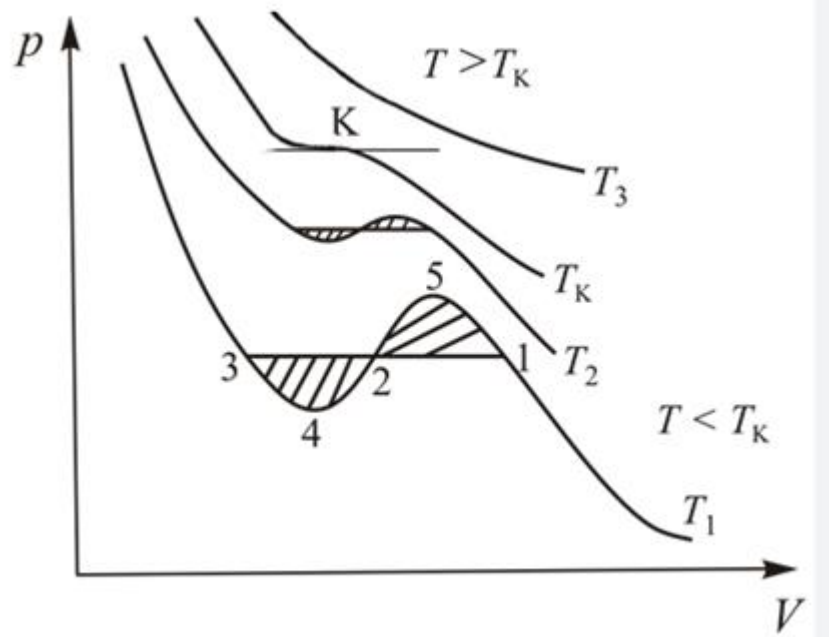


Рис. 1.2. Ізотерми Ван-дер-Ваальса

На рис. 1.2 зображені ізотерми Ван-дер-Ваальса для декількох значень температур. При температурі T_1 для одного і того ж тиску відповідає три значення об'єму (три дійсних розв'язків). При підвищенні температури (див. T_2) відстань між цими різними значеннями об'єму зменшується. При деякій температурі $T_{кр}$ зостається тільки один дійсний розв'язок. Дана точка називається критичною точкою. Для відповідної ізотерми дана точка є точкою перегину (т. К на ізотермі). Вона є паралельною вісі абсцис і саме тому похідна $\frac{dp}{dV} = 0$. Крім цього в точці перегину повинна дорівнювати нулю і друга похідна $\frac{d^2p}{dV^2} = 0$. Розв'яжемо рівняння (1.2) відносно p :

$$p = \frac{RT}{V_{\text{км}} - b} - \frac{a}{V_{\text{км}}^2}. \quad (1.4)$$

Якщо візьмемо похідну від виразу (1.4) по об'єму отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dV_{\text{км}}} &= -\frac{RT}{(V_{\text{км}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{км}}^3}, \\ \frac{d^2p}{dV_{\text{км}}^2} &= \frac{2RT}{(V_{\text{км}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{км}}^4}. \end{aligned}$$

В критичній точці при підстановки $V_{\text{км}} = V_{\text{км кр}}$ та $T = T_{\text{кр}}$ ці вирази повинні дорівнювати нулю:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dV_{\text{км}}} &= -\frac{RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{км кр}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{км кр}}^3} = 0, \\ \frac{d^2p}{dV_{\text{км}}^2} &= \frac{2RT_{\text{кр}}}{(V_{\text{км кр}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{км кр}}^4} = 0. \end{aligned}$$

Разом з рівнянням (1.4) ці рівняння дають наступний розв'язок для критичних величин, а саме:

$$V_{\text{км кр}} = 3b.$$

$$T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}.$$

$$p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}.$$

Таким чином, знаючи константи Ван-дер-Ваальса можна знайти критичні величини і навпаки, знаючи критичні величини можна знайти дані константи. Із виразу для критичних величин знаходимо:

$$p_{\text{кр}} V_{\text{км кр}} = \frac{3}{8} RT_{\text{кр}}.$$

Тим часом згідну рівнянню ідеального газу повинна виконуватися рівність

$$p_{\text{кр}} V_{\text{км кр}} = RT_{\text{кр}}.$$

Щоб отримати експериментальні ізоТЕРМИ необхідно взяти речовину в газовій фазі, розмістити її в посудині з рухомими поршнем і поступово стискати, слідкуючи за тим, щоб температура була постійною. Результати подібних експериментів показані на рис. 1.3 (для температури, що нижча за критичну). Спочатку зі зменшенням об'єму тиск збільшується і хід ізоТЕРМИ добре описується рівнянням Ван-дер-Ваальса. Починаючи з деякого об'єму V_r крива перестає описуватися рівнянням (1.2). З цієї точки тиск перестає змінюватися, сама речовина перестає бути однорідною: частина газу конденсується в рідину. Речовина одночасно знаходиться в двох фазах – газовій та рідинній. При зменшенні об'єму все більше газу переходить у рідину, причому все це відбувається при постійному тиску. Після того, як весь газ перейде до рідкого стану, зменшення об'єму буде приводити до різкого збільшення тиску. Причому хід ізоТЕРМИ вже знову буде відповідати рівнянню (1.2) (але вже наближено).

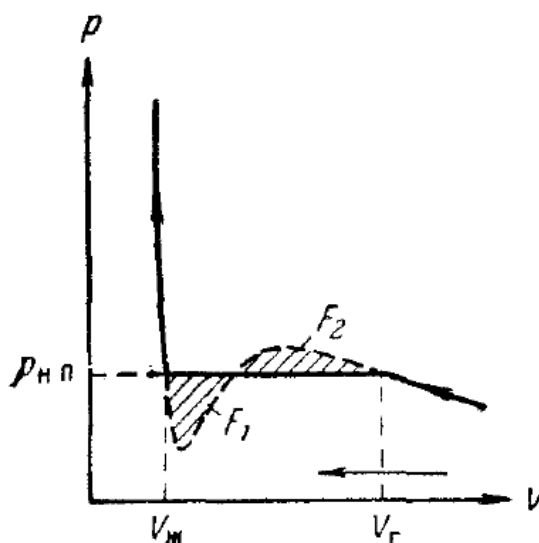


Рис. 1.3. ІзоТЕРМА реального газу

Речовина знову буде однорідною і знаходиться в рідкому стані. Таким чином рівняння Ван-дер-Ваальса дає змогу описувати не тільки стан газу, а й стан рідини.

Зіставлення експериментальних ізоTERM і ізоTERM Ван-дер-Ваальса показує, що вони досить задовільно співпадають при умові, коли речовина знаходиться в одній фазі. Але коли речовина, знаходиться одночасно в двох фазах, вони мають суттєві відмінності. Замість S витка у ізоТЕРМИ Ван-дер-Ваальса у експериментальної ізоТЕРМИ в цій області має прямолінійну горизонтальну ділянку, яка розміщується таким чином, щоб величина площин F_1 і F_2 була однаковою (див. рис. 1.3). На цій частині експериментальної ізоТЕРМИ спостерігається рівновага між двома фазами речовини. Газ (або пар), який знаходиться в рівновазі зі своєю рідиною, називають перенасиченим паром. Тиск, при якому спостерігається дана рівновага, називають тиском насиченого пару. V_r – об'єм газу, який він займає при даному тискові, а $V_{ж}$ – об'єм рідини при тому ж тискові. При будь-якому проміжному значенні об'єму частина речовини буде знаходитися в рідкому стані, а інша частина – в газовому. Нехай маса речовини дорівнює m . Якщо позначити через m_p та m_r масу рідини та газу відповідно, а через $V'_p = \frac{V_p}{m}$ та $V'_r = \frac{V_r}{m}$ так звані питомі об'єми рідини та газу, то можна записати наступну рівність:

$$V = V_p \frac{m_p}{m_p + m_r} + V_r \frac{m_r}{m_p + m_r}.$$

Звідси отримаємо:

$$\frac{m_p}{m_r} = \frac{V_r - V}{V - V_p} = \frac{y}{x},$$

тут y – різниця між поточним об'ємом суміші та об'ємом газу, який він буде займати при тискові, який дорівнює насиченому, x – те саме для рідини (рис. 1.4).

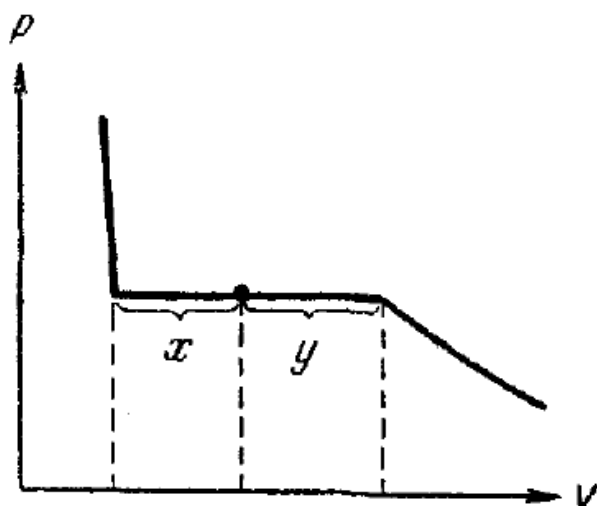


Рис. 1.4. ІзоТЕРМА реального газу з горизонтальною ділянкою

Тобто відношення мас газу (пару) та рідини дорівнює відношенню довжин відрізків на які розділяє горизонтальну частину ізотерми точка, яка відображує поточний стан речовини.

На рис. 1.5 зображенні експериментальні ізотерми для декількох різних температур. Як видно з цього рисунка, горизонтальна частина ізотерми з підвищенням температури зменшується, поки не стягнеться до деякої критичної точки.

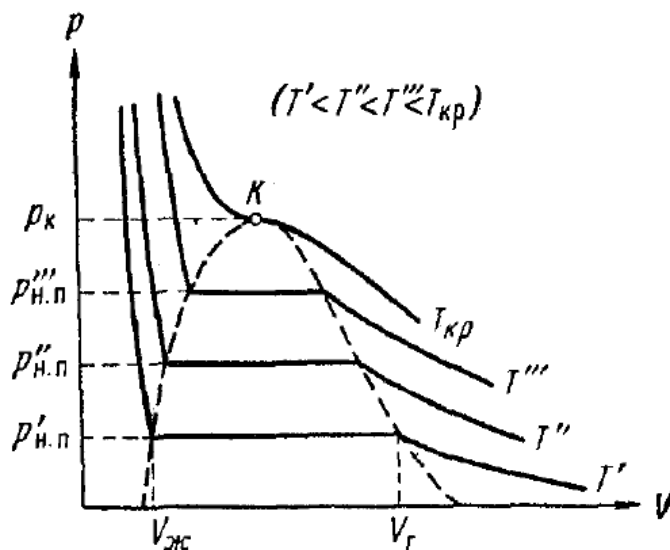


Рис. 1.5. Експериментальні ізотерми

У відповідності з цим зменшується різниця між питомими об'ємами, а також між густиною рідини та густиною насиченого пару. При критичній температурі ця різниця зникає зовсім. Із рис. 1.5 видно, що тиск насиченої пари зростає з підвищенням температури і досягає в критичній точці деякого значення p_k . Після критичної температури поняття насиченої пари вже не має сенсу.

Якщо провести лінію через крайні точки лінійних ділянок експериментальних ізотерм, то отримає криву, яка обмежує область двохфазного стану речовини. Вище цієї кривої речовина однорідна при будь-якому тиску. Критична температура – це температура при якій зникають сили зчеплення між молекулами речовини і рідина буде перетворюватися в пар при будь-якому тиску і об'ємі. Дана крива, а також критична ізотерма, ділять діаграму (p, V) на три області (рис. 1.6).

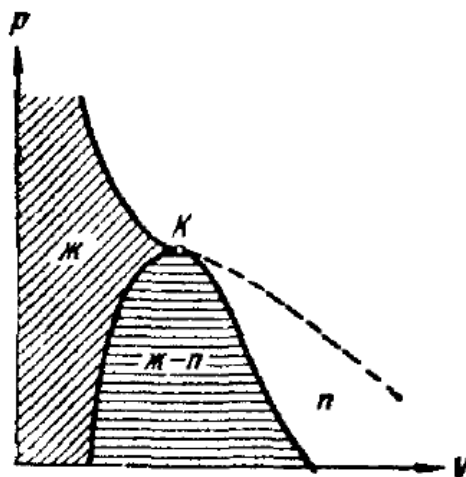


Рис. 1.6. Области фазового стану речовини

Підкривою у вигляді куполу знаходиться двофазний стан речовини – рідина та пар. Область справа від кривої та вище критичної ізоТЕРМИ – це область однорідних газових станів. Також необхідно відмітити область, яка знаходиться під правою частиною критичної ізоТЕРМИ, де знаходиться стан пару. Цей стан відрізняється від газового стану тим, що при ізоТЕРмічному стисканні пар перетворюється в рідину. Для будь-якого стану, що знаходиться вище критичної кривої подібне перетворення неможливе.

Із зіставлення експериментальних кривих, та ізоТЕРМИ Ван-дер-Ваальса, видно що замість S-образного витка (див. рис. 1.2) присутня лінійна ділянка. Це пояснюється нестійкістю однорідних станів, які відповідають ділянці 1-2-3-4-5. Причому нестійкість очевидна на ділянці 2-3, так як похідна $\frac{dp}{dv} > 0$. А це значить, що при збільшенні об'єму тиск також б збільшувався. На ділянці 1-2, та 3-4 похідна $\frac{dp}{dv} < 0$, тому здається, що такий процес міг би мати місце. І насправді, при деяких умовах, стани, що відповідають цим ділянкам можуть існувати. Але вони є нестійкими – достатньо будь-якої неоднорідності (наприклад потрапляння пилінки, або зміни густини внаслідок розповсюдження звукової хвилі) щоб речовина знову розпалася на дві фази. Речовину, що знаходиться у стані, який відповідає ділянці 1-2 називають перегрітою рідиною, а що відповідає ділянці 3-4 – перенасиченим паром. При достатньо низьких температурах виток на ізоТЕРмі може пересікати вісь, та переходити в область від'ємних тисків, тобто речовину розтягує. І такі стани

також можуть бути реалізовані. Розглянемо умови, при яких так звані метастабільні стани речовини можуть мати місце.

Якщо пар не має ніяких сторонніх включень, його перетворення (конденсація) в рідину не почнеться. Для утворення краплі рідини необхідно, щоб велика кількість молекул одночасно підлетіли, одна до одної, на відстань, яка має той же порядок, що і відстань між молекулами в рідині, а це досить малоймовірно. Для перетворення необхідні так звані центри конденсації, які можуть утримувати молекули біля себе. Такими центрами конденсації можуть бути пилинки, а також заряджені частинки (іони).

Якщо очистити перенасичений пар від сторонніх включень та іонів, то він може знаходитися при тискові, який перевищує критичне значення при даній температурі. Такий стан все ж буде нестабільним (метастабільним) – достатньо появи хоч одного центру конденсації і стан буде порушеним, почнеться перехід до двохфазного стану речовини. Перенасичений пар можна отримати, якщо ненасичений різко розширити. Таке розширення повинно відбуватися без теплообміну, і буде супроводжуватися охолодженням пару. Перенасичений пар використовується в камері Вільсона для спостереження треку заряджених частинок. Повітря, що знаходиться в камері, різко розширюють і відбувається охолодження. Пари при цьому перейдуть в метастабільний стан перенасиченої пари. Частинка, яка влітає в камеру, на своєму шляху іонізує молекули та атоми. Перенасичена пара конденсується на цих іонах, утворюючи крапельки рідини, які можна спостерігати.

Розглянемо тепер процес отримання перегрітої рідини. Процес пароутворення, як і процес конденсації, може бути здійсненим на деяких включеннях, наприклад пилінках, або бульбашках газу, що розчинений в даній рідині. Якщо ж рідину ретельно очистити від твердих тіл, та розчиненого газу, то нагріваючи, її можна перевести в стан з тиском, що буде меншим за критичний без процесу кипіння. Це і буде стан перегрітої рідини. Поява будь-якого включення приведе знову до двохфазного стану речовини.

Внутрішня енергія реального газу

Взаємодія між молекулами реального газу обумовлює їх потенціальну енергію, яка буде входити до внутрішньої енергії разом з кінетичною енергією:

$$U = E_k + E_p.$$

Кінетична енергія вже відома, вона дорівнює $E_k = C_V T$, тобто є функцією температури. Взаємна потенціальна енергія буде залежати від середньої відстані між молекулами. Тобто потенціальна енергія буде функцією від об'єму. Таким чином внутрішня енергія буде функцією від двох параметрів – температури та об'єму.

При розширенні газу буде здійснена робота проти сил взаємодії між молекулами. Як відомо з механіки, робота проти внутрішніх сил приводить до зростання внутрішньої енергії. Дану роботу можна записати у наступному вигляді: $dA = p_i dV$, тут p_i – внутрішній тиск, який у випадку Ван-дер-Ваальського газу дорівнює $a/V_{\text{км}}^2$. Приріст потенціальної енергії в даному випадку буде дорівнювати:

$$dE_p = p_i dV = \frac{a}{V_{\text{км}}^2} dV.$$

При інтегруванні даного виразу отримаємо наступне:

$$E_p = -\frac{a}{V_{\text{км}}} + \text{const.}$$

Постійна інтегрування вибирається таким чином, щоб при розходженні молекул на нескінченність (тобто при зростанні об'єму до нескінченності) внутрішня енергія реального газу мала той же вигляд, що і внутрішня енергія ідеального газу. Таким чином постійну інтегрування необхідно взяти рівною нулю. Тоді внутрішня енергія реального газу дорівнює:

$$U = C_V T - \frac{a}{V_{\text{км}}}. \quad (1.5)$$

Тобто внутрішня енергія реального газу зростає як з підвищенням температури, так і з збільшенням об'єму. У випадку розширення, або стиснення газу без теплообміну, то його внутрішня енергія, згідно до першого закону термодинаміки, повинна бути постійною величиною. Ця умова приводить нас до наступного рівняння:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V_{\text{км}}^2} dV = 0.$$

З нього очевидно, що зміна температури та зміна об'єму мають протилежні знаки. А це значить, що при розширенні температура завжди зменшується, а при стисканні завжди збільшується.

Розглянемо так званий ефект Джоуля-Томсона. Пропускаючи газ по теплоізолюваній трубці з пористою перегородкою можна з'ясувати, що його

температура при розширенні змінюється. В залежності від початкових умов, а саме початкового тиску та температури, зміна самої температури може бути як позитивною так і негативною. Якщо температура знижується, то ефект має назву позитивного ефекту Джоуля-Томсона, якщо збільшується – то негативного.

Схема процесу проходження через перегородку показана на рис. 1.7.

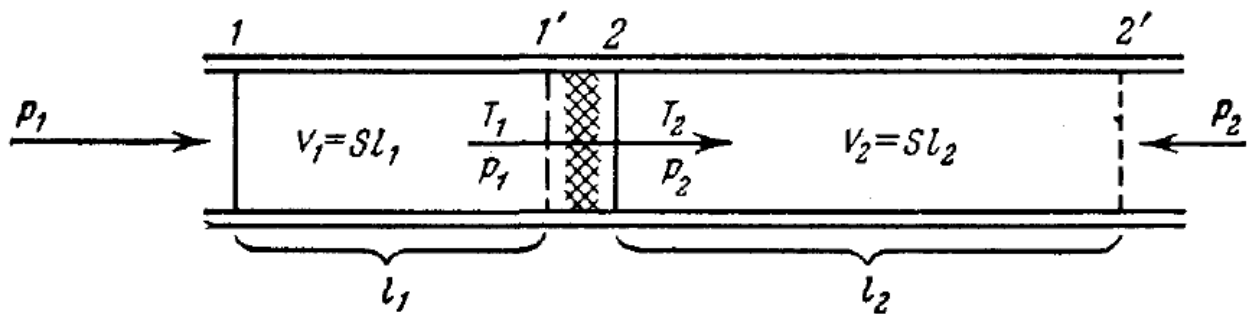


Рис. 1.7. До демонстрації ефекту Джоуля-Томсона

Виділимо частину газу, яка буде обмежена січеннями 1 та 2. Нехай через деякий час дана частина буде вже знаходитися в січеннях 1' та 2'. Оскільки за перегородкою газ буде займати більший об'єм, то січення 2 переміститься на більшу відстань ніж січення 1. Запишемо для даної порції газу перший закон термодинаміки. Розширення газу відбувається без теплообміну, тобто адіабатно. Тому приріст внутрішньої енергії буде здійснюватися за рахунок роботи:

$$U_2 - U_1 = A.$$

Роботу над даною частиною газу здійснює також газ, який знаходиться поряд з нею. Зліва діє сила, яка дорівнює $p_1 S$ і направлена в сторону руху. З правої сторони діє сила $p_2 S$, яка протилежна руху. Таким чином, робота буде дорівнювати:

$$A = p_1 S l_1 - p_2 S l_2.$$

Так як величина $S l_1$ – це об'єм, який займає газ до розширення, а $S l_2$ – об'єм після розширення, то дане рівняння можна переписати у вигляді:

$$A = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Поєднуючи це рівняння з виразом для внутрішньої енергії будемо мати:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2.$$

Тобто в даній ситуації зберігається не внутрішня енергія, а величина $U + pV$. Після розширення газу він матиме більший об'єм, тому його можна вважати ідеальним. Тому можна записати, що $p_2 V_2 = RT_2$ а $U_2 = C_V T_2$. У відповідності з (1.4):

$$p_1 V_1 = \left[\frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a^2}{V_1^2} \right] V_1.$$

Для внутрішньої енергії U_1 матимемо:

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}.$$

Поєднуючи ці рівняння отримаємо наступне:

$$C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} - \frac{a^2}{V_1} = C_V T_2 + RT_2.$$

Третю складову можна записати у вигляді:

$$\frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = \frac{RT_1 (V_1 - b + b)}{V_1 - b} = RT_1 + \frac{RT_1 b}{V_1 - b}.$$

І нарешті для зміни температури матимемо:

$$\Delta T = \frac{1}{C_V + R} \left(\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \right). \quad (1.6)$$

Знак ΔT буде визначатися виразом, який знаходиться в дужках. Нульовий ефект буде спостерігатися при умові

$$\frac{RT_1 b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} = 0. \quad (1.7)$$

Даному рівнянню буде відповідати крива, яка зображена на рис. 1.8.

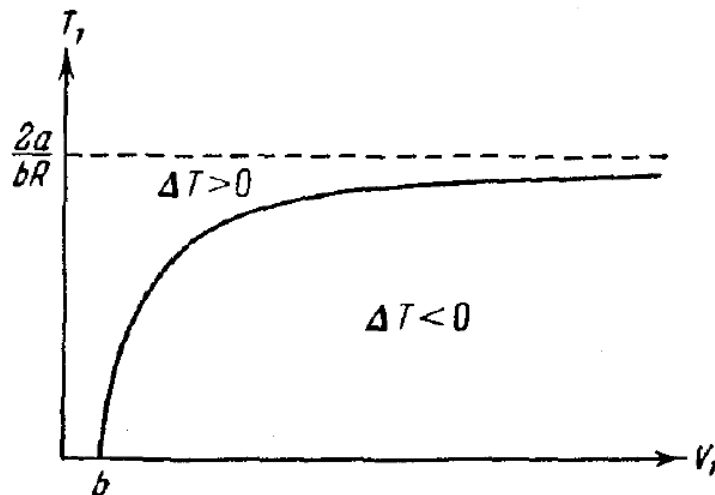


Рис. 1.8 Параметри ефекту Джоуля-Томсона

Точки даної кривої визначають параметри T_1 та V_1 при яких зміна температури дорівнює нулю. Точки що знаходяться вище кривої визначають область в якій $\Delta T > 0$, тобто ефект негативний. Точки, що лежать нижче кривої будуть визначати область де ефект позитивний. Дана крива має назву кривої інверсії.

Тобто початкові значення температури та об'єму газу, що проходить через перегородку будуть визначати знак та величину ефекту. При $T_1 > \frac{2a}{bR}$ ефект завжди буде негативним. При $T_1 < \frac{2a}{bR}$ ефект буде позитивним тільки при досить великому початковому об'ємі (і досить низькому тискові).

Ефект Джоуля-Томсона цілком обумовлюється відхиленням газу від ідеальності. Для ідеального газу $pV = RT$ і умова $U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$ перетворюється в:

$$C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2,$$

звідки слідує, що $T_1 = T_2$.

2. ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ЗАДАЧ

Задача 1. Який тиск необхідно надати вуглекислому газу, який знаходиться при температурі 300 К, щоб його густина стала дорівнювати $\rho = 500$ г/л? Розрахунок провести як для ідеального газу так і для Ван-дер-Ваальського.

Розв'язування. Розглянемо для початку рівняння ідеального газу. Воно має вигляд:

$$PV = \frac{m}{M}RT. \quad (1)$$

Якщо праву та ліву частину розділити на об'єм отримаємо:

$$P = \frac{m}{VM}RT = \rho \frac{1}{M}RT. \quad (2)$$

після підстановки необхідних величини отримаємо, що тиск буде дорівнювати $P = 280$ ат. Тепер скористаємося рівнянням Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{va}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT, \quad (3)$$

тут $\nu = \frac{m}{M}$ – кількість молів даного газу. Звідси:

$$P + \frac{va}{V^2} = \frac{\nu RT}{V - vb} \rightarrow P = \frac{\nu RT}{V - vb} - \frac{va}{V^2} = \frac{\rho RT}{M - \rho b} - \frac{a\rho^2}{M^2}. \quad (3)$$

Для постійних Ван-дер-Ваальса скористаємося табличним значеннями $a = 0,366$ Па · м⁶моль⁻² $b = 42,3 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. І таким чином отримаємо наступне значення для тиску $P = 80$ атм.. Бачимо, що тиск ван-дер-ваальського газу значно менше ніж тиск ідеального газу.

Задача 2. Один моль деякого газу знаходиться в посудині, яка має об'єм $V = 0,250$ л. При температурі $T_1 = 300$ К його тиск дорівнює $p_1 = 90$ атм а при температурі $T_2 = 350$ К тиск $p_2 = 110$ атм.. Знайти постійні Ван-дер-Ваальса для цього газу.

Розв'язування. Запишемо рівняння Ван-дер-Ваальса для обох станів даного газу:

$$\begin{cases} \left(P_1 + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_1 \\ \left(P_2 + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_2 \end{cases} \quad (1)$$

Звідси ми запишемо вирази для тиску:

$$\begin{aligned} P_1 &= RT_1 \frac{1}{V - b} - \frac{a}{V^2}; \\ P_2 &= RT_2 \frac{1}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Наступний наш крок – відняти від другого рівняння перше. Це приведе до наступного виразу:

$$P_2 - P_1 = \frac{R(T_2 - T_1)}{V - b}, \quad (3)$$

звідси:

$$V - b = \frac{R(T_2 - T_1)}{P_2 - P_1} \rightarrow b = V - \frac{R(T_2 - T_1)}{P_2 - P_1}. \quad (4)$$

Отже одну константу ми визначили. Перейдемо тепер до константи a . Для цього ми скористаємося вже отриманими результатами. Якщо ми візьмемо рівняння для $V-b$ і підставимо його до будь-якого з системи рівнянь, що визначають тиск. Наприклад підставимо його до першого рівняння (1):

$$P_1 = T_1 \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} - \frac{a}{V^2}. \quad (5)$$

І вже звідси зможемо визначити константу a :

$$a = \left(T_1 \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} - P_1 \right) V^2. \quad (6)$$

Підставивши необхідні значення нарешті отримаємо значення констант $a = 1,87 \text{ атм} \cdot \text{літр}^2 / \text{моль}^2$ $b = 0,045 \text{ літр} / \text{моль}$. Необхідно відмітити, що ми могли би ви визначити константу a і через підстановку виразу для $V-b$ в рівняння для тиску p_2 – це нічого б не змінило.

Задача 3. Один моль азоту знаходиться в посудині об'ємом 1 літр. Необхідно знайти при якій температурі помилка в тискові, який буде визначатися станом ідеального газу, буде дорівнювати 10% по відношенню до рівняння Ван-дер-Ваальса. Також визначити тиск газу приданій температурі.

Розв'язування. Розглянемо рівняння стану ідеального газу, а також рівняння Ван-дер-Ваальса:

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

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

Визначимо з цих рівнянь тиск:

$$\begin{cases} p = \frac{RT}{V} \\ p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \end{cases} \quad (3)$$

А тепер використаємо ту мову, що тиск повинен відрізнятись на 10%:

$$p = \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) (1 + \eta) = \frac{RT}{V}, \quad (4)$$

тут $\eta = 0,1$.

Звідси:

$$\frac{a(1 + \eta)}{V^2} = RT \left[\frac{-1}{V} + \frac{1 + \eta}{V - b} \right] = RT \frac{\eta V + b}{V(V - b)}. \quad (5)$$

І для температури будемо мати наступне:

$$T = \frac{a(1 + \eta)(V - b)}{RV(\eta V + b)} = \frac{1,35 * 1,1 * (1 - 0,39)}{0,082 * 0,139} = 125 \text{ K.} \quad (6)$$

Тепер визначимо тиск при даній температурі для газу, який визначається рівнянням Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} = \frac{a(1 + \eta)}{V(\eta V + b)} - \frac{a}{V^2} = \\ &= \frac{a}{V^2} \frac{(V + \eta V - \eta V - b)}{(\eta V + b)} = \frac{a}{V^2} \frac{V - b}{(\eta V + b)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Підставивши необхідні величини отримаємо для тиску наступну величину $p = 9,3 \text{ атм.}$

Задача 4. Знайти коефіцієнт ізотермічного стиснення Ван-дер-Ваальського газу, як функцію від об'єму V , при температурі T . За визначенням коефіцієнт ізотермічного стиснення: $\psi = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$.

Розв'язування. Як і раніше скористаємося рівнянням Ван-дер-Ваальса:

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

Ми можемо розв'язати дану задачу декількома способами. Один з них – це виразити тиск через дане рівняння:

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

Наступний крок – візьмемо похідну по об'єму:

$$\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{RT}{(V - b)^2} - \frac{2a}{V^3}. \quad (3)$$

Помножимо це вираз на об'єм зі знаком мінус:

$$-V \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{RTV}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^2}. \quad (4)$$

А тепер просто перевернемо праву і ліву частину:

$$\begin{aligned} \frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} &= \frac{1}{\frac{2a}{V^2} - \frac{RTV}{(V - b)^2}} = \frac{1}{\frac{2a(V - b)^2 - RTV^3}{V^2(V - b)^2}} = \\ &= \frac{V^2(V - b)^2}{2a(V - b)^2 - RTV^3}, \end{aligned} \quad (5)$$

а значить наш коефіцієнт ізотермічного стиснення дорівнює:

$$\psi = \frac{V^2(V - b)^2}{2a(V - b)^2 - RTV^3}. \quad (6)$$

Можна піти іншим шляхом. А саме виразити із рівняння Ван-дер-Ваальса об'єм, а не тиск. Тоді отримаємо:

$$\begin{aligned} \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) &= RT \rightarrow pV - bp + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = \\ &= RT \rightarrow pV^3 - V^2pb + aV - ab = RTV^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Звідси матимемо:

$$\begin{aligned} pV^3 - V^2pb + aV - ab - RTV^2 &= 0 \rightarrow \\ \rightarrow pV^3 - V^2(pb + RT) + aV - ab &= 0, \end{aligned} \quad (8)$$

тобто отримуємо кубічне рівняння відносно V . Зведемо його до канонічного вигляду, щоб отримати змогу розв'язати дане рівняння:

$$V^3 + lV + q = 0, \quad (9)$$

тут:

$$l = \frac{a}{p} - \frac{(pb + RT)^2}{3p^2}; q = \frac{-2(pb + RT)^3}{27p^3} + \frac{(pb + RT)a}{3p^2} - \frac{ab}{p}. \quad (10)$$

Таким чином ми маємо можливість скористатися формулами Кардано для розв'язку даного рівняння. Згідно ним у нас буде три можливі значення:

$$V_1 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{l^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{l^3}{27}}} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} V_{2,3} = -\frac{1}{2} &\left(\sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{l^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{l^3}{27}}} \right) \\ &+ \frac{i\sqrt{3}}{2} \left(\sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{l^3}{27}}} - \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{l^3}{27}}} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Розв'язавши ці рівняння, та підставивши відповідні вирази, знайдемо залежність об'єму від тиску і зможемо знайти коефіцієнт ізотермічного стиснення. Як бачимо цей спосіб значно складніший за перший, тому використовувати його не доцільно.

Задача 5. Знайти роботу, яку здійснює один моль газ, що описується рівнянням Ван-дер-Ваальса, при його ізотермічному розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 при температурі T .

Розв'язування. Як завжди будемо користуватися рівнянням Ван-дер-Ваальса. Так як робота, згідно означенню дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad (1)$$

то нам достатньо виразити тиск як функцію від об'єму:

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

і підставити його до першого рівняння:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \ln(V-b) \left\{ \frac{V_2}{V_1} + \frac{a}{V} \right\}_{V_1}^{V_2} =$$

$$= RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (3)$$

Таким чином робота буде дорівнювати: $A = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$.

Задача 6. Один моль кисню розширили від об'єму $V_1 = 1$ л до об'єму $V_2 = 5$ л при постійній температурі $T = 290$ К. Визначити приріст внутрішньої енергії газу, та кількість теплоти, що була поглинена в результаті. Газ описується рівнянням Ван-дер-Ваальса.

Розв'язування. Для внутрішньої енергії скористаємося рівнянням (1.6)

$$U = C_V T - \frac{a}{V}, \quad (1)$$

так як процес є ізотермічним то зміна внутрішньої енергії буде відбуватися згідно рівнянню:

$$dU = \frac{a}{V^2} dV. \quad (2)$$

Таким чином отримаємо:

$$U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (3)$$

Для того щоб знайти теплоту скористаємося першим законом термодинаміки:

$$Q = A + \Delta U. \quad (4)$$

Робота визначається рівнянням:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV =$$

$$= RT \ln(V-b) \left\{ \frac{V_2}{V_1} + \frac{a}{V} \right\}_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (2)$$

Тепер будемо мати:

$$Q = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}. \quad (3)$$

Підставивши необхідні значення отримаємо відповідь.

Задача 7. Знайти для газу, що описується рівнянням Ван-дер-Ваальса, рівняння адіабати в координатах T, V , та різницю молярних теплоємностей $C_p - C_V$ як функцію T, V .

Розв'язування. Так як процес адіабатний, то буде виконуватися рівність:

$$dQ = dU + dA = 0. \quad (1)$$

Зміну внутрішньої енергії можна записати у вигляді:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (2)$$

Елементарна робота буде даватися виразом:

$$dA = \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV. \quad (3)$$

Поєднуючи ці два рівняння отримаємо:

$$dU + dA = \frac{RTdV}{V-b} - \frac{adV}{V^2} + C_V dT + \frac{a}{V^2} dV = C_V dT + \frac{RTdV}{V-b}. \quad (4)$$

Розділимо це рівняння на C_V і T :

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V-b} = 0. \quad (5)$$

Якщо тепер проінтегрувати ліву та праву частину за відповідними змінними, то отримаємо:

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln(V-b) = C, \quad (6)$$

тут C – деяка постійна.

Це рівняння можна звести до наступного:

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = C_1, \quad (7)$$

тут $C_1 = \ln C$.

Таким чином, ми отримали рівняння адіабати в необхідних координатах. Тепер необхідно знайти молярні теплоємності. Для цього використаємо вираз для внутрішньої енергії, а саме:

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV. \quad (8)$$

З іншого боку можемо також скористатися виразом для теплоти:

$$dQ = C_V dT + \frac{RT}{V-b} dV. \quad (9)$$

так як, за означенням, теплоємність повинна дорівнювати $c = \frac{\partial Q}{\partial T}$, то для ізобарного процесу буде справедлива рівність:

$$C_p = C_V + \frac{RT}{V-b} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (10)$$

Звідси видно, що

$$C_p - C_V = \frac{RT}{V-b} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (11)$$

нам залишилося знайти компоненту $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ і отримаємо відповідь. Для цього скористаємося рівнянням Ван-дер-Ваальса і виразимо тиск через інші змінні:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (12)$$

проведемо диференціювання останнього виразу, з урахуванням того, що тиск є незмінною величиною:

$$0 = \left(-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^2}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{R}{V-b}. \quad (13)$$

Звідси

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\frac{RT}{V} - b}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}} = \frac{V-b}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} \quad (14)$$

Таким чином отримаємо:

$$C_p - C_v = \frac{R}{V-b} \frac{V-b}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} \quad (15)$$

Це і буде нашою відповіддю.

Задача 8. Два балони, які є ізольовані від зовнішнього середовища, з'єднанні між собою трубою з краном. В одному балоні, який має об'єм $V_1 = 10$ л знаходиться $\nu = 2,5$ молів вуглекислого газу. Другий балон має об'єм $V_2 = 100$ л та в ньому встановлений високий вакуум (тиск можна вважати приблизно рівним нулю). Кран відкрили і газ розширився (адіабатичний процес). Знайти зміну температури даного газу, якщо він описується рівнянням Ван-дер-Ваальса.

Розв'язування. Скористаємося першим законом термодинаміки. Так як процес адіабатичний, то можемо записати:

$$U_2 - U_1 + A = 0, \quad (1)$$

тут U_2, U_1 – внутрішня енергія до і після перетікання газу.

Так як розширення відбувалося у вакуум, то робота повинна дорівнювати нулю (відсутня будь-яка зовнішня сила, яка протидіє або сприяє розширенню). Саме тому наше рівняння матиме наступний вигляд:

$$U_2 - U_1 = 0 \rightarrow U_2 = U_1. \quad (2)$$

Використовуючи вираз для внутрішньої енергії $U = \nu C_V T - \frac{av^2}{V}$, знаходимо:

$$\begin{aligned} \nu C_V T_2 - \frac{av^2}{V_2 + V_1} &= \nu C_V T_1 - \frac{av^2}{V_1} \rightarrow C_V (T_2 - T_1) = \\ &= \left(\frac{a}{V_2 + V_1} - \frac{a}{V_1} \right) \nu = \frac{-aV_2 \nu}{V_1(V_2 + V_1)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Звідси, якщо використати умову $C_V = \frac{1}{\gamma-1} R$ (γ – показник адіабати), то отримаємо:

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \frac{-a(\gamma-1)V_2 \nu}{RV_1(V_2 + V_1)} = -3K, \quad (4)$$

тобто матимемо охолодження газу.

Задача 9. Яку кількість теплоти необхідно надати $\nu = 3$ молям вуглекислого газу, щоб при його розширенні у вакуум від об'єму $V_1 = 5$ л до $V_2 = 10$ л його температура не змінилася?

Розв'язування. Скористаємося першим законом термодинаміки. Зміна внутрішньої енергії, а також робота яка здійснюється над газом (або яку здійснює газ) пов'язанні співвідношенням:

$$U_2 - U_1 + A = Q. \quad (1)$$

Так як відсутня будь-яка сила, яка сприяє, чи направлена супротив розширення, то дане рівняння: $U_2 - U_1 = Q$. В даному випадку змінна внутрішньої енергії повинна відбуватися за рахунок зміни об'єму (так як температура постійна). Таким чином будемо мати:

$$Q = -\frac{a\nu^2}{V_2} - \left(-\frac{a\nu^2}{V_1}\right) = a\nu^2 \frac{V_2 - V_1}{V_1 V_2}. \quad (2)$$

Підставивши величини, отримаємо $Q = 3$ кДж.

Задача 10. Знайти тиск, який обумовлений силами взаємодії молекул газу, який має кількість речовини в 1 кіломоль, та знаходиться при нормальних умовах. Критична температура, та критичний тиск дорівнюють $T_k = 417$ К $p_k = 7,7$ МПа.

Розв'язування. За визначенням тиск, який зумовлений силами взаємодії молекул, дорівнює:

$$p_i = \left(\frac{m}{M}\right)^2 \frac{a}{V^2} = \nu^2 \frac{a}{V^2}. \quad (1)$$

Нам необхідно знайти два параметра – постійну a Ван-дер-Ваальсу, та об'єм газу. Постійну знайдемо з рівняння, яке пов'язує значення критичних параметрів і відповідних констант, а саме:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad (2)$$

звідси можемо записати:

$$a = \frac{27T_k^2 R^2}{64p_k}, \quad (3)$$

таким чином отримаємо для рівняння:

$$p_i = \nu^2 \frac{27T_k^2 R^2}{V^2 64p_k}. \quad (4)$$

Так як газ знаходиться при нормальних умовах, то для знаходження об'єму доцільно використовувати рівняння Клапейрона-Менделєєва:

$$pV = \nu RT \rightarrow V = \frac{\nu RT}{p}, \quad (5)$$

тоді наше рівняння перепишеться у вигляді:

$$p_i = \frac{27\nu^2 T_k^2 R^2 p^2}{64p_k \nu^2 R^2 T^2} = \frac{27T_k^2 p^2}{64p_k T^2}. \quad (6)$$

Підставивши відповідні величини отримаємо відповідь: $p_i = 1,31$ кПа.

Задача 11. Для водню сили взаємодії між молекулами є незначними. Основну роль грають розміри молекул. Записати рівняння для такого газу. Яка похибка буде при обчисленні кількості водню, що знаходиться при температурі $t = 0^\circ\text{C}$ та тиску $p = 280\text{ МПа}$, якщо не враховувати об'єм молекул даного газу?

Розв'язування. Так як сили взаємодії між молекулами незначні, то можна не враховувати додатковий тиск в рівнянні Ван-дер-Ваальса:

$$p(V - v'b) = v'RT, \quad (1)$$

з нього можна отримати вираз для кількості речовини:

$$v' = \frac{pV}{RT + pb}, \quad (2)$$

а тепер розглянемо рівняння ідеального газу і обчислимо кількість речовини:

$$pV = vRT \rightarrow v = \frac{pV}{RT}. \quad (3)$$

порівнюючи два рівняння знайдемо похибку при заміні рівняння Ван-дер-Ваальса на рівняння Клапейрона-Менделєєва:

$$\delta = \frac{v - v'}{v'} = \frac{\frac{pV}{RT} - \frac{pV}{RT + pb}}{\frac{pV}{RT + pb}} = \frac{pb}{RT}, \quad (4)$$

підставляючи відповідні величини отримаємо, що $\delta = 0,33$ тобто 33%. Тобто бачимо, що похибка при таких тисках вже досить велика.

Задача 12. Кількість $v = 1$ кмоль кисню знаходиться при температурі $t = 27^\circ\text{C}$ і тиску $p = 10\text{ МПа}$. Знайти об'єм газу. Газ в даному випадку описується рівнянням Ван-дер-Ваальса.

Розв'язування. Для того, щоб знайти об'єм із рівняння Ван-дер-Ваальса необхідно розв'язати рівняння третьої степені:

$$pV^3 - V^2(pb + RT) + aV - ab = 0. \quad (1)$$

що є досить громіздкою задачею і також ми отримали б три розв'язки, один з котрих відповідав би газовому стану речовини. Тому краще використати якийсь інший метод. В даному випадку скористаємося методом послідовних наближень. Із рівняння Ван-дер-Ваальса будемо мати для об'єму:

$$V = \frac{vRT}{p + v^2 a/V^2} + vb = \frac{vRT}{p + p_i} + vb, \quad (2)$$

тут $p_i = v^2 a/V^2$ тиск обумовлений взаємними силами при тяжінні між молекулами.

У якості першого наближення можемо взяти об'єм отриманий із рівнянням Клапейрона-Менделєєва:

$$V_1 = \frac{vRT}{p} = 0,24\text{ м}^3 \rightarrow p_{i1} = \frac{v^2 a}{V_1^2} = 2,4\text{ МПа}. \quad (3)$$

Підставляючи це значення в наше рівняння, отримаємо вже друге наближення:

$$V_2 = \frac{\nu RT}{p + p_{i1}} + \nu b = 0,232 \text{ м}^3. \quad (4)$$

І знову ми повторюємо дану процедуру, а саме знаходимо значення $p_{i2} = \frac{\nu^2 a}{V_2^2}$, знову підставляємо у формулу для об'єму і знаходимо третє наближення і т.д.. Після декількох подібних підстановок, отримаємо нарешті нашу відповідь $V = 0,231 \text{ м}^3$. Подібний метод зручно використовувати за допомогою ЕРМ, де кількість подібних ітерацій можна задати стільки скільки потрібно.

Задача 13. В посудині об'ємом $V = 10$ л знаходиться азот масою $m = 0,25$ кг, який має температуру $t = 27$ С. Яку частину тиску газу становить тиск, який обумовлений взаємодією молекул? Яку частину від об'єму посудини становить об'єм усіх молекул газу?

Розв'язування. Тиск, який обумовлений силами взаємодії молекул, дається рівнянням:

$$p_i = \frac{\nu^2 a}{V^2}. \quad (1)$$

Із рівняння Клапейрона-Менделєєва знаходимо тиск:

$$p = \nu \frac{RT}{V}. \quad (2)$$

І таким чином можемо знайти співвідношення:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{\frac{\nu^2 a}{V^2}}{\nu \frac{RT}{V}} = \nu \frac{a}{RTV} = 0,049, \quad (3)$$

тобто дорівнює 4,9 %. Тепер перейдемо до об'єму. Власний об'єм молекул знайдемо скориставшись постійною Ван-дер-Ваальса b , яка дорівнює об'єму однієї молекули помножену на чотири. Таким чином:

$$\left(p + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT \rightarrow \nu b = 4V_1 \rightarrow V_1 = \frac{\nu b}{4}. \quad (4)$$

Тоді відношення об'ємів:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{\nu b}{4V} = 0,0085. \quad (5)$$

Задача 14. Газ, який має кількість речовини $\nu = 0,5$ кмоль, та об'єм $V_1 = 1 \text{ м}^3$. При розширенні газу до об'єму $V_2 = 1,2 \text{ м}^3$ була здійснена робота проти сил взаємодії між молекулами, яка мала величину $A = 5,684$ кДж. Знайти постійну Ван-дер-Ваальса a .

Розв'язування. За означенням робота, яка здійснюється над газом, дорівнює:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1)$$

В даному випадку тиск буде дорівнювати $p = p_i = v^2 \frac{a}{V^2}$. Тому інтегрування дасть наступне рівняння:

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

Звідси:

$$a = \frac{1}{v^2} \frac{A V_1 V_2}{V_2 - V_1}. \quad (3)$$

Звідси отримаємо значення константи, після підстановки необхідних величин: $a = 0,136 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$.

Задача 15. Кількість газу $v = 0,5$ кмоль, який є трьохатомним, адіабатно розширюється в вакуумі від $V_1 = 0,5 \text{ м}^3$ до об'єму $V_2 = 3 \text{ м}^3$. Температура газу при цьому знижується $\Delta T = 122 \text{ К}$. Знайти постійну a з рівняння Ван-дер-Ваальса.

Розв'язування. Для початку знайдемо роботу розширення газу:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} v \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Rv\Delta T}{\gamma - 1}, \quad (1)$$

тут $\gamma = \frac{i+2}{i}$ – показник адіабати.

Звідси $\gamma - 1 = \frac{i+2}{i} - 1 = \frac{2}{i}$. Таким чином робота буде дорівнювати:

$$A = \frac{Rv\Delta T i}{2}. \quad (2)$$

З іншого боку робота повинна дорівнювати:

$$A = \int p_i dV = \int v^2 \frac{a}{V^2} dV = v^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (3)$$

Прирівнюючи два вирази отримаємо:

$$\frac{Rv\Delta T i}{2} = v^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \rightarrow a = \frac{R\Delta T i}{2v \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)}. \quad (4)$$

Так як газ є трьохатомним, то $i = 6$ і відповідно константа буде мати наступне значення $a = 0,364 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{моль}^2$.

Задача 16. Яку частина об'єму ампули повинен заповнювати рідкий ефір при температурі 20 С , щоб при критичній температурі $T_k = 467 \text{ К}$ весь об'єм ампули був заповнений ефіром у критичному стані? Молярна маса ефіру $M = 74 \cdot 10^{-2} \text{ кг/моль}$, густина рідкого ефіру $\rho = 0,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Критичний тиск $p_k = 3,6 \cdot 10^3 \text{ кПа}$.

Розв'язування. У критичному стані об'єм ефіру дорівнює об'єму ампули, а саме:

$$V_k = vV_{ok}, \quad (1)$$

тут V_{ok} – молярний критичний об'єм. Критичні параметри моля речовини пов'язанні між собою співвідношенням:

$$\frac{8 p_k V_{ok}}{3 T_k} = R. \quad (2)$$

Звідси можемо записати, що :

$$V_{ok} = \frac{3 T_k R}{8 p_k}. \quad (3)$$

Відповідно, сам об'єм:

$$V_k = \nu \frac{3 T_k R}{8 p_k} \quad (4)$$

об'єм рідкого ефіру, що знаходиться в ампулі при температурі 20 С визначається формулою $V_0 = \frac{m}{\rho}$. Тому:

$$\frac{V_0}{V_k} = \frac{8 p_k M}{3 T_k R \rho}, \quad (5)$$

так як $\nu = \frac{m}{M}$. Підставивши всі необхідні величини будемо мати $\frac{V_0}{V_k} = 0,25$.

Задача 17. Яку кількість теплоти необхідно надати одному молу газу Ван-дер-Ваальса, щоб при розширенні від об'єму V_1 до об'єму V_2 в пустоту, його тиск залишився сталим.

Розв'язування. Будемо вважати, що процес розширення даного газу в пустоту є ізотермічним. В такому випадку при збільшенні об'єму від V_1 до об'єму V_2 тиск повинен падати. Для забезпечення сталості тиску необхідно при кінцевому сталому об'ємі підвести деяку кількість теплоти. Ця кількість теплоти буде даватися наступним виразом:

$$\Delta Q_1 = C_V \Delta T. \quad (1)$$

Для того щоб знайти зміну температури необхідно розглянути рівняння стану для початку і кінця процесу:

$$\begin{cases} \left(p + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) = R T_1; \\ \left(p + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) = R T_2. \end{cases} \quad (2)$$

Звідси зміна температури:

$$\Delta T = \frac{\left(p + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) - \left(p + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b)}{R} \quad (3)$$

і таким чином енергія:

$$\Delta Q_1 = C_V \frac{\left(p + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) - \left(p + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b)}{R}. \quad (4)$$

Окрім кількості теплоти ΔQ_1 до газу Ван-дер-Ваальсу необхідно кількість теплоти ΔQ_2 для компенсації охолодження, тобто зменшення температури при

розширенні газу. Так як зовнішній тиск дорівнює нулю, то робота по розширенню також буде дорівнювати нулю. З першого закону термодинаміки випливає те, що і зміна внутрішньої енергії також дорівнює нулю (так як процес є адіабатним). Внутрішня енергія газу Ван-дер-Ваальса дорівнює:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}, \quad (5)$$

тоді згідно умови задачі матимемо:

$$dU = 0 \rightarrow C_V dT + \frac{a}{V^2} dV = 0. \quad (6)$$

Інтегруючи це рівняння отримаємо:

$$C_V \Delta T = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (7)$$

і нарешті матимемо, що зміна температури

$$\Delta T = - \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (8)$$

і зміна енергії:

$$\Delta Q_2 = -a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (9)$$

Величина ΔQ_2 чисельно дорівнює зменшенню кінетичної енергії, яка витрачається на роботу проти сил міжмолекулярної взаємодії притягання. Повна кількість теплоти буде дорівнювати сумі двох енергій:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = \\ &= C_V \frac{\left(p + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) - \left(p + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b)}{R} - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \end{aligned} \quad (10)$$

Задача 18. Знайти вираз для зміни ентропії одного моля газу Ван-дер-Ваальса при переході зі стану з параметрами p_1, V_1, T_1 до стану з параметрами p_2, V_2, T_2 .

Розв'язування. За означенням зміна ентропії будь-якого газу дається наступним виразом:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

Для одного моля газу Ван-дер-Ваальса запишемо перший закон термодинаміки:

$$\delta Q = dU + p dV = d \left(C_V T - \frac{a}{V} \right) + p dV \quad (2)$$

після диференціювання першого доданку будемо мати:

$$\delta Q = C_V dT + \left(p + \frac{a}{V^2}\right) dV. \quad (3)$$

З рівняння стану одного моля газу Ван-дер-Ваальса знаходимо:

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V - b}. \quad (4)$$

Тоді теплота:

$$\delta Q = C_V dT + \frac{RTdV}{V - b}. \quad (5)$$

Таким чином зміна ентропії газу буде дорівнювати:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V - b} dV = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}. \quad (6)$$

Задача 19. Один моль одноатомного неідеального газу вільно розширюється в пустоту. Визначити зміну температури через початковий та кінцевий об'єм та сталі Ван-дер-Ваальса. Оцінити зміну ентропії.

Розв'язування. При вільному розширенні робота не виконується і саме тому зміна внутрішньої енергії дорівнює $dU = 0$ (це напряду впливає із першого закону термодинаміки). Внутрішня енергія одного моля газу:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (1)$$

За допомогою диференціювання отримаємо:

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

А вже звідси можемо записати зміну температури:

$$dT = -\frac{a}{C_V} \frac{dV}{V}. \quad (3)$$

Інтегруючи це вираз отримаємо знаходимо:

$$T_2 - T_1 = -\frac{a}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right). \quad (4)$$

Тут V_2, V_1 – кінцевий та початковий об'єм газу відповідно.

Тепер перейдемо до пошуку ентропії. Вільне розширення є необоротним процесом. Щоб знайти зміну ентропії ΔS , потрібно розглядати такий оборотний процес, який би зв'язував початковий та кінцевий стан. Результат не залежить від самого процесу, бо ентропія є функцією стану. Зручно проаналізувати, що складається із ізотермічного розширення від об'єму V_1 до V_2 і ізохорного охолодження до початкової температури. Виходячи з цього матимемо наступне:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (5)$$

зміну ентропії можна подати у наступному вигляді:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\left(\frac{a}{V^2} + p\right)}{T_1} dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}. \quad (6)$$

Перший доданок описує зміну ентропії під час розширення при постійній температурі T_1 , другий доданок – при охолодженні до об'єму V_1 . Для ізотермічного процесу:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT_1 \quad (7)$$

звідси:

$$p + \frac{a}{V^2} = \frac{RT_1}{V - b} \quad (8)$$

підставляючи цей вираз у рівняння для ентропії отримаємо:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{(V - b)T_1} dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (9)$$

Якщо знехтувати постійною Ван-дер-Ваальса то зміна ентропії буде мати наступний вигляд:

$$\Delta S \approx C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (10)$$

Задача 20. Визначити додатним чи від'ємним буде ефект Джоуля-Томсона одного молю газу Ван-дер-Ваальса для випадків, коли: а) $a = 0$; б) $b = 0$. Вважати зміну температури малою і знехтувати вищими степенями сталих.

Розв'язування. Припустимо, що під час ефекту Джоуля-Томсона газ переходить з об'єму V_1 в інший об'єм V_2 при малому перепаді тиску. Параметри стану одного моля газу змінюються від p_1, V_1, T_1 до p_2, V_2, T_2 . Зміна температури та тиску є незначною, а саме $dT = T_2 - T_1$ і $dp = p_2 - p_1$. Величина $dp \ll p$ $dT \ll T$.

Врахуємо той факт, що величина:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (1)$$

є постійною. Звідси зміна внутрішньої енергії:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (2)$$

Використовуючи рівняння Ван-дер-Ваальса отримаємо:

$$p_1 V_1 = p_1 b - \frac{a}{V_1} + RT_1; \quad (3)$$

$$p_2 V_2 = p_2 b - \frac{a}{V_2} + RT_2 = (p_1 - dp)b - \frac{a}{V_2} + R(T_1 + dT). \quad (4)$$

Внутрішня енергія газу в початковому та кінцевому станах відповідно дорівнює:

$$U_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1}; \quad (5)$$

$$U_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2} = C_V (T_1 + dT) - \frac{a}{V_2}. \quad (6)$$

Таким чином будемо мати:

$$C_V dT + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = b dp - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) - R dT. \quad (7)$$

З рівняння випливає, що

$$(C_V + R) dT = b dp - 2a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right). \quad (8)$$

Значення $\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}$ обчислимо наближено, вважаючи газ ідеальним, а температура є сталою. При таких умовах:

$$\frac{1}{V_1} \approx \frac{p_1}{RT}; \quad \frac{1}{V_2} = \frac{p_2}{RT} = \frac{p_1 - dp}{RT}. \quad (9)$$

Тоді $\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} = \frac{dp}{RT}$ і матимемо:

$$(C_V + R) dT = b dp - 2a \frac{dp}{RT}. \quad (10)$$

І нарешті:

$$dT = \left(\frac{b}{C_V + R} - \frac{2a}{(C_V + R)RT} \right) dp. \quad (11)$$

З отриманого бачимо, що ефект Джоуля-Томсона при $b = 0$ є додатнім, оскільки $dT < 0$ і газ охолоджується. При $a = 0$ газ нагрівається і ефект Джоуля-Томсона є від'ємним.

Задача 21. Довести, що процес Джоуля-Томсона є необоротним.

Розв'язування. Умовою ефекту Джоуля Томсона є стале значення даного виразу:

$$pV + U = \text{const}. \quad (1)$$

Продиференціюємо це рівняння:

$$dU + p dV + V dp = 0. \quad (2)$$

Згідно першому закону термодинаміки:

$$\delta Q = p dV + dU. \quad (3)$$

Для елементарної кількості теплоти справедливе наступне співвідношення:

$$\delta Q = S dT. \quad (4)$$

Тепер рівняння матиме вигляд:

$$SdT + Vdp = 0 \rightarrow dS = -V \frac{dp}{dT}. \quad (5)$$

Таким чином знак ентропії процесу буде визначатися знаком зміни тиску за температурою. В дослідях Джоуля-Томсона $p_2 < p_1$, тому $dp < 0$ і відповідно $dS > 0$, тобто ентропія зростає. Оскільки процес Джоуля-Томсона є адіабатним, то він не буде призводити до зміни ентропії зовнішнього середовища, а значить ентропія самої системи буде зростати. З цього слідує, що процес є необоротним.

Задача 21. Знайти рівняння політропи та обчислити молярні теплоємності та зміну ентропії 1 молю газу Ван-дер-Ваальса.

Розв'язування. Згідно означенню політропного процесу, його теплоємність є сталою величиною (не залежить від температури). При нагріванні газу він одержує кількість теплоти $dQ = CdT$. Згідно першому закону термодинаміки $dU + pdV = \delta Q$. Внутрішня енергія реального газу кількістю речовини один моль дається виразом:

$$U = C_V T - \frac{a}{V}, \quad (1)$$

тому зміна внутрішньої енергії:

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

Тоді

$$dQ = CdT = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV + pdV = C_V dT + \left(\frac{a}{V^2} + p \right) dV. \quad (3)$$

З рівняння Ван-дер-Ваальса $\frac{a}{V^2} + p = \frac{RT}{V-b}$. Отже:

$$CdT = C_V dT + \frac{RT}{V-b} dV. \quad (4)$$

Звідки

$$(C - C_V) \frac{dT}{T} = \frac{R}{V-b} dV. \quad (5)$$

Інтегруючи останнє рівняння отримуємо:

$$T^{\frac{C-C_V}{R}} (V-b)^{-1} = \text{const} \quad (6)$$

або

$$\left(\frac{a}{V^2} + p \right) (V-b)^{\frac{C-(C_V+R)}{C-C_V}} = \text{const}. \quad (7)$$

Це і є рівняння політропного процесу газу Ван-дер-Ваальса. При сталому об'ємі все тепло, яке передається газу, йде на зміну його внутрішньої енергії:

$$C'_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{d}{dT} (U)_V = \frac{d}{dT} \left(C_V T - \frac{a}{V} \right)_V = C_V. \quad (8)$$

Отже при ізохорному процесі теплоємність газу Ван-дер-Ваальса та ідеального газу співпадають. У випадку ізобарного процесу

$$\begin{aligned} C'_p &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_p = C_V + \left(\frac{a}{V^2} + p \right) \frac{dV}{dT} = \\ &= C_V + \frac{RT}{V-b} \frac{dV}{dT}. \end{aligned} \quad (9)$$

З рівняння Ван-дер-Ваальса при постійному тиску:

$$dV = \frac{R}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} dT. \quad (10)$$

І нарешті

$$C'_p = C_V + \frac{R^2 T}{\left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right) (V-b)}, \quad (11)$$

тобто, на відміну від ідеального газу, ізобарна теплоємність газу Ван-дер-Ваальса залежить від параметрів системи.

Для знаходження зміни ентропії скористаємося формулою:

$$\Delta S_{21} = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (12)$$

так як зміна теплоти дається рівнянням:

$$dQ = C_V dT + \frac{RT}{V-b} dV, \quad (13)$$

то

$$\Delta S_{21} = \int C_V \frac{dT}{T} + \int \frac{R}{V-b} dV = C_V \ln T + R \ln(V-b) + \text{const}. \quad (14)$$

Це і є нашою відповіддю.

Задача 22. Дві колби об'ємами V_1 та V_2 з'єднані трубкою з краном. У кожній колбі знаходиться по одному молю реального газу при температурі T_0 . Як зміниться температура газу після відкриття крану? Процес змішування газу вважати адіабатним.

Розв'язування. Так як загальний об'єм газу не змінюється, а також процес змішування відбувається в адіабатичних умовах, то згідно першому

закону термодинаміки впливає, що сумарна внутрішня енергія також залишається без змін. Внутрішні енергії до змішування дорівнюють:

$$\begin{cases} U_1 = \nu_1 C_V T_0 - \nu_1^2 \frac{a}{V_1}; \\ U_2 = \nu_2 C_V T_0 - \nu_2^2 \frac{a}{V_2}. \end{cases} \quad (1)$$

Після змішування їх об'єм дорівнює $V_1 + V_2$, а рівноважна температура T . Тому рівняння для внутрішньої енергії матиме наступний вигляд:

$$U = (\nu_1 + \nu_2) C_V T - (\nu_1 + \nu_2)^2 \frac{a}{V_1 + V_2}. \quad (2)$$

Врахувавши те що $\nu_1 = \nu_2 = 1$ а також те що $U_1 + U_2 = U$ знаходимо:

$$U_1 + U_2 = C_V T_0 - \frac{a}{V_1} + C_V T_0 - \frac{a}{V_2} = C_V T - 4 \frac{a}{V_1 + V_2}. \quad (3)$$

$$T_0 - T = \frac{a}{2C_V} \frac{(V_1 - V_2)^2}{(V_1 + V_2)V_1 V_2}. \quad (4)$$

Як бачимо з цього рівняння, температура реального газу при змішуванні зменшиться. Якщо ж газ був би ідеальним ($a=0$) то його температура не змінилася.

Задача 23. У балоні об'ємом $V = 0,4$ л містить $\nu = 2,72$ молів якогось газу. При температурі $T_1 = 300$ К тиск газу $p_1 = 1,65 \cdot 10^7$ Па а при температурі $T_2 = 200$ К тиск газу – $p_2 = 0,819 \cdot 10^7$ Па. Показати, що з даних умовах газ не є ідеальним. Знайти поправки Ван-дер-Ваальса для цього газу.

Розв'язування. Оскільки об'єм та маса газу незмінні, то у випадку ідеального газу повинен виконуватися закон Гей-Люсака, а саме:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}. \quad (1)$$

З приведених числових даних матимемо:

$$\begin{cases} \frac{p_1}{T_1} = 0,55 \cdot 10^5 \text{ Па/К} \\ \frac{p_2}{T_2} = 0,41 \cdot 10^5 \text{ Па/К} \end{cases} \quad (2)$$

Очевидно $\frac{p_1}{T_1} \neq \frac{p_2}{T_2}$. Отже газ не є ідеальним. Розглянемо його через рівняння Ван-дер-Ваальса. Для першого стану:

$$\left(p_1 + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu R T_1, \quad (3)$$

а для другого:

$$\left(p_2 + v^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - vb) = vRT_2. \quad (4)$$

Виключаючи з цього рівняння $(V - vb)$ матимемо:

$$\left(p_1 + v^2 \frac{a}{V^2}\right)T_2 = \left(p_2 + v^2 \frac{a}{V^2}\right)T_1. \quad (5)$$

Звідси визначимо постійну a :

$$a = \frac{(p_2 T_1 - p_1 T_2) V^2}{T_2 - T_1} \frac{1}{v^2}. \quad (6)$$

Підставляючи численні значення та обчислюючи матимемо: $a = 0,18 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$.

Знаючи дану величину підставимо її в рівняння Ван-дер-Ваальса і через неї визначимо:

$$b = \frac{V}{v} - \frac{RT_1}{\left(p_1 + v^2 \frac{a}{V^2}\right)}. \quad (7)$$

Обчислюючи матимемо: $b = 4,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$.

ДОДАТОК

Основні фізичні константи

Константи	Позначення	Значення
Швидкість світла у вакуумі	c	299792458 м/с
Стала Авогадро	N_A	$6,02217 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Універсальна газова стала	R	8,3143 Дж.моль ⁻¹ ·К
Стала Больцмана	k	$1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/моль
Елементарний заряд	e	$1,601 \cdot 10^{-19}$ Кл
Маса спокою протона	m_p	$1,67261 \cdot 10^{-27}$ кг
Маса спокою електрона	m_e	$9,10955 \cdot 10^{-31}$ кг
Маса спокою нейтрона	m_n	$1,675 \cdot 10^{-27}$ кг
Питомий заряд електрона	e/m_e	$1,75880 \cdot 10^{11}$ Кл/кг
Діелектрична стала	ε_0	$8,84 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнітна стала	μ_0	$12,57 \cdot 10^{-7}$ Гн/м
Стала Фарадея	$F = N_A \cdot e$	$9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль
Стала Планка	h	$6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Стала Стефана-Больцмана	δ	$5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м ² ·К ⁴
Стала зміщення Віна	b	$2,9 \cdot 10^{-3}$ м·К
Магнетон Бора	M_B	$9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Число «Пі»	π	3,14159
Основа натурального логарифма	e	2,711828
Логарифм натуральний	Ln_{10}	2,3
Фактор Ланде для електрона	g_e	2,002
Фактор Ланде для протона	g_p	5,585

Співвідношення між одиницями

$$1 \text{ а.о.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$1(\text{а.о.м.}) c^2 = 931,481 \text{ Мев, } c - \text{швидкість світла у вакуумі}$$

$$1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}$$

$$1 \text{ Тл} = 1 \text{ Вб/м}^2 = 10^4 \text{ Гс; } 1 \text{ ккал} = 14186 \text{ Дж}$$

**Постійні Ван-дер-Ваальса
та критичні параметри для реальних газів**

Газ	Критичні величини		Поправки Ван-дер-Ваальса	
	$p_{кр}$ $\times 10^5$ Па	$T_{кр}$ К	a $\text{Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}^2$	b $\times 10^{-5} \text{м}^3/\text{моль}$
Азот	33,9	126,1	0,133	4,0
Водень	12,9	33	0,024	2,6
Водяна пара	217,7	547	0,547	3,0
Повітря	37,6	132,5	0,131	3,8
Гелій	2,25	5,0	0,033	2,3
Кисень	49,7	154,2	0,137	3,0
Вуглекислий газ	73,8	304,0	0,36	4,3

Коефіцієнт теплопровідності

Речовина	Коефіцієнт теплопровідності при нормальних умовах Вт/(мК)
Азот	$2,37 \cdot 10^{-2}$
Аміак	$2,01 \cdot 10^{-2}$
Аргон	$1,64 \cdot 10^{-2}$
Бутан	$1,33 \cdot 10^{-2}$
Алюміній	$2,01 \cdot 10^2$
Водяна пара	$1,58 \cdot 10^{-2}$
Водень	$1,68 \cdot 10^{-1}$
Вода	0,6
Діоксид сірки	$0,84 \cdot 10^{-2}$
Гелій	$1,41 \cdot 10^{-2}$
Метан	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Неон	$4,64 \cdot 10^{-2}$
Повітря	$2,37 \cdot 10^{-2}$
Пропан	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Оксид вуглецю	$2,33 \cdot 10^{-2}$
Кисень	$2,39 \cdot 10^{-2}$
Лід	2,51
Сталь	46,1
Вуглекислий газ	$2,32 \cdot 10^{-2}$
Хлор	$0,79 \cdot 10^{-2}$
Ефір діетиловий	$1,3 \cdot 10^{-2}$

**Температура кипіння і питома теплота пароутворення
при температурі кипіння**

Газ	Температура кипіння T_k С	Питома теплота пароутворення при температурі кипіння $q \times 10^5$ Дж/кг
Азот	-195,8	2,01
Вода	100	22,6
Водень	-252,7	4,61
Повітря	-193	2,09
Гліцерин	290	
Кисень	-183	2,14
Ртуть	356,7	2,88
Спирт	78,3	8,46
Вуглекислий газ	-78,5	5,95

Похідні основних елементарних функцій

$C' = 0, (C = \text{const})$	$x' = 1$
$(x^n)' = nx^{n-1}$	$\left(\frac{1}{x}\right)' = -\frac{1}{x^2}$
$(\sqrt[n]{x})' = \frac{1}{n \cdot \sqrt[n]{x^{n-1}}}$	$(\sqrt{x})' = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{x}}$
$(a^x)' = a^x \ln a$	$(e^x)' = e^x$
$(\log_a x)' = \frac{1}{x \ln a}$	$(\ln x)' = \frac{1}{x}$
$(\sin x)' = \cos x$	$(\cos x)' = -\sin x$
$(\operatorname{tg} x)' = \frac{1}{\cos^2 x}$	$(\operatorname{ctg} x)' = -\frac{1}{\sin^2 x}$
$(\arcsin x)' = \frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$	$(\arccos x)' = -\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$
$(\operatorname{arctg} x)' = \frac{1}{1+x^2}$	$(\operatorname{arcctg} x)' = -\frac{1}{1+x^2}$

Таблиця елементарних інтегралів

$\int du = u + C$	$\int \operatorname{tgu} du = -\ln \cos u + C$
$\int u^n du = \frac{u^{n+1}}{n+1} + C$	$\int \operatorname{ctgu} du = \ln \sin u + C$
$\int \frac{du}{\sqrt{u}} = 2\sqrt{u} + C$	$\int \frac{du}{\cos^2 u} = \operatorname{tg} u + C$
$\int \frac{du}{u^2} = -\frac{1}{u} + C$	$\int \frac{du}{\sin^2 u} = -\operatorname{ctg} u + C$
$\int \frac{du}{u} = \ln u + C$	$\int \frac{du}{\sqrt{a^2 - u^2}} = \arcsin \frac{u}{a} + C$
$\int e^u du = e^u + C$	$\int \frac{du}{a^2 + u^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{u}{a} + C$
$\int a^u du = \frac{a^u}{\ln a} + C$	$\int \frac{du}{u^2 - a^2} = \frac{1}{2a} \ln \left \frac{u-a}{u+a} \right + C$
$\int \sin u du = -\cos u + C$	$\int \frac{du}{a^2 - u^2} = \frac{1}{2a} \ln \left \frac{a+u}{a-u} \right + C$
$\int \cos u du = \sin u + C$	$\int \frac{du}{\sin u} = \ln \operatorname{tg} \left \frac{u}{2} \right + C$
$\int \frac{du}{\sqrt{u^2 + a}} = \ln \left u + \sqrt{u^2 + a} \right + C$	$\int \frac{du}{\cos u} = \ln \left \operatorname{tg} \left(\frac{\pi}{4} + \frac{u}{2} \right) \right + C$
$\int \sqrt{a^2 - u^2} du = \frac{u}{2} \sqrt{a^2 - u^2} + \frac{a^2}{2} \arcsin \frac{u}{a} + C$	
$\int \sqrt{u^2 + a} du = \frac{u}{2} \sqrt{u^2 + a} + \frac{a}{2} \ln \left u + \sqrt{u^2 + a} \right + C$	

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Дмитрієва В.Ф. Фізика: підручник для вищих навчальних закладів. Київ: Техніка, 2008. 644 с.
2. Чолпан П.П. Фізика: підручник для вищих навчальних закладів. Київ: ВШ, 2004. 564 с.
3. Кучерук М., Горбачук І.Т., Луцик П.П. Загальний курс фізики. Т. 1, 2, 3. К.: Техніка, 2006. 532 с.
4. Дубовик В.П. Вища математика: навч. посіб. / В.П. Дубовик, І.І. Юрик. Київ: Ігнатекс Україна, 2011. 648 с.
5. Самойленко А.М. Диференціальні рівняння у прикладах і задачах / А.М. Самойленко, С.А. Кривошея, М.О. Перестюк. К.: Вища шк., 1994. 454 с.

Навчально-методичне видання

Мірошниченко О. І.

МЕТОДИКА РОЗВ’ЯЗУВАННЯ ФІЗИЧНИХ ЗАДАЧ Ч.3
Методичний посібник для самостійної роботи студентів
технічних спеціальностей

ДУІТЗ

65023, Одеса, Кузнечна 1

Обсяг 2,75 д. ар., електронна версія