

**14.9.** Масса  $m = 6,6$  г водорода изобарически расширяется от объема  $V_1$  до объема  $V_2 = 2V_1$ . Найти изменение  $\Delta S$  энтропии при этом расширении.

**Ответ:**  $\Delta S = 66,3$  Дж/К.

**14.10.** Газ совершает цикл Карно. Работа изотермического расширения газа  $A_1 = 5$  Дж. Определить работу  $A_2$  изотермического сжатия, если термический к.п.д. цикла  $\eta = 0,2$ .

**Ответ:**  $A_2 = 4$  Дж.

## 15. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

### Основные формулы и методические указания

Уравнение состояния реальных газов (уравнение Ван-дер-Ваальса) для одного моля газа имеет вид:

$$\left( p + \frac{a}{V_0^2} \right) (V_0 - b) = RT,$$

где  $V_0$  – молярный объем газа,  $p$  – давление,  $T$  – термодинамическая температура,  $R$  – газовая постоянная,  $a$  и  $b$  – постоянные, различные для разных газов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса для любой массы  $m$  газа имеет вид:

$$\left( p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2} \right) \left( V - \frac{m}{M} b \right) = \frac{m}{M} RT,$$

где  $V$  – объем всего газа,  $M$  – молярная масса газа.

Постоянные  $a$  и  $b$  данного газа связаны с его критическим давлением  $p_k$  и критическим молярным объемом  $V_{0k}$  соотношениями:

$$V_{0k} = 3b, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad T_k = \frac{8a}{27bR}.$$

Эти уравнения можно решить относительно постоянных  $a$  и  $b$

$$a = \frac{27T_k^2 R^2}{64p_k}, \quad b = \frac{T_k R}{8p_k}.$$

Если ввести приведенные величины

$$\tau = \frac{T}{T_K}, \quad \pi = \frac{p}{p_K}, \quad \omega = \frac{V_0}{V_{0K}},$$

то уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа примет вид

$$\left( \pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = 8\tau.$$

### Примеры решения задач

**Задача 1.** Углекислый газ массой  $m = 88$  г находится в сосуде емкостью  $V = 10$  л. Определить внутреннее давление газа и собственный объем молекул.

**Решение.** По уравнению Ван-дер-Ваальса выражение добавочного давления  $p'$  имеет вид

$$p' = \left( \frac{m}{M} \right)^2 \frac{a}{V^2},$$

где  $a$  – постоянная Ван-дер-Ваальса,  $V$  – объем.

$$p' = \left( \frac{8,8 \cdot 10^{-2}}{4,4 \cdot 10^{-2}} \right)^2 \frac{0,361}{10^{-4}} = 14,4 \text{ кПа.}$$

Постоянная Ван-дер-Ваальса  $b$  учитывает поправку на собственный объем молекул  $V'$ , и, как следует из уравнения Ван-дер-Ваальса, произведение  $\frac{m}{M}b$  равно учетверенному объему молекул  $\frac{m}{M}b = 4V'$ , откуда

$$V' = \frac{m}{M} \frac{b}{4} = \frac{8,8 \cdot 10^{-2}}{4,4 \cdot 10^{-2}} \frac{4,28 \cdot 10^{-5}}{4} = 0,021 \text{ л.}$$

**Задача 2.** В сосуде под давлением  $p = 8$  МПа содержится кислород, плотность которого  $\rho = 100$  кг/м<sup>3</sup>. Считая газ реальным, определить его температуру и сравнить ее с температурой идеального газа при тех же условиях.

**Решение.** Температуру идеального газа найдем из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad \rho = \frac{m}{V}, \quad pM = \rho RT,$$

откуда

$$T_1 = \frac{pM}{\rho R} = \frac{8 \cdot 10^8 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{10^2 \cdot 8,31} = 308 \text{ К.}$$

Уравнение состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса) для произвольного количества газа имеет вид:

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

Преобразуем уравнение с учетом того, что  $\rho = \frac{m}{V}$ ,

$$\left( p + \frac{\rho^2 a}{M^2} \right) \left( \frac{m}{\rho} - b \right) = RT,$$

откуда

$$T_2 = \frac{\left( p + \frac{\rho^2 a}{M^2} \right) \left( \frac{M}{\rho} - b \right)}{R} =$$

$$= \frac{\left( 8 \cdot 10^6 + \frac{10^4 \cdot 0,136}{32^2 \cdot 10^{-6}} \right) \left( \frac{32 \cdot 10^{-3}}{10^2} - 3,17 \cdot 10^{-5} \right)}{8,31} = 324 \text{ К.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

**15.1.** В сосуде объемом  $V = 10$  л находится азот массой  $m = 0,15$  кг. Определить: а) внутреннее давление газа; б) собственный объем молекул.

**Ответ:** а)  $p' = 104$  кПа, б)  $V = 82,5$  см<sup>3</sup>.

**15.2.** В сосуде емкостью  $V = 0,3$  л находится один моль углекислого газа при температуре  $T = 304$  К. Определить давление  $p$  газа: а) по уравнению Клапейрона-Менделеева; б) по уравнению Ван-дер-Ваальса.

**Ответ:** а)  $p = 8,31$  МПа, б)  $p = 5,67$  МПа.