

范德瓦尔斯气体的多方过程

◆刘亚慧

(安徽理工大学 淮南 232001)

摘要: 讨论了范德瓦尔斯气体方程遵从的多方过程, $C_p - C_v$

关键词: 范氏气体; 多方过程

1. 范德瓦尔斯气体多方过程的方程

气体中实际进行的往往既非等温, 也非绝热。是介于两者之间的过程。实用中常常用多方过程来描述, 我们在此也对范氏气体求多方过程。

1 mol 范氏气体所遵从的方程为

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

对于范氏气体的等温过程。我们可令式(1)中的 T 为常量即可得到, 对于绝热过程我们可做如下的推导:

因为绝热 $dQ = 0$, 由热力学第一定律 $du = dA$ (2)

(2) 式中 du 是内能的增量, dA 是外界对系统所做的功。因为对范氏气体

$$du = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV \quad (3)$$

$$dA = -PdV = -(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2})dV \quad (4)$$

将式(3), (4)代入式(2)得 $C_v dT + \frac{a}{V^2} dV = -(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2})dV$

整理可得

$$C_v \frac{dT}{T} = -\frac{R}{V-b} dV \quad \text{两边积分} \quad \ln T = -\frac{R}{C_v} \ln(V-b) + C$$

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = e^C = \text{常量} \quad (5)$$

由式(1)得

$$T = (P + \frac{a}{V^2})(V-b)/R$$

代入(5)得

$$(P + \frac{a}{V^2})(V-b)^{\frac{R+C_v}{C_v}} = \text{常量} \quad (6)$$

式(5)或(6)就是范氏气体绝热过程的方程。

由式(1)及(6)可知, 等温 $(V-b)$ 的指数为 1, 绝热过程 $(V-b)$ 的指数为 $(R+C_v)/C_v$ 若把 C_v 看作常量, 令 $(R+C_v)/C_v = n$

$$(P + \frac{a}{V^2})(V-b)^n = \text{常量} \quad (7)$$

由式(7)得多方过程方程: $T(V-b)^{n-1} = \text{常量}$ (8)

2. 范氏气体在多方过程中的热容量 C 及 $C_p - C_v$

设某一多方过程的热容量为 C, 则根据热力学第一定律:

$$CdT = du + PdV,$$

将式(3), (5)代入得

$$CdT = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV + (\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2})dV$$

$$\text{整理得} \quad CdT = C_v dT + \frac{RT}{V-b} dV \quad (9)$$

将式(8)微分

$$(V-b)^{n-1} dT + (n-1)^T (V-b)^{n-2} dV = 0$$

$$dV = \frac{V-b}{(1-n)T} dT \quad (10)$$

将式(10)代入式(9)

$$CdT = C_v dT + \frac{RT}{V-b} \times \frac{V-b}{(1-n)T} dT$$

化简得

$$C = C_v + \frac{R}{1-n} \quad (11)$$

式(11)即为所导出的范氏气体多方过程的热容量公式, 与理想气体多方过程的热容量公式形式上是一样的。

1) 等容过程, 当 $n \rightarrow \infty$ 时由式(7)可知为等容过程。热容量在等容过程中为 C_v , 我们由式(2.11)也可得出 $n \rightarrow \infty$ 时,

$C \rightarrow C_v$ 。

2) 等压过程, 可令 P 为常量, 对(7)进行微分得

$$-\frac{2a}{V^3} (V-b)^n dV + n(V-b)^{n-1} (P + \frac{a}{V^2}) dV = 0$$

$$n = \frac{2a(V-b)}{V^3(P + \frac{a}{V^2})} = \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3} \quad (12)$$

将式(12)代入式(11)得

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

由上式可知, $C_p - C_v \neq R$, 可以断言除理想气体以外,

$C_p - C_v = R$ 一般不成立。

3) 绝热过程, 绝热过程的热容量应为零, 由式(2.6)及绝热过程 $n = (R+C_v)/C_v$ 得

$$C = C_v + \frac{R}{1-(R+C_v)/C_v} = 0$$

4) 等温过程, 等温过程热容应趋于无穷大, 由式(2.11)当 $n \rightarrow 1$ 时, $C \rightarrow \pm\infty$ 。

范德瓦尔斯方程比理想气体方程更好的反映了实际气体的性质。特别是在气液相变和亚稳态中。

参考文献:

- [1] 赵凯华、罗蔚茵, 新概念物理教程. 热学. 北京: 高等教育出版社. 1998
- [2] 汪志诚. 热力学. 统计物理. 北京: 高等教育出版社. 1993
- [3] 李华, 张鑫. 大学物理下册. 上海交通大学出版社. 2017.

作者简介: 刘亚慧 (1978—) 陕西西安人, 女, 硕士, 讲师, 主要从事大学物理的教学与研究工作。