

Wykład 13

Druga zasada termodynamiki

Entropia

W przypadku silnika Carnota z gazem doskonałym otrzymaliśmy

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \frac{T_1}{T_2} . \quad (13.1)$$

Z tego wzoru wynika, że wielkość

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (13.2)$$

dla silnika Carnota jest wielkością inwariantną (niezmienniczą). Przypomnijmy, że tu Q_2 jest to ciepło oddane, natomiast Q_1 jest to ciepło pochłonięte przez silnik. Jeżeli będziemy interpretować wielkości Q_1 i Q_2 jako wielkości algebraiczne, przyjmując że ciepło dostarczone do układu jest dodatnie ($Q_1 > 0$), a ciepło które opuszcza układ jest ujemne ($Q_2 < 0$), równanie (13.2) możemy przepisać w postaci

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum_{i=1,2} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (13.3)$$

Rozważmy dowolny cykliczny odwracalny proces. Dzieląc ten proces na małe odcinki i uogólniając wzór (13.3) zapiszmy

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_n}{T_n} = \sum_{i=1,2,\dots,n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \equiv \sum_{i=1}^n \Delta S = 0 . \quad (13.4)$$

We wzorze (13.4) ΔQ_i jest ciepło oddane albo pochłonięte układem w temperaturze T_i w i -tym stadium. Przez ΔS_i oznaczyliśmy

$$\Delta S_i = \frac{\Delta Q_i}{T_i} . \quad (13.5)$$

W granice $n \rightarrow \infty$ suma (13.4) przechodzi w całkę

$$\oint \frac{dQ}{T} \equiv \oint dS = 0 . \quad (13.6)$$

W termodynamice, jeżeli wielkość fizyczna liczona wzdłuż dowolnej drogi zamkniętej jest równa zero, to wielkość taka nosi nazwy *funkcji stanu*. Ze wzoru (13.6) wynika, że wielkość S jest funkcją stanu. Wielkość tą nazywamy *entropią*.

Ze wzoru (13.6) wynika też, że ilość dQ ciepła pobranego albo oddanego przez układ możemy zapisać przez entropię jako

$$dQ = T \cdot dS . \quad (13.7)$$

Obliczymy teraz entropię gazu doskonałego. Z pierwszej zasady termodynamiki (zasady zachowania energii) ciepło pobrane przez układ jest równe wzrostowi energii wewnętrznej układu plus pracy wykonanej przez układ nad otoczeniem

$$dQ = dU + dA . \quad (13.8)$$

Rozważmy gaz doskonały który podczas odwracalnego procesu zmienia swoją objętość o dV i temperaturę o dT . Praca wykonana przy rozprężaniu tego gazu jest równa (patrz wykład 11)

$$dA = p \cdot dV . \quad (13.9)$$

Dla jednego mola gazu zmiana energii wewnętrznej wynosi (patrz wykład 11)

$$dU = c_v dT . \quad (13.10)$$

Tu c_v jest ciepło właściwe gazu.

Po podstawieniu wzorów (13.7), (13.9) i (13.10) do wzoru (13.8) znajdujemy dla jednego mola gazy następujące równanie

$$TdS = c_v dT + pdV . \quad (13.11)$$

Korzystając z równania stanu gazu doskonałego ($pV = RT$) możemy zapisać wzór (13.11) w postaci

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = c_v \cdot d(\ln T) + R \cdot d(\ln V) . \quad (13.12)$$

Tu skorzystaliśmy ze wzoru $d(\ln x) = dx/x$.

Całkując wzór (13.12) znajdujemy

$$S = c_v \ln T + R \ln V + S_0, \quad (13.13)$$

gdzie S_0 jest stałą całkowania.

Równanie (13.13) wyraża entropię jednego mola gazu doskonałego. W tym równaniu jako zmienne występują temperatura i objętość. Żeby otrzymać równanie na entropię w zmiennych T i p , zapiszmy w (13.13) objętość V przez T i p , korzystając z równania stanu gazu doskonałego

$$\begin{aligned} S &= c_v \ln T + R \ln \frac{RT}{p} + S_0 \\ &= c_v \ln T + R \ln R + R \ln T - R \ln p + S_0 \cdot \\ &= c_p \ln T - R \ln p + S_0' \end{aligned} \quad (13.14)$$

$$\text{Tu } c_p = c_v + R \text{ i } S_0' = S_0 + R \cdot \ln R.$$

Żeby otrzymać równanie na entropię w zmiennych V i p , wyrazimy w (13.13) temperaturę T przez p i V , korzystając znów z równania stanu gazu doskonałego

$$\begin{aligned} S &= c_v \ln \frac{pV}{R} + R \ln V + S_0 \\ &= c_v \ln p + c_v \ln V - c_v \ln R + R \ln V + S_0 \cdot \\ &= c_v \ln p + c_p \ln V + S_0'' \end{aligned} \quad (13.15)$$

$$\text{Tu } c_p = c_v + R \text{ i } S_0'' = S_0 - c_v \cdot \ln R.$$

W termodynamice szczególnie interesujące są procesy adiabatyczne nie związane z przepływem ciepła pomiędzy układem i otoczeniem. W procesie adiabatycznym $dQ = 0$, więc dla procesu odwracalnego $dS = 0$. Skąd

$$S = \text{const} \cdot \quad (13.16)$$

Korzystając z równań (13.13) - (13.15) znajdziemy warunki, które musi spełniać proces aby ten proces był adiabatyczny. Najpierw przypomnimy, że dla gazu doskonałego

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} RT \right) = \frac{3}{2} R. \quad (13.17)$$

A zatem ze wzoru (13.13) otrzymujemy

$$S = R \ln(V \cdot T^{3/2}) + S_0 . \quad (13.18)$$

Z tego wzoru wynika, że proces będzie procesem adiabatycznym, jeżeli w ciągu procesu objętość i temperatura gazu zmieniają się tak aby

$$V \cdot T^{3/2} = const . \quad (13.19)$$

Ze wzoru (13.19) wynika, że przy adiabatycznym rozprężaniu gazu temperatura gazu maleje. Natomiast temperatura gazu rośnie jeżeli ściskamy gaz adiabatycznie.

Po podstawieniu (13.17) do wzoru (13.14) znajdujemy

$$S = R \ln\left(\frac{T^{5/2}}{p}\right) + const . \quad (13.20)$$

Z tego wzoru wynika, że proces będzie procesem adiabatycznym, jeżeli w ciągu procesu objętość i temperatura gazu zmieniają się tak aby

$$p^{-1} \cdot T^{5/2} = const . \quad (13.21)$$

Ze wzoru (13.21) wynika, że przy adiabatycznym zwiększaniu ciśnienia gazu temperatura gazu rośnie. Natomiast temperatura gazu maleje, jeżeli zmniejszamy ciśnienie gazu adiabatycznie.

Po podstawieniu (13.17) do wzoru (13.15) znajdujemy

$$S = \ln(p^{3/2} \cdot V^{5/2}) + S_0'' . \quad (13.22)$$

Z tego wzoru wynika, że proces będzie procesem adiabatycznym, jeżeli w ciągu procesu objętość i temperatura gazu zmieniają się tak aby

$$p^{3/2} \cdot T^{5/2} = const . \quad (13.23)$$

Skąd otrzymujemy

$$p \cdot V^{5/3} = const . \quad (13.24)$$

Ze wzoru (13.24) wynika, że przy adiabatycznym rozprężaniu gazu ciśnienie gazu maleje. Natomiast ciśnienie gazu rośnie jeżeli ściskamy gaz adiabatycznie.

Równania (13.19), (13.21) i (13.24) określają możliwe procesy adiabatyczne i są równaniami adiabat odpowiednio w zmiennych (V, T) , (p, T) , (p, V) .

Rozważmy teraz co się dzieje z entropią gazu doskonałego podczas swobodnego izotermicznego rozprężania tego gazu od objętości V_p do objętości V_k . Zgodnie z równaniem (13.13) entropia gazu w stanie początkowym i końcowym są odpowiednio równe

$$S_k = c_v \ln T + R \ln V_k + S_0 ,$$

$$S_p = c_v \ln T + R \ln V_p + S_0 .$$

Skąd

$$\Delta S = S_k - S_p = R \ln \left(\frac{V_k}{V_p} \right) , \quad (13.25)$$

Ponieważ $V_p < V_k$, ze wzoru (13.25) wynika, że

$$\Delta S = S_k - S_p > 0 , \quad (13.26)$$

czyli entropia rośnie przy swobodnym rozprężaniu gazu.

Rozprężanie swobodne gazu jest oczywiście procesem nieodwracalnym, ponieważ po otwarciu kurka komory gdy znajduje się gaz, całkowicie tracimy kontrolę nad przebiegiem procesu. Stany pośrednie tego procesu nie są stanami równowagowymi, a zatem takie pojęcia termodynamiczne stanu równowagowego jak temperatura, ciśnienie, objętość, entropia nie możemy stosować dla stanów pośrednich. Natomiast stan początkowy i końcowy procesu rozprężania swobodnego gazu są stanami równowagowymi i dla tych stanów wszystkie wielkości termodynamiczne są dobrze określone.

Właściwość (13.26) zmiany entropii daje możliwość sformułować drugą zasadę termodynamiki w oparciu o pojęcie entropii: *Samorzutny proces, dla którego początkowy i końcowy stany układu są stanami równowagowymi, mogą przebiegać tylko w kierunku wzrostu entropii układu.* Jest to czwarte sformułowanie *drugiej zasady termodynamiki*. Matematycznie sformułowanie to możemy zapisać w postaci

$$\Delta S = S_k - S_p \geq 0 . \quad (13.27)$$

Znak równości w (13.27) odpowiada tu procesowi dla którego

$$S_k = S_p . \quad (13.28)$$

Stosując wzór (13.27) pokażemy, że ciepło przepływa z ciała gorącego do zimnego, a nie odwrotnie. Rozważmy dwa identyczne ciała o T_1 i T_2 , które znajdują się w kontakcie

termicznym. Niech skutek przepływu ciepła temperatury wynoszą odpowiednio $T_1 - dT_1$, $T_2 + dT_2$. Ciepło przenoszone przy tym od pierwszego ciała do drugiego wynosi

$$dQ_1 = -mc_v dT_1 . \quad (13.29)$$

Natomiast ciepło przenoszone od drugiego ciała do pierwszego jest równe wynosi

$$dQ_2 = mc_v dT_2 . \quad (13.30)$$

Ponieważ $dQ_1 = -dQ_2$, z równań (13.29) i (13.30) otrzymujemy

$$dT_1 = dT_2 \equiv dT . \quad (13.31)$$

Zmiana entropii każdego z ciał, zgodnie z (13.7), jest równa

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} = -mc_v \frac{dT_1}{T_1} , \quad (13.32)$$

$$dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2} = mc_v \frac{dT_2}{T_2} . \quad (13.33)$$

Biorąc pod uwagę wzory (13.32) i (13.33) dla wypadkowej zmiany entropii otrzymujemy

$$dS = dS_2 + dS_1 = mc_v dT \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) . \quad (13.34)$$

Skąd zmiana temperatury wynosi

$$dT = \frac{T_1 T_2}{mc_v} \left(\frac{dS}{T_1 - T_2} \right) .$$

Zgodnie z drugą zasadą termodynamiki zmiana entropii dS musi być tylko dodatnia. Więc dT ma taki sam znak jak $(T_1 - T_2)$. Tak więc jeżeli $T_1 > T_2$ to ciepło przepływa z ciała o T_1 do ciała o T_2 . Jeżeli $T_2 > T_1$ to $dT < 0$ i ciepło przepływa z ciała o T_2 do ciała o T_1 .

Przypuśćmy, że ten strumień ciepła dQ_1 został użyty do napędzania silnika Carnota pracującego pomiędzy T_1 i T_2 . Wówczas zgodnie z wyrażeniem na sprawność

$$\frac{dA}{dQ_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

można uzyskać pracę mechaniczną

$$dA = dQ_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = T_2 dQ_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -T_2 mc_v dT \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -T_2 dS .$$

Można pokazać całkiem ogólnie, że jeżeli w *układzie zamkniętym* zawierającym ciała o różnych temperaturach następuje wzrost entropii dS to towarzyszy temu strata energii mechanicznej dA równa iloczynowi dS i temperatury najchłodniejszego ciała.

Uwaga: możliwe jest lokalne zmniejszenie entropii, kiedy jednak bierze się pod uwagę wszystkie części układu (układ zamknięty) to wypadkowa zmiana entropii będzie równa zero lub będzie dodatnia.

Entropia a nieuporządkowanie

Entropia znajduje proste wytłumaczenie w ramach fizyki statystycznej. Zgodnie z wynikami fizyki statystycznej, entropia jest *miarą nieuporządkowania* układu cząstek. Wzrost entropii w procesach nieodwracalnych oznacza, że w tych procesach układ ewoluuje zawsze do stanu, którego stan nieporządku położenia i prędkości cząstek jest większy.

Z definicji fizyki statystycznej entropia S układu jest równa

$$S = k \cdot \ln \omega , \quad (13.29)$$

gdzie k - stała Boltzmana, ω - prawdopodobieństwo, że układ jest w danym stanie (w odniesieniu do wszystkich pozostałych stanów).

Zgodnie z definicją prawdopodobieństwa układ częściej będzie w stanie o większym prawdopodobieństwie niż w stanie o mniejszym prawdopodobieństwie. Układ, więc "poszukuje" stanów o większym prawdopodobieństwie, a w miarę wzrostu ω rośnie również entropia S . Stąd

$$\Delta S \geq 0 .$$

Z określenia entropii (13.29) dla zmiany entropii ΔS możemy zapisać

$$\Delta S = S_k - S_p = k \cdot \ln \left(\frac{\omega_k}{\omega_p} \right) . \quad (13.30)$$

Rozpatrzmy teraz znów swobodne rozprężanie gazu od objętości V_1 do objętości końcowej V_2 . Załóżmy, że prawdopodobieństwo znalezienia dowolnej cząstki w objętości V nie zależy od tego są tam cząstki albo nie i jest wprost proporcjonalne do tej objętości

$$\omega_1 = \alpha \cdot V , \quad (13.31)$$

gdzie α jest stałą.

Zgodnie z (13.31) i założeniem, że prawdopodobieństwo znalezienia dowolnej cząstki w objętości V nie zależy od tego są tam cząstki albo nie, prawdopodobieństwo znalezienia N cząstek w objętości V wynosi

$$\omega_N = (\omega_1)^N = \alpha^N \cdot V^N , \quad (13.32)$$

Po podstawieniu (13.32) do wzoru (13.30) otrzymujemy

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = kN \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) . \quad (13.33)$$

Łatwo widzieć, że dla jednego mola gazu ($R = kN_{Av}$), wzór (13.33) pokrywa się ze wzorem (13.25), który otrzymaliśmy na podstawie rozważań termodynamicznych.

Można uogólnić zasadę wzrostu entropii na układy nieizolowane adiabatycznie tzn. takie, które wymieniają ciepło z otoczeniem. Traktujemy wtedy nasz układ i otoczenie razem jako jeden "większy" układ ponownie izolowany adiabatycznie. Wtedy

$$dS + dS_o \geq 0 , \quad (13.34)$$

gdzie dS_o jest zmianą entropii otoczenia. Zmienia się więc entropia naszego układu i otoczenia. Jeżeli proces jest odwracalny to podczas przenoszenia ciepła dQ z otoczenia do naszego układu entropia otoczenia maleje o dQ/T , a entropia układu rośnie o tę samą wartość dQ/T , więc całkowita zmiana entropii jest równa zero.

Zatem posługując się entropią (zgodnie z drugą zasadą termodynamiki) możemy stwierdzić czy *dany proces może zachodzić w przyrodzie*.

Gazy rzeczywiste. Równanie Van der Waalsa

Równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = nRT \quad (13.35)$$

bardzo dobrze opisuje gazy rzeczywiste, ale tylko przy małych gęstościach. Przy większych gęstościach nie można pominąć faktu, że cząstki zajmują część objętości dostępnej dla gazu oraz że zasięg sił międzycząsteczkowych może być większy niż odległości międzycząsteczkowe.

J.D. Van der Waals w 1873 roku wprowadził zmienione równanie stanu gazu, które uwzględnia te czynniki. Jeżeli cząstki posiadają skończoną objętość to rzeczywista objętość dostępna dla cząstek jest mniejsza od objętości naczynia. "Objętość swobodna" jest mniejsza od objętości naczynia o całkowitą "objętość własną" cząsteczek. Jeżeli oznaczymy przez v objętość gazu przypadającą na jeden mol $v = V/n$, a przez b - objętość "własną" wszystkich cząstek w jednym molu, to otrzymamy zmodyfikowane równanie stanu gazu

$$p(v - b) = RT \quad (13.36)$$

Można również prosto uwzględnić efekt sił międzycząsteczkowych. Wyobraźmy sobie płaszczyznę i rozważmy siły działające między cząstkami z "lewej" i "prawej" strony od płaszczyzny. Siła przyciągania każdej cząsteczki "po lewej" strony od płaszczyzny z n cząsteczkami "po prawej" strony jest proporcjonalna do n . Ponieważ z lewej strony w jednym molu gazu mamy n cząstek, wypadkowa siła oddziaływania jest wprost proporcjonalna do n^2 . Biorąc pod uwagę, iż $n = V/v$ otrzymujemy, że siła przyciągania cząstek jednego molu gazu jest wprost proporcjonalna do $n^2 \propto 1/v^2$. Siła przyciągająca działa na gaz jako dodatkowa siła ściskająca gaz i to możemy uwzględnić w równaniu (13.36), zwiększając ciśnienie o a/v^2 :

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT, \quad (13.37)$$

gdzie a i b doświadczalne dane.

Ze wzoru (13.37) widzimy, że z powodu istnienia sił międzycząsteczkowych przy zadanych zewnętrznym ciśnieniu i temperaturze, gaz realny zajmuje mniejszą objętość niż gaz doskonały. Więc żeby przy tej samej temperaturze mol gazu doskonałego zajmował tą samą objętość co mol gazu realnego musimy ciśnienie zewnętrzne zwiększyć o a/v^2 .

Znajdziemy energię wewnętrzną gazu "Van der Waalsa", czyli gazu stan którego określa równanie Van der Waalsa (13.37). Energia wewnętrzna gazu składa się z energii kinetycznej i potencjalnej cząstek. Żeby znaleźć tę energię rozważmy jeden mol gazu zamkniętego w powłoce adiabatycznej. Powłoka ta izoluje gaz i nie daje możliwości przepływu ciepła od gazu do otoczenia. Oprócz tego założmy, że ciśnienie P , które wywiera gaz na powłokę jest zrównoważone przez ciśnienie z zewnątrz. Zmniejszymy teraz ciśnienie zewnętrzne na powłokę, wskutek czego gaz zwiększy swoją objętość o dv . Praca którą

wykonuje gaz, rozciągając powłokę, zgodnie z pierwszą zasadą termodynamiki, jest równa zmniejszeniu energii wewnętrznej gazu

$$p \cdot dv = -d(T_{kin} + U_{pot}) . \quad (13.38)$$

Rozważmy teraz gaz doskonały, który w tej samej temperaturze zajmuje tą samą objętość co gaz realny. Wiemy, że dla tego, żeby gaz doskonały zajmował tą samą objętość co gaz realny ciśnienie zewnętrzne musi wynosić $p + a/v^2$. Zmniejszamy teraz ciśnienie zewnętrzne na powłokę, wskutek czego gaz doskonały zwiększy swoją objętość o dv . Praca którą wykonuje gaz doskonały, rozciągając powłokę, jest równa zmniejszeniu energii wewnętrznej gazu, która dla gazu doskonałego pokrywa się z kinetyczną energią cząstek

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot dv = -dT_{kin} . \quad (13.39)$$

Ze wzorów (13.38) i (13.39) znajdujemy

$$a \frac{dv}{v^2} = dU_{pot} . \quad (13.40)$$

Całkując (13.40) otrzymujemy

$$-\frac{a}{v} = U_{pot} . \quad (13.41)$$

A więc dla całkowitej energii jednego mola gazu Van der Waalsa znajdujemy

$$E_m = T_{kin} + U_{pot} = c_v \cdot T - \frac{a}{v} . \quad (13.42)$$

Energia całkowita n moli gazu Van der Waalsa jest równa

$$E = nE_m = nc_v \cdot T - \frac{a \cdot n}{v} . \quad (13.43)$$

Równanie (13.43) daje możliwość oszacować energię wewnętrzną gazów realnych.

Przeanalizujemy teraz właściwości równania Van der Waalsa (13.37), zapisując to równanie w postaci

$$pv^3 - (bp + RT)v^2 + av = ab . \quad (13.44)$$

Równanie (13.44) jest algebraicznym równaniem trzeciego stopnia, a zatem ma trzy pierwiastki. W zależności od współczynników tego równania istnieje dwie możliwości: 1) wszystkie trzy pierwiastki są rzeczywiste; 2) jeden pierwiastek jest rzeczywisty a dwa pierwiastki są zespolone. Zespolone pierwiastki nie mają sensu fizycznego a zatem powinny być odrzucone. Na rys.13.1 porównano zachowanie się gazu doskonałego (rysunek po lewej stronie) z gazem Van der Waalsa (rysunek po prawej stronie). Z tego rysunku widać jak przy zwiększaniu temperatury gazu trzy rzeczywiste rozwiązania równania Van der Waalsa przechodzą w temperaturze T_k w jedno rozwiązanie. Temperatura T_k nosi nazwę *temperatury krytycznej*. Znajdziemy temperaturę krytyczną oraz objętość i ciśnienie gazu w tej temperaturze.

Zapiszmy równanie Van der Waalsa w postaci

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} . \quad (13.45)$$

Krytyczny punkt na izotermie Van der Waalsa jest punktem *przełęcia*. Warunkami koniecznymi istnienia tego punktu są równość zera pierwszej i drugiej pochodnej równania (13.45). Różniczkując to równanie znajdujemy

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT_k}{(v_k - b)^2} + \frac{2a}{v_k^3} = 0 , \quad (13.46)$$

$$\frac{d^2 p}{dv^2} = \frac{2RT_k}{(v_k - b)^3} - \frac{6a}{v_k^4} = 0 . \quad (13.47)$$

Zapiszmy równania (13.46) i (13.47) w postaci

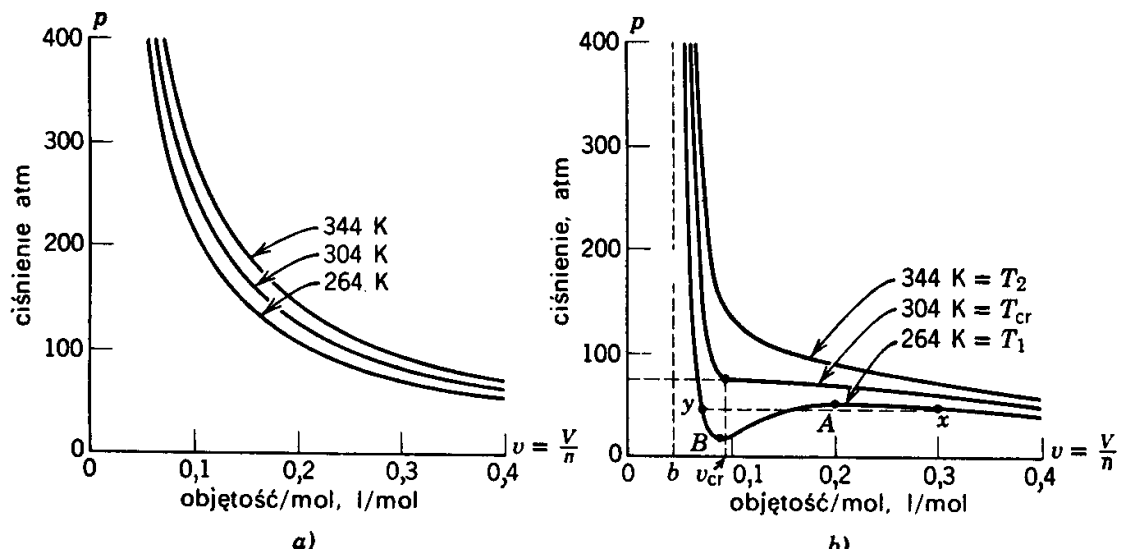
$$\frac{RT_k}{(v_k - b)^2} = \frac{2a}{v_k^3} , \quad (13.48)$$

$$\frac{RT_k}{(v_k - b)^3} = \frac{3a}{v_k^4} . \quad (13.49)$$

Dzieląc równanie (13.48) przez (13.49) otrzymujemy

$$v_k - b = \frac{2}{3} v_k . \quad (13.50)$$

Skąd



Rys.13.1. Izotermy gazu doskonałego (a) i gazu Van der Waalsa (b)

$$v_k = 3b \quad (13.51)$$

Po podstawieniu (13.51) do (13.48) mamy

$$T_k = \frac{8a}{27bR} \quad (13.52)$$

Uwzględniając (13.51) i (13.52) ze wzoru (13.45) otrzymujemy

$$p_k = \frac{a}{27b^2} \quad (13.53)$$

Ze wzorów (13.51) - (13.53) wynika, że w punkcie krytycznym

$$p_k v_k = \frac{a}{9b} = \frac{3}{8} RT_k \quad (13.54)$$

W przypadku gazu doskonałego byłyby

$$p_k v_k = RT_k \quad (13.55)$$

Wartości krytyczne p_k , V_k , T_k możemy wyliczyć ze wzorów (13.51) - (13.53) jeżeli wiemy stałe a i b . Z drugiej strony te wzory dają możliwość z doświadczalnych danych p_k , V_k , T_k znaleźć stałe Van der Waalsa a i b .