Реальные газы.
Уравнение Бернулли. Эффект Джоуля-Томсона.

Задачи: 6.17 6.52 2.11 6.68/69

ЗАДАНИЕ:6.39 6.41 2.20 6.87

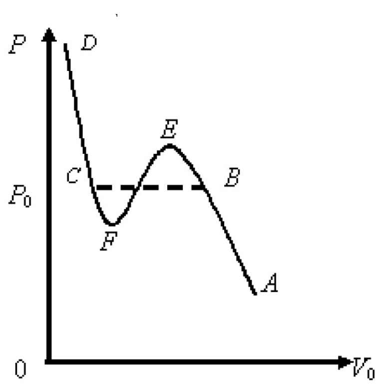
1) Уравнение Ван-дер-Ваальса.

Уравнение для идеального газа не описывает ряд важных эффектов, например, фазовые переходы и эффект Джоуля-Томсона.

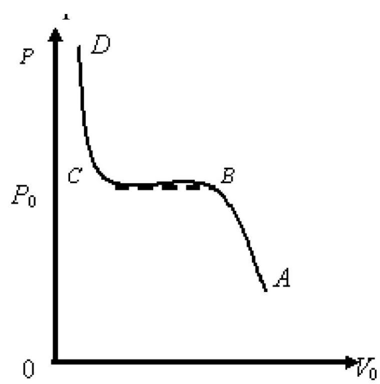
Моделей для реальных газов много, более 70. Уравнение Ван-дер-Ваальса одно из наиболее удачных.

$$\left(P + \nu^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT \qquad (1)$$

или $P = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \nu^2 \frac{a}{V^2}$ (2);



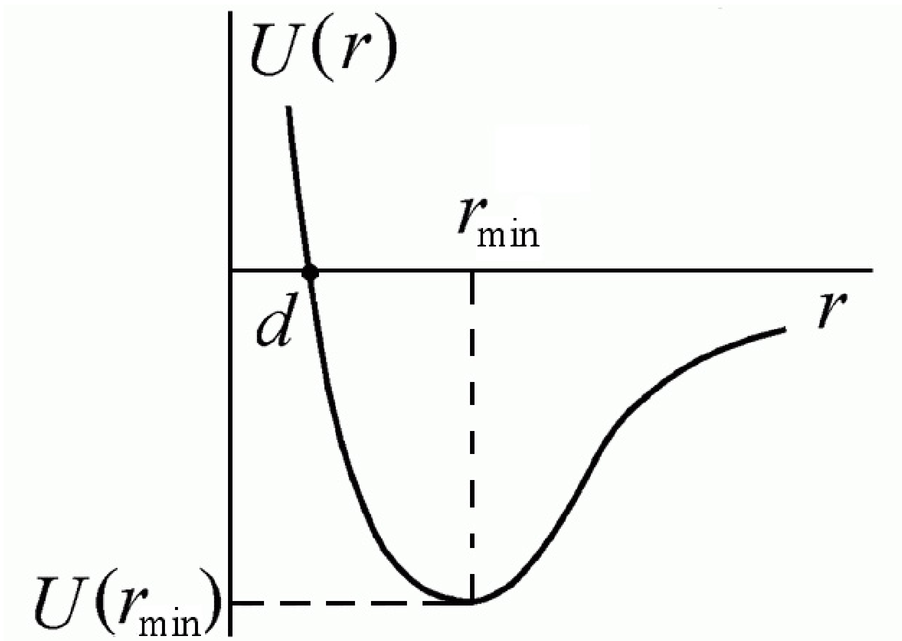
теоретическая изотерма



экспериментальная изотерма

Взаимодействие молекул определяется потенциалом следующего вида

Сила, действующая на молекулу, по определению $F == (\vec{r}) = -\frac{\partial \varphi}{\partial r}$;



Критическая точка изотермы ВдВ является точкой перегиба, в которой первая и вторая производные равны нулю

$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{V-b}^2 + \frac{2a}{V^3} = 0;$

$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{V-b}^3 - \frac{6a}{V^4} = 0;$

Решая уравнения совместно можно найти критические параметры:

$T_k = \frac{8a}{27bR}, P_k = \frac{a}{27b^2}, V_k = 3b$

$U = C_vT - \frac{a}{V}; C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V^{VdV} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V^{id.gaz} = i\nu\frac{R}{2}$

$C_P = C_V - T\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$

$C_P - C_V = \frac{R}{1-\frac{2a}{RTV}\Big(1-\frac{b}{V} right)^2, C_V=const};$

Приведенное уравнение ВдВ в безразмерных переменных:$\pi = \frac{P}{P_k}, \tau = \frac{T}{T_k}, \omega = \frac{V_\nu}{V_{\nu k}}$

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

В отличии от (1) и (2), это общее уравнение для различных веществ.

2) Эффект Джоуля-Томсона (ЭДТ).

1. Энтальпия сохраняется: $H = U + PV = const$**;**

2. Коэффициент Дж-Томс: $\mu = \frac{V}{C_P}(\alpha T - 1),$ **где** $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$**-коэффициент теплового расширения.**

3. При малых $\triangle P, \triangle T$ **эффект Д-Т называется дифференциальным. Для него**

$\frac{\triangle T}{\triangle P} = \frac{1}{C_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$

3) Уравнение Бернулли.

$\frac{\rho u^2}{2} + \rho g h + p = const; \Rightarrow \frac{\rho u^2}{2} + p = const;$

Уравнение Бернулли для идеального газа:
$c_V T + \frac{P}{\rho} + \frac{u^2}{2} = h + \frac{u^2}{2} = c_P T + \frac{u^2}{2} = const$**; где**

c_V, c_P **- удельные теплоемкости, h - удельная энтальпия.**
==

Задача 6.17

6.17. После демонстрации критического состояния вещества ампула, заполненная эфиром, охлаждается. Оказалось, что при некоторой температуре T жидкость, плотность которой $\rho_ж = 1{,}9\rho_{кр}$, заполняет ровно половину пробирки. Определить эту температуру T. Критическая температура эфира $T_{кр} = 467$ К.

Уравнение ВдВ описывает разные вещества с помощью параметров a, b, но приведенное безразмерное уравнение ВдВ выраженное через критические параметры описывает уже все вещества. Это означает, что если два параметра уравнения совпадают для разных веществ, то совпадает и третий.

В конечном состоянии одинаковые температура и давление и приведенное уравнение имеет вид
$(\pi + \frac{3}{\omega^2})(\omega - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}\tau$, **где** $\pi = \frac{P}{P_k}, \omega = \frac{V_\nu}{V_{\nu k}}, \tau = \frac{T}{T_k}$;

И жидкость и пар должны удовлетворять этому уравнению. В конечном состоянии жидкость и пар занимают половину объема каждый, тогда

$m_k = m_g + m_p$ **или** $\rho_k V = \rho_g \frac{1}{2} V + \rho_p \frac{1}{2} V$, **то есть** $\rho_k = \frac{1}{2}\rho_g + \frac{1}{2}\rho_p$;

Тогда можно вычислить следующие параметры $\frac{\rho_p}{\rho_k} = 2 - 1.9 = 0.1$, **т.к.** $\frac{\rho_g}{\rho_k} = 1.9$;

Для объемов получаются выражения $\omega_g = \frac{\rho_k}{\rho_g} = \frac{1}{1.9} = 0.526$ **и** $\omega_p = \frac{\rho_k}{\rho_p} = 10$;

Можно записать два уравнения
$(\pi + \frac{3}{10^2})(10 - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}\tau$

$(\pi + \frac{3}{0.526^2})(0.526 - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}\tau$

Откуда $13.56\tau = 10.81, \tau = 0.8$ **В результате**

$T = 0.8T_k = 372K = 99^oC$; $\pi = 0.23$

Задача 6.52

6.52. Один моль эфира, находящегося в критическом состоянии, расширяется в теплоизолированный вакуумированный сосуд, так что его объем увеличивается в $N = 17$ раз. Считая, что теплоемкость эфира $C_V = 3R$ от температуры не зависит, определить изменение энтропии эфира в этом процессе.

$\triangle S = C_V \ln \frac{T}{T_k} + R \ln \frac{V-b}{V_k-b} = 3R \ln \frac{T}{T_k} + R \ln \frac{17V_k-b}{V_k-b}$;

$\triangle S = R \ln \left[\left(\frac{T}{T_k} \right)^3 + 25 \right]$, **где** $V_1 = V_k = 3b$ **и** $\frac{17V_k-b}{V_k-b} = 25$;

1) При расширении в вакуум работа не совершается, $\delta A = 0$;

2) Процесс адиабатический $\delta Q = 0$;

Из 1 начала $\delta Q = dE + \delta A \Rightarrow dE = 0$, **т.е. внутренняя энергия сохраняется,** $E_1 = E_2$;

$E = \nu\, \nu(C_V T - \nu \frac{a}{V}\Big) = \nu\, \nu(C_V T - \frac{a}{V_\nu}\Big)$, **где**

$V_{\nu k} = 3b, P_k = \frac{a}{27b^2}, T_k = \frac{8a}{27Rb}$;

$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$;

$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$

$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$

$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$

$dE = C_V dT + a \frac{dV}{V^2} \Rightarrow E = C_V T - \frac{a}{V}, E_1 = E_2 \Rightarrow$

$C_V T_k - \frac{a}{V_k} = C_V T - \frac{a}{17V_k} \Rightarrow$

$\frac{T}{T_k} = 1 - \frac{a}{C_V T_K V_K} \frac{16}{17} = \frac{11}{17}$; $\triangle S = R \ln \left[\left(\frac{11}{17} \right)^3 25 \right] = 1.9R$;

Задача 2.11

2.11. Воздух, сжатый в большом баллоне при температуре $T_1 = 273$ К, вытекает в атмосферу по трубке, в конце которой он приобретает скорость $v = 400$ м/с. Найти температуру вытекающего воздуха T_2 в конце трубки, а также давление P_1 воздуха в баллоне. Процесс истечения газа считать адиабатическим.

Уравнение Бернулли: $\frac{\rho u^2}{2} + P = const$ **или** $\frac{u^2}{2} + \frac{P}{\rho} = const$**;**

В дифференциальном виде: $d\frac{u^2}{2} + \frac{dP}{\rho} = 0$**, где из уравнения адиабаты** $\frac{P}{\rho^\gamma} = const = A$**; Интегрируя, получим**

$\int\limits_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{(P/A)^{1/\gamma}} + \int\limits_{u_1}^{u_2} d\left(\frac{u^2}{2}\right) = 0$**, Откуда**

$\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{P}{\rho} + \frac{u^2}{2} = const$**;**

$\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{C_P}{R}, \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \frac{C_P PV}{Rm} = \frac{C_P}{Rm} fracm\mu RT = \frac{C_P T}{\mu} \Rightarrow$

$C_P T + \frac{\mu u^2}{2} = const$

$C_P T_2 + \frac{\mu u^2}{2} = C_P T_1$**, т.к.** $u_1 = 0$

1) Энергия, уносимая одним молем

$\frac{\mu u^2}{2} = C_P(T_1 - T_2) = C_P T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \Rightarrow$

$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{\mu u^2}{2C_P T_1}$

$T_2 = T_1 - \frac{\mu u^2}{2C_P} = 193K$

2) Адиабата $PV^\gamma = P\left(\frac{RT}{P}\right)^\gamma \Rightarrow \frac{P}{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} = const$

$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

$P_1 = P_2\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = 3.4$ **атм, где** $P_2 = 1$ **атм.**

Задача 6.68/69

6.68. Показать, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, с $a = 0$ в опыте Джоуля–Томсона всегда нагревается. Определить повышение температуры при расширении.

6.69. Показать, что газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, с $b = 0$ в опыте Джоуля–Томсона всегда охлаждается. Определить понижение температуры при расширении.

Процесс продавливания газа через пористую перегородку адиабатический $\delta Q = 0$, поэтому в эффекте Джоуля-Томсона $U_1 + P_1V_1 = U2 + P_2V_2$, т.е. сохраняется энтальпия $H_1 = H_2$. Сохранение энтальпии позволяет установить связь между изменением давления P и температуры T.

$TdS = dH - Vdp$, откуда $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$;

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$;

Из соотношения Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow$

$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \Rightarrow$

$dH = C_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] = 0$ откуда коэффициент Джоуля-Томсона μ:

$\mu = \frac{dT}{dP} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}$

Вместо производной V удобнее искать производную P, т.к. уравнение газа ВдВ можно зарисать в виде $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$.

Для этого воспользуемся соотношением

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$. Откуда

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$

$\frac{\triangle T}{\triangle P} = -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$

Беря производные от P, получим

$\frac{\triangle T}{\triangle P} = -\frac{\frac{bRT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$

1)$a = 0 \Rightarrow P = \frac{RT}{V-b}, \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2}$

$\frac{\triangle T}{\triangle P} = -\frac{bRT(V-b)^2}{C_P RT(V-b)^2} = -\frac{b}{C_P} \Rightarrow \triangle T > 0$**, т.к.** $\triangle P < 0$**.**

2) $b = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{V^2} \simeq -\frac{RT}{V^2}$

$\frac{\triangle T}{\triangle P} \simeq \frac{2a}{C_P RT} > 0 \Rightarrow \triangle T < 0$**, т.к.** $\triangle P < 0$**.**