§ 6. Реальные газы. Газ Ван-дер-Ваальса

6.1. Найти выражение для давления, температуры и объема газа в критической точке и установить связь между этими величинами, предполагая, что вещество подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

6.2. Записать уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенных параметрах

ТРУ х = —, к = 7j , 9 = —,

кр кр кр

когда за единицы приняты критическая температура, критическое давление и критический объем моля газа.

6.3. Критическая температура углекислоты (С02) равна 31 °С, критическое давление 73 атм. Определить критический объем VKp моля С02.

6.4. Найти постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса для азота, если /кр азота равна —146,9 "С, Ркр = 33,55 атм.

6.5. Найти критическую плотность воды, если критическое давление для воды равно Ркр = 218,3 атм, а критическая температура Ткр = 647,3 К, предполагая, что вода подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

6.6. Принимая постоянную а Ван-дер-Ваальса для воды равной 5,45 -106 атм см6/моль2, найти внутреннее давление воды Р.

6.7. Если температура газа ниже так называемой температуры Бойля, то при изотермическом сжатии его произведение PV сначала убывает, проходит через минимум, а затем начинает возрастать. Если же температура газа выше температуры Бойля, то при изотермическом сжатии произведение PV монотонно возрастает. Убедиться в этом и выразить температуру Бойля через критическую температуру для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

6.8. Критические температура, давление и плотность водорода равны 7,кр = 33,24К, Ркр = 12,8атм, ркр = 0,0310г/см3. Пользуясь этими данными и предполагая, что водород подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, найти его молярную массу ц.

6.9. Атмосфера Венеры почти целиком состоит из С02. Найти давление на поверхности планеты, если плотность газа р = 0,07 г/см3 и его температура Т — 750 К. Газ считать ван-дер-ваальсовским с критическими параметрами Ркр = 73 атм, VKp = 94 см3/моль и Ткр = 304 К. Провести сравнение с давлением идеального газа при тех же условиях.

6.10. Найти выражение для изотермической сжимаемости газа Ван-дер-Ваал ьса.

6.11. Найти температурный коэффициент расширения а для газа Ван-дер-Ваал ьса при постоянном давлении.

6.12\*. На рис. 353 кривая CLMCD представляет одну из реальных изотерм вещества, а пунктирная кривая ALKGB отделяет область однофазного состояния вещества от области двухфазного. Показать, что в состоянии, изображаемом точкой Л/, массы жидкой

и газообразной фаз относятся как mjmt = MG/LM (правило рычага). 7 6.13. Чему равна теплоемкость

> СР вещества в двухфазном состоя-

\ к нии, изображаемом точкой под кри-

\ вой ALKGB (рис. 353)?

~~ /L—V/—cV^ 6.14\*. Найти распределение плот-

/ ' ' ности в поле силы тяжести физически

jA\_v J2 однородного вещества, подчиняюще-

v гося уравнению Ван-дер-Ваал ьса, в окрестности критической точки.

Рис.353 6.15. Как впервые было указано

А. Г. Столетовым (1892 г.), для приведения жидкости, заключенной в данный объем, в критическое состояние должно быть взято вполне определенное количество ее. Рассмотреть следующий пример. Сосуд, объем которого = 15 см3, должен быть наполнен водой при температуре = 18 °С с таким расчетом, чтобы при нагревании ее в данном сосуде (предварительно откачанном и запаянном) до критической температуры в нем установилось критическое давление. В предположении, что вода подчиняется уравнению состояния Ван-дср-Ваальса, найти, какой объем воды должен быть налит в сосуд, если известно, что критическая температура воды Лср = 647,3 К, критическое давление Ркр = 218,3 атм, молярная масса ц = 18 г/моль, плотность при 18 °С равна р = 1 г/см3.

6.16. Для демонстрации исчезновения мениска в критической точке цилиндрическую ампулу высоты h0 наполняют смесью жидкости и ее паров со средней плотностью содержимого р. Каково допустимое отклонение р от критической плотности ркр, при котором в процессе нагревания ампулы мениск исчезнет, не коснувшись ее дна или верхушки?

6.17. После демонстрации критического состояния вещества ампула, заполненная эфиром, охлаждается. Оказалось, что при некоторой температуре Т жидкость, плотность которой рж = 1,9ркр, заполняет ровно половину пробирки. Определить эту температуру Т. Критическая температура эфира Ткр = 467 К.

6.18. В откачанную ампулу заливают эфир при температуре 18 °С и запаивают ее. Какая часть ампулы должна быть заполнена жидкостью, чтобы после нагрева до критической температуры Гкр = 467 К эфир оказался в критическом состояния? Известны Ркр = 35,5 атм,

лотнопсть жидкого эфира рж = 0,714 г/см3, />|вс(18"С) = 400 Тор. Считать, что к указанному эфиру применима модель газа Ван-дер-Ваальса.

6.19. Рассматривая удельную теплоту испарения X как работу, затрачиваемую на преодоление внутреннего давления Рг найти зависимость между Рп X и плотностью жидкости р. Считать, что жидкость подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса.

6.20. Доказать, что теплоемкость Су газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, не зависит от объема, а является функцией только температуры. Найти выражение для внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, теплоемкость которого не зависит от температуры.

6.21. Два моля газа Ван-дер-Ваальса при температуре Т занимают объем V. Найти работу, которую совершит газ при квазистатическом изотермическом расширении до объема 2V. Постоянные газа а и b считать известными.

6.22. Моль азота расширяется в вакуум от начального объема 1 л до конечного 10 л. Найти понижение температуры AT при таком процессе, если постоянная а в уравнении Ван-дер-Ваальса для азота равна 1,35 • 106 атм • см6/моль2.

6.23. Два сосуда с объемами К, и У2 соединены трубкой с краном. В каждом из них при закрытом кране находится по одному молю одного и того же газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. До открытия крана температура газа в обоих сосудах была одинакова и равна Т. Нагреется или охладится газ, если открыть кран? На сколько при этом изменится температура газа? Определить давление газа после открытия крана. Стенки сосуда и соединяющей их трубки считать адиабатическими, а теплоемкость Cv — не зависящей от температуры.

6.24. Два баллона с объемами К, = V2 = V = 1 л соединены трубкой с краном. В объеме V\ находится воздух под атмосферным давлением, а объем У2 откачан до предельного вакуума. Считая, что воздух подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, а стенки баллонов и трубки адиабатические, определить, на сколько изменится температура газа после открытия крана. Начальная температура Т = 290 К, для воздуха а = 1,31 • 106 атм-см6/моль2.

6.25. Азот при критической температуре TKf> = 126 К имеет критический объем Ккр = 92,1 см3/моль. Считая, что азот подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, найти понижение температуры 7 г азота при расширении в вакуум от объема Vy = 5 л до объема V2 = 50 л.

6.26. Какое количество тепла надо подвести к одному молю газа Ван-дер-Ваальса, чтобы при расширении в вакуум от объема К, до объема V2 его температура не изменилась?

6.27. Какое количество тепла надо подвести к одному молю газа Ван-дер-Ваальса, чтобы при расширении в вакуум от объема V{ до объема V2 его давление осталось постоянным и равным Р?

6.28. Найти СР — Су для моля газа Ван-дер-Ваальса.

6.29. Найти выражение для энтропии v молей газа Ван-дер-Ваальса.

6.30. Найти уравнение политропы для газа Ван-дер-Ваальса, считая, что его теплоемкость С не зависит от температуры.

6.31. Показать, что в критической точке для любого вещества разность СР — Су, а также теплоемкость Ср обращаются в бесконечность.

6.32. Два моля газа Ван-дер-Ваальса адиабатически и квазиста-тически расширяются от температуры и объема Vx до объема У2. Найти работу, совершенную газом. Постоянные газа а и b считать известными. Теплоемкость газа Су не зависит от температуры.

6.33. Найти уравнение процесса для одного моля газа Ван-дер-Ваальса, в котором теплоемкость изменяется по закону С = кТ2, где к — постоянная величина. Считать, что Су от температуры не зависит.

6.34. Найти уравнение процесса для произвольного вещества, при котором теплоемкость изменяется по закону С = aVT, где а — постоянная величина. Получить как частный случай уравнение такого процесса для газа Ван-дер-Ваальса. Постоянные газа Ван-дер-Ваальса и его теплоемкость при постоянном объеме (Ск = const) считать известными.

6.35. Для газа Ван-дер-Ваальса найти уравнение процесса, для которого постоянна внутренняя энергия. Как молярная теплоемкость для этого процесса зависит от температуры 7\ если молярная теплоемкость Су известна?

6.36. Два моля азота изотермически сжимаются от объема V при нормальных условиях до объема V/10. Какое количество тепла выделяется при этом? Постоянные Ван-дер-Ваальса для азота а и b считать известными.

6.37. Один моль газа Ван-дер-Ваальса расширяется по политропе

(V \_ b)T = const.

Определить изменение энтропии газа, если его температура изменилась от Т\ до Г2. Теплоемкость Су постоянна.

6.38. Найти изменение энтропии одного моля газа, константы Ван-дер-Ваальса а и b которого известны, при изотермическом процессе, в результате которого внутренняя энергия его увеличилась на AU. В начале процесса объем газа был V0.

6.39. Найти изменение энтропии одного моля двухатомного газа Ван-дер-Ваальса, расширяющегося по политропе

Р + -^(У-Ь)2 = const

при изменении температуры от Т{ = 680 К до Г2 = 250 К. Считать, что Су не зависит от температуры.

6.40. Газ Ван-дер-Ваальса вначале расширяют в вакуум от исходного объема VQ до 2V0, а затем изотермически сжимают до Vq/2.

Найти изменение энтропии одного моля газа, считая известными константы а и Ьу а теплоемкость Су не зависящей от темпертатуы Т. Начальная температура газа Т0.

6.41. Газ Ван-дер-Ваальса сначала изотермически при температуре Т0 сжимают от исходного объема У0 до Ко/2, а затем расширяют в вакуум до объема 2У0. Найти изменение энтропии одного моля газа, считая известными константы а и а теплоемкость Су не зависящей от темпертатуы Т.

6.42. Для изотермического сжатия одного моля газа Ван-дер-Ваальса была затрачена работа А. При этом энтропия газа изменилась по абсолютной величине на У?/8, где R — универсальная газовая постоянная. Определить температуру этого процесса, если исходный объем был равен утроенному критическому. Постоянные Ван-дер-Ваальса а и b считать известными.

6.43. Теплонепроницаемый сосуд разделен теплонепроницаемой перегородкой на две части одинакового объема У. В каждой из частей находится по одному молю одного и того же газа Ван-дер-Ваальса, причем давление в одной части сосуда Я,, а в другой — Рг. Какое давление установится в сосуде после снятия перегородки? Константы а и Ьу а также теплоемкость Су известны.

6.44. Теплонепроницаемый сосуд разделен теплопроницаемой перегородкой на две части с объемами У\ и Vi В объеме V{ находится один моль газа Ван-дер-Ваальса под давлением Рх0, а в объеме У2 газа нет. Затем перегородку убирают, а когда половина массы газа переходит из объема У\ в объем Уъ перегородку вновь устанавливают на то же место. Определить установившееся в объеме У2 давление Р2> полагая газ в объеме У2 идеальным. Константы а и Ь, а также теплоемкость Су известны, теплоемкостью перегородки пренебречь.

6.45. Один моль азота сжат при температуре О °С до объема, равного 1 л. Найти изменение его энтропии при расширении без подвода тепла и без совершения работы до атмосферного давления. Критическая температура азота равна — 147°С, а его критический объем составляет 0,092 л/моль. Считать, что в сжатом состоянии азот подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, а в расширенном ведет себя как идеальный газ. Теплоемкость Су считать не зависящей от температуры.

6.46. Теплоизолированный сосуд объема У0 разделен непроницаемой перегородкой на две равные части, в одной из которых находится один моль газа Ван-дер-Ваальса при температуре Т0, а другая вакуумирована. Перегородку быстро удаляют, и после того, как газ равномерно заполняет весь сосуд, его квазистатически сжимают до начального объема теплонепроницаемым поршнем. Определить изменение энтропии AS и внутренней энергии ДU по сравнению с их первоначальными значениями. Для газа Ван-дер-Ваальса известно, что а 0, a b = 0. Считать, что Cv = const.

6.47. Теплоизолированный сосуд объема V0 разделен непроницаемой перегородкой на две равные части, в одной из которых находится один моль газа Ван-дер-Ваальса при температуре Г0, а другая вакуумирована. Перегородку быстро удаляют, и после того, как газ равномерно заполняет весь сосуд, этот газ квазистатичсски сжимают до начального объема теплонепроницаемым поршнем. Определить изменение энтропии Д5 и внутренней энергии Д{/ по сравнению с их первоначальными значениями. Для газа Ван-дер-Ваальса известно, что b 0, а а = 0. Считать, что b/VQ<c 1 и Су = const.

6.48. Моль газа адиабатически и квазистатичсски расширяется от начального объема У0 до некоторого объема V. В каком случае охлаждение газа будет больше: когда газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса или когда он идеальный? Теплоемкости Су обоих газов равны между собой и не зависят от температуры.

6.49. Моль газа адиабатически и квазистатичсски расширяется от начального давления Р0 и температуры Т0 до некоторого давления Р. Считая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса с постоянными а = 0, b ^ 0, найти его конечную температуру. Теплоемкость газа Су от температуры не зависит. Сравнить конечную температуру этого газа с температурой, которую будет иметь идеальный газ с той же теплоемкостью Су.

6.50. Найти теплоемкость газа Ван-дер-Ваальса в процессе, в котором тепло, сообщенное газу, равно уменьшению его внутренней энергии. Теплоемкость Су и постоянную Ван-дер-Ваальса а считать известными.

6.51! Найти выражение для теплоты испарения А моля жидкости при постоянной температуре Т под давлением ее насыщенного пара в предположении, что уравнением состояния жидкости и ее пара является уравнение Ван-дер-Ваальса. Считать известными температуру Т и молярные объемы жидкости Уж и ее насыщенного пара К„ при этой температуре.

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

6.53. При политропическом расширении одного моля многоатомного газа Ван-дер-Ваальса (теплоемкость процесса С = 4/?) энтропия увеличилась на ДS = R. Во сколько раз увеличился объем газа, если начальный объем равен утроенному критическому объему?

6.54. При политропическом расширении одного моля одноатомного газа Ван-дер-Ваальса от критического до утроенного критического объема энтропия газа увеличилась на AS = 2R. Определить теплоемкость политропического процесса.

6.55. Вычислить изменение свободной энергии 1 кмоль газа Ван-дер-Ваальса (а = 1,39-Ю5 Па• м6/кмоль2, b = 0,039 м3/кмоль) при изотермическом расширении (Г0 = 300 К) от V0 = 0,05 м3 до VY =0,1 м3.

6.56. Закрытая с обеих сторон металлическая труба заполнена гелием при нормальных условиях. Оценить, с какой точностью надо измерять частоту акустического резонанса этой трубы, чтобы заметить, что газ не идеальный? Считать, что гелий подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса. Критическая температура гелия Ткр = 5,2 К, а диаметр атома гелия d % 2 А.

6.57. Найти скорость звука в газе Ван-дер-Ваальса вблизи критической точки. Константы а и b газа и его молекулярную массу ц считать известными. Теплоемкость Су задана и не зависит от температуры. Процесс считать адиабатическим.

6.58. Определить, во сколько раз отличаются изотермическая

и адиабатическая {35 сжимаемости Для 1 моля одноатомного

газа Ван-дер-Ваальса при температуре Т = 50 К и давлении 20 атм. Считать, что теплоемкость Су данного газа такая же, как у идеального, константа а = 0,0035 Па м6/моль2.

6.59. В вертикальном цилиндре под поршнем массы М и площади а находится один моль газа Ван-дер-Ваальса, константы а и b которого известны. Найти период малых колебаний поршня х около положения равновесия, считая процесс сжатия и разрежения изотермическим, причем Т = 2Ткр. Равновесный объем газа в условиях опыта принять равным критическому.

6.60. Моль гелия имеет объем V = 0,1 ли находится при температуре / = 0 °С. Измерение величины (у — 1), где у = CP/CV в этих условиях показало, что эта величина на 3% отличается от своего значения для разреженного гелия. Используя модель Ван-дер-Ваальса, найти константу а для гелия, пренебрегая при анализе членами порядка а2, ab, Ь2.

6.61. Найти работу, совершаемую двигателем, работающим по циклу, состоящему из двух изохор и двух изотерм. Рабочим веществом является один моль газа Ван-дер-Ваальса. Начальный объем V{ = 5by конечный V2 = 6b> где b — константа Ван-дер-Ваальса. Температуры на изотермах /1 = 10 °С, t2 = 20 °С.

6.62. Найти КПД цикла, состоящего из адиабаты, изотермы (температура Tlf объем уменьшается от V2 до V{) и изохоры (объем температура увеличивается от Тj до Т2). Рабочим веществом является 1 моль газа Ван-дер-Ваальса, константы а и b которого известны, а теплоемкость Су не зависит от температуры.

6.63. Найти КПД тепловой машины, работающей по циклу, состоящему из двух изохор V и 2V и двух изобар Р и 2Р. Рабочим веществом является газ Ван-дер-Ваальса. Константы а и b считать известными. Теплоемкость газа Су считать постоянной.

6.64. Определить КПД цикла, состоящего из двух изохор с объемами V] и У2 и двух адиабат. Рабочим веществом является газ Ван-дер-Ваальса, константы а и b которого заданы, а теплоемкость Су не зависит от температуры.

6.65. Теплоизолированный сосуд объемом 2 л с жесткими стенками разделен подвижной проводящей тепло перегородкой на две части. С обеих сторон перегородки находится кислород: слева — 5 молей, справа — 1 моль. В начальный момент перегородка удерживается и делит сосуд на две равные части. Затем она освобождается. Какое количество тепла Q нужно подвести к газу или отвести от него после установления равновесия для того, чтобы температура газа осталась неизменной? Считать, что кислород подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса с постоянной а = 1,3 атм-л2/моль2.

6.66. Получить формулу для изменения температуры газа в дифференциальном эффекте Джоуля—Томсона, предполагая, что газ подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса.

6.67. Рассмотреть предельный случай формулы для эффекта Джоуля—Томсона (см. ответ предыдущей задачи), предполагая газ настолько разреженным, что квадратами и высшими степенями поправок а и b можно пренебречь. Показать, что при температурах выше так называемой температуры инверсии Гимв дифференциального эффекта Джоуля—Томсона газ при дросселировании будет нагреваться, а при температурах ниже температуры инверсии — охлаждаться. Получить выражение для Тинв и установить связь этой температуры с критической температурой Гкр.

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

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

6.70. При какой температуре Т гелий в опыте Джоуля—Томсона начнет охлаждаться, если известно, что критическая температура гелия Гкр = 5,2 К? Считать, что состояние гелия описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

6.71. Предполагая, что газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, найти уравнение кривой инверсии, т. е. такой кривой в плоскости (К, Т), при переходе через которую эффект Джоуля— Томсона меняет знак.

6.72. Расширение газа в процессе Джоуля—Томсона производится от начального состояния (7\ V) до сильно разреженного состояния, в котором газ может считаться идеальным. Если начальное состояния газа изображать на диаграмме (Г, V), то на ней можно начертить кривую, которая делит плоскость 7\ V на две области: точкам одной области соответствует ДТ < 0 (газ охлаждается), а другой AT > 0 (газ нагревается). Эта кривая называется кривой инверсии интегрального эффекта Джоуля—Томсона. Найти се уравнение и начертить кривые инверсии для азота, водорода и

гелия в предположении, что эти газы подчиняются уравнению Ван-дер-Ваальса.

6.73. Вычислить, во сколько раз отличаются изменения температуры при эффекте Джоуля—Томсона и при обратимом адиабатическом расширении газа Ван-дер-Ваальса. Перепад давления в обоих случаях одинаков и невелик, Гкр/Т = 0,4 и V^/V = 0,09, где и V-Kp — критические температура и объем. ^ (ov\

Указание. Коэффициент теплового расширения а = у [^у находится дифференцированием уравнения Ван-дер-Ваальса.

6.74Г Теплоизолированный сосуд наполнен газообразным гелием при температуре Т0= 10 К (выше критической точки). Газ медленно вытекает через капиллярную трубку до тех пор, пока давление в сосуде не станет равным Р{ = 1 атм, а температура Т{ = 4,2 К (точка кипения гелия при нормальном давлении). Найти начальное давление газа в сосуде Р, если в конце процесса сосуд оказался полностью заполненным жидким гелием. Молярная теплота испарения гелия при 4,2 К равна Л = 20 кал/моль. Газообразный гелий считать идеальным газом.

6.75. Двухатомный газ, подчиняющийся уравнению Ван-дер-Ваальса, при температуре 300 К охлаждается в процессе Джоуля— Томсона на 0,024 К при уменьшении давления на 0,1 атм. Найти критическое давление и критический объем, если критическая температура равна — 147°С

6.76. Аргон дросселируется от давления Я] = 100 атм до давления Р2 = 1 атм. Предполагая процесс установившимся, определить количество теплоты Q, которое необходимо подводить к одному молю газа, чтобы температура его поддерживалась постоянной и равнялась Т = 300 К. Считать аргон газом Ван-дер-Ваальса с Су — const, b = 32,2 см3/моль и критической температурой 7кр = 150,65 К. При вычислениях пренебречь квадратами и высшими степенями поправок а и Ь.

6.77. Определить изменение внутренней энергии одного моля ре-

n RT(V + b) ( а \ ального газа, подчиняющегося уравнению Р =-— схр

при изотермическом расширении с температурой Т от объема V, до объема V2. Константы а и b известны.

6.78. Определить приращение энтропии при изотермическом расширении (Г0) одного моля реального газа от объема VQ до VQ -f- dV,

n RT ( a \

если его уравнение состояния имеет вид: Р = yzr^ ехР \ ~rty;)'

Константы а и b известны.

6.79. Найти изменение теплоемкости АСу одного моля гелия при изотермическом расширении от объема VY = 0,5 л до объема V2 = 1 л при температуре Г =10 К. Считать газ подчиняющимся

уравнению Бертло: 4- (V — b) = RT, в котором для гелия

a/R = 1,9 л К2/моль.