Семинар 6. Реальные газы. Течения газов.

Клименок Кирилл Леонидович

11.03.2022

1 Теоретическая часть

1.1 Газ Ван-дер-Ваальса

Модель идеального газа хорошо работает в области высоких температур и низких давлений. Однако, при отходе от этих условий у нас начинают наблюдаться странности: в частности реальные газы могу конденсироваться, что никак не предсказывает наша модель. Для того, чтобы попытаться получить эти явления в модели, мы должны усложнить ее. Поэтому введем потенциальное взаимодействие между молекулами газа. Оно появляется из-за электрических сил, так как все молекулы или полярны сами по себе или могу поляризоваться в силу внутренней структуры. Это означает, что на больших расстояниях они в среднем притягиваются, а на маленьких отталкиваются. Такой потенциал взаимодействия приводит к поправкам к внутренней энергии, которые мы получили на лекции:

$$U = \nu C_V T - \frac{\nu^2 a}{V}$$

величина a здесь появилась просто как константа при интегрировании, отвечающая за притяжение. Такая модификация внутренней энергии приводит к изменению уравнения состояния и оно записывается:

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

Величина b появляется из-за отталкивания и характеризует тот объем, который занимают сами молекулы. Это уравнение состояния носит имя Ван-дер-Ваальса При построении изотермы у нас возникали некоторые особенности, видные на рисунке. В частности при низких температурах появлялось 2 ветки, которые можно было считать газом и жидкость, но при достижении определенной температуры они вырождались в одну, что соответствовало критической температуре.

Также уравнение можно переписать через параметры критической изотермы:

$$\pi = \frac{P}{P_{cr}}; \phi = \frac{V}{V_{cr}}; \tau = \frac{T}{T_{cr}}$$
$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)\left(\phi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tau$$

1.2 Течения газов

В этой теме мы разобрались с тем, что для описания течений через известное нам по механике уравнение Бернулли, нужно чтобы сохранялась энтальпия. Например, при истечении газа из

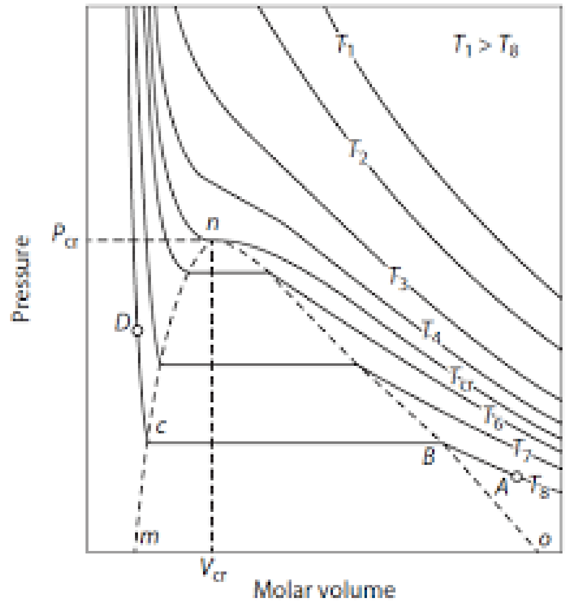

Рис. 1: Изотерма газа Ван-дер-Ваальса

отверстия мы получили, что скорость такого течения будет:

$$u = \sqrt{\frac{2C_P T_0}{\mu}\left(1 - \left(\frac{P_0}{P}\right)^{R/C_P}\right)}$$

еще мы рассмотрели эффект Джоуля-Томпсона (протекание газа через дроссель) и в приближении газа Ван-дер-Ваальса вытащили перепад температур:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_V + R} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}$$

И здесь возникла температура инверсии, ниже которой газ охлаждается, а выше — нагревается:

$$T_{inv} = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_{cr}$$

2 Практическая часть

2.1 Задача 6.52

Условие 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.

Решение Используем эту задачу для вывода энтропии 1 моля газа ВдВ. Запишем дифференциал внутренней энергии и первое начало:

$$dU = C_V dT + \frac{adV}{V^2}; TdS = dU + PdV = C_V dT + \left(P + \frac{a}{V^2}\right) dV$$
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$
$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{P + \dfrac{a}{V^2}}{T} dV = \frac{C_V dT}{T} + \frac{R}{V - b} dV \Rightarrow \Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V - b}{V_0 - b}$$

Теперь к самой задаче. У нас газ расширялся в вакуум и его внутренняя энергия сохранилась, тогда:

$$C_V T_0 - \frac{a}{V_0} = C_V T_1 - \frac{a}{NV_0} \Rightarrow T_1 = T_0 - \frac{a}{V_0} + \frac{a}{NV_0} = T_0 - \frac{N-1}{NC_V}\frac{a}{V_0}$$

Воспользуемся выражением для критических параметров, так как мы стартуем из критического состояния:

$$T_{cr} = \frac{8a}{27Rb}; V_{cr} = 3b \Rightarrow \frac{a}{V_0} = \frac{a}{3b} = T_{cr}\frac{9R}{8}$$

Подставляем и находим новую температуру:

$$T_1 = T_{cr} - \frac{N-1}{NC_V} T_{cr} \frac{9R}{8} = T_{cr}\left(1 - \frac{16}{17} \cdot \frac{9R}{8 \cdot 3R}\right) = \frac{11}{17} T_{cr}$$

Теперь подставляем этот результат в энтропию и получаем:

$$\Delta S = 3R \ln \frac{11}{17} + R \ln \frac{17 \cdot 3b - b}{3b - b} = R \ln \frac{25 \cdot 11^3}{17^3} \approx 1.9R$$

2.2 Задача 6.73

Условие 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, $T_c/T = 0.4$ и$V_c/V = 0.09$, где T_c и V_c — критические температура и объем.

Решение Для начала разберемся с адиабатическим процессом:

$$TdS = dH - VdP = C_P dT - VdP = 0 \Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta H}_S = \frac{V}{C_P}$$

И перейдем к вопросу самой задачи:

$$\frac{\Delta T_H}{\Delta T_S} = \frac{\Delta T/\Delta P_H}{\Delta T_S/\Delta P_S} = \frac{\dfrac{\dfrac{2a}{RT} - b}{C_P}}{\dfrac{V}{C_P}} = \frac{\dfrac{2a}{RT} - b}{V}$$

Поставим сюда данные задачи и связь критических параметров ($V_c = 3b$ и $T_c = 8a/27Rb$):

$$\frac{\Delta T_H}{\Delta T_S} = \frac{0.09\left(\dfrac{2a \cdot 0.4}{RT_c} - b\right)}{V_c} = \frac{0.09\left(\dfrac{2a \cdot 0.4 \cdot 27b}{8a} - b\right)}{3b} approx 0.051 \tag{1}$$

Несовпадение с результатом в задачнике связано с тем, что мы использовали приближенную формулу для эффекта Джоуля-Томпсона, но с ней это делается на порядок проще.

2.3 Задача 2.11

Условие Воздух, сжатый в большом баллоне при температуре $T_1 = 273$ K, 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

Решение Идейно, тоже очень простая задача об уравнении Бернулли. Мы сказали, что теперь в это уравнение можно добавить энтальпию, что мы и сделаем:

$$C_P T_1 = C_P T_2 + \frac{\mu v^2}{2} \Rightarrow T_2 = T_1 - \frac{\mu v^2}{2C_P} \approx 193 \text{ K}$$

А давление найдем просто из уравнения адиабаты для давления и температуры:

$$P_1 = P_0 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\dfrac{\gamma}{\gamma - 1}} = 3.4 \text{ атм}$$

2.4 Комментарии к задачам из задания

Задача Т6 Найдите плотность газовой фазы при начальном давлении и распишите уравнения ВдВ через плотности при разных температурах

Задача 6.68-69 Ответ на задачу явно следует из формулы для эффекта Джоуля-Томпсона

Задача 6.41 Идейно повторяет 6.52, просто процессов не 1 а два

Задача 6.87 Можно повторить вывод эффекта Джоуля-Томпсона в условии, что на старте у нас газ реальный, а на финише — идеальны

Задача 2.20 Опять адиабатичность и идейное повторение 2.11