

Первое начало термодинамики для реального газа

- 1. Внутренняя энергия и работа газа
Ван-дер-Ваальса**
- 2. Теплоёмкость газа Ван-дер-Ваальса**
- 3. Эффект Джоуля-Томсона**

Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии теплового движения его молекул (определяет внутреннюю энергию идеального газа, равную $C_V T$) и потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия.

Потенциальная энергия реального газа обусловлена только силами притяжения между молекулами. Наличие сил притяжения приводит к возникновению внутреннего давления на газ:

$$p' = a / V_m^2$$

Работа, которая затрачивается для преодоления сил притяжения, действующих между молекулами газа идет на увеличение потенциальной энергии системы, т.е.

$$\delta A = p' dV_m = d\Pi \quad \text{или} \quad d\Pi = \frac{a}{V_m^2} dV_m$$

Откуда $\Pi = -\frac{a}{V_m}$ (постоянная интегрирования принята равной нулю).

Знак минус означает, что молекулярные силы, создающие внутреннее давление p' , являются силами притяжения. Учитывая оба слагаемых, получим, что внутренняя энергия моля реального газа

$$U_m = C_V T - \frac{a}{V_m}$$

Она растёт с повышением температуры и увеличением объема.

Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (**адиабатический** процесс, т.е. $\delta Q = 0$) и **не совершает внешней работы** (расширение газа в вакуум, т.е. $\delta A = 0$), то на основании первого начала термодинамики $\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$ получим, что

$$U_2 = U_1$$

Следовательно, **при адиабатическом расширении без совершения внешней работы внутренняя энергия газа не изменяется.**

Равенство формально справедливо как для идеального, так и для реального газа, но физический смысл его для обоих случаев различен.

Для идеального газа равенство $U_2 = U_1$

означает равенство температур $T_2 = T_1$

т.е. при адиабатическом расширении идеального газа в вакуум его температура не изменяется.

Для реального газа, учитывая, что для моля газа

$$U_1 = C_V T_1 - a/V_{m1} \quad U_2 = C_V T_2 - a/V_{m2}$$

получаем

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V} \left(\frac{1}{V_{m1}} - \frac{1}{V_{m2}} \right)$$

Так как $V_{m2} > V_{m1}$, то $T_1 > T_2$, т.е. реальный газ при адиабатическом расширении в вакуум охлаждается.

При адиабатическом сжатии реальный газ нагревается.

Рассмотрим методы получения характерных теплоёмкостей C_p и C_v в модели газа Ван-дер-Ваальса

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$\delta Q = dU(T, V) + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT}$$

Общее выражение даёт для теплоёмкости C_v в изохорном процессе ($V = \text{const}$, $dV = 0$):

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Для внутренней энергии газа Ван–дер–Ваальса следующее выражение

$$U(T, V, \nu) = U_{\text{ид}}(T) - \frac{\nu^2 a}{V} = \nu C_{V\text{ид}} T - \frac{\nu^2 a}{V}$$

значит $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \nu C_{V\text{ид}}$

$$C_V = C_{V\text{ид}} = \frac{i}{2} R$$

Из общего выражения для теплоёмкости имеем для теплоёмкости C_P в изобарном процессе ($P = \text{Const}$)

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Из основного термодинамического тождества

$$TdS = dU + PdV$$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right] dV$$

Поскольку энтропия – это полный дифференциал, то:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T}$$

вычисляя отсюда смешанные производные

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] \right)_T \\
&= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}, \\
\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right] \right)_V = \\
&= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T} \right)_V
\end{aligned}$$

С учётом

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V},$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

Получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Следовательно

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

значит

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

для **любой** термодинамической системы

Для одного моля идеального газа из уравнения Менделеева-Клапейрона $PV = RT$ следует:

$$C_P - C_V = T \cdot \frac{R}{V} \cdot \frac{R}{P} = R \cdot \frac{RT}{PV} = R$$

соотношение Роберта Майера

Из уравнения газа Ван-дер-Ваальса (1) для одного моля ($\nu = 1$, V - молярный объём)

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

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad T = \frac{1}{R} (V - b) \left(P + \frac{a}{V^2}\right)$$

Тогда:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \frac{R}{V-b}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P &= \frac{1}{R} \left(P + \frac{a}{V^2}\right) - \frac{2a}{RV^3}(V-b) \\ &= \frac{T}{V-b} - \frac{2a}{RV^3}(V-b) = \\ &= \frac{T}{V-b} \left[1 - \frac{2a}{RTV} \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2\right]\end{aligned}$$

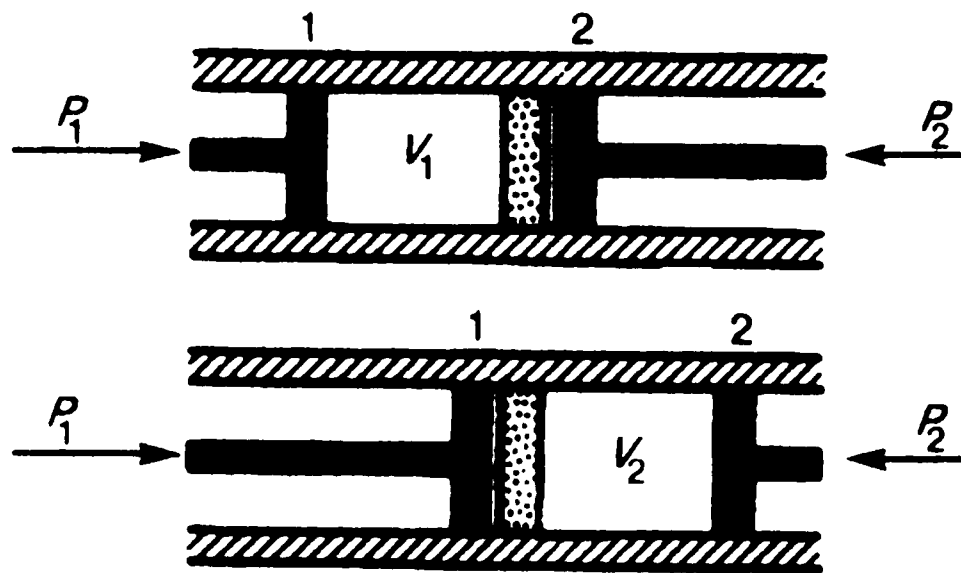
Значит:

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

Эффект Джоуля-Томсона

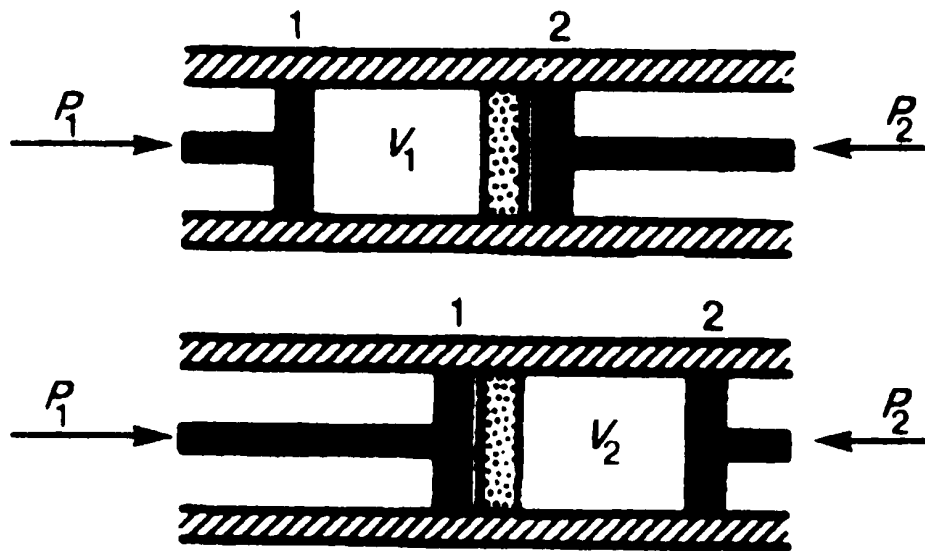
Если идеальный газ адиабатически расширяется и совершает при этом работу, то он охлаждается, так как работа в этом случае совершается за счет его внутренней энергии. Подобный процесс, но с реальным газом - адиабатическое расширение реального газа с совершением внешними силами положительной работы - осуществили Джоуль и Томсон.

На рисунке представлена схема их опыта. В теплоизолированной трубке с пористой перегородкой находятся два поршня, которые могут перемещаться без трения.



Пусть сначала слева от перегородки газ под поршнем 1 находится под давлением p_1 , занимает объем V_1 при температуре T_1 , а справа газ отсутствует (поршень 2 придвинут к перегородке).

После прохождения газа через пористую перегородку в правой части газ характеризуется параметрами p_2 V_2 T_2



Давления p_1 и p_2
поддерживаются
постоянными - $p_1 > p_2$.

Так как расширение газа происходит без теплообмена с окружающей средой (**адиабатически**), то на основании первого начала термодинамики

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A = 0$$

Внешняя работа, **совершаемая газом**, состоит из положительной работы при движении поршня 2 - $A_2 = p_2 V_2$ и отрицательной при движении поршня 1 - $A_1 = p_1 V_1$, т.е.

$$\delta A = A_2 - A_1$$

Подставляя выражения для работ в первое начало термодинамики, получаем

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

Таким образом, в опыте Джоуля-Томсона сохраняется (остается неизменной) величина $U + pV = H$ - функция состояния или энтальпия.

Рассматриваем 1 моль газа с учётом уравнения Ван-дер-Ваальса можно показать, что:

$$T_2 - T_1 = \frac{2a(1/V_{m2} - 1/V_{m1}) - b(p_2 - p_1)}{C_V + R} - \frac{ab(1/V_{m2}^2 - 1/V_{m1}^2)}{C_V + R}$$

Из приведенного выражения следует, что знак разности

$T_2 - T_1$ зависит от того, какая из поправок Ван-дер-Ваальса играет большую роль. Проанализируем данное выражение, сделав допущение, что $p_2 \ll p_1$ и $V_{m2} \gg V_{m1}$

$a = 0$ не учитываем силы притяжения между молекулами, а учитываем лишь размеры самих молекул. Тогда

$$T_2 - T_1 = -\frac{b(p_2 - p_1)}{C_V + R} > 0$$

т.е. газ в данном случае **нагревается**.

$b = 0$ не учитываем размеры молекул, а учитываем лишь силы притяжения между молекулами. Тогда

$$T_2 - T_1 = \frac{2a(1/V_{m2} - 1/V_{m1})}{C_V + R} < 0$$

т.е. газ в данном случае **охлаждается**.

Учитываем обе поправки. Подставив в выражение вычисленное из уравнения Ван-дер-Ваальса значение имеем p_1

$$T_2 - T_1 = \frac{-\frac{2a}{V_{m1}} + \frac{bRT_1}{V_{m1} - b}}{C_V + R} - \frac{\frac{ab}{V_{m1}^2} - \frac{ba}{V_{m1}^2}}{C_V + R} = \frac{\frac{bRT_1}{V_{m1} - b} - \frac{2a}{V_{m1}}}{C_V + R}$$

т.е. знак разности температур зависит от значений начального объема V_{m1} и начальной температуры T_1 .

Изменение температуры реального газа в результате его адиабатического расширения, или, как говорят, адиабатического дросселирования – медленного прохождения газа под действием перепада давления сквозь дроссель (например, пористую перегородку), называется эффектом Джоуля-Томсона.

Эффект Джоуля-Томсона принято называть положительным, если газ в процессе дросселирования охлаждается $\Delta T < 0$, и отрицательным, если нагревается $\Delta T > 0$.

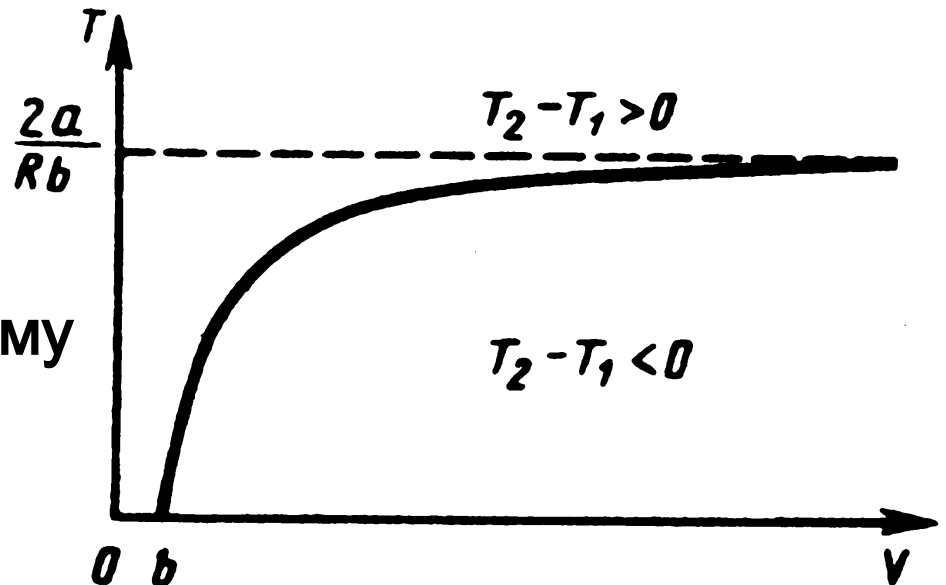
В зависимости от условий дросселирования для одного и того же газа эффект Джоуля-Томсона может быть как положительным, так и отрицательным.

Температура, при которой (для данного давления) происходит изменение знака эффекта Джоуля-Томсона, называется **температурой инверсии**. Ее зависимость от объема получим, приравняв выражение нулю:

$$T = \frac{2a}{bR} \left(1 - \frac{b}{V} \right)$$

Кривая, определяемая уравнением - **кривая инверсии** - приведена на рисунке.

Область выше этой кривой соответствует отрицательному эффекту Джоуля-Томсона, ниже - положительному.



Отметим, что при больших перепадах давления на дросселе температура газа изменяется незначительно. Так, при дросселировании от 20 до 0,1 МПа и начальной температуре 17 °С воздух охлаждается на 35 °С.

Эффект Джоуля-Томсона обусловлен отклонением газа от идеальности. В самом деле, для моля идеального газа $pV_m = RT$, поэтому выражение примет вид

$$C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2$$

откуда следует, что $T_1 = T_2$

Температуры инверсии некоторых газов:
 H_2 – 192,7 К, O_2 – 1063 К, He – 40 К.

Эффект Джоуля-Томсона используется в технике для **сжижения газов**. Для того чтобы перевести газ в жидкое состояние, его **необходимо охладить до температуры ниже критической**.

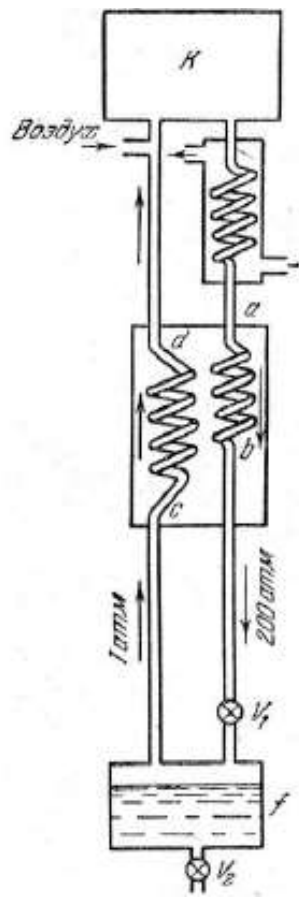


Схема машины Линде
1895 год