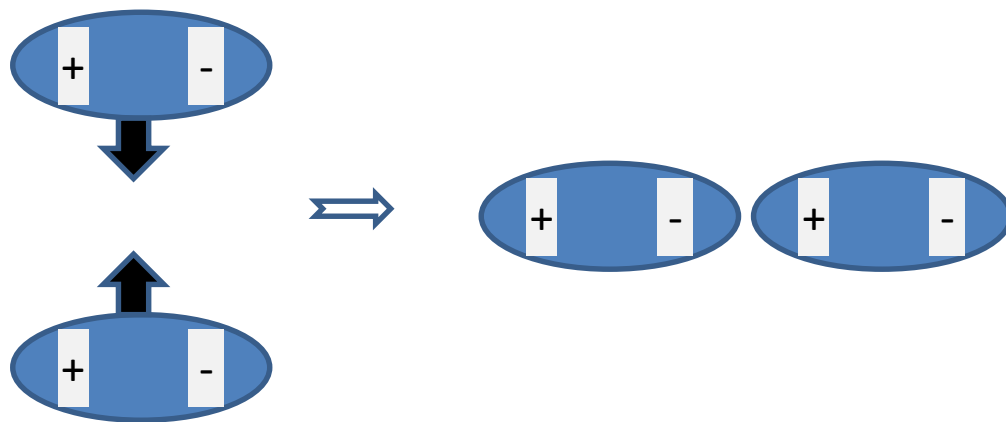


Уравнение Ван-дер-Ваальса

- Разновидности сил взаимодействия между молекулами.
- Потенциал Леннарда-Джонса
- Внутренняя энергия и энтропия газа Ван-дер-Ваальса.

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

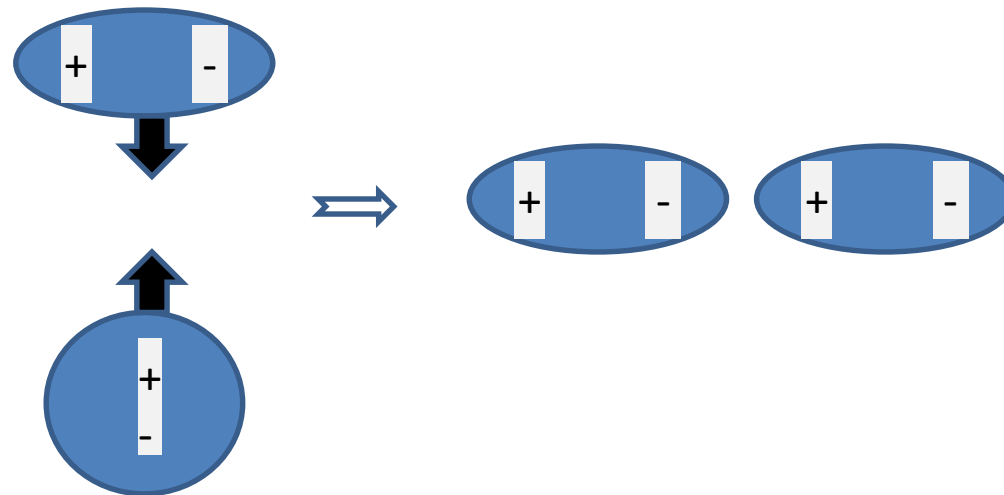
- **ориентационные (электростатические)**
- поляризационные (индукционные)
- дисперсионные.



- При ориентации энергия системы уменьшается
- Пример: $\text{HCl} + \text{HCl}$

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

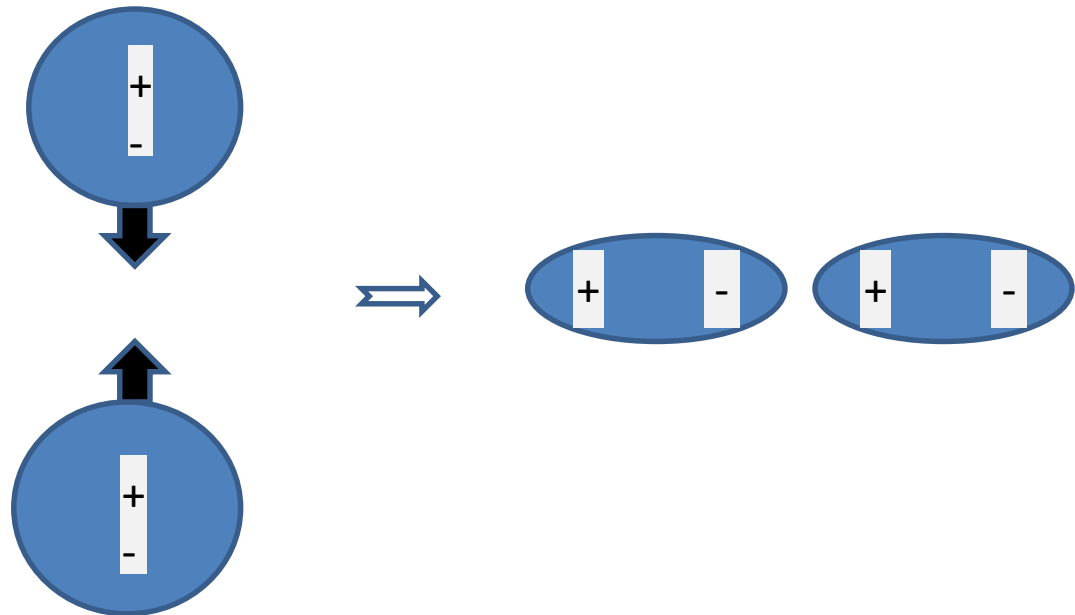
- ориентационные (электростатические)
- **поляризионные (индукционные)**
- дисперсионные.



- При ориентации энергия системы уменьшается
- Пример: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

- ориентационные (электростатические)
- поляризационные (индукционные)
- **дисперсионные**



- При ориентации энергия системы уменьшается
- Пример: $N_2 + N_2$

Силы межмолекулярного взаимодействия (силы притяжения)

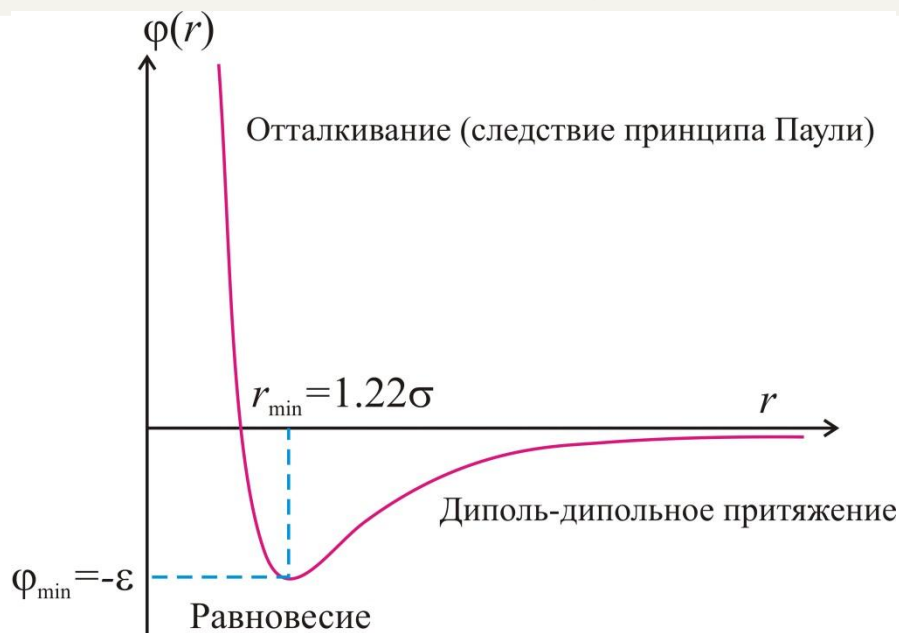
- ориентационные (электростатические)
- поляризационные (индукционные)
- дисперсионные

Вклад различных видов взаимодействия (в отн. ед.):

Молекула	Ориент-е	Индук-е	Дисп-е
CO	0,0034	0,057	67,5
HCl	18,6	5,4	105
NH ₃	84	10	93
H ₂ O	190	10	47

Силы межмолекулярного взаимодействия

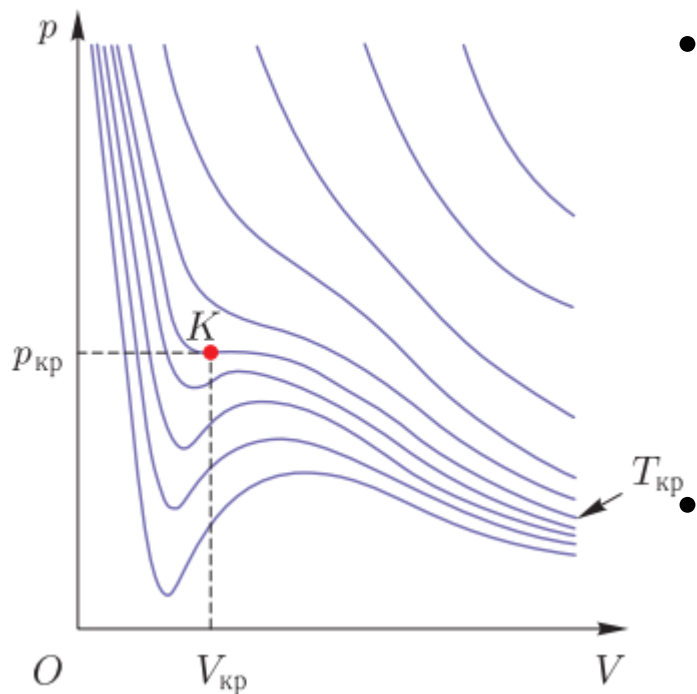
Потенциал Леннард-Джонса



$$\varphi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Потенциал ЛД дает хорошее описание ван-дер-ваальсовских взаимодействий между атомами инертных газов и молекулами (Ar , Kr , CH_4 , O_2 , H_2 , C_2H_4 и т.д.). Для металлов не подходит.

Уравнение Ван-дер-Ваальса



- Согласно модели Ван-дер-Ваальса, силы притяжения между молекулами (силы Ван-дер-Ваальса) обратно пропорциональны шестой степени расстояния между ними, или второй степени объема, занимаемого газом. Считается также, что силы притяжения суммируются с внешним давлением.

$$(V - vb) \left(P + \frac{v^2 a}{V^2} \right) = vRT$$

Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса

Потенциальная энергия – это работа сил притяжения молекул:

$$U_P = \int_V^{\infty} \left(-\frac{a}{V^2}\right) dV = \frac{a}{V} \Big|_V^{\infty} = -\frac{a}{V} \Rightarrow U = C_V T - \frac{a}{V}$$

Внутренняя энергия ν молей газа Ван-дер-Ваальса, находящегося в объеме V при температуре T :

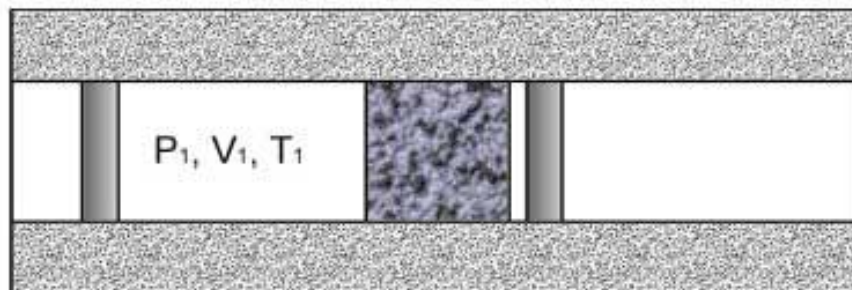
$$U(T, V) = U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = \nu C_V T - \nu^2 \frac{a}{V}$$

Эффект Джоуля-Томсона (Уравнение Ван-дер-Ваальса)

- Изменение энтальпии и энтропии в процессе Джоуля-Томсона
- Дифференциальный и интегральный эффект Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса.
- Температура инверсии эффекта Джоуля-Томсона.
- Применение процесса Джоуля-Томсона для получения низких температур.

Расчет дифференциального эффекта Джоуля — Томсона

Было



Стало



1. Между газами в объемах V_1 и V_2 отсутствует прямой теплообмен через пористую перегородку, которая делается из материала с достаточно низкой теплопроводностью.
2. Вся система теплоизолирована.

Соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

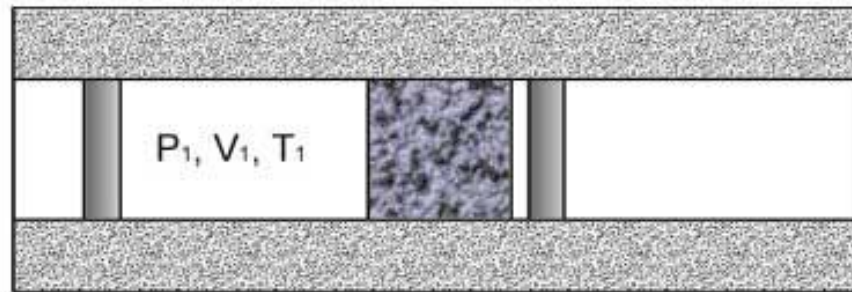
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

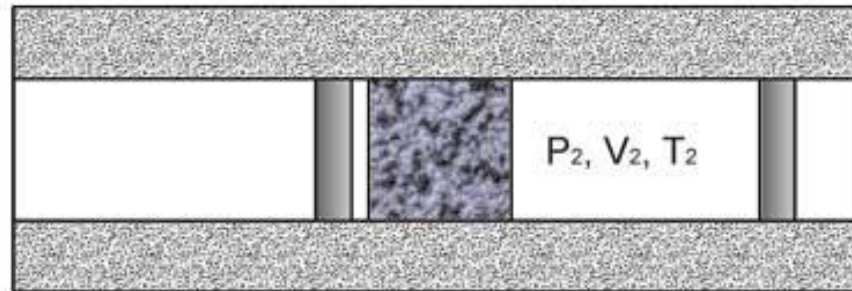
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Расчет дифференциального эффекта Джоуля — Томсона

Было



Стало



- Эффект Джоуля — Томсона проходит при постоянной энтальпии ($H=U+pV=const$).
- Выберем в качестве независимых переменных T и p

Эффект Джоуля — Томсона

Изменение температуры ∂T при малом изменении давления ∂p называется дифференциальным **эффектом Джоуля–Томсона**.

Для дифференциального эффекта:
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} [\alpha_p T - 1]$$

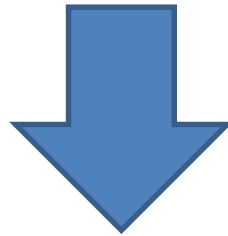
где $\alpha_p = \frac{(\partial V / \partial T)_p}{V}$ – изобарический коэффициент теплового расширения.

Температура инверсии T_i – такая исходная температура газа, при которой коэффициент Джоуля – Томсона равен нулю (температура не изменяется в процессе дросселирования).

Приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса

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

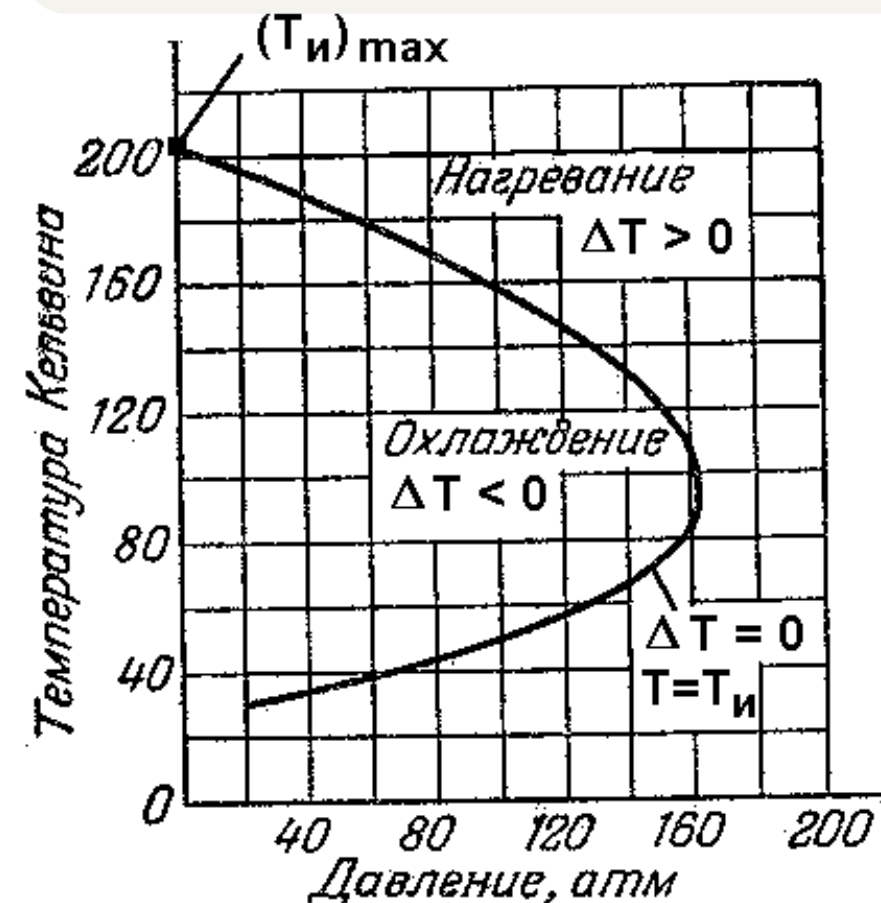
$$V_{\text{кр}} = 3b; \quad p_{\text{кр}} = \frac{a}{27b^2}; \quad T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb}.$$



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

Закон соответственных состояний: если вещества обладают двумя одинаковыми приведёнными параметрами из трёх, то и третьи приведённые параметры у них совпадают.

Эффект Джоуля — Томсона



При температуре опыта $T < T_i$ дифференциальный эффект положителен $(\partial T / \partial p)_H > 0$, то есть при просачивании газа в область с меньшим давлением его температура понижается. И наоборот, при температуре опыта $T > T_i$ эффект Джоуля – Томсона отрицателен $(\partial T / \partial p)_H < 0$, то есть в процессе дросселирования температура газа повышается.

Методы получения низких температур

- Сначала газ изотермически сжимается до давления в несколько сотен атмосфер при доступной температуре (например, комнатной).
- После этого он расширяется либо в процессе Джоуля — Томсона, либо адиабатически. В обоих случаях газ охлаждается.
- Далее он используется для охлаждения следующей порции газа, сжатого до большего давления.
- Таким образом, следующая исходная порция сжатого газа имеет более низкую температуру, чем в предыдущем акте охлаждения. Поэтому после расширения этой порции газа либо в процессе Джоуля — Томсона, либо адиабатически температура полученного газа более низка, чем в предыдущем цикле. И т. д. В конце концов температура понижается до необходимого значения.

Другие уравнения состояния реального газа

первое уравнение Дитеричи

$$p(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

второе уравнение Дитеричи

$$\left(p + \frac{a}{V^{5/3}}\right)(V - b) = RT$$

уравнение Бертло

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

Вириальное уравнение состояния

$$pV = RT + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \frac{A_3(T)}{V^3} + \dots$$