

Van der Waalsova stavová rovnice,  
2kvalitativní funkce

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = R \quad (\text{po 1 mol}) \quad (1)$$

Obv. 1.

$$\text{odtud } V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2)$$

Platí i v kritickém bodě

$$(V - V_c)^3 = 0 \quad (3)$$

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \quad (4)$$

Porovnáním koeficientů (2) a (4):

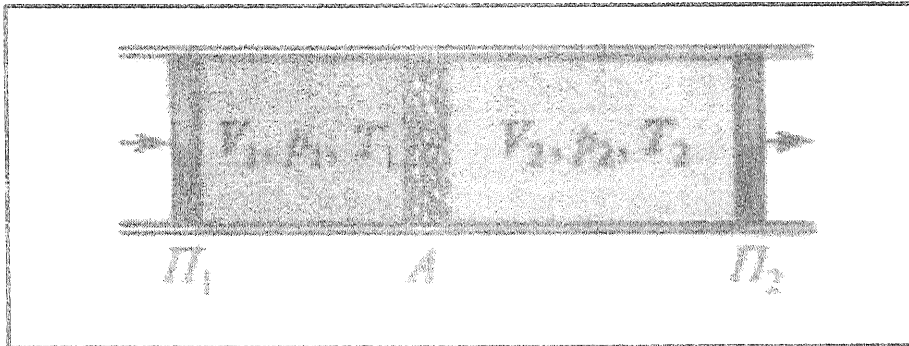
$$3V_c = \frac{RT_c}{p_c} + b, \quad 3V_c^2 = \frac{a}{p_c} \quad (5)$$
$$V_c^3 = \frac{ab}{p_c}$$

Z (5) lze vypočítat kritické hodnoty

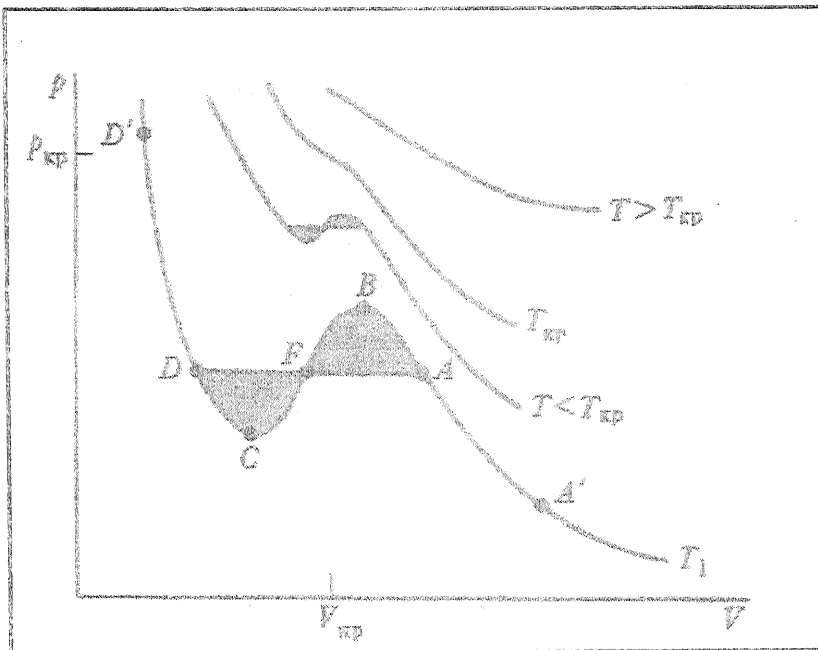
$$V_c = 3b; \quad p_c = \frac{a}{27b^2}; \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (6)$$

Nebo máme-li kritické hodnoty  $p_c, V_c, T_c$   
(pau měřítkové):

$$a = 3p_c V_c^2; \quad b = \frac{V_c}{3}; \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{T_c} \quad (7)$$



Obr.1



Obr.2.

Velikost  $V_c$  se dá určit s malou přesností (inverze je v kubickém bodě rovnoběžná s osou  $V$ ). Proto je výhodné vyjádřit  $V$  jako  $a + bV_c$  pomocí, které  $V_c$  neobdrží. Proto dosadíme za  $V_c$  z 3 rovnice (7) do první dvou:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad ; \quad b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{p_c} \quad (8)$$

Všimneme si 3. rovnice v (7). Vidíme, že se od stavové rovnice ideálního plynu liší koeficientem

$$\frac{8}{3} = 2,67 \quad ; \quad \frac{R T_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} \quad (9)$$

To je tzv. kubický koeficient a ten by měl být pro všechny reálné plyny stejný. Ve skutečnosti je yin (viz 3,7). Odhad vidíme, že ani VdW rovnice nepopisuje reálný plyn přesně. Měly by dříve stavové rovnice souhlasit lépe s experimentem, ale VdW rovnice je fyzikálně matematická

## Joulův – Thomsonův (J-T) jev.

Koná – li plyn při adiabatické expanzi práci, potom se tato práce koná na úkor vnitřní energie plynu. To v případě ideálního plynu znamená, že kinetická energie částic klesá a tedy klesá i teplota plynu. Nekoná – li plyn při expanzi práci (např. při expanzi do vakua), zůstává teplota konstantní. Jiná možnost expanze plynu beze změny teploty může být následující: izolovaný válec rozdělíme porézni přepážkou na části o objemech  $V_1$  a  $V_2$  (tlaky  $p_1$  a  $p_2$ ). Necht' je  $p_1 > p_2$ . Potom bude plyn pomalu „prosakovat“ přepážkou a aby byla velikost tlaku v obou částech stále tatáž, musí se písty  $\Pi_1$  a  $\Pi_2$  pohybovat. Práce, vykonaná pístem  $\Pi_1$  je  $p_1 \cdot \Delta V_1$  a je rovna práci, spotřebované pístem  $\Pi_2$  ( $p_2 \cdot \Delta V_2$ ). Platí tedy

$$p_1 \cdot \Delta V_1 = p_2 \cdot \Delta V_2 \quad (T = \text{konst}) \quad (10)$$

Jinak tomu ale bude v případě reálného plynu, u kterého vnitřní energie zahrnuje kromě kinetické ještě potenciální energii vzájemného působení molekul. Molekuly konají rychlý chaotický pohyb a lze hovořit o jisté střední potenciální energii vzájemného působení. Střední volná dráha molekul závisí na hustotě (klesá s rostoucí hustotou). Závisí též na teplotě – s rostoucí teplotou klesá střední volná dráha molekul (s rostoucí teplotou se zvyšuje jejich kinetická energie a při srážkách se molekuly dostanou blíže k sobě a „tráví“ tak větší čas v malé vzdálenosti od sebe). Docházíme tedy k závěru, že adiabatická expanze reálného plynu je doprovázena změnou jeho teploty. V tomto případě mluvíme o Joule – Thomsonově jevu.

### *Kvalitativní objasnění J – T jevu:*

J – T jev je důsledkem přitažlivých a odpudivých sil mezi molekulami, jimiž se reálný plyn liší od plynu ideálního. Reálné plyny se podobají plynu Van der Waalovu (VdW), přičemž korekce  $a$  charakterizuje přitažlivé díly mezi molekulami a korekce  $b$  souvisí s vlastním objemem molekul a charakterizuje tedy síly odpudivé.

Předpokládejme, že u plynu převládá korekce  $b$  a korekci  $a$  lze zanedbat.

Vzroste-li při adiabatické expanzi plynu jeho měrný objem, vzroste i střední vzdálenost mezi molekulami a střední hodnota potenciální energie vzájemného působení mezi molekulami se sníží. Protože je děj adiabatický, projeví se pokles potenciální energie molekul tak, že vzroste jejich kinetická energie (platí zákon zachování energie) a plyn se tedy ohřeje.

Je – li naopak korekce  $b$  zanedbatelná vzhledem k  $a$ , potom v plynu převládají přitažlivé síly mezi molekulami a při adiabatickém zvětšení roste střední vzdálenost mezi molekulami a též roste střední hodnota potenciální energie molekul. To se projeví úbytkem jejich střední kinetické energie a plyn se ochladí. Vlivy korekcí  $a$  a  $b$  se mohou vzájemně kompenzovat. Potom se při expanzi plynu jeho teplota nemění – tzv. inverzní teplota.

Diferenciální J-T jev - měna teploty  
při velmi malé adiabatické změně  $p$  a  $V$

Integrovaný J-T jev - při značejší změně  $p$  a  $V$   
je třeba počítat malé změny teploty. Jeho  
výsledkem může být jak zvýšení, tak snížení  
teploty

J-T jev objevil Joule a Thompson v  
letech 1852 - 1862.

Diferenciální J-T jev

Mezime adiabaticky izolovanou soustavou  
dvou plynů (Oh 2). Plyn v levé části měl  
objem  $\Delta V_1$  a vnitřní energii  $\Delta U_1$ . Po přechodu  
poněkud adiabatickou přeparitou má plyn  
vnitřní energii  $\Delta U_2$  a objem  $\Delta V_2$

Platí tedy zákon zachování energie:

$$\Delta U_1 + p_1 \Delta V_1 = \Delta U_2 + p_2 \Delta V_2 \quad (11)$$

Veličiny vlevo si upravíme pomocí zákona  
zachování entalpie  $H = U + pV = \text{konst.}$

Jeho nerovnice poměnné zbereme  $T$  a  $p$ :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad (12)$$

Z dřívějších úvah máme, že platí



$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p ; \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (13)$$

a můžeme tedy (12) přepsat jako

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]} \quad (14)$$

Tento vzhled popisuje diferenciální J-T jev.

Pro ideální plyn je  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}$  a tedy

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$ , tj. J-T jev pro ideální plyn neexistuje.

Integrovaní J-T jev.

Uvažujme-li se tlaky  $p_1$  a  $p_2$  na opačných stranách přepážky o konečné hodnotě, potom J-T jev lze vyjádřit jako posloupnost kvazistatických J-T jevů, přičemž v každém z nich se tlak mění o nekonečně malou hodnotu  $dp$ .

Pro tuto posloupnost lze psát:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] dp \quad (15)$$

To je rovnice integrálního J-T jevu

J-T jevu ve VdW fgm.

Výpočet derivace  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  je obecně dosti obtížný, neboť VdW rovnice je rovnice třetího stupně vzhledem k V. Proto vyjádříme VdW rovnici v tzv. virialním tvaru:

$$pV = RT + \frac{RTb - a}{V} + RT \sum_{n=2}^{\infty} \frac{b^n}{V^n} \quad (16)$$

který vstítel z VdW rovnice tak, že člen  $\frac{1}{1 - \frac{b}{V}}$  rozložíme do řady

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{b}{V} \right)^n \quad (17)$$

Potom můžeme (14) přepsat do tvaru

$$\begin{aligned} V &= \frac{RT}{p} - \frac{1}{pV} (RTb - a) = \frac{RT}{p} + \frac{1}{RT} (RTb - a) = \\ &= \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \end{aligned} \quad (18)$$

kde člen  $pV$  jsme nahradili výrazem  $RT$  čímž jsme se nedopustili velké chyby.

Potom ze (18) fne,  $\bar{v}$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \quad (19)$$

Tedy vlah (14) pro J-T je dostane  
hva

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{1}{C_p} \left( \frac{TR}{P} + \frac{Ta}{RT^2} - \frac{RT}{P} = -b + \frac{a}{RT} \right) = \\ &= \frac{1}{C_p} \left( \frac{2a}{RT} - b \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Z tohoto vlahu fne,  $\bar{v}$  je dostatečne  
niská teplota je

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H > 0, \quad (17)$$

tj. fne se při expanzi ochlazuje  
a při dostatečne vysoké teplotě

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0, \quad (18)$$

A-j fne se při expanzi ohřívá.  
Takové chování fne je v dobrém  
souladu s fyzikální podstatou  
J-T jevu. Teplota, při které je  
 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0$ , tj. globální, při které



dochází ke změně momenta

J-T jevu se považuje inverzní tyčota:

$$T_{\text{J-T}} = \frac{2a}{Rb} \quad (19)$$

Při výpočtu integrálního J-T jevu pro VdW je výhodnější vyjádřit přímo z podmínky konstantní entalpie

$H = U + pV = \text{konst.}$  Necht před rozsklopením funkce před porováním parametrů má funkce objem  $V$  a po rozsklopení objem  $V'$ . Co se týká hustoty funkce na počátku, může být libovolná, ale na konci by měl být zředěný, aby byl blízký ideálnímu fkn.

Podle podmínky  $H = U + pV = \text{konst.}$  přepsat do tvaru

$$\begin{aligned} \int_{V}^{V'} C_V dT - \frac{a}{V} + pV &= C_V T' + p'V' = \\ &= C_V T' + RT' \end{aligned} \quad (20)$$

kde veličiny nečárkované charakterizují stav počáteční a čárkované stav konečný.

Z VdW rovnice funkce, re

$$pV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} = RT + \frac{bRT}{V-b} - \frac{a}{V} \quad (21)$$

a proto ne vzhledem (20) dostaneme

$$T' - T = \Delta T = \frac{1}{C_p} \left( RT \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{V} \right) \quad (22)$$

kde  $C_p = C_v + R$ . Toto je vzhledem ke tvaru integrálu  $T$ - $T$  jev. změna momentu

matice v bodech, pro které je  $\Delta T = 0$ ,

$$\text{A. j.} \quad \frac{RTb}{V-b} - \frac{2a}{V} = 0$$
$$T = \frac{2a}{Rb} \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \quad (23)$$

Inverzní křivka, pro integrální  $T$ - $T$  jev pro VdW fkn je rovnána na Obr 3.

Pro dostatečně zředěný fkn je inverzní teplota, sama  $\frac{2a}{Rb}$ . Je vidět, že je tato

inverzní teplotou diferenciálního jevu (21).

Pro zjednodušený fkn inverzní teplota

lesá. Nejmenší možný objem VdW

fkn je podle definice roven  $b$ , avšak

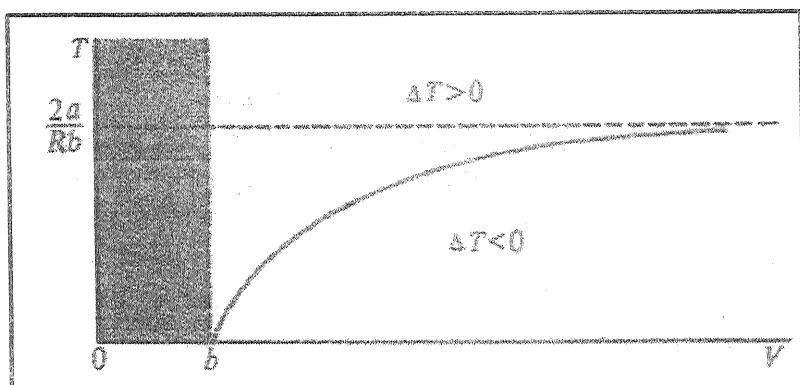
přítomnost musíme mít na paměti,

že pro odvození vzhledu jsme předpo-

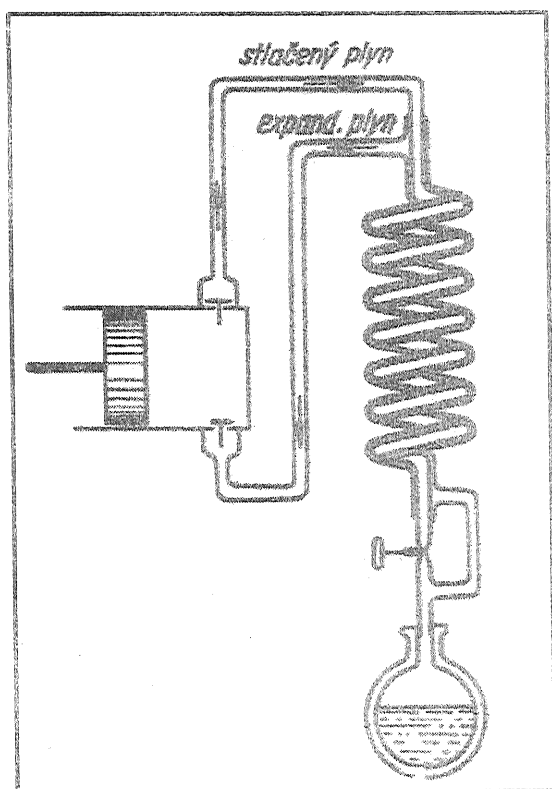
kládali, že počáteční stav byl

plynný a pouze pro takové stavy

moj cnyxl mluvit o inverzni tglate  
Tvar krtky inverze (Ole 3) pro VdW  
Hn je podobny pro vsechny reatve Hny.  
Pro vetrimu Hnu lrd inverzna tglata  
ma dve yse, net je tglata polojava  
a palo se v J-T procesu odhoruji,  
K talloyim Hnum palo napi.  
Izslk a dusik. Naopak pro vodik  
a helium je inverzni tglata  
mizeni, net polojava a palo H  
tlo dva Hny v J-T procesu  
ohrovi.



Obr.3.



Obr.4.

## Zkapalňování plynů

Nachází – li se plyn pod kritickou teplotou, lze ho zkapalnit pouhým stlačením (viz Obr.1). Avšak kritická teplota některých plynů je velmi nízká. Např. pro He je 5,3 K, pro H<sub>2</sub> je 33 K, pro N<sub>2</sub> je 126,1 K a pro O<sub>2</sub> 154,4 K. Avšak technicky jednodušší a prakticky důležitější pro uchovávání zkapalněných plynů je získávat je při atmosférickém tlaku. Proto je nutné zkapalňovat je při teplotě nižší, než je teplota kritická, kdy tlak jejich nasycených par je roven tlaku atmosférickému. Pro uvedené plyny je tato teplota: He (4,4 K), H<sub>2</sub> (20,5 K), N<sub>2</sub>(77,4 K) a O<sub>2</sub> (90 K). Dosažení tak nízkých teplot je poměrně složité a používá se k tomu J – T jev i adiabatická expanze.

Postup ochlazování plynu pomocí těchto metod je následující: plyn je izotermicky stlačen na vysoký tlak několika set atmosfér při pokojové teplotě. Potom plyn expanduje buď pomocí J – T procesu, nebo adiabaticky. V obou případech se plyn ochladí. Takto ochlazený plyn se používá k ochlazení následující dávky plynu, stlačeného na vyšší tlak. Proto následující výchozí dávka stlačeného plynu má nižší teplotu, než v předcházejícím cyklu ochlazování. Proto po expanzi této dávky plynu bude teplota plynu ještě nižší. Využijeme ji k ochlazení další dávky plynu, atd. Nakonec dosáhneme požadované nízké teploty.

V reálných zkapalňovačích ( Obr.4) se obvykle používá kombinace procesů ochlazování. První ochlazení se provádí pomocí studené vody. Kromě toho je proces ochlazování kvazicyklický, tj. v předcházející fázi ochlazená dávka plynu, ochlazená např. na 200 at, se částečně vrací do stádia stlačení a cestou ochlazuje následující dávku stlačeného plynu, která je potom ochlazená buď v J – T procesu, nebo pomocí adiabatické expanze. Kombinace těchto dvou procesů se koná tak, aby byl proces zkapalňování nejefektivnější.

Poznámka: 1 at =  $9,80665 \cdot 10^4$  Pa, nebo méně přesně 0,1 MPa)