

### § 13.4. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля — Томсона

1. Внутренняя энергия  $U$  реального газа равна сумме кинетической энергии  $W_k$  хаотического движения молекул и их взаимной потенциальной энергии  $W_n$ :

$$U = W_k + W_n. \quad (13.22)$$

Соответственно, элементарное приращение внутренней энергии реального газа при малом изменении его состояния

$$dU = dW_k + dW_n.$$

В § 13.2 мы отмечали, что силы взаимного притяжения влияют на движение сравнительно небольшого числа молекул, находящихся в пограничном со стенками слое газа. Поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что кинетическая энергия  $W_k$  теплового движения молекул реального газа так же, как и молекул идеального газа, зависит только от абсолютной температуры и молярной теплоемкости газа в изохорическом процессе  $C_V$ :

$$dW_k = \frac{M}{\mu} C_V dT \quad (13.23)$$

или, полагая  $W_k = 0$  при  $T = 0$ ,

$$W_k = \frac{M}{\mu} \int_0^T C_V dT.$$

Пренебрегая зависимостью  $C_V$  от температуры, получаем<sup>1</sup>:

$$W_k = \frac{M}{\mu} C_V T. \quad (13.23')$$

Таким образом, внутренняя энергия реального газа

$$U = \frac{M}{\mu} C_V T + W_n. \quad (13.24)$$

Взаимная потенциальная энергия  $W_n$  обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, зависящими от расстояния между молекулами. Каждая молекула газа взаимодействует с большим числом других молекул. Поэтому для данного газа энергия  $W_n$  должна зависеть от среднего расстояния между молекулами, которое, в свою очередь, однозначно определяется молярным объемом  $V_\mu$ . Следова-

<sup>1</sup> В общем случае вместо (13.23') нужно было бы писать:

$W_k = \frac{M}{\mu} \langle C_V \rangle T$ , где  $\langle C_V \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T C_V dT$  — средняя молярная теплоемкость газа в интервале температуры от нуля до  $T$ .

тельно, в изохорическом процессе  $W_p = \text{const}$  и, как видно из (13.24), изменение внутренней энергии реального газа  $dU$  выражается так же, как для идеального газа:

$$dU = \frac{M}{\mu} C_V dT \quad (V_\mu = \text{const}).$$

2. В середине XIX в. английские физики Д. Джоуль и В. Томсон экспериментально обнаружили, что при адиабатическом расширении газа без совершения им полезной работы температура газа и з м е н я е т с я. Процесс такого необратимого расширения называют адиабати-

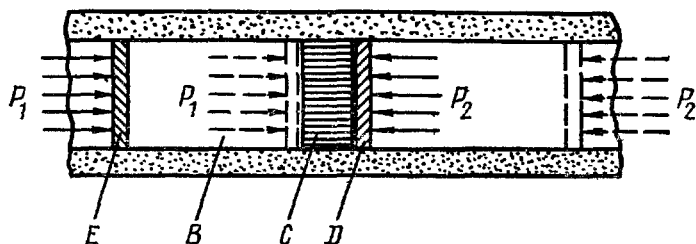


Рис. 13.8.

ческим дросселированием, а явление изменения температуры газа в этом процессе называют **эффектом Джоуля—Томсона**.

Принципиальная схема опытов Д. Джоуля и В. Томсона приведена на рис. 13.8. В хорошо теплоизолированную трубу  $B$  вставлена пористая пробка  $C$  (дроссель). С помощью подвижных поршней  $E$  и  $D$  давления исследуемого газа слева и справа от пробки поддерживаются постоянными и соответственно равными  $p_1$  и  $p_2$  ( $p_1 > p_2$ ). Под действием перепада давления  $\Delta p = p_1 - p_2$  газ продавливается через пробку и при этом расширяется от давления  $p_1$  до давления  $p_2$ . Совершаемая газом работа расширения практически целиком расходуется на преодоление трения газа в пробке, а выделяющаяся при трении теплота  $Q_{\text{тр}} = A_{\text{тр}}$  идет на нагревание газа.

3. По первому закону термодинамики изменение внутренней энергии газа при прохождении через дроссель равно:

$$\Delta U = Q + A'$$

Сообщаемая газу теплота  $Q$ , в силу отсутствия теплообмена между газом и внешними телами, равна  $Q_{\text{тр}}$ . Работа  $A'$ , совершаемая над газом внешними силами, равна алгебраической сумме работ, совершаемых подвижными поршнями  $E$  (работа  $A'_1$ ) и  $D$  (работа  $A'_2$ ), и работы сил трения  $A'_{\text{тр}}$ :

$$A' = A'_1 + A'_2 + A'_{\text{тр}}$$

Учитывая, что работа, совершаемая газом против сил трения,

$$A_{\text{тр}} = -A'_{\text{тр}} = Q_{\text{тр}}.$$

получаем

$$\Delta U = A_1' + A_2'. \quad (13.25)$$

Работа изобарического вытеснения поршнем  $E$  всего газа массой  $M$  и объемом  $V_1$  равна

$$A_1' = \int_0^{V_1} p_1 dV = p_1 V_1. \quad (13.26)$$

Аналогично получим, что

$$A_2' = -p_2 V_2. \quad (13.27)$$

В этих формулах  $V_1$  и  $V_2$  — объемы, занимаемые данной массой газа перед дросселем, т. е. при давлении  $p_1$ , и после дросселя, т. е. при давлении  $p_2$ . Знак минус в формуле (13.27) показывает, что поршень  $D$  противодействует перетеканию газа через дроссель.

Из уравнений (13.24) — (13.27) получим

$$\frac{M}{\mu} C_V \Delta T + \Delta W_{\pi} = -\Delta(pV),$$

где

$$\Delta(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1.$$

Таким образом, изменение температуры реального газа при адиабатическом дросселировании равно

$$\Delta T = -\frac{\mu}{M} \cdot \frac{\Delta W_{\pi} + \Delta(pV)}{C_V}. \quad (13.28)$$

Формула (13.28) выражает так называемый **интегральный эффект Джоуля—Томсона**, наблюдаемый при конечном перепаде давления в дросселе.

4. Опыты показали, что для каждого газа в зависимости от его состояния перед дросселем ( $p_1, T_1$ ) и перепада давления в дросселе  $p_1 - p_2$  изменение температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$  может быть больше нуля (**отрицательный эффект Джоуля—Томсона**), меньше нуля (**положительный эффект Джоуля—Томсона**) и равно нулю (**нулевой эффект Джоуля—Томсона**).

Заметим, что в случае идеального газа  $W_{\pi} = 0$  и из (13.28) имеем

$$\Delta T = -\frac{\mu}{M} \cdot \frac{\Delta(pV)}{C_V} = -\frac{\Delta(RT)}{C_V} = -\frac{R}{C_V} \cdot \Delta T,$$

откуда

$$\left(1 + \frac{R}{C_V}\right) \Delta T = 0.$$

Скобка отлична от нуля, поэтому  $\Delta T = 0$ . Следовательно, у идеальных газов эффект Джоуля—Томсона отсутствует.

5. Изменение температуры газа при бесконечно малом адиабатическом дросселировании, т. е. при изменении давления газа в дросселе на малую величину  $dp < 0$ , называют дифференциальным эффектом Джоуля — Томсона. Можно показать, что для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, изменение температуры

$$dT = \frac{1}{C_p} \cdot \frac{\frac{2a(V_\mu - b)^2}{RTV_\mu^2} - b}{1 - \frac{2a(V_\mu - b)^2}{RTV_\mu^3}} dp, \quad (13.29)$$

где  $C_p$  — молярная теплоемкость газа в изобарическом процессе. В частности, для идеального газа  $a = b = 0$  и  $\frac{dT}{dp} = 0$ , т. е. эффект Джоуля — Томсона отсутствует.

Знак дифференциального эффекта Джоуля — Томсона, т. е. знак производной  $\frac{dT}{dp}$ , зависит для данного газа от значений давления  $p$  и температуры  $T$  газа перед дросселем. Температуру  $T$ , при которой дифференциальный эффект Джоуля — Томсона равен нулю ( $\frac{dT}{dp} = 0$ ), называют температурой инверсии. Из формулы (13.29) следует, что для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, температуру инверсии  $T_{ин}$  можно определить из уравнения

$$\sqrt{\frac{bRT_{ин}}{2a}} = \frac{2}{3} \pm \sqrt{\frac{1}{9} - \frac{b^2}{3a}} p. \quad (13.30)$$

Из (13.30) видно, что инверсия возможна лишь в пределах изменения давления от нуля до  $p_{\max} = \frac{1}{3} \frac{a}{b^2} = 9p_k$  ( $p_k$  — критическое давление). При  $p = p_{\max}$   $T_{ин} = \frac{8}{9} \cdot \frac{a}{bR} = 3T_k$  ( $T_k$  — критическая температура). Максимальное и минимальное значения температуры инверсии достигаются при  $p = 0$ :

$$(T_{ин})_{\max} = \frac{2a}{bR} = \frac{27}{4} T_k \quad \text{и} \quad (T_{ин})_{\min} = \frac{2a}{9bR} = \frac{3}{4} T_k.$$

### § 13.5. Сжижение газов и получение низких температур

1. В § 13.3 было показано, что сжижение газа путем изотермического уменьшения его объема возможно только в том случае, когда его температура ниже критической. Поэтому задача сжижения газов неразрывно связана с разработкой методов их сильного охлаждения, т. е. получения низких температур. Рассмотрим некоторые из этих методов.