или

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \tag{17,1}$$

В правой стороне равенства стоят величины, которые могут быть непосредственно измерены как функции условной температуры τ: $(\partial Q/\partial P)_\tau$ определяется количеством тепла, которое должно быть сообщено телу для того, чтобы при расширении поддержать его температуру постоянной, а производная $(\partial V/\partial \tau)_P$ определяется изменением объема тела при нагревании. Таким образом, формула (17,1) решает поставленную задачу, позволяя определить искомую зависимость $T = T(\tau)$.

При этом надо иметь в виду, что интегрирование соотношения (17,1) определяет $\ln T$ с точностью до аддитивной постоянной. Отсюда сама температура T определится с точностью до произвольного постоянного множителя. Разумеется, так и должно быть — выбор единиц измерения абсолютной температуры остается произвольным, что эквивалентно наличию произвольного множителя в зависимости $T = T(\tau)$.

§ 18. Процесс Джоуля — Томсона

Рассмотрим процесс, заключающийся в том, что газ (или жидкость), находящийся под давлением P_1, стационарным образом переводится в сосуд, где его давление есть P_2. Стационарность процесса означает, что в продолжение всего процесса давления P_1 и P_2 остаются постоянными. Такой процесс можно схематически представить как переход газа через пористую перегородку (a на рис. 2), причем постоянство давлений по обе стороны перегородки поддерживается соответственно вдвигающимся и выдвигающимся поршнями. Если отверстия в перегородке достаточно малы, то скорость макроскопического течения газа можно считать равной нулю. Будем также предполагать, что газ теплоизолирован от внешней среды.

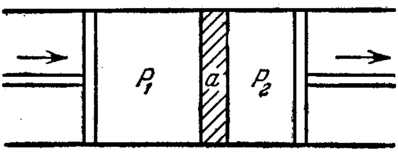

Рис. 2.

Описанный процесс называется *процессом Джоуля—Томсона*. Подчеркнем, что этот процесс необратим, что видно уже из наличия перегородки с маленькими отверстиями, которая создает большое трение, уничтожающее скорость газа.

Пусть некоторое количество газа, занимавшее при давлении P_1 объем V_1, переходит (теплоизолированно) в объем V_2, причем давление становится равным P_2. Изменение энергии $E_2 - E_1$ этого газа будет равно работе, произведенной над газом для того, чтобы вытеснить его из объема V_1 (эта работа равна P_1V_1), минус та работа, которая производится самим газом для того, чтобы занять объем V_2 при давлении P_2 (эта работа равна P_2V_2). Таким образом, имеем: $E_2-E_1=P_1V_1-P_2V_2$, т. е. $E_1+P_1V_1=E_2+P_2V_2$ или

$$W_1=W_2. \tag{18,1}$$

Таким образом, при процессе Джоуля—Томсона сохраняется тепловая функция газа.

Изменение температуры при малом изменении давления в результате процесса Джоуля—Томсона определяется производной $\partial T/\partial P$, взятой при постоянной тепловой функции. Преобразуем эту производную, переходя к независимым переменным P, T. Имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=\frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)}=\frac{\dfrac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)}}{\dfrac{\partial(P, W)}{\partial(P, T)}}=-\frac{\left(\dfrac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial W}{\partial T}\right)_P},$$

откуда с помощью формул (14,7) и (16,7) получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W=\frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right]. \tag{18,2}$$

Изменение энтропии определяется производной $(\partial S/\partial P)_W$. Из соотношения $dW=T\,dS+V\,dP$, написанного в виде $dS=$ $=dW/T-V\,dP/T$, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W=-\frac{V}{T}. \tag{18,3}$$

Эта величина всегда отрицательна, как и должно было быть: переход газа к меньшему давлению путем необратимого процесса Джоуля—Томсона сопровождается увеличением энтропии.

Скажем несколько слов о процессе, заключающемся в том, что газ, первоначально находившийся в одном из двух сообщающихся сосудов, расширяется во второй сосуд; этот процесс, разумеется, не стационарен, и давления в обоих сосудах меняются, пока не сравняются друг с другом. При таком расширении газа в пустоту сохраняется его энергия E. Если в результате расширения общий объем меняется лишь незначительно, то изменение температуры определяется производной $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$. Переходя в этой производной к независимым переменным V, T, получим формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E=\frac{1}{C_v}\left[P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{18,4}$$

Для изменения энтропии имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E=\frac{P}{T}. \tag{18,5}$$

Как и следовало, энтропия возрастает при расширении.