

Вычислим dU . Полная энергия излучения (т. е. энергия излучения в объеме V) определится как произведение

$$U = uV. \quad (28.10)$$

Поэтому

$$dU = u dV + V du. \quad (28.11)$$

Подставим (28.11) в (28.9) и учтем (28.2). Тогда

$$dS = \frac{4}{3} \frac{u}{T} dV + \frac{V}{T} du. \quad (28.12)$$

Из сравнения (28.8) и (28.12) следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4}{3} \frac{u}{T}. \quad (28.13)$$

Подставляем (28.13) в (28.6) и учитываем, что плотность энергии излучения от объема не зависит. Имеем

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u}{T}. \quad (28.14)$$

Интегрируем (28.14), затем потенцируем полученное выражение и находим

$$u = \sigma T^4. \quad (28.15)$$

Это и есть закон Стефана — Больцмана, дающий зависимость плотности энергии излучения от температуры.

Здесь, как и в предыдущих параграфах, подчеркиваем, что доведение расчетов до конкретного закона оказалось возможным лишь потому, что были привлечены необходимые дополнительные сведения — в последнем случае уравнение (28.2).

§ 29. Эффект Джоуля — Томсона

Эффект изменения температуры газа при его адиабатическом расширении носит название явления Джоуля — Томсона. Для того чтобы обеспечить расширение газа с постоянной малой скоростью, его подвергают дросселированию, т. е. «продавливают» через дроссель, представляющий собой местное сопротивление, которое встречает газ на своем пути. Это может быть пробка из ваты, пористое вещество, капилляр и т. д.

Опыт показывает, что при адиабатическом течении через дроссель происходит изменение температуры газа.

Для большинства газов обнаруживается понижение температуры — положительный эффект Джоуля — Томсона (знаки изменения давления и температуры совпадают); для некоторых, например для водорода, происходит повышение температуры — отрицательный эффект Джоуля — Томсона (давление и температура изменяются в разные стороны).

Опишем это явление термодинамическим методом. Очевидно, что мы имеем дело с частным случаем процесса, рассмотренного в § 13, когда работа потока равна нулю (работа проталкивания через дроссель представляет собой работу против внутренних сил, она отнюдь не должна рассматриваться как взаимодействие с окружающей средой и не может отразиться на энтальпии газа). Таким образом, в уравнении (13.33) надо положить

$$A = 0. \quad (29.1)$$

Но в таком случае должно быть

$$J_1 - J_2 = 0, \quad (29.2)$$

или

$$\Delta J = 0. \quad (29.3)$$

Это значит, что при адиабатическом дросселировании энтальпия остается постоянной.

Рассмотрим дифференциальный эффект Джоуля — Томсона, который представляет собой бесконечно малое изменение температуры газа в процессе адиабатического дросселирования, приводящего к бесконечно малому изменению давления.

В этом случае (29.3) примет вид

$$dJ = 0. \quad (29.4)$$

Привлекая (13.31), перепишем (29.4) в следующем виде:

$$T ds + v dp = 0. \quad (29.5)$$

Заменим ds на основании (17.11). Получаем

$$c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp = 0. \quad (29.6)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v}{c_p}. \quad (29.7)$$

Привлечем (18.8), тогда (29.7) примет вид

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = - \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}{c_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}. \quad (29.8)$$

Выражение (29.8) и определяет эффект Джоуля — Томсона. Производная $\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i$ называется коэффициентом Джоуля — Томсона. Знак коэффициента Джоуля — Томсона, как это видно из (29.8), определяется знаком числителя, так как знаменатель всегда отрицателен.

Рассмотрим эффект Джоуля — Томсона при дросселировании идеального газа и газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса. В случае идеального газа

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = - \frac{p}{v}.$$

Тогда (39.10) принимает следующий вид:

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = \frac{T \frac{p}{T} - v \frac{p}{v}}{c_p \frac{p}{v}} = 0.$$

Следовательно, при адиабатическом дросселировании идеального газа эффект Джоуля — Томсона не обнаруживается. Этого и следовало ожидать, так как эффект отражает влияние сил взаимодействия между молекулами газа, а эти силы у идеального газа отсутствуют.

В случае реального газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = - \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}. \quad (29.9)$$

Обработаем числитель (29.8) с помощью (29.9). Имеем

$$\frac{RT}{v-b} + \frac{2a}{v^2} - \frac{RTv}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^2} - \frac{RTb}{(v-b)^2}. \quad (29.10)$$

Мы уже отмечали, что знак эффекта определяется знаком числителя.

В зависимости от соотношения между величинами, входящими в (29.10), могут быть три случая:

$$\frac{2a}{v^2} - \frac{RTb}{(v-b)^2} \leq 0. \quad (29.11)$$

Рассмотрим случай невысоких плотностей газа, когда $b \ll v$. Тогда (29.11) примет вид

$$2a - RTb \lesseqgtr 0. \quad (29.12)$$

Очевидно, знак эффекта будет зависеть от температуры газа. Если

$$2a - RTb = 0, \quad (29.13)$$

то $\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i = 0$ — эффект отсутствует.

Температура, при которой эффект обращается в нуль, называется температурой инверсии. Нетрудно из (29.12) видеть, что при этой температуре знак эффекта изменяется на обратный.

Определим температуру инверсии из (29.13). Находим

$$T_i = \frac{2a}{Rb}. \quad (29.14)$$

Температура инверсии имеет вполне определенное значение для данного газа. Если $T > T_i$, то из (29.12) получается

$$2a - RTb < 0.$$

Следовательно,

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i < 0$$

эффект Джоуля — Томсона отрицателен (с уменьшением давления температура газа увеличивается). Если $T < T_i$, то из (29.12) находим

$$2a - RTb > 0.$$

Следовательно,

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i > 0.$$

Эффект Джоуля — Томсона положителен (с уменьшением давления температура газа тоже уменьшается).

Положительный эффект Джоуля — Томсона в комбинации с теплообменом применяется в технике для получения низких температур.