

В заключение следует остановиться на термодинамических потенциалах химических соединений. При образовании химического соединения происходят изменения энтальпии ΔH и энтропии $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ (§ 67). Соответственно термодинамические потенциалы химических соединений аддитивно слагаются из их значений для исходных веществ и их изменений в ходе реакции.

Введение термодинамических потенциалов позволяет в принципе определить термодинамические потенциалы любых сложных веществ, если известны термодинамические потенциалы входящих в них элементов и теплоты химических реакций образования соединений.

§ 34. Дросселирование

Важную роль в современной технике играет процесс, при котором газ, занимавший первоначально объем V_1 при постоянном давлении p_1 , выходит из сосуда и переходит, снова при постоянном давлении p_2 , в сосуд с объемом V_2 . Этот процесс получил название процесса дросселирования или процесса Джоуля — Томсона.

Процесс дросселирования является одним из основных методов получения низких температур в современной криогенной технике. Фактически процесс дросселирования осуществляется путем медленного продавливания газа из одного сосуда в другой через систему тонких капилляров, представляющих большое гидродинамическое сопротивление протеканию газа. Большое гидродинамическое сопротивление обеспечивает малую макроскопическую скорость движения газа. Продавливание газа производится в адиабатических условиях, для чего аппарат покрывается теплоизолирующим материалом.

Поскольку к системе не подводится тепло, а диссипацией энергии из-за трения (ввиду малой скорости движения газа) можно пренебречь, изменение внутренней энергии газа ΔE равно механической работе, производимой над газом,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = W,$$

где E_1 и E_2 соответственно энергия газа в начальном и конечном состояниях. Последняя складывается из производимой над газом работы сжатия при давлении p_1 (от начального объема V_1 до конечного объема, равного нулю) и производимой газом работы расширения при давлении p_2 (от начального объема, равного нулю, до конечного объема V_2), т. е.

$$W = - \left(\int_{V_1}^0 p_1 dV + \int_0^{V_2} p_2 dV \right) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1).$$

Поэтому для процесса дросселирования можно написать

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2,$$

или

$$H_1 = H_2. \quad (34.1)$$

Таким образом, процесс дросселирования представляет процесс при постоянной энтальпии газа.

Считая давления p_1 и p_2 весьма близкими (причем $p_2 < p_1$, $\Delta p < 0$), найдем изменение температуры газа с изменением давления в процессе дросселирования. Это изменение характеризуется производной $\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$, именуемой характеристикой дифференциального эффекта дросселирования. Значение последней было найдено выше (см. (31,13)). Запишем (31,13) в виде

$$\begin{aligned} \chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial(\Phi + TS)}{\partial p}\right)_T}{C_p} = \\ &= -\frac{V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{C_p} = -\frac{\left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]}{C_p}. \end{aligned} \quad (34.2)$$

Применим прежде всего формулу (34,2) к идеальному газу. При этом, очевидно,

$$\chi = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0.$$

При дросселировании идеального газа не происходит изменения его температуры. Смысл этого результата очевиден: внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и не изменяется при его расширении. Иначе дело обстоит с реальным газом, у которого энергия взаимодействия между молекулами и, следовательно, внутренняя энергия зависит от объема. Теория реального газа будет изложена в § 46—47.

В приближении уравнения (47,2) находим

$$\chi = -\frac{-T\left(\frac{dV}{dT}\right)_p + V}{C_p} \approx \frac{N\left(\beta - T\frac{d\beta}{dT}\right)}{2C_p},$$

где β — постоянная, входящая в уравнение Ван-дер-Ваальса. Поскольку $C_p > 0$, знак χ определяется знаком числителя. Из определения β (46,14) находим

$$\beta = T \frac{d\beta}{dT} = \int \left[e^{-\frac{u(r)}{kT}} \left(1 - \frac{u(r)}{kT} \right) - 1 \right] dV. \quad (34.3)$$

При высоких температурах в области притяжения $r > d$, $u(r) \ll kT$ и $e^{-u/kT} \approx 1$. В области отталкивания $r < d$, $u(r) \gg kT$ и $e^{-\frac{u}{kT}} \ll 1$. При этом все подинтегральное выражение в (34,3) отрицательно и $\beta - T \frac{d\beta}{dT} < 0$. При низких температурах в области притяжения $r > d$, $|u(r)| \gg kT$ и $\frac{u(r)}{kT} \gg 1$. При этом подинтегральное выражение положительно и

$$\beta - T \frac{d\beta}{dT} > 0.$$

Таким образом, $\chi < 0$ и температура газа при дросселировании повышается при высоких температурах; $\chi > 0$ и температура газа при дросселировании понижается при низких температурах. При некоторой температуре, именуемой точкой инверсии данного газа, его коэффициент $\chi = 0$. Осуществляя дросселирование при температурах ниже точки инверсии, можно охлаждать газы до весьма низких температур. Дросселирование является одним из широко распространенных методов охлаждения газов.

§ 35. Третье начало термодинамики

Рассмотрим поведение некоторой макроскопической (термодинамической) системы при весьма низких температурах. Мы будем считать, что система находится в состоянии статистического равновесия с энергией ϵ , так что ее энтропия определяется формулой Больцмана. Пусть возможные значения энергии системы (ее энергетические уровни) образуют последовательность $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \dots$, где ϵ_0 — наименьшая возможная энергия (нормальный уровень системы), а $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \dots$ — возбужденные энергетические уровни. Уровни энергии весьма быстро сближаются с ростом возбуждения. Однако чрезвычайно важным является то обстоятельство, что расстояние $\epsilon_1 - \epsilon_0 = \Delta\epsilon$ между нормальным и первым возбужденным уровнями является конечной, хотя и чрезвычайно малой величиной.

Если температура системы достаточно низка, так что тепловая энергия kT значительно меньше расстояния между нижним и первым возбужденным уровнями, т. е. $kT \ll \Delta\epsilon$, то тепловые возбуждения системы недостаточны для того, чтобы система могла попасть в состояние ϵ_1 . Поэтому при весьма низкой температуре система должна находиться в состоянии с наименьшей энергией ϵ_0 . Термодинамическая энергия системы равна, очевидно,

$$E_0 = \epsilon_0 \quad (35,1)$$