

Для дифференциалов соответствующих функций получаем

$$dU = T dS - \sum A_i da_i, \quad (45.24)$$

$$dI = T dS + \sum a_i dA_i, \quad (45.25)$$

$$d\Psi = -S dT - \sum A_i da_i, \quad (45.26)$$

$$d\Phi = -S dT + \sum a_i dA_i. \quad (45.27)$$

§ 46. Термодинамическая теория эффекта Джоуля — Томсона

1. Об эффекте Джоуля — Томсона мы говорили в § 19. Рассмотрим теперь термодинамическую теорию этого явления. Пусть по разные стороны пробки в опыте Джоуля — Томсона (см. рис. 18) поддерживается малая разность давлений ΔP . Соответствующая ей разность температур ΔT измеряется в опыте. Течение газа предполагается установившимся. Задача теории состоит в том, чтобы, зная ΔP и уравнение состояния газа, вычислить ΔT . Как было показано в § 19, при прохождении через пробку энтальпия газа I не меняется: $\Delta I = 0$. Пренебрегая величинами высшего порядка малости, можно написать

$$\Delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Так как $\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P = C_P$, а $\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T$ определяется выражением (45.20), то отсюда находим

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_I = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}. \quad (46.1)$$

Значок I в левой части, как всегда, указывает, что в ходе процесса энтальпия I не меняется.

Если газ — идеальный, то $V = \frac{RT}{P}$, $T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V$, а потому $\Delta T = 0$. Таким образом, для идеальных газов эффект Джоуля — Томсона не имеет места. Но для реальных газов, вообще говоря, происходит либо нагревание, либо охлаждение. Этот вопрос мы подробно разберем в § 104 после того, как в нашем распоряжении будет приближенное уравнение состояния реальных газов (уравнение Ван-дер-Ваальса).

2. Повышение или понижение температуры реального газа при стационарном течении его через пробку называется *дифференциальным эффектом Джоуля — Томсона*. Этим названием хотя бы подчеркнуть, что величины ΔT и ΔP , входящие в формулу (46.1), являются малыми, так что их отношение можно заменить частной производной $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I$. Наряду с дифференциальным эффектом разл-

чают также *интегральный эффект Джоуля — Томсона*. В этом случае разность давлений, проходимая текущим газом, велика (обычно десятки и даже сотни атмосфер). Изменения температуры также значительны. Поэтому интегральный эффект применяется в технике для получения низких температур (см. § 105).

Интегральный эффект осуществляется путем *дросселирования газа*, т. е. протеканием его через вентиль (малое отверстие), по разные стороны которого поддерживается большая разность давлений (см. § 25). В этом случае также сохраняется энтальпия, как это было показано в § 25. Дросселирование не является равновесным процессом. Однако начальное и конечное состояния газа являются равновесными. Они полностью определяются заданием энтальпии и давления. При вычислении изменения температуры реальный процесс можно заменить квазистатическим процессом, происходящим при постоянной энтальпии, т. е. рассуждать так, как если бы интегральный эффект Джоуля — Томсона состоял из непрерывной последовательности дифференциальных эффектов. Таким путем получаем выражение

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P} dP. \quad (46.2)$$

Разумеется, такая замена реального процесса квазистатическим годится только для вычисления параметров газа в конечном состоянии. Результат получается правильным не потому, что оба процесса тождественны, а потому, что они приводят к *одному и тому же* конечному состоянию.

3. Вильям Томсон использовал дифференциальный эффект Джоуля — Томсона для градуировки термометра в абсолютной термодинамической шкале. Допустим, что проводится опыт Джоуля — Томсона с каким-либо реальным газом. Температура газа измеряется с помощью произвольного термометра — эту эмпирическую температуру будем обозначать буквой τ . Задача сводится к нахождению функции $T = T(\tau)$. Очевидно

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\Delta T}{\Delta \tau} \frac{\Delta \tau}{\Delta P},$$

или, заменяя конечные приращения дифференциалами,

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{dT}{d\tau} \frac{d\tau}{dP}.$$

Далее,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_P \frac{d\tau}{dT}, \\ C_P &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_P \frac{d\tau}{dT} = C'_P \frac{d\tau}{dT}, \end{aligned}$$

где C'_P — теплоемкость при постоянном давлении, измеренная в эмпирической температурной шкале, т. е.

$$C'_P = \left(\frac{\delta Q}{d\tau} \right)_P.$$

Формула (45.1) переходит в

$$\frac{dT}{dT} \frac{\Delta\tau}{\Delta P} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_P \frac{d\tau}{dT} - V}{C'_P \frac{d\tau}{dT}},$$

откуда

$$\frac{dT}{T} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_P}{1 + \frac{C'_P \Delta\tau}{V \Delta P}},$$

или после интегрирования

$$T = T_0 \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_P}{1 + \frac{C'_P \Delta\tau}{V \Delta P}} d\tau. \quad (46.3)$$

Здесь T_0 и τ_0 — температуры какой-либо одной реперной точки по абсолютной и эмпирической температурным шкалам соответственно. Все величины, стоящие в правой части под знаком интеграла, могут быть измерены экспериментально, так как для этого требуется измерять температуру лишь по эмпирической шкале. Поэтому интеграл может быть вычислен как функция эмпирической температуры τ . Тем самым будет установлена функциональная связь $T = T(\tau)$.

Удобно в качестве эмпирического термометра взять газовый термометр, наполненный тем же газом, с которым производится опыт Джоуля — Томсона. В этом случае по определению газовой абсолютной температуры $PV = A\tau$, где A — постоянная. Следовательно, $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_P = \frac{A}{PV} = \frac{1}{\tau}$. Кроме того, величина $\frac{C'_P \Delta\tau}{V \Delta P}$ мала по сравнению с единицей, так что квадратом ее можно пренебречь. В этом приближении интеграл, входящий в формулу (46.3), переходит в

$$\int_{\tau_0}^{\tau} \left(1 - \frac{C'_P \Delta\tau}{V \Delta P} \right) \frac{d\tau}{\tau} = \ln \frac{\tau}{\tau_0} - \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{PC'_P \Delta\tau}{A\tau^2 \Delta P} d\tau.$$

Интеграл в правой части является малой поправкой. В принятом нами приближении постоянную A , стоящую под знаком этого интеграла, можно заменить на универсальную газовую постоянную R . Это дает

$$T = \frac{T_0}{\tau_0} \tau \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{PC'_P \Delta\tau}{R\tau^2 \Delta P} d\tau.$$

Входящий сюда интеграл также мал по сравнению с единицей, а потому приближенно

$$T = \frac{T_0}{\tau_0} \tau \left[1 - \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{PC'_P \Delta\tau}{R\tau^2 \Delta P} d\tau \right]. \quad (46.4)$$

При вычислениях по этой формуле за исходную следует взять температуру тройной точки воды $T_0 = \tau_0 = 273,16$ К. После этого по формуле (46.4) можно вычислить поправку к показаниям газового термометра для любой температуры τ . При этом для гелия в широком температурном интервале $C'_P/R \approx 5,3 = 1,67$.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что в процессе Джоуля — Томсона энтропия газа увеличивается.

Решение. Для вычисления изменения энтропии газа заменим реальный процесс Джоуля — Томсона квазистатическим изэнтальпическим процессом, переводящим систему в то же конечное состояние. Для такого процесса $dI = TdS + VdP = 0$, а потому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_I = -\frac{V}{T} < 0.$$

Учитывая, что давление в процессе Джоуля — Томсона понижается, заключаем отсюда, что энтропия S возрастает.

2. Сосуд с твердыми адиабатическими стенками разделен на две части твердой адиабатической перегородкой. По одну сторону перегородки находится газ, по другую — вакуум. Вывести общую термодинамическую формулу для температуры газа, которая установится в нем после удаления перегородки. Применить полученную формулу к идеальному газу и показать, что в этом случае изменения температуры не произойдет.

Решение. Так как над газом не производится работа и тепло не подводится, то после удаления перегородки и установления равновесия внутренняя энергия газа не изменится. Реальный процесс, совершаемый газом, является неравновесным и очень сложным. Однако начальное и конечное состояния равновесны, а температура газа в равновесном состоянии определяется двумя параметрами, за которые удобно взять внутреннюю энергию и объем газа. При вычислении изменения температуры реальный процесс можно заменить квазистатическим процессом при постоянной внутренней энергии. Для такого процесса

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV. \quad (46.5)$$

Для вычисления частной производной, входящей в этот интеграл, надо дифференциал

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

положить равным нулю. Если еще воспользоваться формулами (18.3) и (34.2), то получится

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V}. \quad (46.6)$$

Окончательно

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V} dV. \quad (46.7)$$

Для идеального газа эта формула дает $T_2 - T_1 = 0$.

§ 47. Общие замечания о методе термодинамических функций. Примеры

Метод термодинамических функций, в сущности, основан на том, что если некоторая величина f , характеризующая состояние системы при термодинамическом равновесии, есть функция других величин x и y , а ее дифференциал представлен в виде

$$df = X(x, y) dx + Y(x, y) dy,$$