

то силам отталкивания (развивающимся при столкновениях шаров) не будет соответствовать никакая потенциальная энергия. Вся потенциальная энергия обусловлена только силами притяжения между молекулами. Ее можно вычислить макроскопически, так как силы притяжения между молекулами сводятся к молекулярному давлению $P_i = a/V^2$, с которым поверхностный слой газа давит на остальную массу газа. Работа, которую надо затратить против этого внутреннего давления, и дает приращение потенциальной энергии при изотермическом расширении газа. При расширении от объема V_1 до объема V это приращение равно

$$\int_{V_1}^V P_i dV = \int_{V_1}^V \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V} + \frac{a}{V_1} = -\frac{a}{V} + \text{const.}$$

Прибавив его к кинетической энергии теплового движения $f(T)$, мы снова придем к формуле (103.3).

ЗАДАЧА

Найти выражение для энтропии газа Ван-дер-Ваальса.

Решение. $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$. Используя формулу (45.17) и определение теплоемкости, получим

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT.$$

Далее, пользуемся уравнением Ван-дер-Ваальса и интегрируем. Для энтропии одного моля газа получаем

$$S = R \ln(V - b) + \int \frac{C_V(T)}{T} dT + \text{const.} \quad (103.7)$$

Для газа с переменным числом частиц

$$S = \nu \left[R \ln \frac{V - \nu b}{\nu} + \int \frac{C_V(T)}{T} dT + \text{const} \right], \quad (103.8)$$

где ν — число молей в газе, а аддитивная постоянная в квадратных скобках от числа частиц не зависит. Если теплоемкость C_V не зависит от температуры, то

$$S = \nu \left[R \ln \frac{V - \nu b}{\nu} + C_V \ln T + \text{const} \right]. \quad (103.9)$$

§ 104. Эффект Джоуля—Томсона для газа Ван-дер-Ваальса

1. В § 46 была изложена общая термодинамическая теория эффекта Джоуля — Томсона. Для получения из нее конкретных результатов надо знать уравнение состояния газа. Примем, что таковым является уравнение Ван-дер-Ваальса. Начнем сначала с дифференциального эффекта Джоуля — Томсона. В § 46 было

показано, что если по разные стороны пробки в опыте Джоуля — Томсона поддерживается малая разность давлений $P_2 - P_1 = \Delta P$, то соответствующая ей разность температур, возникающая при стационарном течении газа, определяется формулой

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P}. \quad (104.1)$$

Так как газ течет от большего давления к меньшему, то $P_2 - P_1$ есть величина отрицательная. Если при протекании через пробку температура газа понижается ($\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0$), то эффект Джоуля — Томсона называется *положительным*. В противоположном случае, когда температура повышается ($\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0$), эффект называется *отрицательным*.

Вычислять производную $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ из уравнения Ван-дер-Ваальса неудобно, поскольку оно является уравнением третьей степени относительно V . Удобнее воспользоваться тождеством

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T,$$

и преобразовать формулу (104.1) к виду

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = - \frac{T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}{C_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}. \quad (104.2)$$

Вычисляя производные $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ и $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ из уравнения Ван-дер-Ваальса и подставляя их значения в эту формулу, получим

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}{C_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T}. \quad (104.3)$$

2. Рассмотрим простейший случай разреженного газа. В этом случае члены, содержащие a и b , являются малыми поправками. Можно ограничиться линейным приближением, отбросив все члены с высшими степенями a и b . В этом приближении следует $V - b$ заменить на V , а производную $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ вычислить из уравнения Клапейрона. Тогда

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{2a}{RT} - b}{C_P}. \quad (104.4)$$

Если $\frac{2a}{RT} - b > 0$, то $\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0$, и газ охлаждается. Если, напротив, $\frac{2a}{RT} - b < 0$, то $\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0$, и газ нагревается. В частности, при $b = 0$, $a \neq 0$ газ всегда охлаждается; при $a = 0$, $b \neq 0$ — всегда нагревается. Первый результат понятен, так как при расширении кинетическая энергия теплового движения газа расходуется на работу против сил молекулярного притяжения. Второй результат не столь очевиден, так как здесь при расширении молекулярные силы не производят никакой работы. Однако результат процесса Джоуля — Томсона зависит не только от изменения внутренней энергии газа, но и от внешней работы, которую он совершает при расширении. Процесс Джоуля — Томсона есть процесс, происходящий при постоянной энтальпии. Если $a = 0$, то уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в $P(V - b) = RT$. Поэтому энтальпия газа равна *)

$$I = U + PV = (C_V + R)T + Pb = C_P T + Pb.$$

Условие постоянства энтальпии дает $C_P \Delta T + b \Delta P = 0$, т. е.

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = -\frac{b}{C_P} < 0,$$

что находится в согласии с формулой (104.4).

При $T = 2a/Rb$ изменение температуры равно нулю. Температура

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_k = 2T_B \quad (104.5)$$

называется *температурой инверсии дифференциального эффекта Джоуля — Томсона*. Ниже этой температуры в опыте Джоуля — Томсона газ охлаждается, выше — нагревается. Для большинства газов температура инверсии лежит значительно выше комнатной температуры. Такие газы в опыте Джоуля — Томсона охлаждаются. Для водорода и гелия температура инверсии лежит значительно ниже комнатной температуры. Для них эффект Джоуля — Томсона отрицателен, т. е. эти газы нагреваются.

3. Перейдем теперь к случаю плотных газов. Применяя к ним уравнение Ван-дер-Ваальса, мы получим результаты, верные лишь качественно. Но излагаемые методы применимы не только к уравнению Ван-дер-Ваальса, но и к любому уравнению состояния. Положив в основу расчета какое-либо более точное эмпирическое уравнение состояния, можно получить и более точные результаты.

Так как величина C_P положительна, а производная $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ — отрицательна, то знак эффекта Джоуля — Томсона будет опреде-

*) С помощью формулы (35.2) легко убедиться, что соотношение Р. Майера $C_P = C_V + R$ в рассматриваемом случае справедливо.

латься знаком числителя в формуле (104.3). Эффект отрицателен, т. е. имеет место нагревание, если

$$\frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2} > 0,$$

или

$$T > \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2. \quad (104.6)$$

Положительный эффект, т. е. охлаждение получится в случае

$$T < \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2. \quad (104.7)$$

При температуре

$$T = \frac{2a}{Rb} \left(\frac{V-b}{V} \right)^2 \quad (104.8)$$

поправки Ван-дер-Ваальса a и b взаимно компенсируют друг друга, и дифференциальный эффект Джоуля — Томсона становится нулевым. Уравнение (104.8) изображает

на плоскости VT кривую, называемую *кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля — Томсона*. В приведенных параметрах τ и φ оно имеет вид

$$\tau = \frac{27}{4} \left(\frac{\varphi - \frac{1}{3}}{\varphi} \right)^2. \quad (104.9)$$

Соответствующая кривая инверсии изображена на рис. 105 сплошной линией. В области, ограниченной этой кривой и осью абсцисс, дифференциальный эффект Джоуля — Томсона

положителен ($\Delta T < 0$). В области над кривой инверсии эффект отрицателен ($\Delta T > 0$). Область $\varphi < 1/3$ не имеет физического смысла, так как для газа Ван-дер-Ваальса объем V не может быть меньше b , а следовательно, $\varphi > 1/3$.

Для практических применений уравнение кривой инверсии (104.9) удобнее записать в координатах τ , π . С этой целью воспользуемся приведенным уравнением Ван-дер-Ваальса (100.7). Исключая из него и из уравнения (104.9) объем φ , после несложных вычислений получим следующее уравнение кривой инверсии

$$\pi = 24\sqrt{3\tau} - 12\tau - 27. \quad (104.10)$$

Решая это уравнение, найдем

$$\tau = 3 \left(1 \pm \frac{1}{6} \sqrt{9 - \pi} \right)^2. \quad (104.11)$$

График этой двухзначной функции приведен на рис. 106 (пунктирная линия). Он показывает, что при каждом давлении, пока оно

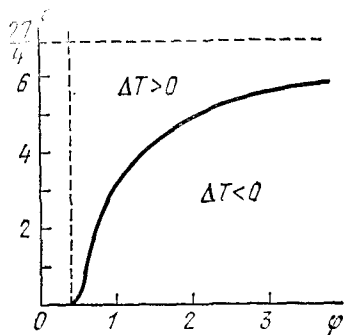


Рис. 105.

не превосходит определенного предела ($\mu < 9$), существуют две точки инверсии дифференциального эффекта Джоуля — Томсона. Эффект Джоуля — Томсона положителен ($\Delta T < 0$) ниже верхней и выше нижней точек инверсии. Положение точек инверсии зависит от давления. По мере повышения давления нижняя точка инверсии поднимается, а верхняя опускается, пока они не сольются в общей точке A (рис. 106). Эти предсказания теории Ван-дер-Ваальса качественно согласуются с опытом, хотя и существуют значительные количественные расхождения. В качестве примера, наряду с ван-дер-ваальсовой кривой инверсии, мы приводим экспериментальную кривую инверсии для водорода. Она изображена на рис. 106 сплошной линией. (Для водорода $T_k = 33,3$ К, $P_k = 12,8$ атм.)

4. Перейдем теперь к рассмотрению интегрального эффекта Джоуля — Томсона. В § 46 уже говорилось, что интегральный эффект Джоуля — Томсона получают, заставляя газ перетекать через вентиль, по разные стороны которого поддерживается большая разность давлений. Изменение температуры газа $T_2 - T_1$ при интегральном эффекте определяется формулой (46.2), которую мы здесь перепишем в виде

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V}{C_P} dP. \quad (104.12)$$

В зависимости от знака подинтегрального выражения изменение температуры $T_2 - T_1$ может быть как положительным, так и отрицательным. В частности, если во всем диапазоне давлений дифференциальный эффект Джоуля — Томсона положителен, то таким же будет и интегральный эффект, т. е. в результате дросселирования газ должен охлаждаться. При комнатных температурах это имеет место для большинства газов, в частности для воздуха и углекислоты. Если взять баллон с газообразной углекислотой под давлением 100—200 атм и заставить ее вытекать в атмосферу через вентиль, то получится настолько значительное охлаждение, что углекислота перейдет в твердое состояние. Совсем иначе ведет себя водород. Для него при комнатных температурах дифференциальный, а следовательно, и интегральный эффект Джоуля — Томсона отрицателен; при дросселировании водород нагревается. Такое нагревание иногда приводило к катастрофам, в которых сильно сжатый водород самопроизвольно воспламенялся при истечении

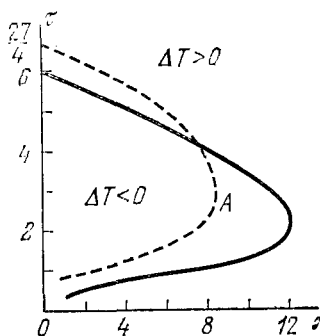


Рис. 106.

из поврежденных труб. При внезапном расширении водород может охлаждаться лишь тогда, когда его температура ниже -80°C . При более высоких температурах водород всегда нагревается.

В связи с использованием интегрального эффекта Джоуля — Томсона для получения низких температур представляет интерес следующий вопрос. Пусть газ при начальной температуре T_1 расширяется в процессе Джоуля — Томсона до некоторого постоянного давления P_2 (например, атмосферного). Какое следует взять начальное давление P_1 , чтобы получилось максимальное охлаждение? Разность температур $T_2 - T_1$ определяется формулой (104.12). При фиксированной температуре T_1 она зависит только от начального давления P_1 (поскольку конечное давление P_2 также фиксировано). Из формулы (104.12) получаем

$$\frac{d}{dP_1} (T_2 - T_1) = \frac{dT_2}{dP_1} = - \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I \Big|_{P=P_1, T=T_1}$$

Приравнивая эту производную нулю, находим условие максимума:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = 0 \quad \text{при} \quad P = P_1, \quad T = T_1. \quad (104.13)$$

Но уравнение $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_I = 0$ есть уравнение кривой инверсии дифференциального эффекта. Таким образом, чтобы получить максимальное охлаждение, необходимо взять начальную точку T_1, P_1 на кривой инверсии дифференциального эффекта Джоуля — Томсона.

В одном, и притом наиболее важном, случае интегрирование в формуле (104.12) просто доводится до конца. Это случай, когда газ в исходном состоянии находится под высоким давлением, а после дросселирования его давление падает настолько низко, что в конечном состоянии он может рассматриваться как идеальный. Расчет проще выполнить не по формуле (104.12), а непосредственно с помощью равенства энтальпий газа в начальном и конечном состояниях. Используя выражение (103.5), равенство энтальпий для газа Ван-дер-Ваальса можно записать в виде

$$\int_{T_0}^{T_1} C_V(T) dT - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = \int_{T_0}^{T_2} C_V(T) dT - \frac{a}{V_2} + P_2 V_2.$$

Оба интеграла, входящие сюда, мы объединим в один. В правой части можно пренебречь членом a/V_2 и воспользоваться уравнением Клапейрона $P_2 V_2 = RT_2$. В этом приближении

$$\int_{T_2}^{T_1} C_V(T) dT - \frac{a}{V_1} + P_1 V_1 = RT_2.$$

Давление P_1 находим из уравнения Ван-дер-Ваальса. В результате получаем

$$\bar{C}_V (T_1 - T_2) - \frac{2a}{V_1} + \frac{RT_1 V_1}{V_1 - b} = RT_2,$$

где \bar{C}_V — средняя теплоемкость газа при постоянном объеме в температурном интервале от T_1 до T_2 . Из последней формулы находим

$$T_2 - T_1 = \frac{Rb}{V_1 - b} T_1 - \frac{2a}{V_1} \cdot \frac{1}{R + \bar{C}_V}. \quad (104.14)$$

Так как знаменатель — величина существенно положительная, то знак эффекта определяется только знаком числителя. Эффект положителен (охлаждение) при $T_1 < \frac{2b}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1}$ и отрицателен (нагревание) при $T_1 > \frac{2a}{Rb} \frac{V_1 - b}{V_1}$. В дальнейшем в целях упрощения написания формул начальные параметры будем обозначать просто T, V, P , опуская индекс 1. При температуре

$$T = \frac{2a}{Rb} \frac{V - b}{V} \quad (104.15)$$

эффект исчезает. Эта температура называется температурой инверсии интегрального эффекта Джоуля — Томсона. Она всегда выше соответствующей температуры для дифференциального эффекта. Уравнение (104.15) определяет на плоскости кривую, называемую кривой инверсии интегрального эффекта Джоуля — Томсона. Записанное в приведенных параметрах, уравнение (104.15) имеет вид

$$\tau = \frac{27}{4} \frac{\varphi - 1/3}{\varphi} \quad (104.16)$$

Кривая, изображаемая уравнением (104.16), приведена на рис. 107 (сплошная линия). Если исходная точка с приведенным объемом φ и приведенной температурой τ , изображающая начальное состояние газа, лежит между кривой инверсии (104.16) и осью абсцисс, то при дросселировании газ будет охлаждаться. Если же она лежит над кривой инверсии интегрального эффекта, то получится нагревание. На рис. 107 пунктиром изображена также кривая инверсии дифференциального эффекта. Она всегда лежит под кривой инверсии интегрального эффекта. Это и понятно. Действительно, выше было отмечено, что если во всем интервале изменения давления дифференциальный эффект положителен (отрицателен), то тем более будет положителен (отрицателен) интегральный эффект. Обратное несправедливо, так как для положительности интегрального эффекта не обязательно, чтобы подынтегральное выражение в формуле (104.12) было всюду положительно. На отдельных участках оно может быть отрицательным, и тем не менее интегральный эффект Джоуля — Томсона может остаться положительным. Таким образом, область плоскости VT , в которой дифференциальный эффект положителен, всегда лежит внутри области, в которой положителен интегральный эффект.

Уравнение (104.16), записанное в переменных π и τ , имеет вид

$$\tau = 3/4 \sqrt{81 - 3\pi} \quad (104.17)$$

Кривая, изображаемая этим уравнением, представлена на рис. 108 сплошной линией. Соответствующая кривая инверсии для дифференциального эффекта изображена пунктиром. В отличие от дифференциального эффекта интегральный эффект Джоуля — Томсона имеет для каждого давления ($\pi < 27$) лишь одну точку инверсии.

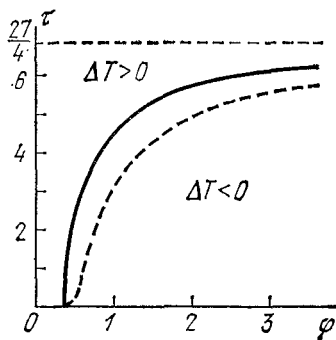


Рис. 107.

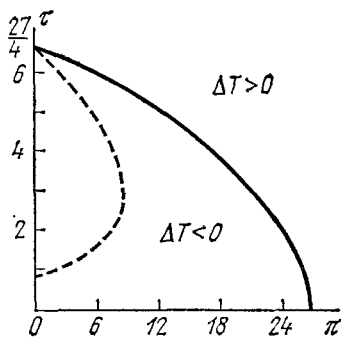


Рис. 108.

ЗАДАЧА

Найти кривую инверсии дифференциального эффекта Джоуля — Томсона для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

О т в е т. $T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V}\right)$. В приведенных параметрах $\tau = 8 \left(1 - \frac{1}{2\varphi}\right)$
или $\pi = (8 - \tau) e^{\frac{5}{2} - \frac{4}{\tau}}$.

§ 105. Методы получения низких температур и сжижения газов

1. В технике применяются три основных метода для получения низких температур: 1) *испарение жидкостей*, 2) *использование эффекта Джоуля — Томсона*, 3) *обратимое адиабатическое расширение газа с совершением внешней работы*. Применяются также различные *охлаждающие смеси*. Так, путем смешения поваренной соли со снегом можно получить температуру ниже минус 20 °С, а смешением хлороформа или эфира с твердой углекислотой — минус 77 °С. По принципу испарения жидкостей работают домашние холодильники. Методы 2) и 3) основаны на газовых законах. Термодинамическая теория метода 2) содержится в формуле (104.12). Идея метода 3) по существу заключена в уравнении адиабаты Пуассона в форме (21.4). Однако это уравнение справедливо только для идеальных газов. При низких температурах, в особенности вблизи температуры сжижения газа, оно несправедливо. Поэтому необходимо подробнее остановиться на теории метода 3), не вводя предположения об идеальности газа.

При обратимом адиабатическом расширении остается постоянной энтропия газа S . Рассматривая ее как функцию температуры и давления, можно написать для элементарного обратимого процесса расширения:

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

Очевидно

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Кроме того, согласно формуле (45.18)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Поэтому

$$\frac{C_P}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta P = 0.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P}. \quad (105.1)$$