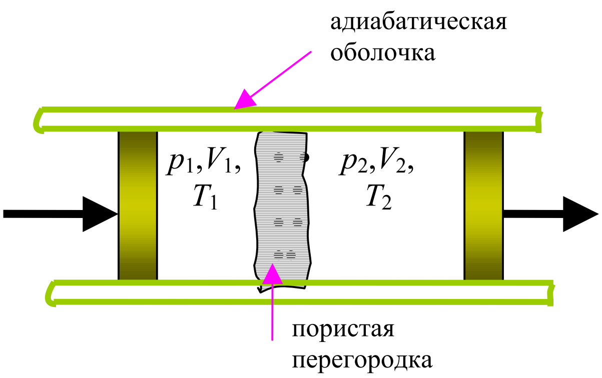
4.3. Эффект Джоуля-Томсона.

4.3.1. Процесс Джоуля-Томсона.

Рассмотрим дросселирование газа через пористую перегородку. Этот процесс заключается в медленном протекании газа через пористую перегородку под действием постоянного перепада давлений без теплового обмена. Этот процесс носит название процесса Джоуля-Томсона (1852-1862) и имеет большой практический интерес.

Примечание 1. Джеймс Прескотт Джоуль (1818-1889) – английский физик (любитель), владелец пивоваренной фабрики. Установил 1) закон сохранения энергии и механический эквивалент теплоты и 2) закон Джоуля при прохождении постоянного тока через сопротивление.
Уильям Томсон (лорд Кельвин) (1824-1907) – английский физик. Большие достижения в термодинамике и электромагнетизме.



Итак, газ продавливается через пористую перегородку из области с высоким давлением p_1 в область с низким давлением p_2 (часто $p_1 >> p_2$): при этом обычно $V_2 >> V_1$. При адиабатическом процессе дросселирование дает неравенство температур $T_1 \neq T_2$. При комнатной температуре ($T_K \sim 300°K$) для всех газов, кроме водорода H_2 и гелия He, получаем охлаждение газа при прохождении через пористую перегородку: $T_1 > T_2$. Физическая причина изменения температуры – ”трение” газа в дросселе и это справедливо только для реальных газов, молекулы которого взаимодействуют между собой.

Итак, получаем разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$, при этом говорят, что если:

$\Delta T < 0$ - то имеем положительный эффект Джоуля-Томсона,
$\Delta T > 0$ - то имеем отрицательный эффект Джоуля-Томсона

4.3.2. Адиабатическое расширение реального газа.

Рассмотрим адиабатическое расширение реального газа без всякой перегородки от объема V_1 до объема V_2, т.е. при условии, что $dQ = 0$. Ограничимся случаем, когда $V_1 >> V_2$, т.е. расширение происходит практически в вакуум. Работа газа при расширении равна 0, поскольку мы просто убираем перегородку и создаем отверстие. Следовательно, внутренняя энергия газа Ван дер Ваальса, определяемая формулой (4.1.10), остается неизменной:

$$E_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} = E_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2} \tag{4.3.1}$$

Откуда получаем следующее изменение температуры газа:

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \tag{4.3.2}$$

Из (4.3.2) видно, что если $V_1 >> V_2$, то $\Delta T < 0$, т.е. газ охлаждается за счет перераспределения всей энергии между кинетической и потенциальной энергиями.

Рассмотрим теперь протекание газа через пористую перегородку под давлением. Пусть поршень прошел весь объем до конца (это вовсе не обязательно, можно рассматривать по кусочкам объема, а для простоты рассматриваем весь объем). Тогда имеем работу внешних сил (работа компрессора над газом):

$$A_1 = p_1 V_1 \tag{4.3.3}$$

Работа также совершается самим газом при расширении газа в правой части до объема V_2 при давлении p_2, равная:

$$A_2 = p_2 V_2 \tag{4.3.4}$$

Тепло извне не поступает, тогда вся работа газа определяется:

$$A = E_1 - E_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1 \tag{4.3.5}$$

Перепишем последнее равенство и увидим, что мы имеем дело с изоэнтальпийным процессом (см пункт 3.6.2. в §3.6):

$$W_1 = E_1 + p_1V_1 = W_2 = E_2 + p_2V_2 \tag{4.3.6}$$

Итак, процесс продавливания газа через пористую перегородку есть изоэнтальпийный процесс $W_1 = W_2 = const$.

4.3.3. Интегральный эффект Джоуля-Томсона.

Рассмотрим интегральный эффект Джоуля – Томсона в наиболее простом случае: а) когда в первой камере давление p_1 велико, газ рассмотрим как газ Ван дер Ваальса, и б) во второй камере p_2 мало, и там можно рассматривать газ как идеальный.

Тогда давление в первой камере, следуя уравнению Ван дер Ваальса, равно:

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \tag{4.3.7}$$

Умножив на объем, представим (4.3.7) в виде:

$$p_1V_1 = RT_1 + RT_1\frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} \tag{4.3.8}$$

Запишем внутреннюю энергию газа в первой камере:

$$E_1 = C_VT_1 - \frac{a}{V_1} \tag{4.3.9}$$

Во второй камере имеем соответственно (при $V_2 >> V_1$):

$$E_2 = C_VT_2 - \frac{a}{V_2} \approx C_VT_2 \tag{4.3.10}$$

Тогда выражение, аналогичное (4.3.8), для второй камеры запишется в виде:

$$p_2V_2 = RT_2 + RT_2\frac{b}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2} \approx RT_2 \tag{4.3.11}$$

Здесь мы опять воспользовались условием, что $V_2 >> V_1$, что означает, что мы пренебрегаем неидеальностью газа в правой (второй) камере. Тогда из равенства энтальпии $W_1 = W_2 = const$ для этого процесса получаем следующие равенства:

$$E_1 + p_1V_1 = E_2 + p_2V_2$$

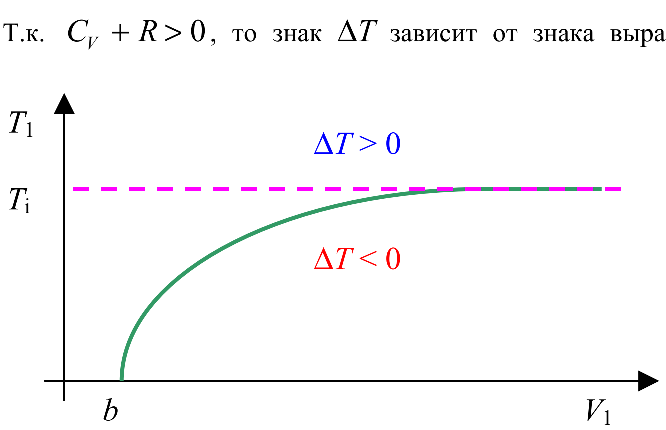
$$C_VT_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + RT_1\frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} = (C_V + R)T_2$$

$$(C_V + R)(T_2 - T_1) = RT_1\frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \tag{4.3.12}$$

Окончательно для разности температур газа в первой и второй камерах получаем:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{1}{C_V + R}\left[RT_1\frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}\right] \tag{4.3.13}$$

Т.к. $C_V + R > 0$, то знак ΔT зависит от знака выражения в квадратных скобках (4.3.13). Если это выражение меньше нуля, то $\Delta T < 0$ имеем положительный эффект Джоуля – Томсона. Когда выражение в квадратных скобках больше нуля, то $\Delta T > 0$ - отрицательный эффект Джоуля - Томсона.



Изменение знака эффекта Джоуля-Томсона происходит при температуре, когда выражение в квадратных скобках (4.3.13) обращается в 0:

$$T_1 = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{V_1}\right) \qquad (4.3.14)$$

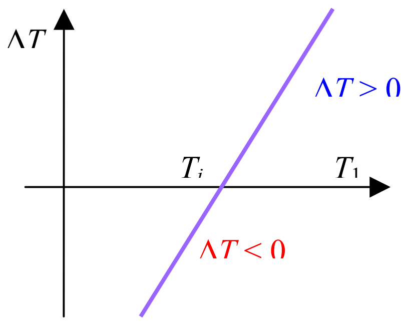
Вдоль этой кривой $T = T(V_1)$ эффект отсутствует. При обычных условиях $V_1 >> b$, тогда изменение знака эффекта Джоуля – Томсона происходит при температуре, называемой *температурой инверсии*:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \qquad (4.3.15)$$

Подставив параметры конкретного газа, можно получить температуру инверсии для каждого газа. И если эффект Джоуля – Томсона происходит при температурах выше температуры инверсии, то имеем возрастание температуры при протекании газа: $\Delta T > 0$. Наоборот, при температурах ниже T_i , получаем $\Delta T < 0$.

Температура инверсии связано с критической температурой:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{27}{4} T_{кр} = 6.75 \cdot T_{кр} \ , \qquad (4.3.16)$$



где $T_{кр}$ определяется из (4.2.8). Для большинства газов $T_i > 300°K$. Для легких газов водорода H_2 и гелия He - $T_i < 300°K$. , а именно:

$T_i(He) = 50°K$, $\qquad$ $T_i(H_2) = 200°K$.

Например, для других газов имеем:

$T_i(O_2) = 1063°K$, $\qquad$ $T_i(CO_2) = 2073°K$.

Можно построить зависимость $\Delta T = \Delta T(T_1)$ из соотношения (4.3.13) при постоянном объеме V_1, которая изображена на рисунке слева.

4.3.4. Дифференциальный эффект Джоуля -Томсона.

Рассматриваем малую разность давлений: $\Delta p = p_1 - p_2$. Соответствующая разность ΔT измеряется, течение газа через пробку считаем установившимся (стационарным). Задача состоит в том, что зная Δp найти ΔT. Итак, так как $\Delta Q = 0$, то изменение энтальпии равно нулю $\Delta W = 0$ и можно записать:

$$\Delta W = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T \Delta p = 0 \qquad (4.3.17)$$

Рассмотрим частные производные:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial (E + pV)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E + p\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p \qquad (4.3.18)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{T\partial S + V\partial p}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \qquad (4.3.19)$$

Вспоминая формулы (3.6.27) из §3.6 Главы 3 для термодинамического потенциала

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p , \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

можно получить следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (4.3.20)$$

Тогда подставляя в (4.3.19), получаем:

$$\left(\frac{\partial W}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (4.3.21)$$

Итак, дифференциальный эффект Джоуля-Томсона получается из следующего соотношения:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_W = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \tag{4.3.22}$$

Если рассматриваем идеальный газ, то для него можно воспользоваться уравнением состояния и получить:

$$V = \frac{RT}{p}, \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\,, \tag{4.3.23}$$

откуда из (4.3.22) имеем $\Delta T = 0$. Т.е. для идеального газа эффект Джоуля - Томсона не имеет места. Подставляя сюда производную от объема по температуре для газа Ван дер Ваальса получаем изменение температуры отличное от нуля.