

17.3 Эффект Джоуля - Томсона

Если идеальный газ *адиабатически* расширяется и совершает при этом работу, то он охлаждается, поскольку совершает работу за счет своей внутренней энергии.

Это и наблюдали *Джоуль и Томсон*, но с реальным газом. Они пропускали газ по теплоизолированной трубке с *пористой перегородкой* (называемой *дросселем*) и обнаружили, что при прохождении через перегородку температура газа несколько изменяется.

В зависимости от начальных значений давления и температуры изменение температуры ΔT может иметь тот или иной знак и, в частности, может быть равным нулю. Это явление называется *эффектом Джоуля - Томсона*.

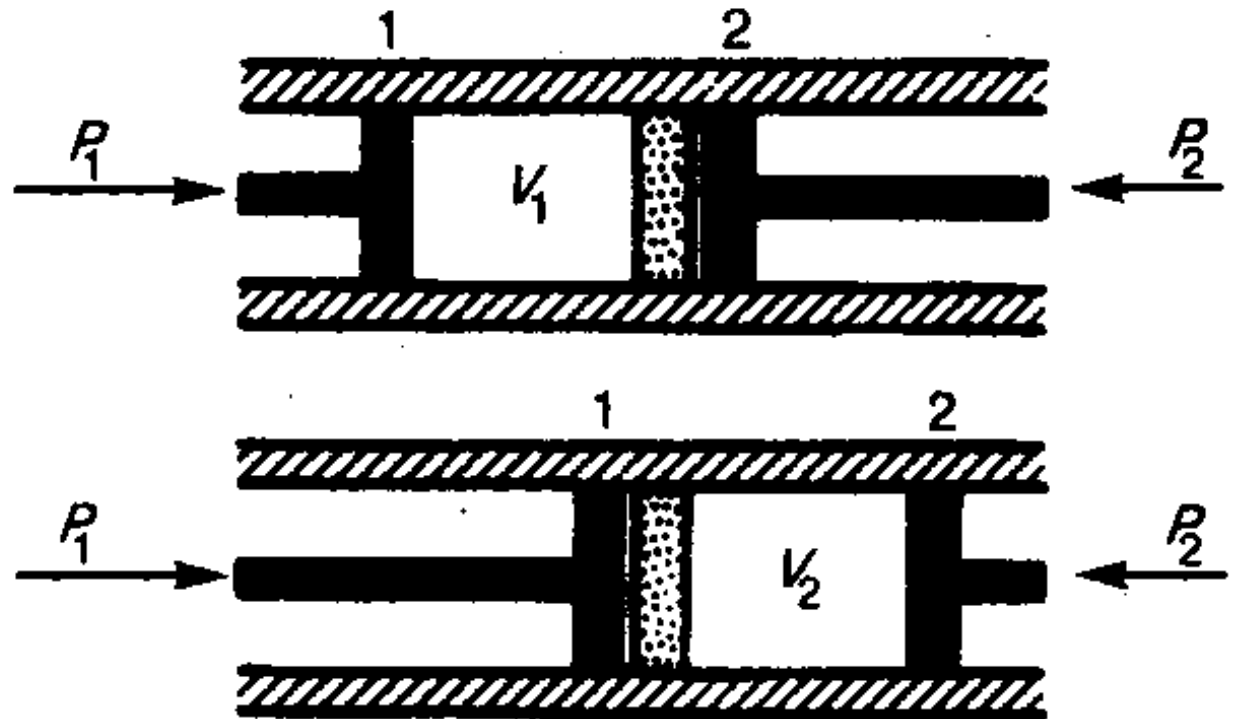
Если температура газа понижается ($\Delta T < 0$), эффект считается *положительным*;

Если газ нагревается ($\Delta T > 0$), эффект считается *отрицательным*.

Схема опыта Джоуля - Томсона

В теплоизолированной трубке с пористой перегородкой (*пробка из ваты*) находятся **2** поршня, которые могут перемещаться по трубке без трения.

Давления P_1 и P_2 поддерживаются постоянными, причем так что $P_1 > P_2$



Пусть газ сначала находился слева от перегородки под поршнем **1** при давлении **P_1** , занимал объем **V_1** и имел температуру **T_1** , а справа газ отсутствовал (поршень **2** был придвинут к перегородке).

После прохождения газа через пористую перегородку параметры газа в правой части стали равными **P_2** , **V_2** , **T_2** .

Расширение газа происходит без теплообмена с внешней средой (*адиабатически*).

Поэтому из первого начала термодинамики следует, что приращение внутренней энергии газа должно равняться совершенной над ним работе:

$$U_2 - U_1 = A'$$

Эта работа A' состоит из положительной работы при движении поршня **2** ($A'_2 = P_2 V_2$) и отрицательной работы при движении поршня **1** ($A'_1 = P_1 V_1$).

Подставляя, получаем

$$U_2 - U_1 = A' = A'_2 - A'_1 = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

или

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad (17.3.1)$$

Значит, в опыте *Джоуля-Томсона* сохраняется величина, равная $U + PV$, которая называется **энтальпией** (13.10).

Рассмотрим **1 моль** газа.

Подставим в формулу **(17.3.1)** выражение для внутренней энергии реального газа **(17.2.2)** для двух его состояний: начального, когда он находился под поршнем **1** и конечного, когда он стал находиться под поршнем **2**.

Кроме того, подставим в формулу **(17.3.1)** произведение **PV_m** из уравнения Ван-дер-Ваальса **(17.2.1)**

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \rightarrow \quad PV_m = RT - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2} + Pb$$

$$U_m = C_V T - a/V_m$$

Получаем

$$P_1 V_{m1} = RT_1 - \frac{a}{V_{m1}} + \frac{ab}{V_{m1}^2} + P_1 b \quad ; \quad U_{m1} = C_V T_1 - a/V_{m1}$$

$$P_1 V_{m1} = RT_1 - \frac{a}{V_{m1}} + \frac{ab}{V_{m1}^2} + P_1 b \quad ; \quad U_{m2} = C_V T_2 - a/V_{m2}$$

$$U_{m1} + P_1 V_{m1} = (R + C_V) T_1 - \frac{2a}{V_{m1}} + \frac{ab}{V_{m1}^2} + P_1 b$$

$$U_{m2} + P_2 V_{m2} = (R + C_V) T_2 - \frac{2a}{V_{m2}} + \frac{ab}{V_{m2}^2} + P_2 b$$

Приравнивая друг к другу правые части двух последних уравнений, находим

$$(R + C_V)T_2 - \frac{2a}{V_{m2}} + \frac{ab}{V_{m2}^2} + P_2b = (R + C_V)T_1 - \frac{2a}{V_{m1}} + \frac{ab}{V_{m1}^2} + P_1b$$

$$T_2 - T_1 = \frac{2a(\frac{1}{V_{m2}} - \frac{1}{V_{m1}}) + b(P_1 - P_2)}{(R + C_V)} - \frac{ab(\frac{1}{V_{m2}^2} - \frac{1}{V_{m1}^2})}{(R + C_V)} \quad (17.3.2)$$

Отсюда следует, что знак разности температур $(T_2 - T_1)$ зависит от того, какая из поправок Ван-дер-Ваальса играет бóльшую роль.

Проведем анализ формулы (17.3.2). Для упрощения предположим, что выполняются условия

$$P_1 \gg P_2 \quad ; \quad V_{m2} \gg V_{m1}$$

1) пренебрежем сначала силами притяжения между молекулами ($a \approx 0$), но учтем размеры молекул. В этом приближении получаем

$$T_2 - T_1 = \frac{b(P_1 - P_2)}{(R + C_v)} > 0$$

То есть в этом случае *газ нагревается*.

2) теперь, наоборот, пренебрежем размерами молекул ($b \approx 0$), но учтем взаимодействие между ними

$$T_2 - T_1 = \frac{2a\left(\frac{1}{V_{m2}} - \frac{1}{V_{m1}}\right)}{(R + C_v)} < 0$$

Значит, в этом случае *газ охлаждается*.

3) теперь учтем обе поправки. Подставим в точную формулу (17.3.2) выражение для давления P_1 из уравнения Ван-дер-Ваальса

$$P_1 = \frac{RT_1}{(V_{m1} - b)} - \frac{a}{V_{m1}^2}$$

Пренебрежем малыми величинами - P_2 и $1/V_{m2}$, получим

$$T_2 - T_1 = \frac{\frac{bRT_1}{(V_{m1} - b)} - \frac{2a}{V_{m1}}}{(R + C_V)} \quad (17.3.3)$$

Значит, знак разности температур зависит от значений начального объема V_{m1} (или начального давления P_1) и начальной температуры T_1 . Чем ниже начальная температура, тем сильнее охлаждается газ в результате эффекта Джоуля-Томсона.

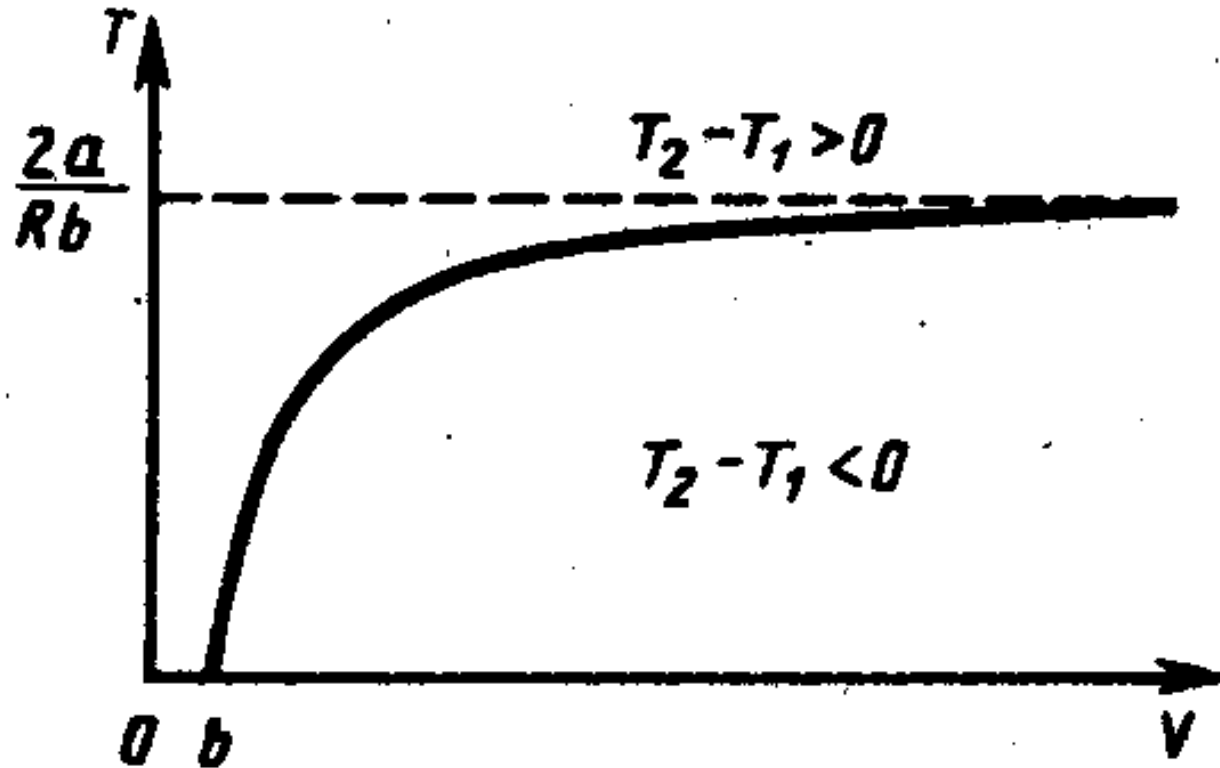
Температура, при которой происходит изменение знака эффекта **Джоуля-Томсона**, называется *температурой инверсии* T_u . Найдем ее, приравняв уравнение (17.3.3) к нулю

$$T_2 - T_1 = \frac{\frac{bRT_1}{(V_{m1} - b)} - \frac{2a}{V_{m1}}}{(R + C_V)} = 0 \quad ; \quad \frac{bRT_1}{(V_{m1} - b)} - \frac{2a}{V_{m1}} = 0$$

Откуда

$$T_{1u} = \frac{2a}{bR} \left(1 - \frac{b}{V_{m1}} \right) \quad (17.3.4)$$

На рисунке сплошной линией показано изменение температуры инверсии T_u от молярного объема газа.



Область выше кривой ($T_2 > T_{1u}$) отвечает отрицательному эффекту Джоуля-Томсона, ниже кривой ($T_2 < T_{1u}$) – положительному эффекту.

Эффект Джоуля-Томсона обусловлен отклонением газа от идеальности.

Действительно, если бы газ был идеальным, то из уравнения состояния идеального газа и выражения для его внутренней энергии

$$PV_m = RT \quad U_m = C_V T$$

формула (17.3.1), выражающая собой сохранение энтальпии при адиабатическом расширении, приняла бы вид

$$C_V T_1 + RT_1 = C_V T_2 + RT_2$$

Откуда следует равенство температур $T_1 = T_2$, значит эффект Джоуля-Томсона для идеального газа отсутствует.