

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*;

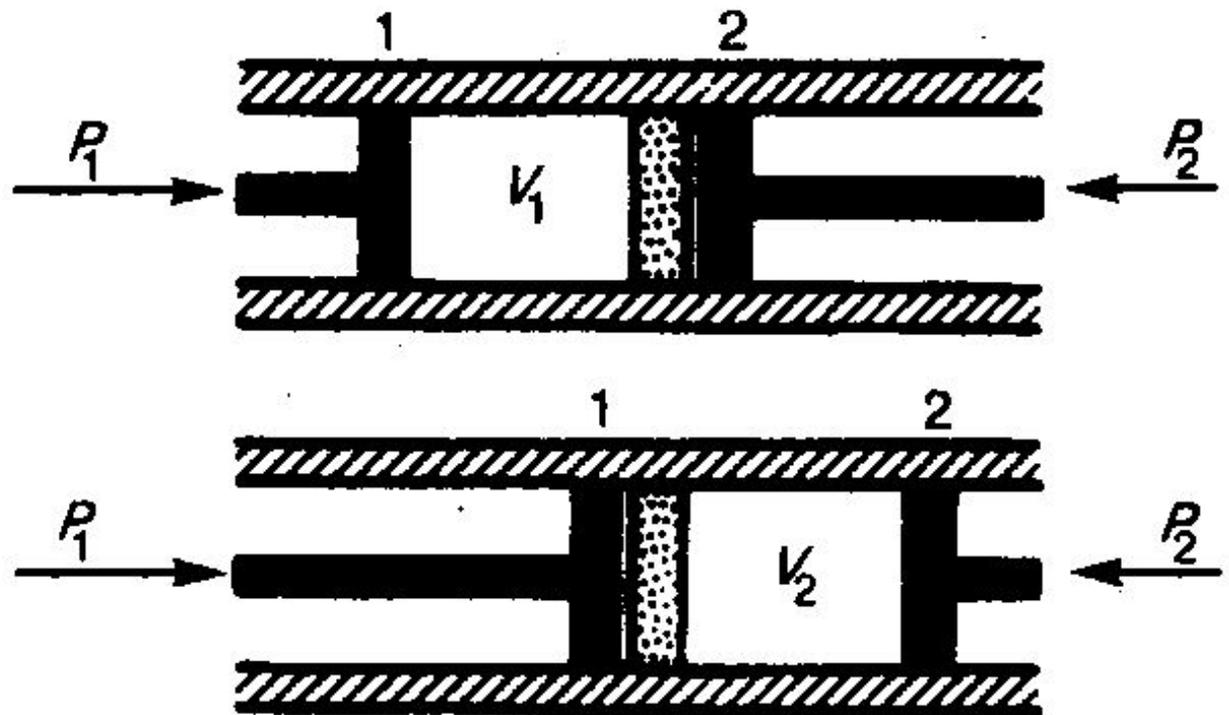
Если газ нагревается ($\Delta T > 0$), эффект считается *отрицательным*.

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

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

$$P_2 V_{m2} = RT_2 - \frac{a}{V_{m2}} + \frac{ab}{V_{m2}^2} + P_2 b \quad ; \quad U_{m2} = C_V T_2 - a/V_{m2}$$

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

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

Приравнивая друг к другу правые части двух последних уравнений, находим

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

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

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.

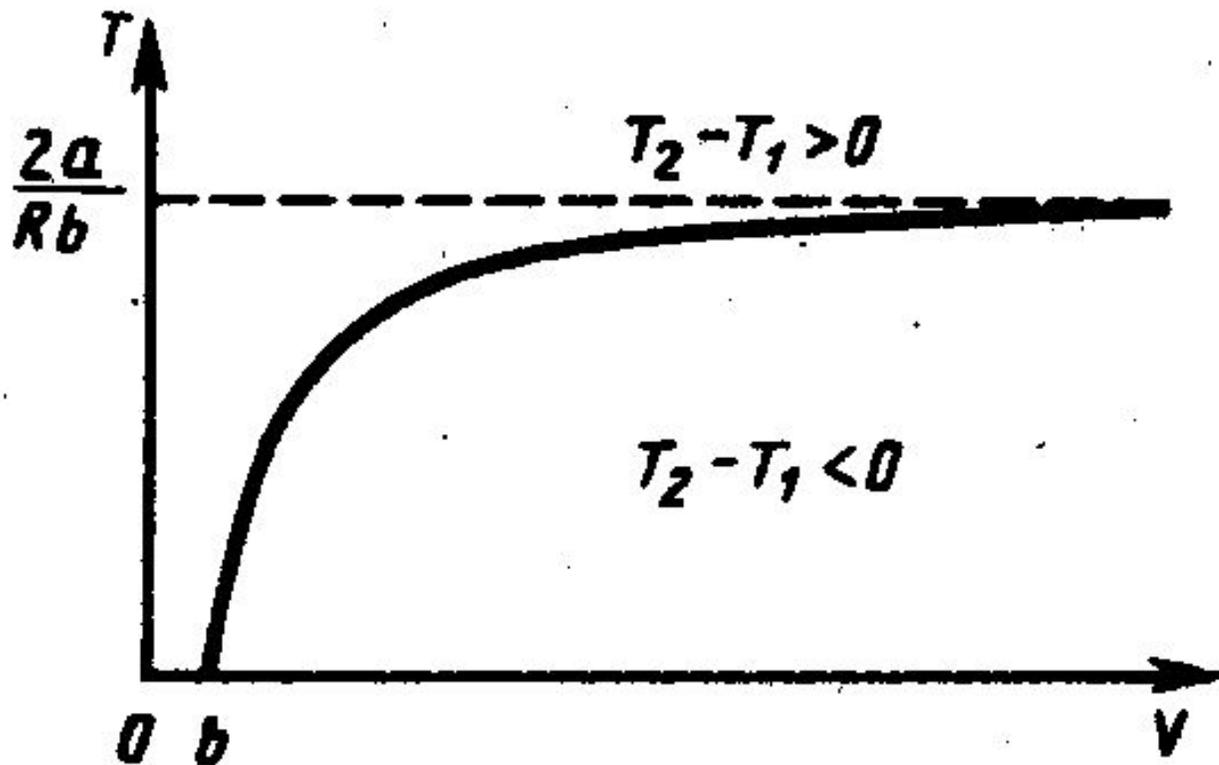
Температура, при которой происходит изменение знака эффекта **Джоуля-Томсона**, называется **температурой инверсии** T_u . Найдем ее, приравняв уравнение (17.3.3) к нулю

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

Откуда

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

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.

17.4 Сжижение газов

Чтобы превратить газ в жидкость его необходимо охладить ниже критической температуры T_k

$$T_k = \frac{8a}{27bR}$$

Некоторые газы (Cl_2 , CO_2 , NH_3) легко сжижаются изотермическим сжатием, другие - (O_2 , N_2 , H_2 , He) таким способом не сжижаются. Это происходит потому, что у этих газов очень низкие критические температуры

$$T_k(\text{O}_2) = 154.4 \text{ }^\circ\text{K}$$

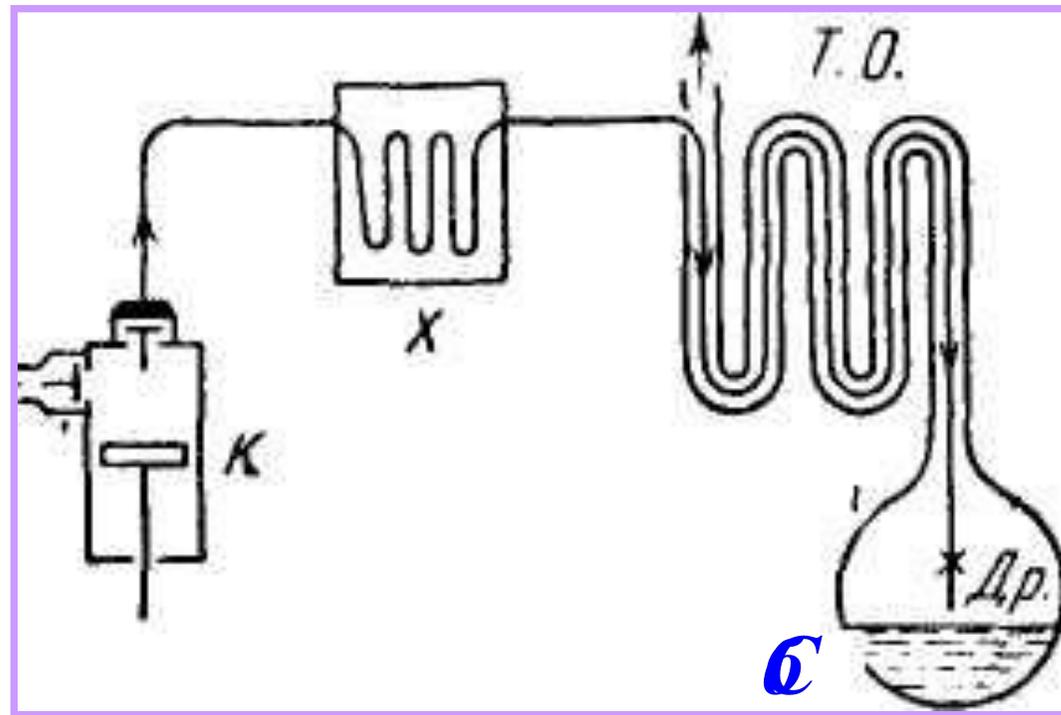
$$T_k(\text{H}_2) = 33 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_k(\text{N}_2) = 126.1 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$T_k(\text{He}) = 5.3 \text{ }^\circ\text{K}$$

Один из промышленных методов сжижения газов (метод **Линде**) использует эффект **Джоуля - Томсона**.

Принципиальная схема метода **Линде**. Сжатый компрессором **К** газ проходит через холодильник **Х**, в котором охлаждается до температуры, ниже температуры инверсии **T_u** , чтобы при последующем расширении газ в результате эффекта **Джоуля - Томсона** не нагревался, а охлаждался.



Затем газ течет по внутренней трубке теплообменника *ТО* и, пройдя через дроссель *Др* (который выполняет те же функции, что и ватный тампон в опыте *Джоуля - Томсона*), сильно расширяется и охлаждается. Теплообменник состоит из двух длинных трубок разных диаметров, вставленных одна в другую. Стенки внутренней трубки делаются хорошо проводящими тепло. Наружная трубка покрывается тепловой изоляцией.

Если по трубкам пустить встречные потоки газов, имеющих на входе разную температуру, то в результате теплообмена через стенки внутренней трубки температура газов будет *выравниваться*: газ, имевший на входе в теплообменник более высокую температуру, по мере прохождения по теплообменнику охлаждается, встречный поток нагревается.

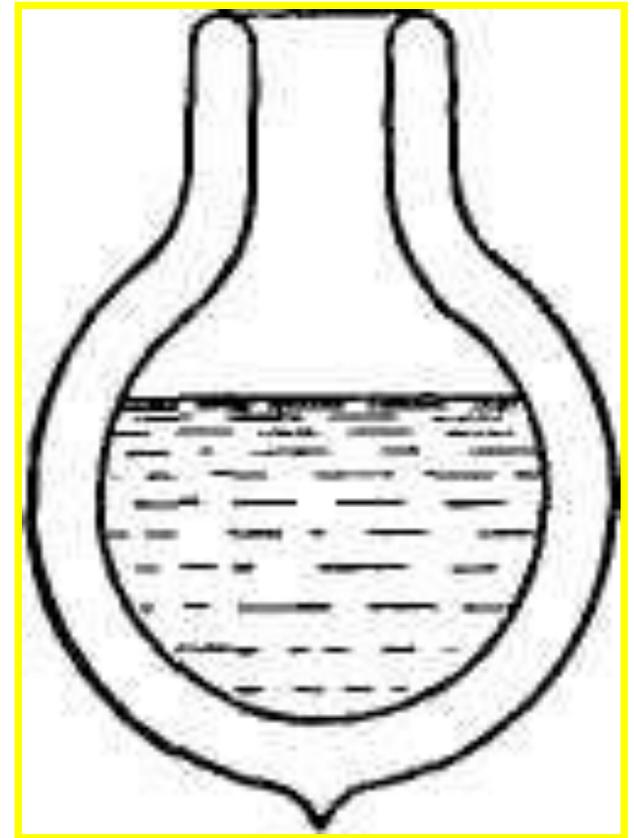
После запуска установки понижение температуры газа при расширении не достаточно, чтобы вызвать сжижение газа. Слегка охладившийся газ направляется по внешней трубке теплообменника, чем достигается некоторое охлаждение газа, текущего по внутренней трубке по направлению к дросселю.

Поэтому каждая последующая порция газа, поступающая к дросселю, имеет более низкую температуру, чем предыдущая. Причем, чем ниже начальная температура газа, тем больше понижается его температура за счет эффекта **Джоуля - Томсона.**

Следовательно, каждая последующая порция газа имеет до расширения более низкую температуру, чем предыдущая, и, кроме того, охлаждается при расширении сильнее.

В результате достигается все большее понижение температуры газа в сборнике **Сб и, в конце концов, температура понижается настолько, что часть газа после расширения конденсируется в жидкость.**

Полученные жидкие газы с низкой температурой кипения хранят в сосудах *Дьюара*, которые имеют двойные стенки с *вакуумным зазором*. Теплопроводность сильно разреженного газа убывает с уменьшением давления. Поэтому зазор между стенками сосуда создает высокую тепловую изоляцию. Сосуды *Дьюара* делают как из стекла, так и из металла.



18 Фазовые равновесия и превращения

18.1 Определения

Фазой называется *термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других равновесных состояний того же вещества.*

Например, если в закрытом сосуде находится вода и над ней - смесь воздуха и паров воды, то у этой системы имеется две фазы: одна фаза жидкая - вода, вторая газообразная - смесь воздуха и паров воды.

Если в воду добавить несколько кусочков льда, то система станет трехфазной, лед образует третью фазу.

Различные кристаллические модификации вещества также представляют собой разные фазы.

Например, алмаз и графит являются различными твердыми фазами углерода.

При определенных условиях разные фазы одного и того же вещества могут находиться в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой.

Равновесие двух фаз может иметь место лишь в определенном интервале температур, причем каждому значению температуры T соответствует вполне определенное давление p , при котором возможно равновесие.

Поэтому состояния равновесия двух фаз изображаются на диаграмме (p, T) линией

$$p = f(T) \quad (18.1.1)$$

Три фазы одного и того же вещества (твердая, жидкая и газообразная, или жидкая и две твердые) могут находиться в равновесии только при *единственных значениях температуры и давления*, которым на диаграмме (p , T) соответствует точка, называемая *тройной*. Эта точка лежит на пересечении кривых равновесия фаз, взятых попарно.

В термодинамике доказывается, что *равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества невозможно*.

Переход вещества из одной фазы в другую называется **фазовым переходом**.

Фазовый переход всегда связан с *качественными изменениями свойств вещества*.

Например, переход кристалла из одной модификации в другую.

Различают фазовые переходы *1-го* и *2-го* родов.

Фазовый переход 1 - го рода сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой скрытой теплотой перехода, или просто теплотой перехода.

Например, при плавлении, кристаллизации и т.д.

При фазовых переходах *1 - го* рода *температура тела остается постоянной, а энтропия и объем меняются.*

Пример, при плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая теплота идет не на нагрев тела, а *на разрыв межатомных связей*, поэтому плавление протекает при постоянной температуре.

При этом *тело переходит из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние.*

Поэтому *степень беспорядка увеличивается*, а значит согласно второму началу термодинамики, процесс связан с *возрастанием энтропии системы.*

Если переход идет в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

При фазовых переходах **2 - го** рода *теплота не поглощается и не выделяется, объем тела остается постоянным.*

При таких переходах *не меняется также и энтропия системы, но скачком меняется теплоемкость.*

Согласно **Ландау**, фазовые переходы **2 - го** рода *связаны с изменением симметрии* – выше точки перехода система обладает обычно более высокой симметрией, чем ниже точки перехода.

Примером фазового перехода **2 - го** рода является переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в *парамагнитное состояние*.

Другой пример, переход металлов и их сплавов при температуре, близкой к **0°К**, в *сверхпроводящее состояние*, при котором их сопротивление скачкообразно уменьшается до нуля.

Также примером фазового перехода **2 - го** рода является превращение жидкого гелия (**гелия I**) при **T = 2.9° К** в другую жидкую модификацию (**гелий II**), обладающую свойством *сверхтекучести* (**Капица**).