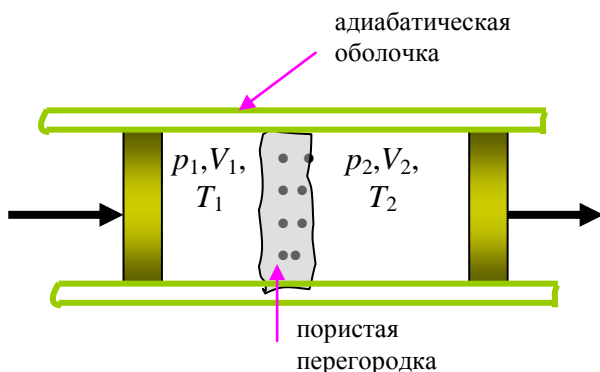


### 4.3. Эффект Джоуля-Томсона.

#### 4.3.1. Процесс Джоуля-Томсона.

Рассмотрим дросселирование, или пропускание, 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.



Итак процесс состоит в том, что газ продавливается через пористую перегородку из области с высоким давлением  $p_1$  в область с низким давлением  $p_2$  (часто  $p_1 \gg p_2$ ). При этом обычно объем второй части, находящейся за пористой перегородкой, значительно больше в области высокого давления:  $V_2 \gg V_1$  (см рис. 3.1). При адиабатическом процессе дросселирование дает неравенство температур газа в этих объемах  $T_1 \neq T_2$ . При комнатной температуре ( $T_K \sim 300^\circ K$ ) 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, иначе говоря,

наличие взаимодействия между молекулами. Следовательно, изменение температуры справедливо только для реальных газов, молекулы которого взаимодействуют между собой.

Итак, на входе и выходе 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

**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.

#### 4.3.2. Адиабатическое расширение реального газа.

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

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

Откуда получаем следующее изменение температуры газа:

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

Из (4.3.2) видно, что если  $V_2 \gg V_1$ , то температура уменьшается  $\Delta T < 0$ . Газ охлаждается за счет перераспределения его внутренней 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 обязательное условие, можно рассматривать проталкивание газа по кусочкам объема, здесь для простоты рассматриваем весь объем). Тогда имеем работу внешних сил – работу компрессора над газом – равной:

$$A_1 = p_1 V_1 \quad (4.3.3)$$

Работа также совершается самим газом при расширении газа в правой части до объема  $V_2$  при давлении  $p_2$ , которая, в свою очередь, равна:

$$A_2 = p_2 V_2 \quad (4.3.4)$$

Тепло извне не поступает, тогда вся работа газа определяется:

$$A = E_1 - E_2 = p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (4.3.5)$$

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

$$W_1 = E_1 + p_1 V_1 = W_2 = E_2 + p_2 V_2 \quad (4.3.6)$$

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:

$$p_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} \quad (4.3.7)$$

Умножив на объем, представим (4.3.7) в виде:

$$p_1 V_1 = RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} \quad (4.3.8)$$

Запишем внутреннюю энергию газа в первой камере:

$$E_1 = C_V T_1 - \frac{a}{V_1} \quad (4.3.9)$$

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

$$E_2 = C_V T_2 - \frac{a}{V_2} \approx C_V T_2 \quad (4.3.10)$$

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

$$p_2 V_2 = RT_2 + RT_2 \frac{b}{V_2 - b} - \frac{a}{V_2} \approx RT_2 \quad (4.3.11)$$

Здесь мы опять воспользовались условием, что  $V_2 \gg V_1$ , что означает, что мы пренебрегаем неидеальностью газа в правой (второй) камере на рис. 3.1. Тогда из постоянства энтальпии  $W_1 = W_2 = const$  в этом процессе получаем следующие равенства:

$$\begin{aligned} E_1 + p_1 V_1 &= E_2 + p_2 V_2 \\ C_V T_1 - \frac{a}{V_1} + RT_1 + RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1} &= (C_V + R) T_2 \\ (C_V + R)(T_2 - T_1) &= RT_1 \frac{b}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1} \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

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

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

Так как  $C_V + R > 0$ , то знак  $\Delta T$  зависит от знака выражения в квадратных скобках (4.3.13). Если это выражение меньше нуля, то имеем  $\Delta T < 0$  – 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:

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

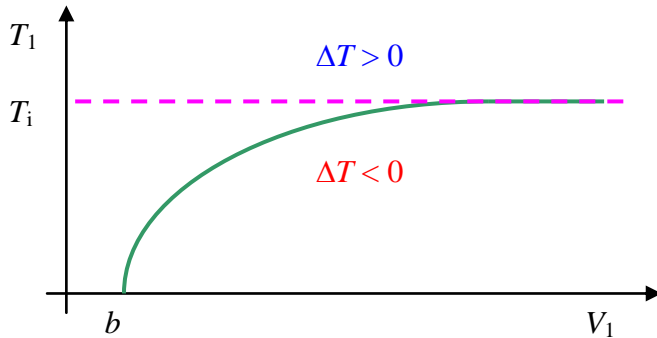


Рис. 3.2.

Зависимость температуры  $T_1$  от объема  $V_1$  в первой камере изображена на рис. 3.2. Вдоль этой кривой  $T = T(V_1)$  эффект отсутствует. При обычных условиях  $V_1 \gg b$ , тогда изменение знака эффекта Джоуля - Томсона происходит при температуре, называемой *температурой инверсии*:

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

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 связана с критической температурой (см (4.2.8)):

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

где  $T_{кр}$  определяется из (4.2.8).

Для большинства газов температура инверсии  $T_i > 300^\circ\text{K}$ .

Для легких газов водорода  $\text{H}_2$  и гелия  $\text{He}$  –  $T_i < 300^\circ\text{K}$ , а именно:

$$T_i(\text{He}) = 50^\circ\text{K},$$

$$T_i(\text{H}_2) = 200^\circ\text{K}.$$

Например, для других газов имеем:

$$T_i(\text{O}_2) = 1063^\circ\text{K},$$

$$T_i(\text{CO}_2) = 2073^\circ\text{K}.$$

Можно построить зависимость изменения температуры как функцию начальной температуры  $\Delta T = \Delta T(T_1)$  из соотношения (4.3.13) при постоянном объеме  $V_1$ . Эта зависимость изображена на рисунке 3.3.

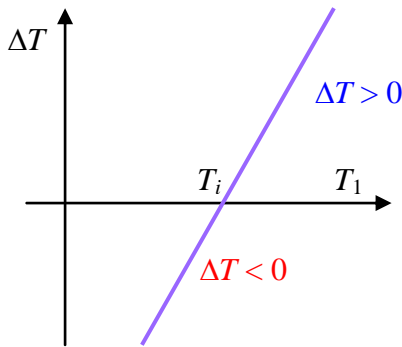


Рис. 3.3.

#### 4.3.4. Дифференциальный эффект Джоуля - Томсона.

Рассмотрим малую разность давлений:  $\Delta p = p_1 - p_2$ . Пусть соответствующая разность температур  $\Delta T$  измеряется, а течение газа через пробку считаем установившимся (стационарным). Задача состоит в том, что зная  $\Delta p$  найти  $\Delta T$ . Так как имеем теплоизолированный процесс  $\Delta Q = 0$ , то изменение энтальпии равно нулю  $\Delta W = 0$ , и поскольку рассматриваем малые изменения давления и температуры, то можно записать (см формулы (3.6.8)- (3.6.12) §3.6 Главы 3):

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

Рассмотрим частные производные. Первая частная производная равна:

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

Для вычисления второй частной производной воспользуемся формулой (3.6.10)  $dW = TdS + Vdp$ :

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

Подставляя в (4.3.17), получаем:

$$C_p \Delta T + T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \Delta p + V \Delta p = 0$$

Преобразуем так, чтобы вошли обычные параметры в окончательную формулу для дифференциального эффекта Джоуля - Томсона. Вспомогая формулы (3.6.27) из §3.6 Главы 3 для термодинамического потенциала  $G = G(T, p)$

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

можно получить следующее соотношение:

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

Тогда подставляя в (4.3.19), получаем:

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

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

$$\left( \frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_w = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_w = \frac{T(\partial V/\partial T)_p - V}{C_p} \quad (4.3.22)$$

Зная уравнение состояния газа, можно получить в какую сторону изменяется температура при изэнтальпийном процессе.

Если рассматриваем идеальный газ, то для него можно воспользоваться уравнением состояния Менделеева – Клапейрона  $pV = RT$  и получить:

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

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.

Для газа Ван-дер-Ваальса удобнее немного преобразовать формулу (4.3.22), поскольку оно является уравнением третьей степени относительно  $V$ . Запишем тождество:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V / \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.3.24)$$

Тогда вместо (4.3.22) имеем:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_w = - \frac{T(\partial p/\partial T)_V + V(\partial p/\partial V)_T}{C_p(\partial p/\partial V)_T}$$

Пользуясь уравнением Ван-дер-Ваальса, считаем производные  $(\partial p/\partial T)_V$  и  $(\partial p/\partial V)_T$  и подставим в предыдущее уравнение:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_w = \frac{bRT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2 T} \quad (4.3.25)$$

Чтобы получить изменение температуры в интегральном эффекте Джоуля - Томсона, необходимо сосчитать следующий интеграл:

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_w dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} dp \quad (4.3.26)$$

Если во всем диапазоне давлений дифференциальный эффект Джоуля - Томсона положителен, то интегральный эффект также будет положительным, т.е. газ будет охлаждаться.

Используя выражение (4.3.25) для реального газа Ван-дер-Ваальса в тех приближениях, в которых рассматривался интегральный эффект Джоуля-Томсона, из (4.3.26) можно получить формулу (4.3.13).