Известия Гомельского государственного университета
имени Ф.Скорины, №4(55), Ч2, 2009

УДК 530.1;539.12

Об эффекте Джоуля-Томсона в газах Бертло и Дитеричи-I

Т. В. Скачёк, С. В. Станкевич, Г. Ю. Тюменков

Эффект Джоуля-Томсона является следствием одноименного изоэнтальпического ($W = Const$) подсистемно равновесного процесса перегонки реального газа сквозь пористую перегородку при фиксированной разнице давления P в начальном и конечном состоянии, причем $P_1 > P_2$, и проявляется в характере изменения температуры макросистемы T [1]. Очевидно, что основные физические параметры процесса содержатся в термодинамическом коэффициенте

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = -\frac{\lambda}{c_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{1}$$

где в свою очередь

$$\lambda = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \tag{2}$$

а c_P - молярная изобарная теплоемкость газа. Здесь и в дальнейшем будет использована традиционная термодинамическая символика. Так как в физических областях значений

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0, \quad c_P > 0,$$

то

$$Sign\,[\lambda] = Sign\left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W\right].$$

Это означает, что в следствии уменьшения давления по условию протекания процесса ($dP < 0$) возможны два варианта изменения температуры в зависимости от λ, так при:

$$\lambda > 0 \;\Rightarrow\; dT < 0,$$

$$\lambda < 0 \;\Rightarrow\; dT > 0.$$

Первый случай соответствует положительному эффекту Джоуля-Томсона (газ остывает), а второй - отрицательному (газ нагревается). Ситуация с $\lambda = 0$ задает так называемую точку инверсии, говорящую о смене знака эффекта. Заметим, что в случае идеального газа исследуемый эффект отсутствует, в чем нетрудно убедиться.

Дальнейшее исследование в рамках термодинамического метода опирается на использование полуэмпирических уравнений состояния реального газа, среди которых наиболее часто используемым, а следовательно, и досконально изученным является уравнение Ван-дер-Ваальса. Процесс Джоуля-Томсона на основе данного уравнения прекрасно описан в [1]. Мы же обратимся к газам, подчиняющимся уравнениям Бертло и Дитеричи-I (или первому уравнению Дитеричи) [1, 2], менее изученным, но не менее интересным с точки зрения возможных физических результатов и привлекательности их вида, допускающего строгий аналитический подход исследования.

Рассмотрим **уравнение Бертло**

$$\left(P + \frac{a}{V^2 T}\right)\left(V - b\right) = R\,T, \tag{3}$$

которое имеет приведенную форму

$$\left(\tilde{P}+\frac{3}{\tilde{V}^2\tilde{T}}\right)\left(3\tilde{V}-1\right)=8\tilde{T}, \tag{4}$$

где

$$\tilde{P}=\frac{P}{P_{cr}},\quad \tilde{V}=\frac{V}{V_{cr}},\quad \tilde{T}=\frac{T}{T_{cr}},$$

при значениях критических параметров

$$P_{cr}=\left(\frac{aR}{216b^3}\right)^{1/2},\quad T_{cr}=\left(\frac{8a}{27bR}\right)^{1/2},\quad V_{cr}=3b.$$

Для него, согласно (2),

$$\lambda=\frac{3a}{V^2T}-\frac{bRT}{(V-b)^2}. \tag{5}$$

Обратимся к ситуации инверсии знака эффекта, говорящей об изменении тенденции поведения температуры газа, которая реализуется при достижении ею некоторого значения, называемого температурой инверсии T_i

$$\lambda=\frac{3a}{V^2T_i}-\frac{bRT_i}{(V-b)^2}=0.$$

Откуда следует, что

$$T_i=\sqrt{\frac{3a}{bR}}\frac{(V-b)}{V},$$

а соответствующая приведенная температура инверсии получается равной

$$\tilde{T}_i=\frac{9}{2\sqrt{2}}\frac{(3\tilde{V}-1)}{3\tilde{V}}. \tag{6}$$

На основе (4) и (6) получаем уравнение

$$\tilde{P}=30\sqrt{2}-\frac{32}{3}\tilde{T}_i-\frac{27}{\tilde{T}_i},$$

или

$$32\tilde{T}_i^2+3(\tilde{P}-30\sqrt{2})\tilde{T}_i+81=0, \tag{7}$$

которое приводит к решениям

$$T_{i(1,2)}=\frac{3}{64}T_{cr}\left[\left(30\sqrt{2}-\frac{P}{P_{cr}}\right)\pm\sqrt{\left(\frac{P}{P_{cr}}-30\sqrt{2}\right)^2-1152}\right], \tag{8}$$

на первый взгляд говорящим о том, что для газа Бертло могут существовать две области давления с наличием эффекта Джоуля-Томсона:

$$P\le 6\sqrt{2}P_{cr},\qquad P\ge 54\sqrt{2}P_{cr}.$$

Однако при более внимательном рассмотрении становится очевидно, что вторая из них приводит к отрицательным значениям $T_{i(1,2)}$, а это делает ее нефизической.

Рассматривая же первую область, видим, что каждому значению давления в ней соответствуют две температуры инверсии $\overline{T}_i$ (верхняя) и $\underline{T}_i$ (нижняя), что имеет место и в случае с газом Ван-дер-Ваальса. При значении давления

$$P = 6\sqrt{2}\ P_{cr} = (aR/3b^3)^{1/2} \tag{9}$$

температуры инверсии сливаются в одну и становятся равными

$$T_i = (9\sqrt{2}/8)\ T_{cr} = (3a/4bR)^{1/2}. \tag{10}$$

Предельно минимизируя давление, полагая $P = 0$, получаем два значения экстремальных температур инверсии

$$\overline{T}_i = (9\sqrt{2}/4)\ T_{cr} = (3a/bR)^{1/2}, \quad \underline{T}_i = (9\sqrt{2}/16)\ T_{cr} = (3a/16bR)^{1/2}. \tag{11}$$

При стремлении $T \to \infty$, в соответствии с (5), получаем $\lambda < 0$, то есть наблюдаем отрицательный эффект Джоуля-Томсона. Что же касается положительного эффекта, то он реализуется внутри области, ограниченной кривой инверсии и осью температур применительно к PT-плоскости. Замечателен тот факт, что положение произвольной точки кривой инверсии может быть выражено, как это видно из (8)-(11), через термодинамические константы, фигурирующие в различных уравнениях состояния, описывающих реальные газы.

Теперь рассмотрим **первое уравнение Дитеричи**

$$P\Big(V - b\Big) = RT \exp\Big(-\frac{a}{RTV}\Big), \tag{12}$$

которое в приведенном виде представляет собой выражение

$$\tilde{P}\Big(2\tilde{V} - 1\Big) = \tilde{T} \exp\Big[\frac{2(\tilde{V}\tilde{T} - 1)}{\tilde{V}\tilde{T}}\Big] \tag{13}$$

при критических параметрах равных

$$P_{cr} = \frac{a}{4b^2e^2}, \quad T_{cr} = \frac{a}{4bR}, \quad V_{cr} = 2b,$$

и для которого параметр процесса λ, следуя (2), равен

$$\lambda = \frac{\exp(-\frac{a}{RTV})}{V - b}\Big[RT + \frac{2a}{V} - \frac{RTV}{V - b}\Big]. \tag{14}$$

Вновь обращаемся к ситуации инверсии знака эффекта, которая в данном случае сводится к условию

$$RT_i + \frac{2a}{V} - \frac{RVT_i}{V - b} = 0, \tag{15}$$

а оно, в свою очередь, задает температуру инверсии в виде

$$T_i = \frac{2a}{bR}\frac{V - b}{V}. \tag{16}$$

Тогда, согласно (13), приведенная температура инверсии равна

$$\tilde{T}_i = 8\Big(\frac{2\tilde{V} - 1}{2\tilde{V}}\Big),$$

что приводит к уравнению

$$\tilde{P} = (8 - T_i)\exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\tilde{T}_i}\right),$$

или же

$$\tilde{P}\exp\left(\frac{4}{\tilde{T}_i} - \frac{5}{2}\right) + \tilde{T}_i - 8 = 0\,. \tag{17}$$

Анализ уравнения (17) с помощью пакета **Mathematica 6** приводит к следующим результатам:

- эффект Джоуля-Томсона возможен при давлениях $P \leq 18P_{cr}$, и при этом также наблюдаются две температуры инверсии;

- при

$$P = 18P_{cr} = 9a/2b^2e^2 \tag{18}$$

температуры инверсии сливаются в одну и становятся равными

$$T_i = 4T_{cr} = a/bR; \tag{19}$$

- при $P = 0$ верхняя температура инверсии достигает значения

$$\overline{T}_i = 8T_{cr} = 2a/bR, \tag{20}$$

а для нижней температуры инверсии характерно асимптотическое стремление $\underline{T}_i \to 0$;

- при $T \to \infty$, из (14) видно, что $\lambda < 0$, то есть эффект Джоуля-Томсона также отрицателен.

Ситуация с положительным эффектом Джоуля-Томсона аналогична предшествующей, то есть он проявляется внутри области, ограниченной кривой инверсии и осью температур, и, опять-таки, положение произвольной точки кривой инверсии реализуется в терминах термодинамических констант, что следует из выражений (18)-(20).

Таким образом в работе определены области положительного эффекта для процесса Джоуля-Томсона применительно к реальным газам, подчиняющимся уравнению Бертло и первому уравнению Дитеричи, и эта информация может быть успешно использована при разработке технологий их охлаждения с целью дальнейшего сжижения. Установлен факт однозначной связи точек кривых инверсии с термодинамическими константами, присущий обоим рассмотренным уравнениям, который говорит о том, что результаты исследования реальных газов в рамках данного процесса и, в особенности вблизи кривых инверсии, могут быть использованы в виде критерия при выборе уравнения состояния для их описания.

Abstract. In the framework of phenomenological method the Joule-Tomson effect in real gases described by Berthelot- and Dieterici-I equations is studied in the paper. The area of its positivity and the fact that inversion curves depend on thermodynamic constants are determined.

Литература

1. Румер, Ю.Б. *Термодинамика, статистическая физика и кинетика* / Ю.Б.Румер, М.Ш.Рывкин.– М: Наука, 1977. – 552 с.

2. Базаров, И.П. *Термодинамика* / И.П.Базаров.– М: Высшая школа, 1991. – 376 с.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 30.06.08