Евгений ДЕЙ, Геннадий ТЮМЕНКОВ, Валентина СВИРИДОВА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЖОУЛЯ-ТОМСОНА МЕТОДОМ ПРИВЕДЕННЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

В статье показана эффективность и наглядность использования приведенных термодинамических переменных при изучении процесса Джоуля-Томсона на примере различных полуэмпирических уравнений состояния.

For example of various semiempirical equations of state in the paper is shown the effectivity of reduced thermodynamical parameters using and its visibility in the study of Joule-Thomson process.

Одним из важных вопросов учебной программы курса «Термодинамика и статистическая физика» является теоретическое описание процесса Джоуля-Томсона, приводящего к изменению температуры реальных газов при изоэнтальпической фильтрации сквозь пористую перегородку [1-3]. Физическая сущность процесса описывается поведением коэффициента Джоуля-Томсона

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

где W и c_P - соответственно энтальпия и изобарная теплоемкость системы, а параметр λ определяется выражением

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

В физических областях значений выполняются неравенства $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T < 0$, $c_P > 0$, что означает совпадение знаков λ и $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W$. При уменьшении давления ($dP<0$), лежащем в основе процесса Джоуля-Томсона, могут быть реализованы два варианта изменения температуры в зависимости от знака параметра: а) если $\lambda > 0$, то $dT < 0$ – положительный эффект Джоуля-Томсона (газ остывает); б) если $\lambda < 0$, то $dT > 0$ – отрицательный эффект Джоуля-Томсона (газ нагревается). Условие $\lambda=0$ определяет ситуацию инверсии знака эффекта, позволяющую находить температуры инверсии T_i и выделять области положительного эффекта в PT – плоскости.

На наш взгляд, теоретическое рассмотрение процесса удобнее проводить на основе использования приведенных (безразмерных) термодинамических переменных, определенных по отношению к параметрам критического состояния

$$\widetilde{P} = \frac{P}{P_{кр}}, \ \widetilde{V} = \frac{V}{V_{кр}}, \ \widetilde{T} = \frac{T}{T_{кр}}. \quad (3)$$

Это существенно упрощает все промежуточные выкладки и, кроме того, методически связывает такие важные элементы курса термодинамики как принцип соответственных состояний и преобразование различных уравнений состояния к приведенным переменным. При этом все этапы рассмотрения излагаются на лекции на примере уравнения Ван-дер-Ваальса, а на практических занятиях эти же вопросы изучаются для других уравнений состояния в ходе решения задач.

Перечислим основные этапы предлагаемого подхода:

1) Записать уравнение состояния в терминах приведенных переменных в виде $\widetilde{P} = \widetilde{P}\left(\widetilde{V}, \widetilde{T}\right)$. Как правило, используются уравнения состояния для количества вещества, равного одному молю.

2) Заменой переменных на основании (3) получить выражение для коэффициента λ в приведенных переменных

$$\lambda = P_{кр}\widetilde{\lambda}\ ; \ \widetilde{\lambda} = \left[\widetilde{V}\left(\frac{\partial \widetilde{P}}{\partial \widetilde{V}}\right)_{\widetilde{T}} + \widetilde{T}\left(\frac{\partial \widetilde{P}}{\partial \widetilde{T}}\right)_{\widetilde{V}}\right]. \quad (4)$$

3) Так как $\lambda = P_{кр}\widetilde{\lambda}$, а $P_{кр} > 0$, то для нахождения поведения приведенной температуры инверсии $\widetilde{T}_i\left(\widetilde{V}\right)$ решить уравнение $\widetilde{\lambda}\left(\widetilde{V}, \widetilde{T}_i\right) = 0$.

4) Используя $\widetilde{T}_i\left(\widetilde{V}\right)$ и уравнение состояния $\widetilde{P} = \widetilde{P}\left(\widetilde{V}, \widetilde{T}\right)$, найти уравнение кривой

инверсии знака эффекта Джоуля-Томсона в $\tilde{P}\tilde{T}$-плоскости $\tilde{P} = \tilde{P}(\tilde{T}_i)$. Областью определения этой кривой является некоторый участок оси приведенных температур.

5) Определить характерные точки кривой инверсии: минимальную и максимальную температуры инверсии (границы области определения $\tilde{T}_i$) и координаты точки максимума кривой.

6) Построить график кривой инверсии в $\tilde{P}\tilde{T}$-плоскости и выделить область положительного эффекта, исходя из условия $\tilde{\lambda} > 0$.

Реализацию перечисленных действий рассмотрим на примере уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (5)$$

параметры которого связаны с параметрами критического состояния соотношениями

$$V_{кр} = 3b, \; P_{кр} = \frac{a}{27b^2}, \; T_{кр} = \frac{8a}{27bR}, \quad (6)$$

так что приведенная форма уравнения имеет вид [1]

$$\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2}. \quad (7)$$

На основании (4) и (7) несложно получить выражение для параметра $\tilde{\lambda}$ и, приравняв его нулю, найти связь температуры инверсии $\tilde{T}_i$ с приведенным объемом

$$\tilde{\lambda} = \frac{6}{\tilde{V}^2} - \frac{8\tilde{T}}{(3\tilde{V} - 1)^2}; \; \tilde{T}_i = \frac{3(3\tilde{V} - 1)^2}{4\tilde{V}^2}. \quad (8)$$

В ходе совместного рассмотрения соотношений (7) и (8) получаем явный вид для инверсионной кривой в $\tilde{P}\tilde{T}$-плоскости

$$\tilde{P}(\tilde{T}_i) = 24\sqrt{3\tilde{T}_i} - 12\tilde{T}_i - 27. \quad (9)$$

Простой аналитический вид инверсионной кривой (9) позволяет легко вычислить параметры ее характерных точек: максимальную и минимальную температуры инверсии $\tilde{T}_{i,\min} = \frac{3}{4}$, $\tilde{T}_{i,\max} = \frac{27}{4}$, а также температуру инверсии, соответствующую максимальному значению давления: $\tilde{P}_{\max} = 9$ при $\tilde{T}_i(\tilde{P}_{\max}) = 3$.

Аналогичным образом, с использованием метода приведённых параметров, находится явный вид функций кривых инверсии знака эффекта Джоуля – Томсона для других часто используемых уравнений состояния. В ходе практического занятия по данной теме такое исследование можно выполнить путем решения студентами комплекта соответствующих задач. В таблице 1 приведены ответы к задачам для уравнения Бертло и первого уравнения Дитеричи.

Графики кривых инверсии в приведенных термодинамических переменных для рассмотренных уравнений приведены на Рисунке 1. Область положительного эффекта ограничивается сверху кривой инверсии, а снизу осью приведенных температур, что очевидно из поведения $\tilde{\lambda}$ при больших значениях $\tilde{T}$.

Таблица 1.

Основные этапы исследования процесса Джоуля-Томсона

Результат	**Уравнение Бертло**	**Первое уравнение Дитеричи**
Явный вид молярного уравнения	$\left(P+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT$	$P\cdot\exp\left(\frac{a}{RTV}\right)(V-b)=RT$
Критические параметры	$V_{кр}=3b$, $P_{кр}=\sqrt{\frac{aR}{216b^3}}$, $T_{кр}=\sqrt{\frac{8a}{27bR}}$	$V_{кр}=2b$, $P_{кр}=\frac{a}{4b^2e^2}$, $T_{кр}=\frac{a}{4bR}$
Уравнение в приведенных переменных	$\tilde P=\frac{8\tilde T}{3\tilde V-1}-\frac{3}{\tilde T\tilde V^2}$	$\tilde P=\frac{\tilde T}{2\tilde V-1}\cdot\exp\left(\frac{2(\tilde V\tilde T-1)}{\tilde V\tilde T}\right)$
Параметр $\tilde\lambda$	$\tilde\lambda=\frac{9}{\tilde T\tilde V^2}-\frac{8\tilde T}{(3\tilde V-1)^2}$	$\tilde\lambda=\exp\left(-\frac{2}{\tilde T\tilde V}+2\right)\left[\frac{4}{\tilde V(2\tilde V-1)}-\frac{\tilde T}{(2\tilde V-1)}\right.$
Выражение $\tilde T_i(\tilde V)$	$\tilde T_i=\frac{3}{2\sqrt2}\frac{(3\tilde V-1)}{\tilde V}$	$\tilde T_i=\frac{4(2\tilde V-1)}{\tilde V}$
Уравнение кривой $\tilde T_i(\tilde P)$	$\tilde P(\tilde T_i)=30\sqrt2-\frac{32}{3}\tilde T_i-\frac{27}{\tilde T_i}$	$\tilde P(\tilde T_i)=(8-\tilde T_i)\cdot\exp\left(-\frac{4}{\tilde T_i}+\frac{5}{2}\right)$
Граничные точки кривой	$\tilde T_{i,\min}=\frac{9\sqrt2}{16}$, $\tilde T_{i,\max}=\frac{9\sqrt2}{4}$	$\tilde T_{i,\min}\to0$ $\tilde T_{i,\max}=8$
Координаты максимума кривой	$\tilde P_{\max}=6\sqrt2$, $\tilde T_i(\tilde P_{\max})=\frac{9\sqrt2}{8}$	$\tilde P_{\max}=4e^{\frac{3}{2}}$, $\tilde T_i(\tilde P_{\max})=4$

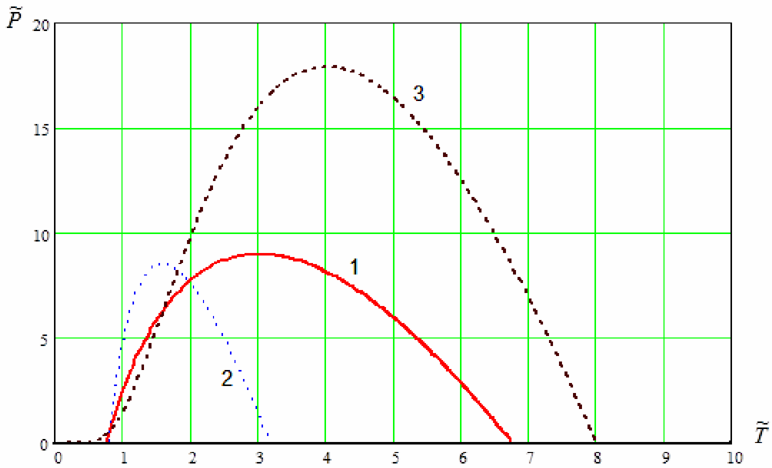

Рис. 1. Графики инверсионных кривых в $\tilde P\tilde T$ -плоскости для уравнений: 1- Ван-дер-Ваальса, 2- Бертло, 3-первого уравнения Дитеричи.

Таким образом, изучение процесса Джоуля-Томсона может служить еще одним примером использования приведенных переменных в курсе термодинамики. В силу принципа соответственных состояний, получаемые результаты в рамках выбранного уравнения состояния являются общими для всех термодинамически подобных веществ.

БИБЛИОГРАФИЯ

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.
3. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – М.: Наука, 1990. – 592 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дей Евгений Александрович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической физики УО «Гомельский государственный университет имени Ф.Скорины»

Тюменков Геннадий Юрьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической физики УО «Гомельский государственный университет имени Ф.Скорины»

Свиридова Валентина Владимировна - кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры общей физики УО «Гомельский государственный университет имени Ф.Скорины»

Научные интересы: совершенствование методики преподавания дисциплин теоретической физики.