ЛЕКЦИЯ 6

Эффект Джоуля – Томсона. Поверхностные явления

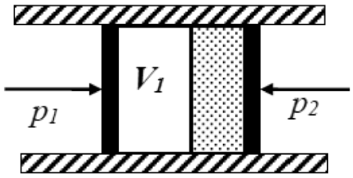

Рис. 6.1.

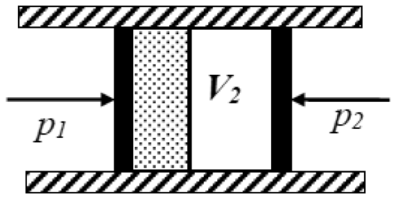

Рис. 6.2.

$$Q = 0 = U_2 - U_1 + P_2V_2 - P_1V_1$$

$I_1 = I_2$ — изоэнтальпийный процесс.

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I}$$

— коэффициент Джоуля – Томсона.

$$dI(T,P) = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T dP = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = -\frac{\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T}{C_P}.$$

$$dI(P,S) = TdS + VdP \quad \Rightarrow \quad \frac{dI}{dP} = T\frac{dS}{dP} + V$$

$$\left(\frac{dI}{dP}\right)_T = T\left(\frac{dS}{dP}\right)_T + V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial I}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \Rightarrow$$

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_I = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}}$$

Для идеального газа эффект Джоуля – Томсона равен нулю, так как $T_1 = T_2$ (потому что $U + PV = I(T)$).

Для реального газа эффект Джоуля – Томсона:

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

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b)} \quad \Rightarrow$$

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{(V-b)}{1-\frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} \approx \frac{V-b}{1-\frac{2a}{RTV}} \approx$$

$$\approx (V-b)\left(1+\frac{2a}{RTV}\right) \approx V + \frac{2a}{RT} - b$$

$$\boxed{\mu = \frac{\frac{2a}{RT}-b}{C_P}}$$

— для всех газов эта величина разная.

$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}$ — температура инверсии, когда ∂T меняет свой знак(∂P всегда < 0).
При $T < T_{\text{инв}}$ $\Delta T < 0$ тяжелые газы (почти все).
При $T > T_{\text{инв}}$ $\Delta T > 0$ легкие газы (H_2, He).
Для He $t_{\text{инв}} = -249,4°C$, для H_2 $t_{\text{инв}} = -57°C$.
Для воздуха при $T \approx 300\,K$ от 200 атм. до 1 атм. охлажд. $\Delta T = 40°C$.

6.1. Адиабатически обратимое расширение

$$dS(T,P) = \frac{C_P}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = 0$$

в адиабатически обратимом процессе.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > \mu \text{ — коэффициент Джоуля – Томсона.}$$

В эффекте Джоуля – Томсона $\Delta S_I =?$

$$dS(T,P) = \frac{C_P\,dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP =$$

$$= \frac{C_P}{T}\left[\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}\right]dP - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = -\frac{V}{T}dP > 0$$

— изменение энтропии положительно.

6.2. Поверхностное натяжение

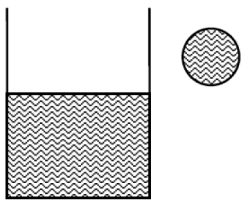

Рис. 6.3.

Пусть F — поверхность, $T = \text{const}$, $V_{\text{капли}} = \text{const}$. Попробуем увеличить поверхность капли (перетаскиваем молекулы на поверхность). Работа

$$\delta A_{T,V} = -\sigma\, dF,$$

σ — коэффициент поверхностного натяжения.

$$\Psi = U - TS \qquad \text{при} \quad T = \mathrm{const},$$

$$d\Psi = -SdT - \delta A, \qquad d\Psi = -SdT - PdV + \sigma dF \qquad (\Psi = \Psi_{\text{объемн}} + \Psi_{\text{пов}})\,.$$

$$\boxed{\Psi_{\text{пов}} = \sigma F}$$

— поверхностная свободная энергия.

$$(d\Psi_{\text{пов}})_T = \sigma dF, \qquad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial F}\right)_{T,V} = \sigma,$$

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{F,V} = -\frac{\partial}{\partial T}\left[\sigma\, F\right]_{F,V} = -F\frac{d\sigma}{dT}}$$

Количество теплоты, поглощаемое пленкой при изменении F от F_1 до F_2:

$$Q_T = T\left(S(T,F_2) - S(T,F_1)\right) = -T\,\frac{d\sigma}{dT}\,(F_2 - F_1).$$

Введем понятие „теплота образования" 1см^2 пленки — q:

$$q = \frac{Q_T}{F_2 - F_1} = -T\frac{d\sigma}{dT}.$$

Внутренняя энергия поверхности пленки:

$$U_{\text{пов}} = \Psi_{\text{пов}} + TS = \sigma F + T\left(-F\frac{d\sigma}{dT}\right) = F\left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right).$$

6.3. Лапласовское давление

$$-8A = P_{\text{л}} dV = \sigma dF,$$

для сферы.

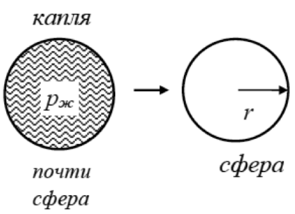

Рис. 6.4.

$$P_{\text{л}} = \frac{\sigma dF}{dV} = \sigma\frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2\sigma}{R},$$

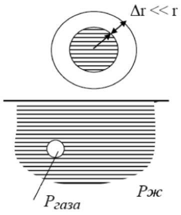

Рис. 6.5.

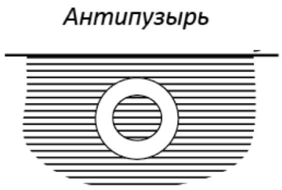

Рис. 6.6.

$P_л = P_ж - P_г$ — разность давлений.

В мыльном пузыре:

$$P_л = 4\sigma/r,$$

$$P_л = P_г - P_ж = 2\sigma/r.$$

Если форма пленки не является сферической:

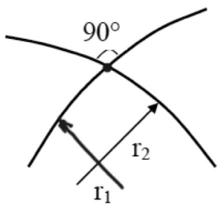

Рис. 6.7.

$$\frac{dF}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}.$$

Для цилиндра:

$$\frac{dF}{dV} = \frac{1}{r} \Rightarrow P_л = \frac{\sigma}{r}.$$

6.4. Краевой угол

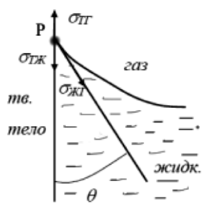

Рис. 6.8.

Точка P — место схождения трех сред.

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тг} + \sigma_{жг}\cos\theta, \qquad \cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}},$$

где $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ — силы.

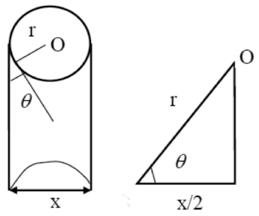

Рис. 6.9.

Пример 6.1. Пусть есть две пластинки:

Жидкость называется смачивающей, если $\theta < \pi/2$ и несмачивающей, если $\theta > \pi/2$.

$$\frac{x}{2} = r\cos\theta, \qquad P_{\text{возд}} - P_{\text{жидк}} = З_{\text{л}} = \frac{\sigma}{r} = \frac{2\sigma\cos\theta}{x}.$$

Для воды, если $x = 1$мм $\Rightarrow$ $P_{\text{пов}} = 1,5$атм.

6.5. Формула для капиллярного подъема жидкости

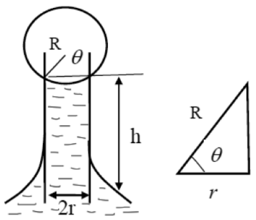

Рис. 6.10.

$$\left.\begin{aligned} P_{\text{возд}} - P_{\text{ж}} = P_{\text{пов}} = \rho\, g\, h \\ P_{\text{пов}} = \tfrac{2\sigma}{R} = \tfrac{2\sigma}{r}\cos\theta \end{aligned}\right| \quad \Rightarrow \quad \boxed{h = \frac{2\sigma}{\rho\, g\, r}\cos\theta}$$

— высота капиллярного подъема. При $\theta < \pi/2$, $h > 0$, при $\theta > \pi/2$, $h < 0$ — нет смачивания.