

ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΑΘΗΜΑ-V

ΑΣΚΗΣΗ A2 - JOULE-THOMSON

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη

<http://fcc.iesl.forth.gr/education/local.html>

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018

Το πείραμα των James Joule - William Thomson (Lord Kelvin) (1850)

Σκοπός της άσκησης είναι η κατανόηση

- 1 Πως ορίζεται ένα ιδανικό αέριο;
- 2 Πόσο Ιδανικό είναι ένα Πραγματικό Αέριο;
- 3 Πως αποδεικνύεται ότι υπάρχουν μόρια;

Το φαινόμενο Joule-Thomson απασχόλησε την επιστημονική κοινότητα για έναν περίπου αιώνα και οδήγησε στη θεμελίωση του πρώτου νόμου της Θερμοδυναμικής όπως διδάσκεται σήμερα.

Στην προσπάθεια αυτή αποδείχθηκε η ύπαρξη της απόλυτης κλίμακας θερμοκρασίας, επεξηγήθηκε το τι σημαίνει ιδανική συμπεριφορά των αερίων και το πως υγροποιούνται τα αέρια.

(1) J. S. Rowlinson, "James Joule, William Thomson and the concept of a perfect gas", *Notes Rec. R. Soc.* (2010) 64, pp. 43-57, doi: 10.1098/rsnr.2009.0038

(2) David W. McClure, "The Joule-Thomson Coefficient - A molecular interpretation", *American Journal of Physics*, (1971) 39, 288; doi: 10.1119/1.1986124

(3) https://en.wikipedia.org/wiki/Joule-Thomson_effect

Μια προσέγγιση της εργασίας και της αναφοράς

- 1 Βιβλιογραφία και ιστορική επισκόπηση του φαινομένου
- 2 Ανάπτυξη της θεωρίας στην οποία βασίζεται το φαινόμενο
- 3 Περιγραφή του πειράματος και σύνδεση με τη θεωρία
- 4 Συζήτηση : Πως απαντάμε στα αρχικά ερωτήματα που τέθηκαν
- 5 Έχετε να προτείνετε κάποια βελτίωση του πειράματος; Νέα πειράματα με άλλα αέρια;
Άλλες παρατηρήσεις;

Δώστε έμφαση σε μία από τις παραπάνω ενότητες και προσπαθείστε η αναφορά σας να διαφέρει από προηγούμενες αναφορές!

Τι πρέπει να γνωρίζω - 1

- ❶ Καταστάσεις Θερμοδυναμικής Ισορροπίας
- ❷ Σύστημα Μονωμένο - Κλειστό - Ανοικτό
- ❸ Εκταπικές Μεταβλητές, V, S, N_i, U, H, A, G
- ❹ Ενταπικές Μεταβλητές, P, T, μ_i, ρ_i , γραμμομοριακές ποσότητες X_m
- ❺ Συζυγείς Μεταβλητές, $(V, -P), (S, T), (N_i, \mu_i), (X, X_m)$
- ❻ Το Θεώρημα Euler για ομογενείς συναρτήσεις πρώτης (Εκταπικές Μεταβλητές) και μηδενικής (Ενταπικές Μεταβλητές) τάξης
- ❼ Αντιστρεπτές και Μη-αντιστρεπτές μεταβολές
- ❽ Εντροπία και Εσωτερική Ενέργεια
- ❾ Η Θεμελιώδης Εξίσωση της Θερμοδυναμικής για την Εσωτερική Ενέργεια (Εντροπία)
- ❿ Πίεση - Θερμοκρασία - Χημικό Δυναμικό

Τι πρέπει να γνωρίζω - 2

- 1 Ο Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής
- 2 Εσωτερική Ενέργεια - Έργο - Θερμότητα
- 3 Διαβατικές και Αδιαβατικές Μεταβολές
- 4 Ισό-θερμη, Ισό-χωρη, Ισο-βαρής, Ισο-εντροπική μεταβολή
- 5 Απειροστές και Πεπερασμένες Μεταβολές
- 6 Μετασχηματισμοί Μεταβλητών
- 7 Ενθαλπία - Πίεση - **PV** έργο
- 8 Πείραμα Joule - Thomson
- 9 Ισο-ενεργειακή Μεταβολή - Συντελεστής Joule
- 10 Ισο-ενθαλπική μεταβολή, Συντελεστής Joule - Thomson

Το φαινόμενο Joule-Thomson

Συντελεστής Joule-Thomson

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (1)$$

Σχήμα: Συσσκευή Joule-Thomson, διατηρεί μια συνεχή ροή του αερίου και μετράει διαφορές πίεσως και θερμοκρασίας στα δύο τμήματα της συσκευής.

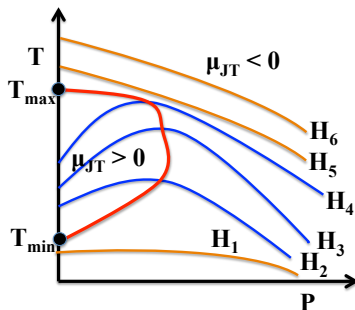


Ισο-ενθαλπικές Καμπύλες και Θερμοκρασίες Αναστροφής

Συντελεστής Joule-Thomson

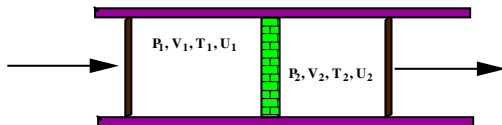
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2)$$

Σχήμα: Το φαινόμενο Joule-Thomson είναι μια **ισο-ενθαλπική διαδικασία με ενθαλπίες H_1, H_2, \dots** . Ο συντελεστής Joule-Thomson όταν είναι θετικός ($\mu_{JT} > 0$) το αέριο ψύχεται, ενώ για $\mu_{JT} < 0$ το αέριο θερμαίνεται. Η κόκκινη καμπύλη δείχνει τις θερμοκρασίες αναστροφής ($\mu_{JT} = 0$).



Επεξήγηση του φαινομένου Joule-Thomson

Σχήμα: Μια απλή περιγραφή του φαινομένου Joule-Thomson και απόδειξη της διατήρησης της ενθαλπίας.



ΑΠΟΔΕΙΞΗ

Θεωρούμε το όλο σύστημα θερμικά μονωμένο ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$) και τις εξωτερικές πιέσεις (P_{ext1} , P_{ext2}) σταθερές. Επομένως, η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια του αερίου κατά τη μεταβίβασή του από το πρώτο τμήμα της συσκευής στο δεύτερο μέσω του πορώδους διαφράγματος είναι

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = w_2 + w_1 \\ &= -P_{ext2} \int_0^{V_2} dV - P_{ext1} \int_{V_1}^0 dV \\ &= -P_{ext2}(V_2 - 0) - P_{ext1}(0 - V_1) = P_{ext1} V_1 - P_{ext2} V_2, \\ U_2 + P_{ext2} V_2 &= U_1 + P_{ext1} V_1, \end{aligned} \tag{3}$$

$$H_2 = H_1 \tag{4}$$

Συντελεστής Joule-Thomson (ΜΕΘΟΔΟΣ - 1)

Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T = -1 \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right] \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / C_P \right] \quad (8)$$

Από το ολικό διαφορικό $dH = TdS + VdP$ παίρνουμε την εξίσωση

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V \quad (9)$$

και από το $dG = -SdT + VdP$ την εξίσωση Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\alpha V \quad (10)$$

Άρα

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] = \frac{1}{C_P} [V(\alpha T - 1)] \quad (11)$$

Υπολογισμός του Συντελεστή Joule-Thomson (ΜΕΘΟΔΟΣ - 2). Μετασχηματισμός μεταβλητών με τη μέθοδο των Ιακωβιανών (Δες ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε΄).

Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται ως

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\partial(T, H)}{\partial(P, H)} \quad (13)$$

$$= \frac{\partial(T, H)/\partial(P, T)}{\partial(P, H)/\partial(P, T)} \quad (14)$$

$$= - \frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} \quad (15)$$

$$= \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] \quad (16)$$

$$= \frac{1}{C_P} [V(\alpha T - 1)] \quad (17)$$

Μεταβολή της εντροπίας κατά τη διεργασία Joule-Thomson

Η μεταβολή στην εντροπία υπολογίζεται ως εξής

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_S = -1 \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_S}{(\partial H/\partial S)_P} = -\frac{V}{T} < 0 \quad (19)$$

Οι μερικές παράγωγοι υπολογίζονται από το ολικό διαφορικό της Ενθαλπίας

$$dH = TdS + VdP \quad (20)$$

Υπολογισμός του Συντελεστή Joule.

Αρχικά ο Joule έκανε το πείραμα για μια **ισο-ενεργειακή** διαδικασία και όρισε το συντελεστή Joule ως

$$\eta_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \frac{1}{C_V} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] \quad (21)$$

Αποδείξτε την παραπάνω σχέση χρησιμοποιώντας τα ολικά διαφορικά

$$dU = TdS - PdV \quad (22)$$

και

$$dA = -SdT - PdV \quad (23)$$

Καταστατική Εξίσωση Ιδανικού Αερίου

Για ιδανικά αέρια ο συντελεστής Joule-Thomson είναι μηδέν.

$$PV = RT \quad (24)$$

$$\mu_{JT} = 0 \quad (25)$$

Καταστατική Εξίσωση Van der Waals

$$PV = RT - \frac{a}{V} + bP + \frac{ab}{V^2} \quad (26)$$

Εάν αγνοήσουμε τον τελευταίο όρο, ο συντελεστής Joule-Thomson προσεγγίζεται ως

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{2a}{RT} \right) - b \right] \quad (27)$$

Καταστατική Εξίσωση Virial

$$PV = RT + B(T)P + C(T)P^2 + D(T)P^3 + \dots \quad (28)$$

Ο συντελεστής Joule-Thomson προσεγγίζεται ως

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left\{ \left[T \left(\frac{dB}{dT} \right) - B \right] + \left[T \left(\frac{dC}{dT} \right) - C \right] P + \left[T \left(\frac{dD}{dT} \right) - D \right] P^2 + \dots \right\} \quad (29)$$

Εξίσωση Maxwell - Boltzmann για τον συντελεστή Virial

Ο συντελεστής Joule-Thomson για πολύ χαμηλές πιέσεις προσεγγίζεται ως

$$\lim_{P \rightarrow 0} \mu_{JT} = \mu_{JT}^0 = \frac{1}{C_p^0} \left[T \left(\frac{dB}{dT} \right) - B \right] \quad (30)$$

Η σύνδεση του 2ου συντελεστή Virial με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ($U(r)$) γίνεται μέσω

στατιστικής μηχανικής

$$B = 2\pi \int_0^\infty r^2 \left[1 - \exp \left(-\frac{U(r)}{k_B T} \right) \right] dr \quad (31)$$

David W. McClure, "The Joule-Thomson Coefficient - A molecular interpretation", **American**

Journal of Physics, (1971) 39, 288; doi: 10.1119/1.1986124

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- 1 Να αποδείξετε την εξίσωση (21) για τον συντελεστή Joule.
- 2 Αποδείξτε τη σχέση

$$C_P - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2 / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (32)$$

$$= \kappa_T TV \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]^2 \quad (33)$$

$$= TV\alpha^2 / \kappa_T \quad (34)$$

- 3 Αποδείξτε την Εξίσωση (19) και περιγράψτε τη συμπεριφορά της εντροπίας όταν μεταβάλλεται η πίεση.
- 4 Θεωρώντας ως μοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης το δυναμικό Van der Waals εξηγήστε την αναστροφή στο συντελεστή Joule-Thomson με μοριακούς όρους.