ΚΛΑΣΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΑΘΗΜΑ- 4
ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ JOULE-THOMSON

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2023

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**

Τι πρέπει να γνωρίζω - 1

1. Καταστάσεις Θερμοδυναμικής Ισορροπίας
2. Σύστημα Μονωμένο - Κλειστό - Ανοικτό
3. Εκτατικές Μεταβλητές, $\boldsymbol{V, S, N_i, U, H, A, G}$
4. Εντατικές Μεταβλητές, $\boldsymbol{P, T, \mu_i, \rho_i}$, γραμμομοριακές ποσότητες $\boldsymbol{X_m}$
5. Συζυγείς Μεταβλητές, $\boldsymbol{(V, -P), (S, T), (N_i, \mu_i), (X, X_m)}$
6. Το Θεώρημα Euler για ομογενείς συναρτήσεις πρώτου (Εκτατικές Μεταβλητές) και μηδενικού (Εντατικές Μεταβλητές) βαθμού
7. Αντιστρεπτές και Μη-αντιστρεπτές μεταβολές
8. Εντροπία και Εσωτερική Ενέργεια
9. Η Θεμελιώδης Εξίσωση της Θερμοδυναμικής για την Εσωτερική Ενέργεια (Εντροπία)
10. Πίεση - Θερμοκρασία - Χημικό Δυναμικό

Τι πρέπει να γνωρίζω - 2

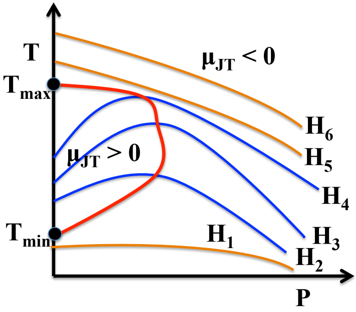
1. Οι Νόμοι της Θερμοδυναμικής
2. Εσωτερική Ενέργεια - Έργο - Θερμότητα
3. Διαβατικές και Αδιαβατικές Μεταβολές
4. Ισό-θερμη, Ισό-χωρη, Ισο-βαρής, Ισο-εντροπική μεταβολή
5. Απειροστές και Πεπερασμένες Μεταβολές
6. Μετασχηματισμοί Μεταβλητών
7. Ενθαλπία - Πίεση - ***PV*** έργο
8. Πείραμα Joule - Thomson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

Ισο-ενθαλπικές Καμπύλες και Θερμοκρασίες Αναστροφής

Συντελεστής Joule-Thomson

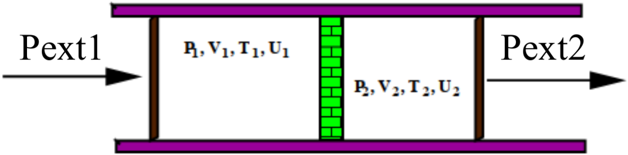
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{1}$$

Σχήμα: Το φαινόμενο Joule-Thomson είναι μια ισο-ενθαλπική διαδικασία με ενθαλπίες $H_1, H_2, \ldots$. 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 ($q = 0$) 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

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

$$U_2 + P_{ext2}V_2 = U_1 + P_{ext1}V_1, \tag{2}$$

$$H_2 = H_1 \tag{3}$$

Συντελεστής Joule-Thomson (ΜΕΘΟΔΟΣ - 1)

Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T = -1 \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P\right] \tag{6}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \tag{8}$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\alpha V \tag{9}$$

Άρα

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] = \frac{1}{C_P}\left[V(\alpha T - 1)\right] \tag{10}$$

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

Ο συντελεστής Joule-Thomson ορίζεται ως

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H &= \frac{\partial(T,H)}{\partial(P,H)} && (12)\\
&= \frac{\partial(T,H)/\partial(P,T)}{\partial(P,H)/\partial(P,T)} && (13)\\
&= -\frac{(\partial H/\partial P)_T}{(\partial H/\partial T)_P} && (14)\\
&= \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] && (15)\\
&= \frac{1}{C_P}[V(\alpha T - 1)] && (16)
\end{aligned}$$

Μεταβολή της εντροπίας κατά τη διεργασία Joule-Thomson

Η μεταβολή στην εντροπία υπολογίζεται ως εξής

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_S = -1 \tag{17}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial P)_S}{(\partial H/\partial S)_P} = -\frac{V}{T} < 0 \tag{18}$$

Οι μερικές παράγωγοι υπολογίζονται από το ολικό διαφορικό της Ενθαλπίας

$$dH = TdS + VdP \tag{19}$$

Υπολογισμός του Συντελεστή Joule.

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

$$\eta_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] \tag{20}$$

Αποδείξτε την παραπάνω σχέση χρησιμοποιώντας τα ολικά διαφορικά

$$dU = TdS - PdV \tag{21}$$

και

$$dA = -SdT - PdV \tag{22}$$

Συντελεστής Joule - 2

Ο συντελεστής Joule ορίζεται

$$\eta_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \tag{23}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1 \tag{24}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T / \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] \tag{25}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T / C_V\right] \tag{26}$$

Από το ολικό διαφορικό $dU = TdS - PdV$ παίρνουμε την εξίσωση

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \tag{27}$$

και από το $dA = -SdT - PdV$ την εξίσωση Maxwell

$$\left(\frac{\partial(-S)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial(-P)}{\partial T}\right)_V \tag{28}$$

Άρα

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{C_V}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] \tag{29}$$

Καταστατική Εξίσωση Ιδανικού Αερίου

Για ιδανικά αέρια ο συντελεστής Joule-Thomson είναι μηδέν.

$$PV_m = RT \tag{30}$$

$$\mu_{JT} = 0 \tag{31}$$

Καταστατική Εξίσωση Ιδανικού Αερίου - Απόδειξη

$$V_m = \frac{RT}{P} \tag{32}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \tag{33}$$

$$\begin{aligned} \mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \\ &= \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P - V_m\right] \\ &= \frac{1}{C_P}\left(\frac{RT}{P} - V_m\right) \\ &= \frac{1}{C_P}(V_m - V_m) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{34}$$

Καταστατική Εξίσωση Van der Waals

$$PV = RT - \frac{a}{V} + bP + \frac{ab}{V^2} \tag{35}$$

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

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P}\left[\left(\frac{2a}{RT}\right) - b\right] \tag{36}$$

Καταστατική Εξίσωση Virial

$$PV = RT + B(T)P + C(T)P^2 + D(T)P^3 + \dots \tag{37}$$

Ο συντελεστής Joule-Thomson προσεγγίζεται ως

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P}\left\{\left[T\left(\frac{dB}{dT}\right) - B\right] + \left[T\left(\frac{dC}{dT}\right) - C\right]P + \left[T\left(\frac{dD}{dT}\right) - D\right]P^2 + \dots\right\} \tag{38}$$

Εξίσωση Maxwell - Boltzmann για τον συντελεστή Virial

Ο συντελεστής Joule-Thomson για πολύ χαμηλές πιέσεις προσεγγίζεται ως

$$\lim_{P\to 0}\mu_{JT} = \mu_{JT}^0 = \frac{1}{C_P^0}\left[T\left(\frac{dB}{dT}\right) - B\right] \tag{39}$$

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

$$B = 2\pi\int_0^\infty r^2\left[1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right)\right]dr \tag{40}$$

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 (20) για τον συντελεστή Joule.
2. Αποδείξτε τη σχέση

$$C_P - C_V = -T\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tag{41}$$

$$= \kappa_T TV\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^2 \tag{42}$$

$$= TV\alpha^2/\kappa_T \tag{43}$$

3. Αποδείξτε την Εξίσωση (18) και περιγράψτε τη συμπεριφορά της εντροπίας όταν μεταβάλλεται η πίεση.
4. Θεωρώντας ως μοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης το δυναμικό Van der Waals εξηγείστε την αναστροφή στο συντελεστή Joule-Thomson με μοριακούς όρους.