

Συντελεστής Joule-Thomson (Τζουλ-Τόμσον)

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων δίνεται από τη σχέση:

$$PV = nRT \quad (1)$$

όπου P , V και T είναι η πίεση, ο όγκος και η θερμοκρασία ενός αερίου με n γραμμομόρια και R η σταθερά των αερίων ($R = 8.31447 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Η σχέση αυτή αποτελεί ένα θεωρητικό πρότυπο και μια πολύ εύχρηστη προσέγγιση για πραγματικά αέρια. Αποδεικνύεται ότι, αν ένα αέριο υπακούει στην σχέση (1), η εσωτερική του ενέργεια (U) και η ενθαλπία του (H) είναι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας και όχι του όγκου ή της πίεσως του αερίου, γεγονός που ισοδυναμεί με τις σχέσεις

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ και } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2)$$

Με αλλαγή μεταβλητών, η τελευταία παράγωγος γράφεται ως

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (3)$$

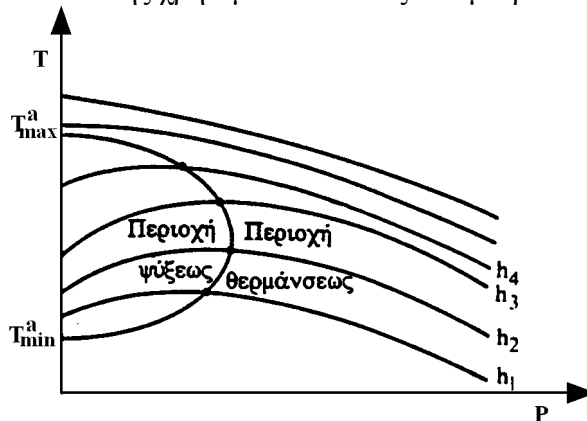
Η πρώτη παράγωγος στην (3) είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, ενώ η δεύτερη ονομάζεται συντελεστής Joule-Thomson και συμβολίζεται με μ_{JT} , επομένως

$$\mu_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{C_P} \quad (4)$$

Από τις σχέσεις (2), (3) και (4) φαίνεται ότι για ιδανικά αέρια ισχύει

$$\mu_{JT} = 0 \quad (5)$$

Αντιστοίχως μη μηδενική τιμή του συντελεστή υποδηλώνει απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά και ο συντελεστής χρησιμοποιείται ως ένα μέτρο αυτής της αποκλίσεως.

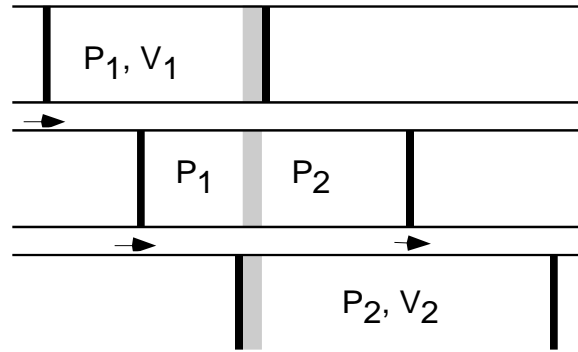


Σχήμα 1: Ισηνθαλπικές καμπύλες αερίου. Η καμπύλη αναστροφής μεταξύ των T_{\min}^a και T_{\max}^a χωρίζει το διάγραμμα σε περιοχές ψύξεως ($\mu_{JT} > 0$) και θέρμανσεως ($\mu_{JT} < 0$).

Ο συντελεστής Joule-Thomson μπορεί να μετρηθεί πειραματικά με κατάλληλη διάταξη στην οποία τηρείται η συνθήκη του ορισμού του (σχέση 4). Δηλαδή, αν πραγματοποιηθεί μια διεργασία υπό σταθερή ενθαλπία, όπου μειώνεται κατά βούληση η πίεση και μετρείται η μεταβολή της θερμοκρασίας του αερίου, μπορεί να προσδιοριστεί ο συντελεστής.

Μια τέτοια διάταξη περιγράφεται εδώ και χρησιμοποιείται στην εργαστηριακή άσκηση. Η διάταξη περιλαμβάνει ένα θερμικά μονωμένο κυλινδρικό δοχείο το οποίο χωρίζεται σε δύο χώρους από διαχωρίσματα το οποίο επιτρέπει στο αέριο να περνά με ελεγχόμενο τρόπο από τον ένα χώρο στον άλλο. Τα άκρα του κυλίνδρου φράσσονται από ολισθαίνοντα έμβολα έτσι ώστε να διατηρείται σε κάθε χώρο η επιθυμητή πίεση. Αρχικά στον ένα χώρο όγκου V_1 υπάρχει αέριο με πίεση P_1 , ενώ ο άλλος έχει μηδενικό όγκο. Σταδιακά αέριο διαφεύγει μέσω του διαχωρίσματος από τον ένα χώρο προς τον άλλο στον οποίο διατηρείται σταθερή η πίεση σε τιμή P_2 , όπου $P_2 < P_1$.

Λόγω της διαφοράς πιέσεως, τελικά όλο το αέριο περνά στον δεύτερο χώρο ο οποίος αποκτά όγκο V_2 .



Σχήμα 2. Διάταξη για την εκτέλεση μέτρησης του συντελεστή Joule-Thomson.

Το έργο που δέχεται το αέριο στον πρώτο χώρο είναι:

$$W_1 = -\int_{V_1}^0 P_1 dV = P_1 V_1 \quad (6)$$

ενώ στον δεύτερο χώρο το έργο είναι:

$$W_2 = -\int_0^{V_2} P_2 dV = -P_2 V_2 \quad (7)$$

επομένως το ολικό έργο είναι:

$$W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (8)$$

Λόγω των αδιαβατικών τοιχωμάτων δεν παρατηρείται μεταφορά θερμότητας προς το σύστημα. Σύμφωνα με τον 1^ο Νόμο της Θερμοδυναμικής:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + W = 0 + P_1 V_1 - P_2 V_2 \Rightarrow U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad (9)$$

Η ενθαλπία ορίζεται από τον μετασχηματισμό Legendre:

$$H = U + PV \quad (10)$$

Συνεπώς από την σχέση (9) προκύπτει

$$H_1 = H_2 \quad (11)$$

Επομένως η ενθαλπία του συστήματος παραμένει σταθερή (σχέση 11) κατά την μεταφορά του αερίου από τον ένα χώρο στον άλλο, δηλαδή, υπό τις συνθήκες που περιγράψαμε, το αέριο υφίσταται ισενθαλπική, μη αντιστρεπτή εκτόνωση.

Μέτρηση της πίεσης και της θερμοκρασίας στους δύο χώρους επιτρέπει τον άμεσο προσδιορισμό του συντελεστή Joule-Thomson σύμφωνα με τον ορισμό του (Σχέση 4). Για τα περισσότερα αέρια σε συνήθεις συνθήκες $\mu_{JT} > 0$, ενώ $\mu_{JT} < 0$ σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλές πιέσεις για το H_2 , He και Ne .

Η διάταξη που χρησιμοποιείται στην άσκηση διαφέρει ως προς το ότι αντί καθορισμένης ποσότητας αερίου η οποία εισάγεται στην συσκευή για την πραγματοποίηση της μετρήσεως, χρησιμοποιείται συνεχής ροή αερίου καθορισμένης αρχικής θερμοκρασίας και πιέσεως και μετρείται η θερμοκρασία του αερίου μετά την εκτόνωση του αερίου προς τελική πίεση, η οποία είναι η ατμοσφαιρική. Προϋπόθεση για την ασφαλή εκτέλεση της ασκήσεως είναι ότι το αέριο που διαφεύγει στην ατμόσφαιρα είναι ακίνδυνο. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται συνήθως διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, αργό ή οξυγόνο.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της άμεσης μετρήσεως του μ_{JT} μπορούν να συγκριθούν με υπολογισμό της τιμής του η οποία βασίζεται σε άλλου είδους μετρήσεις των ιδιοτήτων του αερίου. Τέτοιες συγκρίσεις μπορούν να γίνουν με δεδομένα καταστατικής εξισώσεως τύπου van der Waals ή τύπου virial και άλλες πληροφορίες.

Από την θεμελιώδη σχέση για το διαφορικό της ενθαλπίας έχουμε:

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \quad (12)$$

Με τη βοήθεια της σχέσεως Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (13)$$

προκύπτει

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (14)$$

η οποία με την σχέση (4) δίνει

$$\mu_{JT} = -\frac{V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v}{c_P} \quad (15)$$

Η κατασταστική εξίσωση van der Waals δίνεται από τη σχέση

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (16) \text{ ή}$$

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (16\alpha)$$

όπου

$$v = \frac{V}{n} \quad (17)$$

Για επιλεγμένες τιμές πίεσεως και θερμοκρασίας η σχέση (16) επιτρέπει τον υπολογισμό του όγκου, όχι όμως με αναλυτικό τρόπο, διότι η σχέση (16) είναι εξίσωση 3^{ου} βαθμού ως προς V. Την αναπτύσσουμε:

$$Pv - Pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT \quad (18)$$

Σε χαμηλές πιέσεις ο γραμμομοριακός όγκος είναι μεγάλος σε σχέση με τις σταθερές a και b και παραλείπεται ο τελευταίος όρος του πρώτου μέλους. Έτσι έχουμε:

$$v = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{Pv} \approx \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \quad (19)$$

Από την σχέση (19) υπολογίζουμε την παράγωγο:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \quad (20)$$

Με αντικατάσταση των σχέσεων (19) και (20) στην (15) έχουμε την ζητούμενη σχέση:

$$\mu_{JT} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_P} \quad (21)$$

Συνήθως οι παράμετροι της εξίσωσης van der Waals υπολογίζονται από τις τιμές της κρίσιμης πίεσης και της κρίσιμης θερμοκρασίας για τις οποίες ισχύουν οι σχέσεις:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \text{ και } b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (22)$$

Σε μια καταστατική εξίσωση virial όπως η:

$$Pv = RT + B(T)P + C(T)P^2 + \dots \quad (23)$$

συνήθως διατηρείται μόνο ο όρος πρώτου βαθμού ως προς την πίεση. Αντικαθιστώντας στην (15) έχουμε:

$$\mu_{JT} = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v}{c_P} = \frac{T\left(\frac{\partial\left[\frac{RT}{P} + B(T)\right]}{\partial T}\right)_P - \frac{RT}{P} - B(T)}{c_P} = \frac{T\left(\frac{R}{P} + \frac{dB(T)}{dT}\right) - \frac{RT}{P} - B(T)}{c_P}$$

$$\text{δηλ. } \mu_{JT} = \frac{T \frac{dB}{dT} - B}{c_P} \quad (24)$$

Μετρήσεις

Διοχετεύεται αέριο CO₂ (ή άλλο αέριο) από δοχείο υψηλής πίεσεως εφοδιασμένο με ρυθμιστή πίεσεως στην είσοδο της συσκευής ισενθαλπικής εκτονώσεως. Η πίεση εισόδου ρυθμίζεται σε τιμές μεταξύ 0.10 και 0.45 bar. Η μονάδα αναγνώσεως των θερμοκρασιών (η οποία μετατρέπει μετρήσεις ηλεκτρικής αντιστάσεως των αισθητήρων θερμοκρασίας [σύρμα Pt] σε ψηφιακές ενδείξεις) ρυθμίζεται ώστε να αναγράφει την διαφορά των θερμοκρασιών εισόδου και εξόδου της συσκευής (με 2 δεκαδικά ψηφία) και την τιμή της θερμοκρασίας εξόδου. Σε κάθε τιμή της πίεσεως, ύστερα από χρόνο αποκαταστάσεως θερμικής ισορροπίας 1-3 min, καταγράφονται οι τιμές διαφοράς πίεσεως εισόδου-εξόδου ($\Delta P = P_1 - P_2$) (νοερός μέσος όρος διαδοχικών τιμών), διαφοράς θερμοκρασίας εισόδου-εξόδου ($\Delta T = T_1 - T_2$) και η θερμοκρασία εξόδου (T_2). Λαμβάνονται περί τις 15 τριάδες τιμών.

Επεξεργασία μετρήσεων

Σχεδιάζονται οι τιμές ΔT συναρτήσει ΔP και ο συντελεστής Joule-Thomson προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας.

Για τις συνθήκες του πειράματος υπολογίζεται η τιμή του συντελεστή με βάση τις σχέσεις (21) και (24) οι οποίες συγκρίνονται με την πειραματική τιμή που προέκυψε από το διάγραμμα.

Ο δεύτερος συντελεστής της εξισώσεως virial δίνεται από την σχέση

$$B(T) = \alpha_0 + \alpha_1 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + \alpha_2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^2 + \alpha_3 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)^3, \text{ όπου } T_0 = 298.15 \text{ K.}$$

Δίνονται οι τιμές των απαραίτητων παραμέτρων για τέσσερα αέρια.

CO₂: $a = 3.658 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.04286 \text{ L mol}^{-1}$, $c_P(298.15 \text{ K}) = 37.135 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_P(300 \text{ K}) = 37.220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_0 = -127 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_1 = -288 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_2 = -118 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $\alpha_3 = 0$.

O₂: $a = 1.382 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0319 \text{ L mol}^{-1}$, $c_P(298.15 \text{ K}) = 29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_P(300 \text{ K}) = 29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_0 = -16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_1 = -62 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_2 = -8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $\alpha_3 = -3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

N₂: $a = 1.370 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0387 \text{ L mol}^{-1}$, $c_P(298.15 \text{ K}) = 29.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_P(300 \text{ K}) = 29.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_0 = -4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_1 = -56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_2 = -12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $\alpha_3 = 0$.

Ar: $a = 1.355 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.0320 \text{ L mol}^{-1}$, $c_P(298.15 \text{ K}) = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_P(300 \text{ K}) = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_0 = -16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_1 = -60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\alpha_2 = -10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ και $\alpha_3 = 0$.