

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE THOMSON

Θεωρία

Το πείραμα Joule αποτέλεσε μία από τις πρώτες διερευνήσεις θερμοδυναμικών προβλημάτων. Αποσκοπούσε στην εύρεση της επιδράσεως της μεταβολής του όγκου στην θερμοκρασία του συστήματος κατά την ελεύθερη εκτόνωση αερίου υπό αδιαβατικές συνθήκες. Υπό τις συνθήκες αυτές $\Delta U=0$ δεδομένου ότι $w=0$ (ελεύθερη εκτόνωση) και $q=0$ (αδιαβατική διεργασία). Συνεπώς, η διεργασία είναι ισοενεργειακή και περιγράφεται από τον συντελεστή Joule που ορίζεται από την σχέση:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \quad (1)$$

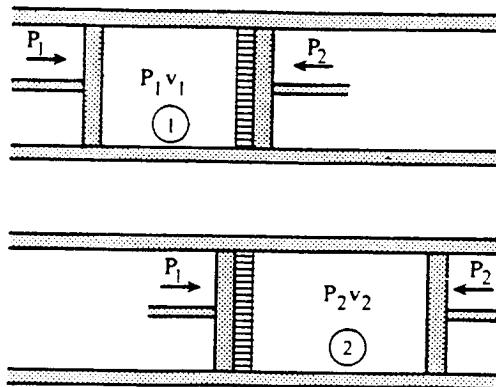
Τα πειράματα έδειξαν ότι στα αέρια που προσεγγίζουν την συμπεριφορά ιδανικού αερίου είναι $\mu_J = 0$.

Ανάλογο πρόβλημα αποτελεί η διερεύνηση της μεταβολής της θερμοκρασίας με την μείωση της πιέσεως κατά την εκτόνωση αερίου υπό αδιαβατικές συνθήκες. Όπως αποδεικνύεται στο πείραμα αυτό η ενθαλπία δεν μεταβάλλεται. Η μεταβολή της θερμοκρασίας ως προς την πίεση υπό σταθερή ενθαλπία εκφράζεται από τον συντελεστή Joule-Thomson δηλ.,

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

ο οποίος αποτελεί επίσης μέτρον της αποκλίσεως του αερίου από την ιδανική συμπεριφορά δεδομένου ότι σε ιδανικό αέριο $\mu_{JT} = 0$.

Το πείραμα Joule - Thomson πραγματοποιείται εντός σωλήνα με αδιαβατικά τοιχώματα που κλείεται από τα δύο άκρα με αδιαβατικά μονωμένα έμβολα. Μεταξύ των δύο εμβόλων παρεμβάλλεται πορώδες διάφραγμα που παρεμποδίζει την διάχυση του αερίου μεταξύ των δύο χώρων και επιτρέπει την διατήρηση σταθερής πιέσεως στον καθένα από αυτούς (σχήμα 1).



Σχήμα 1. Σχηματική διάταξη του πειράματος Joule - Thomson.

Έστω ότι αρχικά 1 πολ αερίου περιλαμβάνεται στον χώρο 1 υπό την σταθερή πίεση P_1 (v_1 , u_1 : γραμμομοριακός όγκος και γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια αντίστοιχα). Αυξάνοντας την πίεση κατά dP , το αέριο αναγκάζεται να περάσει στον χώρο 2 που η πίεση P_2 διατηρείται σταθερή ($P_1 > P_2$). Η συμπίεση στον χώρο 1 και η ταυτόχρονη εκτόνωση στον χώρο 2 εκτελούνται με κατά το δυνατόν αντιστρεπτές διεργασίες (αν και το πείραμα στο σύνολό του δεν είναι αντιστρεπτό). Αντί των εμβόλων η διατήρηση σταθερής πιέσεως στις δύο πλευρές του διαφράγματος μπορεί να επιτευχθεί με διοχετευση αερίου υπό σταθερή παροχή στον χώρο 1. Το αέριον εκτυνώνται μέσω του διαφράγματος (ή στραγγαλιστικής βαλβίδας) στον χώρο 2 που είναι αποθήκη όγκου (δηλ. χώρος που διατηρεί σταθερή πίεση π.χ. ατμοσφαιρική).

Κατά την διεργασία αυτή το παραγόμενο έργο είναι,

$$w = \int_{v_1}^0 P dv + \int_0^{v_2} P dv = P_2 v_2 - P_1 v_1 \quad (3)$$

Εφόσον η διεργασία είναι αδιαβατική,

$$\Delta U = -w \quad (4)$$

12

δηλ.

$$u_2 - u_1 = -(P_2 v_2 - P_1 v_1) = P_1 v_1 - P_2 v_2$$

ή

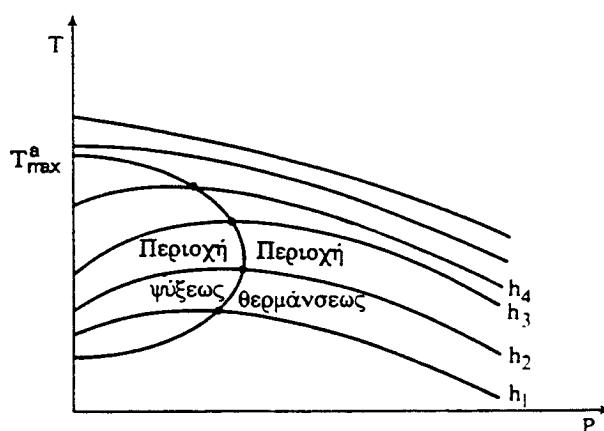
$$\begin{aligned} u_2 + P_2 v_2 &= u_1 + P_1 v_1 \\ h_1 &= h_2 \text{ και } \Delta h = 0 \end{aligned}$$

(5)

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση το πειράμα Joule - Thomson είναι ισοενθαλπικό και θεωρώντας $h = h(P, T)$ έχομε,

$$h(P_1, T_1) = h(P_2, T_2)$$

Δηλ. εκ των τεσσάρων μεταβλητών P_1, T_1, P_2, T_2 η μία είναι εξαρτημένη και καθορίζεται από τις τιμές των υπολοίπων. Επομένως μεταβάλλοντας την τιμή της P_2 σε μια σειρά πειραμάτων όπου μετρείται η T_2 και φυσικά είναι γνωστές οι αρχικές τιμές των μεγεθών P_1, T_1 , προσδιορίζεται μια σειρά ισοενθαλπικών καμπυλών (σχήμα 2).



Σχήμα 2. Γραφική παράσταση ισοενθαλπικών καμπυλών πειράματος Joule-Thomson.

Προφανώς η ισοενθαλπική καμπύλη δεν αποτελεί μία ισοενθαλπική διεργασία αλλά απλά αποτελεί τον γεωμετρικό τόπο ισοενθαλπικών καταστάσεων.

Ο συντελεστής Joule - Thomson όπως ορίστηκε με την εξίσωση (1) αποτελεί την κλίση των ισοενθαλπικών καμπυλών $T=f(P)$ σε κάθε σημείο τους. Οι πειραματικές καμπύλες του σχήματος 2 παρουσιάζουν σε μάλλον χαμηλές πιέσεις ($P \rightarrow 0$) και για περιορισμένη περιοχή θερμοκρασιών, μέγιστο. Στο σημείο αυτό η κλίση είναι μηδέν ($\mu_J = 0$) η δε θερμοκρασία στην οποία αντιστοιχεί ονομάζεται θερμοκρασία αναστροφής T^{α} γεωμετρικός τύπος των σημείων όπου $\mu_J = 0$ ονομάζεται καμπύλη αναστροφής. Η περιοχή που περικλείεται από την καμπύλη αναστροφής και τον άξονα T ονομάζεται περιοχή ψύξεως, τα δε τμήματα των ισοενθαλπικών καμπυλών που περικλείει έχουν θετική κλίση, δηλ. θετικούς συντελεστές μ_J . Η περιοχή στην οποία ο συντελεστής μ_J είναι αρνητικός ονομάζεται περιοχή θερμάνσεως. Η μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής T_{\max}^{α} , είναι εκείνη όπου η καμπύλη αναστροφής τέμνει τον άξονα T (σχήμα 2) και είναι χαρακτηριστική για κάθε αέριο (πίνακας 1).

Πίνακας 1. Μέγιστη θερμοκρασία T_{\max}^{α} , κρίσιμη θερμοκρασία T_c και κανονικό σημείο ζέσεως T_b διαφόρων αερίων.

Αέριον	T_{\max}^{α} (K)	T_c (K)	T_b (K)
He	40	5.2	4.6
Ne	231	44.4	27.3
Ar	723	150.7	87.3
H ₂	202	33.0	20.7
N ₂	348	126.2	77.4
O ₂	764	154.8	90.2
CO ₂	1500	304.2	194.7
αέρας	603		

Εφόσον κατά το πείραμα Joule - Thomson η ενθαλπία διατηρείται σταθερή έχομε,

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad (6)$$

δηλ.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = - \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial h}\right)_P$$

ή

$$\mu_{JT} = - \frac{1}{c_P} \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \quad (7)$$

Από την $dh = Tds + vdp$ προκύπτει,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

Επομένως η εξίσωση (3) γράφεται,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] \quad (9)$$

Εισάγοντας τον συντελεστή διαστολής $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ έχουμε,

$$\mu_{JT} = \frac{v}{c_P} (\alpha T - 1) \quad (10)$$

Η εξίσωση (9) είναι σημαντική διότι επιτρέπει τον ύμμεσο προσδιορισμό του συντελεστή Joule - Thomson μέσω της παραγώγου $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ είτε πειραματικά είτε από την καταστατική εξίσωση που περιγράφει την συμπεριφορά του αερίου (ιδανικού, van der Waals, Virial κλπ).

Είναι φανερό από την εξίσωση (9) ότι ο συντελεστής Joule - Thomson είναι μηδέν σε ιδανικό αέριο και επομένως η αριθμητική

τιμή του συνδέεται άμεσα με τις αποκλίσεις των αερίων από την ιδανική συμπεριφορά.

Στην περίπτωση αερίου του οποίου η συμπεριφορά περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση van der Waals,

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (11)$$

έχομε:

$$Pv = RT - \frac{a}{v} + bP + \frac{ab}{v^2} \quad (12)$$

Εάν η πίεση δεν είναι αρκετά μεγάλη, ο όρος ab/v^2 είναι αμελητέος.
Επομένως:

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{Pv} + b \quad (13)$$

Χωρίς σημαντικά σφάλματα μπορεί να θεωρηθεί ότι $Pv=RT$, οπότε η (13) γράφεται:

$$v = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b \quad (14)$$

και παραγγίζοντας,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \quad (15)$$

Η εξίσωση (9) βάσει της (15) γράφεται,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left(\frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} - v \right) \quad (16)$$

και αντικαθιστώντας τον όγκο από την εξίσωση (14) έχομε,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (17)$$

Επομένως ο συντελεστής Joule-Thomson υπολογίζεται από τις σταθερές a , b της εξισώσεως van der Waals και της θερμοχωρητικότητας c_p για δεδομένη θερμοκρασία. Στον πίνακα 2 δίνονται οι πειραματικές τιμές του συντελεστή μ_{JT} διαφόρων αερίων και αυτές που υπολογίζονται από την εξίσωση (17). Η συμφωνία ή μη των δύο τιμών έχει προφανώς άμεση σχέση με τις παραδοχές για την περιγραφή της συμπεριφοράς του κάθε αερίου από την εξίσωση van der Waals.

Πίνακας 2. Συντελεστής Joule-Thomson μ_{JT} , σταθερές a , b van der Waals και θερμοχωρητικότητα c_p διαφόρων αερίων.

Αέριο	a $\text{m}^2 \text{atm mol}^{-2}$	$b \cdot 100$ $\text{m}^{-3} \text{mol}^{-1}$	c_p^* $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	μ_{JT}^{-1} K atm^{-1} (πειρ.)	μ_{JT}^{-1} K atm^{-1} (van der Waals)
He	0.034	2.370	20.79		-0.06
Ne	0.211	2.709	20.79		
Az	1.345	3.219	20.79		
H ₂	0.244	2.661	28.84	-0.017	-0.03
N ₂	1.390	3.913	29.12		0.25
O ₂	1.360	3.183	29.37	0.29	0.31
CO ₂	3.592	4.267	37.12	0.73	1.30
αέρας			42.10		

* σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm.

Από την εξ.(17) έχομε ότι στη θερμοκρασία αναστροφής ($\mu_{JT}=0$) θα πρέπει,

$$\frac{2a}{RT^a} = b \quad (18)$$

δηλ

$$T^\alpha = \frac{2a}{Rb} \quad (18\alpha)$$

Εάν το αέριον περιγράφεται από την εξισωση Virial,

$$Pv = RT \left(1 + \frac{BP}{RT} + \dots \right) \quad (19)$$

όπου B ο δεύτερος συντελεστής Virial που εξαρτάται μόνον από την θερμοκρασία (οι ανώτερης τάξεως όροι της σειράς θεωρούνται αμελητέοι). Ο συντελεστής μ_{JT} για 1 γραμμομόριο αερίου βάσει των εξισώσεων (9) και (19) δίνεται από την

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_P} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) \quad (20)$$

Τιμές του δεύτερου συντελεστή Virial συναρτήσει της θερμοκρασίας δίνεται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Δεύτερος συντελεστής Virial B ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) αερίων σε διάφορες θερμοκρασίες (K).

Αέριον	$T = 273.15$ (K)	$T = 373.15$ (K)
He	12	11.3
Ne	10.4	12.3
A ₂	-21.7	-4.2
H ₂	13.7	15.6
N ₂	-10.5	6.2
CO ₂	-149.7	-72.2
αέρας	-13.5	3.4

Η σημασία του πειράματος Joule-Thomson οφείλεται στο μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον των εφαρμογών του στην ψύξη και την υγροποίηση των αερίων. Η γνώση του συντελεστή μ_{JT} και των καμπυλών αναστροφής είναι καθοριστική για την επιλογή των αερίων

προς επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών με στραγγαλιστική εκτόνωση ή υγροποίηση χαμηλών σημείων ζέσεως αερίων (ψυκτική μηχανή Linde).

Όπως προκύπτει από το σχήμα 2 οι μεσοενθαλπικές καμπύλες που βρίσκονται εκτός της περιοχής ψύξεως είναι σταθερά φθίνουσες και αέρια που βρίσκονται αρχικά σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της T_{\max}^{α} υφιστάμενα εκτόνωση υπό τις συνθήκες πειράματος Joule-Thomson, θερμαίνονται. Εάν η T_{\max}^{α} αερίου είναι υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος δεν είναι δυνατόν να ψυχθεί με εκτόνωση αν δεν έχει προηγηθεί ψύξη με άλλη μέθοδο.

Τα αέρια των οποίων η κρίσιμη θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη των -218°C ψύχονται κατά την εκτόνωση τους σε θερμοκρασία δωματίου, εκτός από τα αέρια He , H_2 , Ne που θερμαίνονται, π.χ. ο αέρας θερμοκρασίας 52°C και υπό $P = 200 \text{ atm}$ κατά την εκτόνωσή του σε πίεση 1 atm ψύχεται στους 23°C ενώ το αέριο He θερμοκρασίας 52°C και υπό πίεση 200 atm εκτονούμενο στην ατμόσφαιρα θερμαίνεται στους 64°C . Το πείραμα Joule-Thomson αποτελεί μέθοδο υγροποιήσεως των αερίων και κυρίως αυτών με χαμηλό σημείο ζέσεως. Για την υγροποίηση του H_2 , το αέριον H_2 προψύχεται με υγρό N_2 ενώ για την υγροποίηση του He , χρησιμοποιείται υγρό H_2 και ακολουθιόν διαδοχικές εκτονώσεις χρησιμοποιώντας το προηγουμένως εκτονωθέν αέριο (ανακύκλωση αερίου με σταδιακή ταπείνωση της θερμοκρασίας).

Βιβλιογραφία

1. "Χημική Θερμοδυναμική" Θ. Γιαννακόπουλου, Αθήνα 1974
2. "Heat and Thermodynamics" M.W. Zemansky, Mc Graw Hill, 5th ed. 1968.
3. "Experimental Physical Chemistry" G.P. Mattheus, Clarendon Press, Oxford, 1985.
4. "Physical Chemistry" G. W. Castellan, Addison-Wesley Publ. Co., 2nd ed, 1971.
5. "Thermodynamics - An Introduction" R. Battino and S. Wood, Academic Press, 1968.