

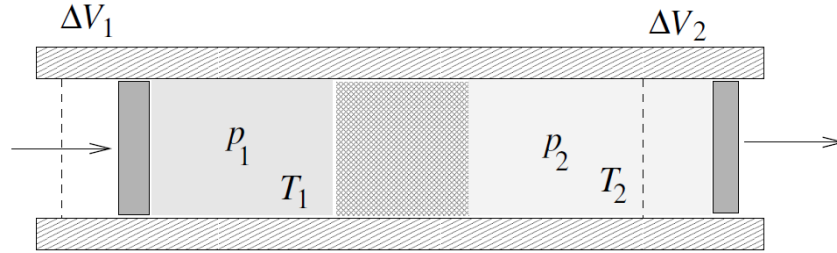
# Joule-Thomsonův jev

FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM Z MOLEKULOVÉ FYZIKY A TERMODYNAMIKY

## Teoretický rozbor

### Entalpie plynu

Při Joule-Thomsonově jevu dochází k nevratné expanzi plynů do prostředí s nižším tlakem. Pro ilustraci uvažujeme tepelně izolovaný píst, který je pórovitou přepážkou rozdělen na dvě části, levou o objemu  $V_1$  a pravou o objemu  $V_2$ . Stlačujeme-li plyn z levé strany – viz obr. 1, je nucen procházet přepážkou do pravé části. Dochází tedy ke změně objemu v levé části pístu o  $\Delta V_1$ , pro pravou část lze analogicky psát pro změnu objemu  $\Delta V_2$ .



Obrázek 1: Nevratná expanze plynu přes porézní přepážku do oblasti s nižším tlakem  $p_2 < p_1$

Vzhledem k tepelné izolaci pístu je možné na základě první termodynamické věty psát:

$$E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad (1)$$

kde  $p_1 V_1$  odpovídá práci, kterou jsme vykonali stlačováním pístu z levé strany a  $p_2 V_2$  práci, kterou plyn vykonal při posouvání pravého pístu. Úpravou rovnice (1) lze získat:

$$E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1,$$

respektive

$$H_2 = H_1,$$

což znamená, že při tomto jevu zůstává entalpie<sup>1</sup> plynu konstantní. Takové jevy označujeme jako *izoentalpické*.

### Změna teploty

U J-T jevu je obzvlášť zajímavé sledovat změnu teploty plynu. Závislost teploty plynu na tlaku lze určit ze vztahu:

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \mu_{JT} dp, \quad (2)$$

kde  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$  definuje závislost teploty plynu na tlaku za konstantní entalpie,  $\mu_{JT}$  značí Jouleův-Thomsonův koeficient. Vyjádřením koeficientu ze (2) a využitím vztahu pro tepelnou kapacitu při konstantním tlaku<sup>2</sup> lze získat vztah:

$$\mu_{JT} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1), \quad (3)$$

kde

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

definuje *teplotní součinitel* objemové roztažnosti plynu při konstantním tlaku.

<sup>1</sup>Vztah  $H = E + pV$  je odvozen na základě Legendrových transformací – viz přednášky z Termodynamiky a statistické fyziky.

<sup>2</sup>Tepelná kapacita při konstantním tlaku  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ .

Jelikož objem  $V$  a tepelná kapacita  $C_p$  jsou kladné, závisí znaménko koeficientu  $\mu_{JT}$  na hodnotě  $\alpha T$ : pro  $\alpha T < 1$  je  $\mu_{JT} < 0$  a při poklesu tlaku se teplota plynu **zvýší**. Naopak pro  $\alpha T > 1$  je  $\mu_{JT} > 0$  a při poklesu tlaku se teplota plynu **sníží** – viz (2) a (3).

### Chování ideálního plynu při J-T jevu

Pro ideální plyn o  $n$  molech platí stavová rovnice:

$$pV = nRT,$$

odkud pro objem plynu dostáváme:

$$V = \frac{nRT}{p}. \quad (5)$$

Pro koeficient  $\alpha$  ze (4) po dosazení z (5) v případě ideálního plynu platí:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T},$$

z čehož plyne  $\alpha T = 1$  a tedy  $\mu_{JT} = 0$ . To znamená, že **ideální plyn při J-T expanzi nemění teplotu**.

### Chování reálného plynu při J-T jevu

Reálný plyn lze například aproximovat van der Waalsovým plynem<sup>3</sup>, pro jeden mol<sup>4</sup> takového plynu platí:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT,$$

odkud získáváme pro tlak:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (6)$$

S využitím derivace implicitní funkce<sup>5</sup> a (6) můžeme psát:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \frac{R(V - b)V^3}{RTV^3 - 2a(V - b)},$$

z čehož dostaneme rozdíl vystupující ve (3):

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V = \frac{-RTV^3b + 2aV(V - b)^2}{RTV^3 - 2a(V - b)^2}.$$

Za předpokladu, že uvažujeme řídký plyn, pro který platí  $b \ll V$  a pokud  $a \ll RTV$  (pro tlak  $p \gg a/V^2$ ):

$$T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \approx -b + \frac{2a}{RT}$$

a tedy

$$\mu_{JT} \approx \frac{1}{C_p} \left( -b + \frac{2a}{RT} \right) = \frac{b}{C_p} \left( \frac{\Theta}{T} - 1 \right), \quad (7)$$

kde  $\Theta$  značí *teplotu inverze* a platí pro ni:

$$\Theta = \frac{2a}{bR}.$$

V souladu se (7) a  $b > 0$  – při teplotách nad teplotou inverze je J-T koeficient **záporný** a při poklesu tlaku se teplota plynu **zvětšuje** – viz (2). Při teplotách pod teplotou inverze je J-T koeficient **kladný** a při expanzi plynu teplota **klesá**.

<sup>3</sup>Jedna z odlišností reálného a van der Waalsova plynu spočívá v tom, že u skutečného plynu závisí teplota inverze na tlaku.

<sup>4</sup>Pro  $n$  molů van der Waalsova plynu platí rovnice:  $\left( p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$ .

<sup>5</sup>Derivaci implicitní funkce  $F(x, y)$  provádíme podle obecného předpisu  $\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_F = - \frac{\left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y}{\left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x}$  (viz matematická analýza).

## Využití v praxi

J-T jev se uplatňuje při zkvalňování plynů, kdy je zapotřebí dosahovat zvláště nízkých teplot. Aby teplota při expanzi klesala, je zapotřebí začít při teplotě pod teplotou inverze, tedy některé plyny na počátku ochlazovat expanzí jiného plynu o vyšší teplotě inverze.

Například pro helium platí  $\Theta_{\text{He}} = 40 \text{ K}$ , neon  $\Theta_{\text{Ne}} = 231 \text{ K}$ , vodík  $\Theta_{\text{H}_2} = 202 \text{ K}$ , dusík  $\Theta_{\text{N}_2} = 621 \text{ K}$ , kyslík  $\Theta_{\text{O}_2} = 764 \text{ K}$  a oxid uhličitý  $\Theta_{\text{CO}_2} = 1500 \text{ K}$ .

## Kontrolní otázky

- Charakterizujte Joule-Thomsonův jev. Je tento jev izoentalpický?
- Jak se změní teplota ideálního plynu při Joule-Thomsonově jevu?
- Lze reálný plyn vždy bezpečně nahradit van der Waalsovým plynem?
- Jak se změní teplota expandujících plynů při pokojové teplotě, uvažujeme-li vzduch nebo oxid uhličitý?
- Jak se změní teplota expandujících plynů při pokojové teplotě, uvažujeme-li vodík nebo hélium?
- K čemu se v praxi využívá Joule-Thomsonův jev? Vyhledejte více informací o praktickém využití.

## Postup měření

Joule-Thomsonův jev lze vhodným způsobem demonstrovat v laboratoři s využitím aparatury PHYWE. Zařízení sestává ze skleněné trubice s pórovitou přepážkou, která je hadicí propojena s tlakovou nádobou. Teploměry v obou částech trubice lze měřit závislost teplotního rozdílu na tlaku a určit tak Joule-Thomsonův koeficient  $\mu_{\text{JT}}$ .

## Pomůcky

Aparatura pro J-T jev, tlakové láhve ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) s příslušenstvím, propojovací hadice s koncovkou, dva vpichovací teploměry, modul PHYWE pro měření teplot, propojovací kabely, stopky a barometrická stanice pro určení počátečních podmínek.



Obrázek 2: Sestavení aparatury pro měření Joule-Thomsonova koeficientu

1 – hlavní uzávěr tlakové láhve, 2 – manometr pro tlakovou láhev, 3 – redukcční ventil, 4 – manometr pro výstupní tlak, 5 – propojovací trubice, 6 – připojení propojovací trubice, 7 – ohříváč plynu, 8 – manometr na aparatuře, 9 – skleněná trubice s pórovitou zátkou, 10 – místo pro zasunutí vpichovacího teploměru ( $T_2$ ), 11 – místo pro zasunutí vpichovacího teploměru ( $T_1$ ), 12 – modul PHYWE pro měření teplot.

### Určení Joule-Thomsonova koeficientu $\mu_{JT}$ z grafu $\Delta T(p)$

- Před začátkem měření je nutné, aby celá aparatura byla v místnosti alespoň jednu hodinu. Dále je nutné zamezit teplotním výkyvům během měření.
- Zapojíme celou aparaturu podle obr. 2. Využijeme nejprve tlakovou láhev s  $N_2$ . Pro zamezení úniku plynu do okolí je zapotřebí propojovací ventily dostatečně utěsnit utahovacím klíčem.
- Zapneme modul PHYWE pro měření teploty a nastavíme jej. Teplotu  $T_1$  (červená dioda) měříme ve vstupní části trubice, teplotu  $T_2$  (zelená dioda) ve výstupní části trubice. Pro nastavení využijeme tlačítko  $T_{1..4}$  u příslušné teploty (displeje) v závislosti na zapojených konektorech.

Dále nastavíme měření teplotního rozdílu  $\Delta T$  na druhém displeji – aktivujeme tlačítko  $\Delta T$ , na displeji se rozsvítí další zelená dioda, opětovným využitím tlačítka  $T_{1..4}$  u druhého displeje přepneme na teplotu  $T_1$ , tzn. u  $T_1$  svítí obě diody, u  $T_2$  pouze jedna – zelená. Měření teplotního rozdílu je přesné na setiny Kelvina. Obzvlášť v případě  $N_2$  je nutné měřit s velkou pečlivostí, jelikož teplotní rozdíl je přibližně 0,3 K.



Obrázek 3: Modul PHYWE pro měření teploty

- Jakmile je teplotní rozdíl  $\Delta T$  na druhém displeji nulový, otevřeme hlavní ventil tlakové láhve (1). Manometr (2) ukáže počáteční tlak v láhvi. Poté je nutné zcela otevřít malý boční ventil, výstupní tlak již bude nadále regulovat pouze redukční ventil (3), jehož utahováním dochází ke zvyšování tlaku na manometru (4). Poté sledujeme zvýšení tlaku na manometru (8).

**Je nutné vždy dbát na to, aby tlak na manometru (8) byl nejvýše 1 bar. Výstupní otvor skleněné trubice nikdy neutěsňujeme!**

- Nastavujeme postupně tlak na manometru (8) po 0,1 bar. Po nastavení necháme proudit plyn trubicí po dobu 1,5 minuty (využijeme stopky), poté zaznamenejeme tři hodnoty  $\Delta T$  pro daný tlak  $p$  a z nich vypočteme aritmetický průměr. Všechna data přehledně zapíšeme do tabulky:

$p_i$	$\Delta T_i^1$	$\Delta T_i^2$	$\Delta T_i^3$	$\Delta T_i = \frac{\sum_{j=1}^3 \Delta T_i^j}{3}$	$\mu_{JT i} \approx \frac{\Delta T_i}{p_i}$	$\Delta_i = \mu_{JT i} - \bar{\mu}_{JT}$	$\Delta_i^2 = (\mu_{JT i} - \bar{\mu}_{JT})^2$
$p_1$	$\Delta T_1^1$	$\Delta T_1^2$	$\Delta T_1^3$	$\Delta T_1 = \frac{\sum_{j=1}^3 \Delta T_1^j}{3}$	$\mu_{JT 1} \approx \frac{\Delta T_1}{p_1}$	$\Delta_1 = \mu_{JT 1} - \bar{\mu}_{JT}$	$\Delta_1^2 = (\mu_{JT 1} - \bar{\mu}_{JT})^2$
$p_2$	$\Delta T_2^1$	$\Delta T_2^2$	$\Delta T_2^3$	$\Delta T_2 = \frac{\sum_{j=1}^3 \Delta T_2^j}{3}$	$\mu_{JT 2} \approx \frac{\Delta T_2}{p_2}$	$\Delta_2 = \mu_{JT 2} - \bar{\mu}_{JT}$	$\Delta_2^2 = (\mu_{JT 2} - \bar{\mu}_{JT})^2$
$p_3$	...	...	...	...	...	...	...

$$\bar{\mu}_{JT} = \dots \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

- Určíme nejistotu typu A podle vztahu:

$$u_A(\mu_{JT}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\mu_{JT i} - \bar{\mu}_{JT})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2}{n(n-1)}}$$

a zapíšeme výsledek měření:

$$\mu_{JT} = \dots \pm \dots \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}.$$

- Sestrojíme bodový graf  $\Delta T(p)$  pro  $\text{N}_2$ . Graf proložíme lineární aproximací, z naměřených dat určíme směrnici, jejíž hodnota odpovídá J-T koeficientu  $\mu_{JT}$ .
- Na základě vztahu (7) vypočteme teoretickou hodnotu<sup>6</sup>  $\mu_{JT}$  (v rámci aproximace na van der Waalsův plyn) a porovnáme ji s naměřenou hodnotou.
- Stejný postup měření provedeme pro  $\text{CO}_2$ .
- Provedeme diskuzi naměřených výsledků.

### Určení teploty inverze

- Určíme teplotu inverze  $\Theta$  pro oba plyny na základě znalosti koeficientů  $a$  a  $b$  z van der Waalovy rovnice.
- Provedeme diskuzi výsledků.

### Použitá literatura a zdroje

- Mikulčák, Jiří. *Matematické fyzikální a chemické tabulky pro střední školy*. 3. vyd., dotisk. Praha: Prometheus, 19972000, 206 s. ISBN 80-858-4984-4.
- Mlčoch, Jiří. *Úvod do fyzikálního měření*. 2., upr. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, Přírodovědecká fakulta, 2001, 147 s. ISBN 80-244-0232-7.
- Holubová, Renata. *Termodynamika a molekulová fyzika – přednášky*. Olomouc, 2009. Dostupné z: <http://apfyz.upol.cz/ucebnice/down/termo.pdf>.
- Opatrný, Tomáš. *Kapitoly z termodynamiky a statistické fyziky*. Olomouc, 2009. Dostupné z: <http://www.ktf.upol.cz/tom/bookex1.pdf>.
- Joule-Thomson effect. PHYWE Physics [online]. Dostupné z: <http://www.phywe.com/461/pid/26369/Joule-Thomson-Effekt-.htm>.
- Konstanty van der Waalovy rovnice. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/tab/waals.html>.

<sup>6</sup>Konstanty van der Waalovy rovnice lze například nalézt na: <http://www.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/tab/waals.html>, ostatní potřebné hodnoty v MFCh tabulkách.