Joule-Thomsonův koeficient van der Waalsova plynu

Jaroslava Schovancová[1]

1. Formulace problému

Odvoďte vztah pro Jouleův-Thomsonův koeficient pro van der Waalsův plyn. V rovině $T - P$ (s vodorovnou osou T) vykreslete křivku, na níž tento koeficient nabývá nulové hodnoty, a několik křivek, na nichž je konstantní, kladný nebo záporný, pro vhodně vybrané hodnoty. Proveďte

a) v redukovaných souřadnicích;

b) pro dusík, znáte-li jeho kritické parametry $T_k = 126,2$ K, $P_k = 3,39$ MPa a hustota v kritickém stavu $\rho_k = 311$ kg·m^3.

2. Van der Waalsův plyn

Stavovou rovnicí rozumíme vztah mezi stavovými veličinami. V rovnovážném stavu určují jednoznačně stav jednosložkového plynu libovolné dvě ze tří stavových veličin $\{T, P, V\}$. Pro ideální plyn o látkovém množství 1 mol má stavová rovnice tvar

$$PV_m = RT \tag{1}$$

Stavovou rovnici (1) lze odvodit na základě kinetické teorie plynů. Jedním z předpokladů této teorie je, že molekuly na sebe mimo okamžik srážky silově nepůsobí. Přitom existence vzájemného molekulového silového působení je nutná, neboť např. bez přitažlivých mezimolekulárních sil by nemohl existovat kapalný a pevný stav látky. Uplatňují se i odpudivé síly.

Jako jeden z prvních se zpřesňováním stavové rovnice (1) zabýval J.D. van der Waals. Jeho úvaha vycházela z představy, že je nutno molární objem V_m zmenšit minimálně o vlastní objem molekul v počtu $\{N_A\}$ a tlak plynu P korigovat o tzv. kohézní tlak P_i, který je vyvolán přitažlivými silami molekul.

Uvnitř nádoby je výslednice přitažlivých sil okolních molekul působících na vybranou molekulu nulová, avšak v mezní vrstvě nádoby převládají síly směřující dovnitř nádoby. Odhaduje se, že kohézní tlak je úměrný počtu molekul v mezní vrstvě a také počtu molekul v podpovrchové vrstvě sousedící s mezní vrstvou. Počty molekul v obou vrstvách považujeme za přibližně stejné a nepřímo úměrné molárnímu objemu V_m. Kohézní tlak bude úměrný součinu počtu molekul obou vrstev, tedy $P_i = \frac{a}{V_m^2}$.

Dostaneme tedy van der Waalsovu stavovou rovnici pro 1 mol látky, která byla odvozena v roce 1873.

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \tag{2}$$

Veličiny a, b by měly být charakteristickými konstantami pro jednotlivé plyny. Veličina a souvisí s přitažlivými, b souvisí s odpudivými silami.

3. Kritický bod

V tzv. kritickém bodě pro stavové veličiny T, p, V platí, že nejméně první a druhá parciální derivace tlaku podle objemu za konstantní teploty musí být rovna nule. Požadujeme-li, aby se při zvyšování tlaku zmenšoval objem plynu, pak dále platí, že nejnižší nenulová derivace musí být záporná. Tyto požadavky můžeme vyjádřit i matematicky:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \ldots = \left(\frac{\partial^{n-1} P}{\partial V^{n-1}}\right)_T = 0 \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial^n P}{\partial V^n}\right)_T < 0 \tag{4}$$

Stavové veličiny v kritickém bodě nazýváme kritický tlak P_k, kritický objem V_k a kritická taplota T_k.

Z rovnice (2) plyne, že kritický tlak P_k lze vyjádřit pomocí kritické teploty T_k a objemu V_k vztahem

$$P_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2} \tag{5}$$

V kritickém bodě musí být první a druhá derivace rovny nule, z podmínky (3) získáme dva vztahy:

$$-\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0 \tag{6}$$

$$\frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0 \tag{7}$$

Máme tedy soustavu tří lineárně nezávislých rovnic (5), (6), (7) pro dva parametry a, b. Tedy van der Waalsova rovnice nepopisuje reálný plyn zcela přesně.

Vydělíme-li rovnice (6), (7) mezi sebou, získáme vztah pro koeficient b:

$$b = \frac{1}{3}V_k = \frac{RT_k}{8P_k} \tag{8}$$

Dosazením do (6) získáme vztah pro koeficient a:

$$a = \frac{9}{8}RT_kV_k = \frac{27R^2T_k^2}{64P_k} \tag{9}$$

[1]Zápočtový projekt na předmět OFY031 Termodynamika a statistická fyzika v zimním semestru akademického roku 2004/2005.

4. Teorém korespondujících stavů

Kritický bod může sloužit jako referenční stav pro porovnání vlastností různých plynů. Zavedeme-li tzv. redukované souřadnice, tj. veličiny definované jako poměr hodnoty stavové veličiny a její kritické hodnoty, dostaneme redukovaný tvar van der Waalsovy stavové rovnice:

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right)(3v - 1) = 8\tau, \tag{10}$$

kde

$$p = \frac{P}{P_k}, \quad v = \frac{V_m}{V_k}, \quad \tau = \frac{T}{T_k} \tag{11}$$

jsou po řadě redukovaný tlak p, redukovaný objem v a redukovaná teplota τ.

V redukovaném tvaru van der Waalsovy rovnice nevystupují explicitně žádné parametry, které by charakterizovaly individuální vlastnosti plynu, a proto by měla mít univerzální platnost, obdobně jako má rovnice (1).

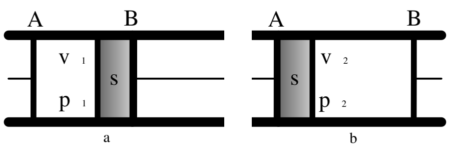
Předchozí úprava stavové rovnice vedla van der Waalse k vyslovení teorému korespondujících stavů, podle kterého existuje univerzální funkce redukovaných stavových veličin

$$f(p, v, \tau) = 0 \tag{12}$$

popisující přesně chování soustavy. Pomocí tohoto teorému lze odhadnout vlastnosti látky jen z malého počtu obvykle snadno dostupných údajů. Explicitní tvar funkce (12) není znám, existuje pouze řada aproximativních výrazů, z nichž jeden představuje rovnice (10).

5. Joule-Thomsonův koeficient

Jednou z možností, jak dokázat existenci mezimolekulárních sil, je Joulův-Thomsonův jev. Je modifikací Gay-Lussacova pokusu, ve kterém plyn expandoval do vakua a sledovala se změna jeho teploty.



Obr. 1.— Uspořádání Joule-Thomsonova experimentu

V roce 1852 zopakovali Joule a Thomson Gay-Lussacova měření s přesnější aparaturou pro měření teploty. Plyn protlačovali přes pórovitou přepážku s malou tepelnou vodivostí - uspořádání viz Obr.1. Tato přepážka zaškrcovala proud plynu natolik, že na levé a pravé straně přepážky byl výrazně rozdílný tlak. Pohyb pístů A a B umožňoval udržet tlaky P_1 a P_2 vlevo a vpravo od přepážky konstantní. Celé zařízení bylo adiabaticky izolováno.

Předpokládejme, že na začátku byl veškerý plyn na levé straně nádoby a zaujímal objem V_1 při tlaku P_1 a teplotě T_1 (viz Obr.1a). Silovým působením na píst A přetlačíme plyn do druhé části nádoby. Na píst B působí taková síla, aby tlak v pravé části nádoby byl P_2. Je-li $P_2 < P_1$, je $F_1 > F_2$ a plyn zaujme po průchodu přepážkou objem $V_2 > V_1$. Dojde k adiabatické expanzi plynu. Pro změnu vnitřní energie plyne z prvního termodynamického zákona, že

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -(P_2V_2 - P_1V_1) \tag{13}$$

Přeskupme levou a pravou rovnici tak, aby na každé straně byly pouze členy se stejným indexem a spatříme, že se jedná o isoentalpický děj:

$$H_2 = U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1 = H_1 \tag{14}$$

Přesná měření ukázala, že se teplota plynu při isoentalpické expanzi obecně mění. Kvantitativně se změna teploty reálného plynu charakterizuje Joule-Thomsonovým koeficientem μ definovaným

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = (T\alpha_P - 1)\frac{V}{C_P}, \tag{15}$$

kde

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \tag{16}$$

Joule-Thomsonův koeficient může být buď kladný, ochlazuje-li se plyn při snížení tlaku ($T_1 > T_2$), nebo záporný, dojde-li k ohřevu plynu ($T_1 < T_2$). U každého plynu existuje inverzní teplota T_i, při které koeficient mění znaménko. Inverzní teplota závisí především na druhu plynu, je však i funkcí jeho tlaku.

Ke vztahu (15) se můžeme pomocí isoentalpických úvah dostat následujícím způsobem: Vyjádříme si diferenciál entalpie pomocí jeho přirozených proměnných:

$$0 = \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P, \tag{17}$$

použijeme vyjádření entropie jako $S = S(T, P)$:

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P = \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T + V\alpha_P\mathrm{d}P \tag{18}$$

a dosadíme do (17):

$$0 = \mathrm{d}H = C_P \mathrm{d}T + V(1 - T\alpha_P)\mathrm{d}P \qquad (19)$$

Takto jsme si odvodili vztah pro diferenciál entalpie jako funkci diferenciálů teploty a tlaku a nyní již můžeme vyjádřit Joule-Thomsonův koeficient jako v rovnici (15).

6. $P{-}T$ diagram v redukovaných souřadnicích

V této části si budeme hrát s parciálními derivacemi, a tak si pro začátek připomeneme pravidla pro jejich počítání:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \qquad (20)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \qquad (21)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \qquad (22)$$

6.1. Odvození vztahu $p(\tau)$ pro $\mu = 0$

Při derivování vycházet z redukovaného tvaru van der Waalsovy rovnice (10). Redukované veličiny hrají roli naškálovaných neredukovaných veličin, a tedy nejsou bezrozměrné a mají stejnou jednotku jako neredukovaná veličina. Vyjádřeme si $\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p$ (použijeme pravidlo (22) a rovnici (10)):

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \tau}\right)_p = \frac{\frac{8}{3}/\left(v - \frac{1}{3}\right)}{\frac{8}{3}\tau/\left(v - \frac{1}{3}\right)^2 - 6/v^3} \qquad (23)$$

Dle vztahu (15) platí

$$\mu = 0 \;\Leftrightarrow\; T\alpha_P = 1 \qquad (24)$$

Řešením předchozí rovnice si zparametrizujeme $v(t)$:

$$v = \frac{\pm 2\sqrt{3t} - 9}{4t - 27} \qquad (25)$$

Dosazením této parametrizace do rovnice (10) zjistíme, že sada řešení pro znaménko + implikuje pouze záporné hodnoty tlaku. Definujeme-li veličiny T, P, V jako nezáporné, budeme se nadále zabývat pouze parametrizací se znaménkem -:

$$p(t)\big|_{\mu=0} = \sqrt{\frac{3}{t}}\left(2\sqrt{3t} - 9\right)\left(\sqrt{3t} - 2t\right) \qquad (26)$$

6.2. Odvození vztahu $p(\tau)$ pro $\mu \neq 0$

Odvození vztahu $p(\tau)$ pro $\mu \neq 0$ není tak přímočaré jako v případě $\mu = 0$. Vztah (15) mohu upravit do tvaru

$$\mu = \mathcal{P}(v,t) \cdot \frac{1}{C_p}, \quad \mathcal{P} \text{ je lomený výraz.} \qquad (27)$$

Vzhledem k definici C_P ve vztahu (16) se mi nepodařilo nalézt jednoduché vyjádření $C_P(p, v, \tau)$, musím tedy přistoupit k aproximacím. Mám-li zobrazit křivku, na které platí $\mu =$ konst., musí existovat taková sada parametrů v, t, pro které platí buď $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v,\tau} = 0$, nebo $\frac{\partial C_P}{\partial v,\tau} = 0$. Pro jednoduchost předpokládám $C_P = C_P(v, \tau, p) =$ konst., tedy pro jednoduchost počítám $\frac{\partial \mu}{\partial v,\tau} =$ konst. a pak hledám takovou konst., pro niž mohu vyjádřit závislost $v(t)$. To se mi povedlo pro $\mathcal{P} = 0, 1, 2$, dále pro $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} = 0$. Derivace $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \tau}$ nepřinesly pro žádné hodnoty konst. kýžené výsledky. Považuji-li hodnotu C_P za kladnou, získala jsem tak několik křivek pro různé kladné hodnoty Joule-Thomsonova koeficientu μ. Pokud považuji hodnotu C_P za zápornou, získala jsem několik křivek pro různé záporné hodnoty Joule-Thomsonova koeficientu μ. Křivky jsou znázorněny v Obr. 2 .

6.3. $P - T$ diagram pro dusík

Využiji stavovou rovnici pro dusík ve tvaru (2). Mohu si vyjádřit koeficienty a a b:

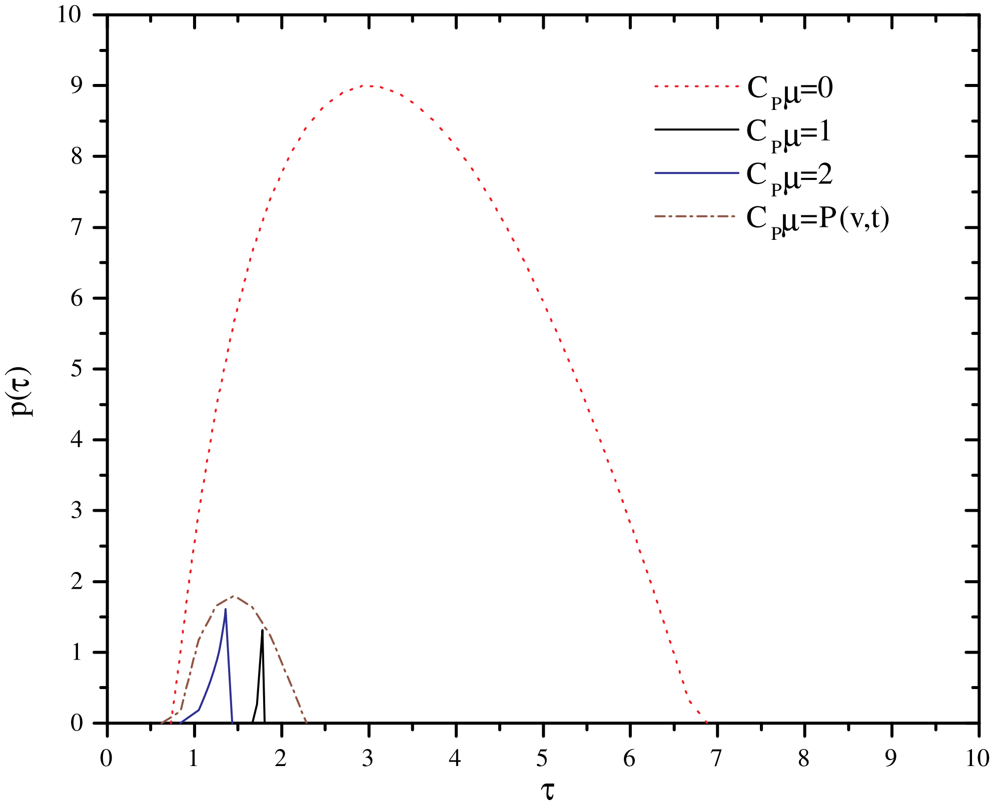
$$a = 0,137, \qquad b = 3,868 \cdot 10^{-5} \qquad (28)$$

Nyní analogickým postupem jako pro obecný van der Waalsův plyn mohu zobrazit křivky pro vybrané hodnoty Joule-Thomsonova koeficientu. Domnívám se, že pokud si čtenář uvědomí, že graf $p(\tau)$ je v redukovaných souřadnicích, tj. ve škálovaných souřadnicích P, T, není třeba kreslit další obrázek. Obrázek 2 vznikl zobecněným řešením van der Waalsovy rovnice stavového plynu, tedy pro dusík bude vypadat velice podobně.

Literatura

Svoboda, E., Bakule, R., *Molekulová fyzika*, Academia, Praha, 1992.

This 2-column preprint was prepared with the AAS LaTeX macros v5.0.



Obr. 2 - Diagram $p - \tau$ Joule-Thomsonova koeficientu pro van der Waalsův plyn. Na osách jsou redukované souřadnice $p = \frac{P}{P_c}$ a $\tau = \frac{T}{T_c}$ Modrá křivka odpovídá hodnotě $\mu = 0$, tedy Joule-Thomsonově koeficientu ideálního plynu; tato křivka byla získána analytickým řešením rovnice (15). Další křivky byly získány aproximací $C_P =$ konst. a $\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial v} = 0, 1, 2$.