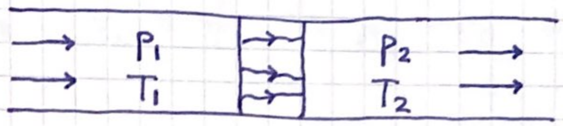
5.5 Joule-Thomson-koeffisienten

Kap. 2.11: Fluid presses gjennom ekspansjonsventil:



Gir isentalpisk trykkfall; trenger avkjøling. (kjøleskap!)
Fortegnet på $\mu_{JT} = (\partial T/\partial p)_H$ avgjør.
Med syklisk regel:

$$\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}_{\mu_{JT}} \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} = -1$$

dvs:

$$\mu_{JT} = -C_p^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

Et par generelle råd ved termodynamiske krumspring:

(i) Få inn deriverte av potensialer, ikke deriverte med et potensial holdt konstant.

(ii) Når V og T er variable, innfør F.
Når p og T er variable, innfør G.

Her:
Variable er p og T $\Rightarrow$ vi innfører $G = H - TS$,
dvs $H = G + TS$. Da er

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$$\overset{(5.67)}{=} V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overset{(5.8)}{=} V(1 - T\cdot\alpha_V)$$

Dermed: $\boxed{\mu_{JT} = \dfrac{V\cdot(T\alpha_V - 1)}{C_p}}$

Ideell gass: $\alpha_V = \frac{1}{T} \Rightarrow \mu_{JT} = 0 \Rightarrow$ Verken avkjøling eller oppvarming.

<u>van der Waals tilstandsligning</u>

J. D. van der Waals, NP 1910

Justering av ideell gass tilstandsligning,

$$pV = nRT \;; \quad \text{for } n = 1 \text{ mol: } pV = RT,$$

for å ta hensyn til:

(i) Molekylene er ikke punktpartikler. Hvis 1 mol med molekyler okkuperer et volum b, må V erstattes med $V - b$ = tilgjengelig volum for et gitt molekyl.

Dermed:
$$p = \frac{RT}{V-b}$$

(ii) Svak tiltrekning mellom molekylene gir redusert trykk mot beholderens vegger (og dermed overalt i fluidet). Den tiltrekkende kraften øker typisk med avtagende avstand mellom molekylene, dvs med avtagende volum. Dessuten: N molekyler tiltrekkes av $N-1$ molekyler, slik at trykkreduksjonen blir proporsjonal med $1/V^2$.

Dermed:

$$\boxed{p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}}$$ van der Waals tilstandsligning for 1 mol

μ_{JT} for van der Waals fluid:

Vi trenger $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p^{-1}$, der $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ er enklest å regne ut, siden

$$T(V,p) = R^{-1}\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b),$$

som gir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = R^{-1}\left[p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}\cdot(V-b)\right]$$

$$= R^{-1}\left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3}\right]$$

Dermed:

$$\mu_{JT} = C_p^{-1}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]$$

$$= C_p^{-1}\left\{\frac{RT}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3}} - V\right\}$$

Ønsker her å skille parameterområder som gir hhv $\mu_{JT} > 0$ (avkjøling) og $\mu_{JT} < 0$ (oppvarming).

Det gjør <u>inversjonskurven</u>

$$p(T) \text{ som gir } \mu_{JT} = 0$$

Da er

$$\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} = \frac{RT}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{2a(V-b)}{V^3} = RT\left(\frac{1}{V-b} - \frac{1}{V}\right) = \frac{RTb}{V(V-b)}$$

$$\Rightarrow \frac{RTb}{2a} = \left(\frac{V-b}{V}\right)^2 = \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2$$

Med $T_0 = \frac{2a}{Rb}$: $\sqrt{T/T_0} = 1 - b/V \Rightarrow V = \frac{b}{1-\sqrt{T/T_0}}$

Setter inn $V = \dfrac{b}{1-\sqrt{T/T_0}}$ i $p(T,V)$:

$$p(T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT/b}{[1-\sqrt{T/T_0}]^{-1} - 1} - \frac{a}{b^2}[1-\sqrt{T/T_0}]^2$$

Her er: $RT/b = (a/b^2)\cdot 2T/T_0$

$$[1-\sqrt{T/T_0}]^{-1} - 1 = \sqrt{T/T_0}/(1-\sqrt{T/T_0})$$

$$\Rightarrow p(T) = \frac{a}{b^2}\left\{\frac{2T}{T_0}\cdot\frac{1-\sqrt{T/T_0}}{\sqrt{T/T_0}} - [1-2\sqrt{T/T_0}+T/T_0]\right\}$$

$$= \frac{a}{b^2}\left\{-1 + 4\sqrt{\frac{T}{T_0}} - 3\frac{T}{T_0}\right\}$$

Med dimensjonsløse størrelser $\tilde{p} = b^2 p/a$ og $t = \sqrt{T/T_0}$:

$$\tilde{p}(t) = -3t^2 + 4t - 1$$