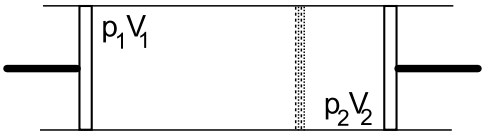
1. Joule-Thompsonův pokus



Mějme plyn uzavřený v izolované trubici rozdělené porézní přepážkou a opatřenou dvěma pohyblivými písty (viz obrázek). Chceme-li protlačit plyn z jedné části do druhé, je nutné působit na první píst silou a tím dodávat energii. Protlačíme-li všechen plyn z první části do druhé, vykonáme práci $W = p_1V_1$ (předpokládáme izobarický děj, tj. dostatečně pomalé protlačování). Na druhém konci válce vykonala soustava práci $W = p_2V_2$. Vzhledem k adiabatické izolaci trubice soustava nepřijala ani neodevzdala teplo.

Budeme-li uvažovat ideální plyn, jehož vnitřní energie nezávisí na objemu, musí $p_1V_1 = p_2V_2$

Vezměme si nyní reálný plyn. Proveďme infinitezimální posun prvního pístu. Tlaky jsou konstantní, $p_1 > p_2$. Potom

$$\eth Q = dU + \eth W = 0 \qquad \Rightarrow \qquad dU = -dW = -(p_1 dV_1 + p_2 dV_2)$$

Připomeňme, že $dV_1 < 0$. Protlačíme-li všechen plyn bude změna vnitřní energie

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = -\int_{V_1}^{0} p_1 dV_1 - \int_0^{V_2} p_2 dV_2 = p_1V_1 - p_2V_2$$

z čehož plyne, že

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1 \qquad \Rightarrow \qquad H_2 = H_1$$

neboli, že entalpie při procesu zůstává konstantní. Vypočítejme nyní změnu teploty v závislosti na změně tlaku při průchodu plynu přepážkou. Vyjádřeme si proto entalpii v proměnných T a p:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = dH = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

a upravme na

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$$

Jelikož změna entalpie představuje výměnu energie čistě ve formě tepla, platí

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p$$

můžeme psát, že

$$\lambda = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

Veličina λ se nazývá *diferenciální Joule-Thompsonův koeficient*. Jelikož C_p je vždy kladné, její znaménko závisí na výrazu $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$.

Ukazuje se, že pro každý plyn existuje jistá teplota T_i, tzv. *teplota inverze*, pro kterou platí:

- Byla-li před stlačením teplota $T_1 > T_i$, pak po stlačení má plyn teplotu $T_2 > T_1$, plyn se zahřívá a $\lambda > 0$
- Byla-li před stlačením teplota $T_1 < T_i$, pak po stlačení má plyn teplotu $T_2 < T_1$, plyn se ochlazuje a $\lambda < 0$
- Byla-li teplota $T_1 = T_i$, po průchodu plynu přepážkou se nemění a $\lambda = 0$.

Tohoto faktu se využívá v praxi ke zkapalňování plynů. Ke zkapalnění plynu je třeba dostat molekuly dostatečně blízko k sobě a snížit jejich střední energii. To nám toto uspořádání umožňuje.

1.1. **Van der Waalsův plyn v J.-T. pokusu.** Prověřme, co udělá (téměř) reálný plyn v Joule-Thompsonově pokusu. Nejprve si ale upravme vztah pro λ:

$$dH = TdS + Vdp = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT\right] + Vdp = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right] dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(p,T)} \underbrace{=}_{II.Maxwell.vzt.} \frac{\partial(V,p)}{\partial(p,T)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$dH = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Výraz v hranaté závorce je jen jinak zapsaný $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ a proto

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

Zkontrolujme ideální plyn, jež má stavovou rovnici $pV = nRT$.

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - T\frac{nR}{p} = V - V = 0$$

U IP je opravdu $\lambda = 0$ nezávisle na teplotě.

Nyní Van der Waalsův plyn. Stavová rovnice VdW plynu je $\left(p + \frac{An^2}{V^2}\right)(V - nB) = nRT$ Z této rovnice se ale bude jen těžko vyjadřovat V, došli bychom k polynomu třetího stupně. Proto rovnici implicitně zderivujeme podle T s tím že $V(T,p)$ a $p = konst.$ Z toho určíme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{\frac{RT}{V-B} - 2A\frac{V-B}{V^3}}$$

$$\lambda = \frac{1}{C_p}\left[V - \frac{RT}{\frac{RT}{V-B} - 2A\frac{V-B}{V^3}}\right]$$

Strašlivý výraz. Zjistěme alespoň, jaká je hodnota T_i. Po nějakých úpravách a položení $\lambda = 0$ dostáváme:

$$T_i = \frac{2A}{RB}\left(\frac{V-B}{V}\right)^2$$

a je-li $V \gg B$, pak $T_i = \frac{2A}{RB}$. Ovšem obecněji chceme závislost T_i na tlaku, protože pro J.-T. pokus jsou tlak a teplota přirozenými proměnnými. Proto si označíme

$$X = \frac{V-B}{V} = \sqrt{\frac{T_i RB}{2A}}$$

upravíme si VdW rovnici na

$$\left(pV + \frac{A}{V}\right)\frac{V-B}{V} = \left(RT\frac{B}{2A}\right)\frac{2A}{B}$$

vyjádříme V v závislosti na X

$$V = \frac{B}{1-X}$$

a dosadíme:

$$pV + \frac{A}{V}X = X^2\frac{2A}{B}$$

$$\left(\frac{Bp}{1-X} + \frac{A}{B}(1-X)\right) = X\frac{2A}{B}$$

To dává kvadratickou rovnici

$$3X^2 - 4X + C = 0 \qquad\qquad C = \frac{B}{A}\left(Bp + \frac{A}{B}\right)$$

Její kořeny jsou dva (vyčíslovat je nebudeme). Na první pohled dvě teploty inverze vypadají nesmyslně, ale při té nižší z nich je plyn už v kapalné fázi. Takže zbývá jedna a je to v pořádku.