

<b>X JOULEN JA THOMSONIN ILMIÖ .....</b>	<b>226</b>
<b>10.1 Ideaalikaasun tilanyhtälö ja sisäenergia .....</b>	<b>226</b>
<b>10.2 van der Waals' in kaasun sisäenergia .....</b>	<b>227</b>
10.2.1 Reaalikaasun energiayhtälö.....	227
10.2.2 van der Waalsin kaasun entropia.....	229
10.2.2 van der Waalsin kaasun sisäenergia.....	231
<b>10.3 Joulen ilmiö .....</b>	<b>231</b>
<b>10.4 Joulen ja Thomsonin ilmiö .....</b>	<b>232</b>
10.4.1 Koejärjestely .....	232
10.4.2 Ideaalikaasu .....	234
10.4.3 Reaalikaasu .....	234
10.4.4 Entropian ja entalpian differentiaalit muuttujien $p$ ja $T$ avulla.....	234
10.4.5 Joulen ja Thomsonin ilmiö van der Waalsin kaasulle .....	236

# X Joulen ja Thomsonin ilmiö

## 10.1 Ideaalikaasun tilanyhtälö ja sisäenergia

Systeemin sisäenergia on tilanfunktio, joka yhdessä tilanyhtälön kanssa määrää yksikäsitteisesti  $pVT$ -systeemin termodynaamiset ominaisuudet. Aiemmin olemme todenneet ideaalikaasun sisäenergian riippuvan vain lämpötilasta. Ideaalikaasun sisäenergian muoto johdettiin kuitenkin kineettisestä kaasuteoriasta eikä makroskooppisen termodynamiikan tilanyhtälöstä. Periaatteessa myös ideaalikaasun sisäenergia pitäisi määrätä kokeellisesti, jos haluamme pitäytyä makroskooppisen termodynamiikan lähestymistavassa. Harvoilla kaasuilla tehdyt suorat mittaukset ovatkin osoittaneet sisäenergian riippuvan mittaustarkkuuden rajoissa vain lämpötilasta. Kun kokeellisesti on ensin havaittu sisäenergian olevan vakiolämpötilassa riippumaton tilavuudesta, on helppo osoittaa, että sisäenergia on muotoa  $U = \nu c_V T + \text{vakio}$ . Gay-Lussac-Joule-kokeessa mitataan kaasun lämpötilan muutos kaasun purkautuessa adiabaattisesti tyhjiöön. Kokeessa havaittiin kaasun lämpötilan säilyvän vakiona, joten

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0. \quad (10.1)$$

Osoitamme aluksi, että tästä seuraa sisäenergian riippumattomuus tilavuudesta. Liitteessä C (yht. C.16) on osoitettu, että  $pVT$ -systeemille pätee derivoinnin ketjusääntö

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1. \quad (10.2)$$

Ominaislämmölle vakio-tilavuudessa pätee  $c_V = \nu^{-1}(\partial U / \partial T)_V$  (ks. yhtälö 7.33), joten saamme yhtälöstä 10.2

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\nu c_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U. \quad (10.3)$$

Koska ominaislämpö on aina äärellinen, saamme yhdistämällä 10.1 ja 10.3

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (10.4)$$

joten ideaalikaasun sisäenergia on riippumaton tilavuudesta. Sisäenergian kokonaisdifferentiaali voidaan siis kirjoittaa

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \nu c_V dT,$$

josta integroimalla kiinteästä referenssipisteestä  $p_0, T_0, V_0$  pisteeseen  $p, V, T$  saamme

$$U = U_0 - \nu c_V T_0 + \nu c_V T = \nu c_V T + \text{vakio}, \quad (10.5)$$

mikä on vakiotekijää lukuun ottamatta sama kuin kineettisen teorian antama tulos. Kineettinen teoria on kuitenkin yleisempi kuin termodynamiikka, johon sisäenergia 10.5 perustuu, sillä kineettisen tarkastelun avulla voimme myös johtaa lausekkeen ideaalikaasun ominaislämmölle. Esimerkiksi yksiatomiselle ideaalikaasulle saadaan kineettisen teorian perusteella  $c_V = (3/2)R$ . Termodynaamisessa yhtälössä 10.5  $c_V$  on empiirisesti määrättävä vakio.

## 10.2 van der Waals' in kaasun sisäenergia

Reaalikaasun sisäenergia riippuu myös tilavuudesta, sillä molekyylien attraktiivisen kaukovoorovaikutuksen takia molekyylien keskimääräinen etäisyys vaikuttaa molekyylien keskimääräiseen potentiaalienergiaan. Reaalikaasujen termodynaamisten ominaisuuksien määrittämiseksi on siis kaasun tilanyhtälön lisäksi tunnettava sisäenergian riippuvuus kahdesta riippumattomasta tilanmuuttujasta, esimerkiksi lämpötilasta ja tilavuudesta.

### 10.2.1 Reaalikaasun energiayhtälö

Johdamme aluksi tärkeän aputuloksen, jota käytämme myöhemmin tehtävien ratkaisemisessa. Seuraavassa käytetään hyväksi  $pVT$  systeemin entropiaa. Entropian termodynaamisen määritelmän ja ensimmäisen pääsäännön mukaan

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV). \quad (10.6)$$

Toisaalta tiedämme, että sisäenergiaa voidaan pitää muuttujien  $T$  ja  $V$  funktiona, joten sen kokonaisdifferentiaali voidaan esittää muodossa

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (10.7)$$

Yhdistämällä 10.6 ja 10.7 saamme

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]dV. \quad (10.8)$$

Myös entropia on tilanfunktio  $S(T, V)$ , joten

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (10.9)$$

Koska  $T$  ja  $V$  ovat riippumattomia muuttujia, on niiden differentiaalien  $dT$  ja  $dV$  kertoimien yhtälöissä 10.8 ja 10.9 oltava samat:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \end{aligned} \quad (10.10)$$

Koska  $T$  ja  $V$  ovat riippumattomia muuttujia, toisen kertaluvun ristiderivaatat toteuttavat yhtälön

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}, \quad (10.11)$$

ts. derivaatta on riippumaton derivointijärjestyksestä. Derivoidaan nyt ylempi yhtälöistä 10.10  $V$ :n suhteen ja alempi  $T$ :n suhteen, vähennetään näin saadut yhtälöt puolittain toisistaan. Vasen puoli = 0 yhtälön 10.11 perusteella ja oikealta puolelta saadaan

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} - \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] + \frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] = 0. \quad (10.12)$$

Supistamalla ja siirtämällä termejä puolelta toiselle saamme

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (10.13)$$

Lämpökapasiteettien määritelmän yhteydessä olemme aiemmin johtaneet yhtälön

$$c_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad (10.14)$$

Yhtälöiden 10.13 ja 10.14 avulla voidaan sisäenergian differentiaali 10.7 esittää muodossa

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \nu c_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV. \quad (10.15)$$

Yhtälöä 10.15 voidaan kutsua reaalikaasun energiayhtälöksi. Yhtälöstä 10.15 voidaan puolittain integroimalla johtaa reaalikaasun sisäenergian lauseke jos (1) differentiaalın  $dV$  kerroin on riippumaton lämpötilasta ja (2)  $c_V$  on riippumaton tilavuudesta. Paine ja sen derivaatta lämpötilan suhteen saadaan ratkaistua tilanyhtälöstä. Palaamme sisäenergian lausekkeeseen myöhemmin ja johdamme yhtälön 10.15 avulla ensin van der Waalsin kaasun entropian lausekkeen.

### 10.2.2 van der Waalsin kaasun entropia

Johdamme seuraavaksi energiayhtälön 10.15 avulla lausekkeen van der Waalsin kaasun entropialle. Osoitamme, että myös van der Waalsin kaasun entropia ja sisäenergia voidaan määrätä vakiotekijää lukuun ottamatta, jos tunnemme van der Waalsin kaasun ominaislämmön  $c_V$ .

Osoitamme aluksi, että  $c_V$  ei riipu kaasun ominaistilavuudesta. Ensimmäisen pääsäännön perusteella

$$dS = \frac{(dU + pdV)}{T} = \nu c_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (10.16)$$

Entropian ristiderivaattojen tulee olla riippumattomia derivointijärjestyksestä, joten saamme

$$\left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{v c_V}{T} \right) \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right) \right]_V \Rightarrow v \left( \frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V. \quad (10.17)$$

Van der Waalsin kaasun tilanyhtälöstä

$$\left[ p + a \left( \frac{v}{V} \right)^2 \right] (V - vb') = vRT \quad (10.18)$$

saamme

$$\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0, \quad (10.19)$$

sillä vakiotilavuudessa van der Waalsin kaasun paine riippuu lämpötilasta lineaarisesti. Yhtälöistä 10.17 ja 10.19 seuraa, että  $c_V$  on riippumaton tilavuudesta. Tilanyhtälöstä saamme edelleen

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{vR}{V - vb'}, \quad (10.20)$$

Sijoittamalla yhtälö 10.20 yhtälöön 10.16 huomaamme, että entropian differentiaali separoituu lämpötilasta ja tilavuudesta riippuviin osiin. Integroimalla yhtälö 10.18 referenssipisteestä  $p_0, T_0, V_0$  pisteeseen  $p, V, T$  saamme

$$S - S_0 = v \int_{T_0}^T \frac{c_V}{T} dT + vR \int_{V_0}^V \frac{dV}{(V - vb')}. \quad (10.21)$$

Jos ominaislämpö  $c_V$  on likimain vakio yhtälö 10.21 voidaan integroida. Keräämällä integraalien alarajaan liittyvät vakiotermit yhteen saadaan

$$S = v c_V \ln T + vR \ln(V_m - b') + v \text{vakio}. \quad (10.22)$$

Yhtälössä 10.22 esiintyvä vakio  $S_{m0} - c_V \ln T_0 - R \ln(V_{m0} - b')$  on riippumaton ainemäärästä. Kokonaisentropia saadaan kertomalla yhtälö 10.22

moolimäärällä. Huomattakoon, että myös entropian lausekkeessa 10.22 esiintyvä vakio tulee tällöin verrannolliseksi moolimäärään, jotta entropia olisi ekstensiivinen suure.

### 10.2.2 van der Waalsin kaasun sisäenergia

Sisäenergian lauseke johdetaan samaan tapaan kuin entropian. Sijoittamalla yhtälö 10.20 sisäenergian differentiaaliin 10.15 saamme sisäenergialle moolia kohden

$$dU = \nu c_V dT + a' \frac{\nu}{V^2} dV. \quad (10.23)$$

Differentiaali separoituu jälleen lämpötilan ja tilavuuden sisältäviin osiin. Integroimalla yhtälö (10.23) referenssipisteestä  $p_0, T_0, V_0$  pisteeseen  $p, V, T$  saamme

$$U - U_0 = \nu \int_{T_0}^T c_V dT - a' \nu^2 \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right). \quad (10.24)$$

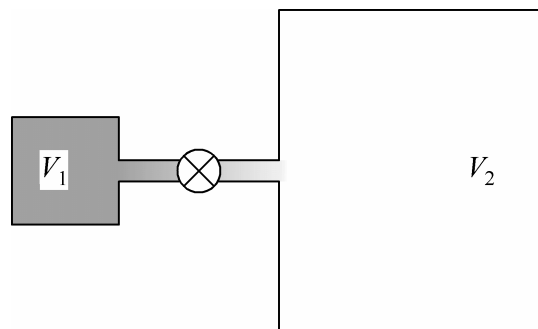
Jos ominaislämpöä voidaan pitää vakiona, saamme

$$U = \nu c_V T - a' \frac{\nu^2}{V} + \nu \times \text{vakio}, \quad (10.25)$$

missä esiintyvä vakio  $= U_{m0} - c_V T_0 + (a'/V_{m0})$  on riippumaton ainemäärästä.

## 10.3 Joulen ilmiö

Joulen tai Gay-Lussac-Joulen ilmiöllä tarkoitetaan reaalikaasun jäähtymistä sen purkautuessa tyhjiin. Koejärjestelyssä kaasu on aluksi pienessä säiliössä, josta se pääsee purkautumaan toiseen tilavuudeltaan mahdollisimman suureen säiliöön esimerkiksi hanan kautta ks. Kuva 10-



**Kuva 10-1** Kaasun vapaa adiabaattinen purkautuminen tyhjiin. Kaasu on aluksi suljettuna vasempaan säiliöön. Lopputilassa kaasun tilavuus on astioiden yhteinen tilavuus.

1. Koska kaasun purkautumista suurempaan säiliöön ei rajoita ulkoisen paineen tukema massaton seinä, kaasu ei tee työtä

purkautumisen aikana. Oletamme lisäksi, että purkautuminen tapahtuu adiabaattisesti (muttei välttämättä kvasistaattisesti), joten kaasun sisäenergia on vakio. Kaasun lämpötilan muutoksen laskemiseksi on tunnettava kaasun energiayhtälö. van der Waalsin kaasun sisäenergian avulla voimme kirjoittaa

$$U_{m1}=U_{m2} \Rightarrow c_V T_1 - \frac{a'}{V_{m1}} = c_V T_2 - \frac{a'}{V_{m2}}, \quad (10.26)$$

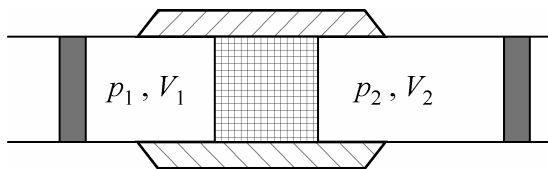
josta ratkaisemalla

$$T_2 - T_1 = \frac{a'}{c_V} \left( \frac{1}{V_{m2}} - \frac{1}{V_{m1}} \right). \quad (10.27)$$

**Esimerkki 10.1.** Yksi mooli happea on aluksi 1,0 l tilavuudessa ja 300 K lämpötilassa. Kaasu pääsee purkautumaan vapaasti hanan kautta 10 l suuruiseen tyhjään tilaan. Kaasu on lämpöeristetty laajenemisen aikana. Mikä on kaasun lämpötila, kun kaasu on jälleen tasapainossa lopputilavuuden ollessa 1 l.

Sijoittamalla yhtälöön 10.27  $a' = N_A^2 a = 0.138 \text{ Pam}^6/\text{mol}^2$  ja  $c_V \cong (5/2)R$  saamme  $T_2 = 294 \text{ K}$ . Kaasu siis jäähtyy laajetessaan. Voidaan ajatella, että osa liike-energiasta käytetään molekyylien vetämiseen kauemmas toisistaan, jolloin "lämpöliikkeen" energia pienenee ja lämpötila laskee. Huomaa, että käytimme ideaalikaasun lämpökapasiteettia, mikä on approksimaatio.

## 10.4 Joulen ja Thomsonin ilmiö



**Kuva 10-2** Kaasun virtaus adiabaattisesti huokoisen tulpan läpi.

### 10.4.1 Koejärjestely

Tarkastelemme kuvan 10.2 mukaista koejärjestelyä. Kaasua johdetaan putkessa olevan huokoisen tulpan läpi siten, että paine laskee arvosta  $p_1$  arvoon  $p_2$ . Putki ja siinä oleva



tulppa ovat täysin lämpöeristetyt. Kaasun lämpötilan muutosta sen virratessa tulpan läpi kutsutaan Joulen ja Thomsonin ilmiöksi. Käytännön koejärjestelyssä säädetään ensin paineet  $p_1$  ja  $p_2$  vakioiksi, jonka jälkeen mitataan näitä paineenarvoja vastaava kaasun lämpötilan muutos. Kaasun ei ole tulpan sisällä termodynaamisessa tasapainotilassa. Jos tulppa on eristetty, voimme kuitenkin käyttää energian säilymislakia.

Tietty määrä kaasua vaatii tulpan vasemmalla puolella tilavuuden  $V_1$  paineen ollessa  $p_1$ , tulpan jälkeen oikealla puolella sama kaasumäärä vaatii tilavuuden  $V_2$  paineen ollessa  $p_2$ . Voidaan olettaa, että tulpan sisällä on kulloinkin hyvin pieni määrä kaasua.

Tarkastellaan kaasun sisäenergian muutosta. *Oletamme, että virtausnopeus on molemmilla puolin tulppaa niin pieni, ettei kaasun massakeskipisteen nopeuden muutoksella ole merkitystä.* Olkoon vastaavat energiat ennen ja jälkeen tulpan  $U_1$  ja  $U_2$ . Kaasun liikkeessa tulpan läpi vasemmalta vaikuttava voima työntää kaasua oikealle ja tekee työn

$$W_1 = s_1 F_1 = s_1 p_1 A_1 = V_1 p_1 \quad (10.28)$$

missä  $s_1$  ja  $A_1$  ovat kaasuvolyymien  $V_1$  pituus ja poikkipinta-ala.

Vastaavasti oikealla puolella kaasun siirtymistä *vastustaa* voima  $F_2 = p_2 A_2$ , jonka tekemä työ on negatiivinen (siirtymä on vastakkaiseen suuntaan voimaan nähden):

$$W_2 = s_2 F_2 = s_2 p_2 A_2 = V_2 p_2 \quad (10.29)$$

missä  $s_2$  ja  $A_2$  ovat kaasuvolyymien  $V_2$  pituus ja poikkipinta-ala.

Kaasun liikkeessa tulpan läpi sisäenergia muuttuu siis määrällä

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_1 - W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Tästä saadaan ryhmittelemällä

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (10.30)$$

ts. sanoen entalpia  $H = U + pV$  on vakio kaasun virratessa tulpan läpi.

### 10.4.2 Ideaalikaasu

Tarkastellaan aluksi ideaalikaasua. Oletetaan vapausasteiden lukumääräksi  $f$ . Sisäenergia on  $U = \frac{1}{2}f\nu RT$ , joten käyttämällä ideaalikaasun tilanyhtälöä entalpiaksi saadaan

$$H = U + pV = \frac{1}{2}f\nu RT + \nu RT = \frac{1}{2}(f+2)\nu RT.$$

Toisaalta entalpia on vakio, joten tästä seuraa, että myös lämpötila on vakio - ideaalikaasu ei jäähydy virratessaan huokoisen tulpan läpi.

### 10.4.3 Reaalikaasu

Entalpiain differentiaali voidaan esittää muodossa

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0, \quad (10.31)$$

joten entalpiain ollessa vakio

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}. \quad (10.32)$$

Jos paine laskee tulpassa ( $dp < 0$ ), huomaamme, että kun  $\mu > 0$  kaasu jäähtyy. Jos taas  $\mu < 0$  kaasu lämpenee kulkiessaan tulpan läpi. Suuretta  $\mu$  kutsutaan Joulen ja Thomsonin kertoimeksi. Määräämme seuraavaksi tämän kertoimen arvon van der Waalsin kaasulle.

### 10.4.4 Entropian ja entalpiain differentiaalit muuttujien $p$ ja $T$ avulla

Johdamme seuraavaksi tärkeän aputuloksen. Entropian määritelmän ja I pääsäännön avulla saamme

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}[dU + d(pV)] = \frac{1}{T}(dH - Vdp) \quad (10.33)$$

yhdistämällä 10.31 ja 10.33 saadaan

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp. \quad (10.34)$$

Koska entropia on tilanfunktio  $S(T, P)$ , pätee aina

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (10.35)$$

Koska  $dT$  ja  $dp$  yhtälöissä 10.34-10.35 ovat mielivaltaiset, ne ovat yhtäaikaaisesti voimassa vain jos

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{T} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \\ \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right]. \end{aligned} \quad (10.36)$$

Derivoimme ensimmäisen yhtälöistä 10.36 paineen suhteen vakio­lämpötilassa ja jälkimmäisen lämpötilan suhteen vakio­paineessa

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right]_T &= \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T \\ \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \right]_p &= -\frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (10.37)$$

Ristiderivaattojen pitää olla yhtä suuret, joten

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V. \quad (10.38)$$

Yhtälö 10.38 voidaan johtaa helposti myös soveltamalla derivoinnin ketjusääntöä. Jos yhtälön 10.38 lisäksi käytämme aiemmin ominais­lämmölle  $c_p$  johtamaamme lauseketta (Yht. 7,38)

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = v c_p, \quad (10.39)$$

saamme sijoittamalla yhtälöön 10.32

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{vc_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]. \quad (10.40)$$

Tätä Joulen ja Thomsonin kertoimen esitysmuotoa käytämme seuraavassa apuneuvona.

### 10.4.5 Joulen ja Thomsonin ilmiö van der Waalsin kaasulle

Laskemme nyt Joule-Thomsonin kertoimen 10.32 van der Waalsin kaasulle. Seuraavassa tarkastelussa käytämme moolitilavuutta  $V_m = V/\nu$  kokonaistilavuuden  $V$  sijaan. Yhtälön 7.37 mukaan

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = R \left[ -\frac{2a'}{V_m^3} (V_m - b') + \left( p + \frac{a'}{V_m^2} \right) \right]^{-1}. \quad (10.41)$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön 10.40 saamme sieventämällä

$$\mu = \frac{1}{c_p} \left\{ RT \left[ -\frac{2a'}{V_m^3} (V_m - b') + \left( p + \frac{a'}{V_m^2} \right) \right]^{-1} - V_m \right\}, \quad (10.42)$$

ja edelleen parin välimuodon jälkeen

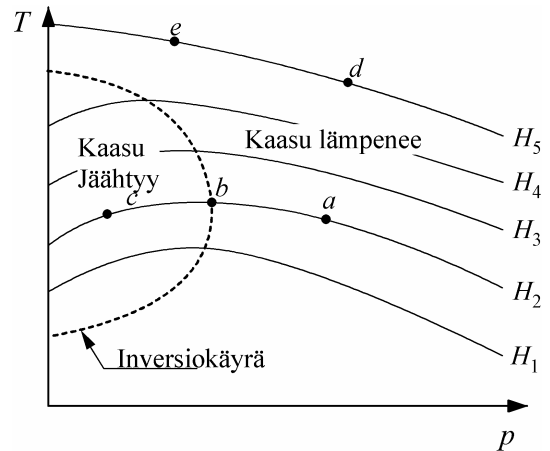
$$\mu = -\frac{1}{c_p} \frac{TRV_m^3 b' - 2a'V_m (V_m - b')^2}{\left[ RTV_m^3 - 2a'(V_m - b')^2 \right]}. \quad (10.43)$$

Inversiolämpötilalla tarkoitetaan lausekkeen 10.43 nollakohtaa

$$T_i = \frac{2a(V_m - b')^2}{RV_m^2 b'}. \quad (10.44)$$

Inversiolämpötilaa vastaava paine saadaan ratkaisemalla 10.44 tilavuuden suhteen ja sijoittamalla näin saatu tilavuus tilanyhtälöön. Näin saadaan inversiökäyrän yhtälö  $p_i = f(T_i)$ . Tätä edustaa katkoviiva oheisessa kuvassa. Kullakin vakioentalpiakäyrällä on yksi tai ei yhtään inversiopistettä, kun taas kiinteällä paineen arvolla saadaan nolla, yksi, tai kaksi inversiolämpötilaa.

Van der Waalsin yhtälön antamat inversiolämpötilat muistuttavat kvalitatiivisesti reaalikaasuille tehtyjä mittauksia. Kuva 10.3 esittää skemaattisesti reaalikaasun vakioentalpiakäyriä Joulen ja Thomsonin kokeessa. Kullakin käyrällä pidetään kaasun alkulämpötilaa ja painetta vakiona. Kaasun painetta tulpan jälkeen muutetaan, jolloin kaasun lämpötila tulpan jälkeen muuttuu siten, että entalpia on vakio. Näin saadaan kuvan vakioentalpiakäyrästä. Kuljettaessa tulpan läpi paine laskee, joten liikumme vakioentalpiakäyriä pitkin oikealta vasemmalle! Jos alkulämpötila ei ole liian korkea, käyrällä on maksimi, joka on juuri yhtälön 10.44 määräämä inversiopiste. Kaasu jäähtyy laajetessaan esimerkiksi pisteestä  $a$  tai  $b$  pisteeseen  $c$ , mutta kuumenee laajetessaan pisteestä  $d$  pisteeseen  $e$ .



**Kuva 10-3** Reaalikaasun vakioentalpiakäyriä. Paineen ja lämpötilan arvot vastaavat kaasun tilaa tulpan jälkeen.

**Taulukko 10.1** Eräiden kaasujen inversiolämpötiloja.

Inversiolämpötilojen maksimit ovat kokeellisesti mitattuja arvoja.

Kaasu	$2a'/Rb'$ (K)	$T_i$ (max)(K)
CO <sub>2</sub>	2040	1500
H <sub>2</sub> O	2224	200
He	35	40

Joulen ja Thomsonin ilmiötä voidaan käyttää kaasujen nesteyttämiseen. Alkulämpötila ja paine on tällöin valittava siten, että kaasu jäähtyy tulpassa faasimuutospisteeseen. Kaasu on esijähdytettävä ylemmän inversiolämpötilan maksimiarvon alapuolelle, jotta kaasu jäähtyy tulpassa. Tällöin kaasun paine on pieni ja ominaistilavuus suuri (ks. kuvaa 10.3), jolloin voimme yhtälössä 10.44 korvata  $V_m - b' \rightarrow V_m$  ja inversiolämpötila tulee muotoon

$$T_i = \frac{2a'}{Rb'} \quad (10.45)$$

Oheisessa taulukossa on annettu yhtälön 10.45 inversiolämpötilat ja vastaavat kokeellisesti mitatut arvot eräille kaasuille. Kuten edellä totesimme ideaalikaasun lämpötila ei muutu Joulen ja Thomsonin kokees-

sa. Tämä havaitaan myös asettamalla van der Waalsin parametrit nolliksi yhtälössä 10.43, jolloin  $\mu = 0$ .