

EFECTO JOULE-THOMSON

Fundamentos teóricos

El proceso de Joule-Thomson consiste en el paso desde un contenedor a presión constante a otro a presión también constante y menor ($P_f < P_i$), de un gas a través de un estrangulamiento o una pared porosa. El gas se expande adiabáticamente en el paso de un contenedor a otro, y se produce una variación en su temperatura. La variación de temperatura depende de las presiones, inicial y final, y del gas utilizado. Está relacionada con la desviación del gas de su comportamiento ideal.

El proceso de paso de un gas por un estrangulamiento o pared porosa es irreversible. Sin embargo hay una magnitud termodinámica llamada ENTALPIA que es la misma en los estados inicial y final para una cierta masa de gas que ha pasado por el estrangulamiento. Como veremos mas adelante la entalpía H de un sistema se define como

$$H = U + PV \quad (1)$$

Si diferenciamos H tenemos:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (2)$$

pero según la identidad termodinámica con número de moles constante

$$dU = TdS - pdV \quad (3)$$

y sustituyendo (3) en (2) se llega finalmente a

$$dH = TdS + Vdp \quad (4)$$

La entalpía es, al igual que la energía libre F y la función de Gibbs G un *potencial termodinámico*. Al igual que S y U, son funciones de estado y su conocimiento proporciona toda la información termodinámica del sistema. Según se desprende de (4) las variables de H son S y p, $H = H(S, p)$ y de esta última expresión se deduce inmediatamente que

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (5)$$

y por tanto

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \quad (6a) \quad \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (6b)$$

De la igualdad de las segundas derivadas se sigue inmediatamente que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (7)$$

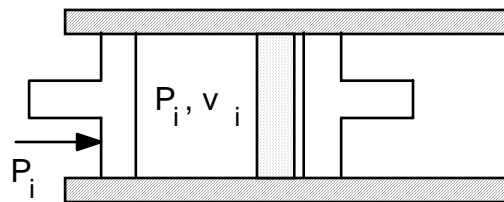
que es una de las llamadas relaciones de Maxwell. Llegados a este punto merece la pena hacer un pequeño esfuerzo de cálculo y obtener a partir de (7) otra relación de Maxwell que necesitaremos en nuestro desarrollo teórico. De acuerdo con las relaciones matemáticas (apéndice A de Callen).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = - \frac{(\partial S / \partial p)_T}{(\partial S / \partial T)_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (8)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{(\partial V / \partial S)_p}{(\partial T / \partial S)_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

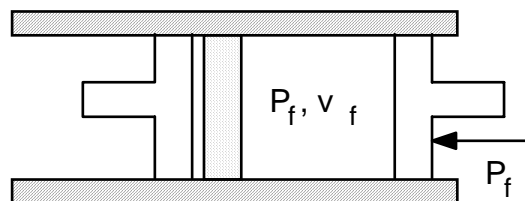
que constituye otra de las relaciones de Maxwell.

Una vez vistos estos preliminares podemos volver a nuestro problema de encontrar la relación teórica que permita el cálculo de la temperatura que experimenta el gas en el proceso de estrangulamiento. En primer lugar es fácil comprobar que las entalpías de los estados iniciales y finales del gas son las mismas. En efecto, al tratarse de un proceso adiabático, y mantenerse las presiones de los dos contenedores constantes la variación de energía interna de un mol de gas es igual al trabajo realizado por el compresor sobre el mol de gas ($P_i v_i$, siendo v_i el volumen de un mol de gas a la presión constante P_i), menos el trabajo del gas al expandirse a presión constante en el segundo contenedor, $P_f v_f$.



$$u_f = u_i + P_i v_i - P_f v_f$$

$$u_i + P_i v_i = u_f + P_f v_f ; h_i = h_f$$



El proceso de Joule-Thomson se suele caracterizar por el parámetro μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

que puede determinarse experimentalmente a partir de las medidas de variación de temperatura frente a las variaciones de presión (supuesto que éstas son pequeñas frente a la presión de los contenedores):

$$\mu \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} \quad (\text{Sup. } \frac{\Delta P}{P_i} \ll 1)$$

El parámetro μ , que como hemos dicho se puede determinar experimentalmente, está relacionado con parámetros propios del gas

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp \\ \mu &= \frac{dT}{dp} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \\ \mu &= - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V}{Nc_p} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{Nc_p} = \frac{TV\alpha - V}{c_p} = \frac{v(T\alpha - 1)}{c_p} \end{aligned} \quad (10)$$

donde

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

es el coeficiente de expansión térmica. La fórmula (10) proporciona la base para el cálculo del cambio de temperatura en el proceso de estrangulamiento en función de los parámetros propios del gas. En un gas ideal la expansión térmica es igual a la inversa de la temperatura con lo que μ vale siempre cero. En gases reales, a cada temperatura pueden existir valores de la presión para los que μ es positivo y el gas se enfría en la expansión y otros para los que es negativo produciéndose un calentamiento. El punto en el que cambia la tendencia se denomina *punto de inversión* y está determinado por la relación $T\alpha=1$

Utilizando ecuaciones de estado más realistas que la del gas ideal (p. ej. la ecuación de van der Waals) la determinación experimental de μ permite obtener relaciones entre los parámetros que caracterizan al gas. Los procesos Joule Thompson son una forma sencilla y eficiente de bajar la temperatura de un gas usando un compresor y se utilizan en multitud de máquinas destinadas a enfriar o licuar gases (en la zona de valores de μ positivos, claro)

Montaje experimental

La práctica consiste en la determinación de las diferencias de temperatura que se generan en un gas al atravesar un tabique cerámico poroso que separa dos contenedores a presiones distintas y constantes. A partir de los valores medidos para la diferencia de temperatura y para la diferencia de presión entre los contenedores, se estima el valor del coeficiente μ . A efectos de comparación, la práctica se realiza con dos gases distintos, N_2 y CO_2 . Los gases están contenidos en botellas a alta presión. Para introducirlos en el circuito de presiones parecidas a la atmosférica, se utiliza un manorreductor. Se trata de un dispositivo que se conecta a la botella a alta presión y pasa el gas a través de una válvula a un contenedor de presión más baja y que puede ser controlada. Este segundo contenedor se conecta al circuito de gas de la práctica. En éste, el gas pasa por un circuito helicoidal cuyo objeto es poner a temperatura ambiente al gas (que sale frío del manorreductor), y llega al contenedor de presión alta, atraviesa la pared porosa y se expande en un contenedor abierto al aire (por lo tanto, a presión atmosférica constante). El montaje dispone de un manómetro que mide la diferencia de presión entre los dos contenedores de gas, y de un termopar de Hierro-Constantán cuyas soldaduras se colocan una a cada lado de la pared cerámica, a una distancia entre 2 y 5 mm de ella. La diferencia de potencial que aparece entre las soldaduras del termopar representa una medida de la diferencia de temperaturas que hay en el gas a la entrada y a la salida de la pared porosa. En esta región de temperaturas la tabla de calibración del termopar indica que a una diferencia de temperaturas de un grado centígrado le corresponde una diferencia de potencial de unos $50 \mu V$. La diferencia de potencial se mide con un microvoltímetro analógico trabajando en la posición de $100 \mu V$ fondo de escala.

Botella de gas y manorreductor

Aunque los gases que se utilizan en la práctica son inertes, el manejo de botellas de alta presión debe llevarse a cabo con precaución. El manorreductor va unido a la botella con un cierre hermético. Para cambiar el manorreductor de botella, el paso de gas debe estar cerrado y el manorreductor a presión atmosférica (ver más adelante). en esas condiciones se opera sobre la tuerca con una llave, y se suelta el manorreductor. Se conecta a la botella con todos los pasos de gas cerrados, apretando la tuerca correspondiente con una llave. Se recomienda que el cambio de botella se lleve a cabo bajo la supervisión directa del profesor.

Una vez conectado el manorreductor a la botella, para conseguir el paso de gas al circuito hay que actuar sobre distintas llaves de paso. Existen distintos modelos de manorreductor. En el que se utiliza en esta práctica, la salida del gas desde la botella se controla a través de una llave de paso colocada en la parte superior de la propia botella, que se abre en la dirección usual (siguiendo la regla del destornillador). En el manorreductor existen dos llaves: una más grande colocada en la parte inferior del dispositivo, que controla la abertura de la válvula de paso entre el contenedor de alta presión y el de baja presión, y otra más pequeña y colocada en un lateral, que controla el paso del gas desde el contenedor de baja presión al circuito.

Estas dos llaves pueden abrirse y cerrarse siguiendo la regla del destornillador o la contraria, dependiendo del modelo de manorreductor del que se trate. En la base de las dos llaves de paso se puede ver cuál es el sentido de apertura y cierre para nuestro manorreductor. El dispositivo tiene también dos manómetros que miden la presión en los dos contenedores, de alta y de baja presión.

En principio, las tres llaves de paso deben estar cerradas. Se abrirá en primer lugar la salida del gas desde la botella (llave en la parte superior de la botella). Se verá entonces como el manómetro de alta presión indica la entrada de gas en el contenedor. Tras esto, se abrirá la llave que conecta el contenedor de baja presión con el circuito de la práctica (llave pequeña en el lateral del manorreductor) al máximo (sin forzarlo). Tras esto, se irá abriendo lentamente la válvula entre los dos contenedores (llave grande de la parte inferior). En un momento dado se verá que el manómetro de baja presión indica entrada de gas al circuito. Si se sigue abriendo la válvula, aumentará la presión en el circuito, y se verá subir la aguja del manómetro del contenedor de gas de la práctica. El control de la presión de gas en el circuito se hará siempre con esta última llave. Debe manejarse con suavidad, sin aperturas o cierres bruscos. No debe superarse nunca la presión máxima que soporta el circuito de gas de la práctica (leer descripción del circuito).

Una vez terminada la práctica con uno de los gases, el proceso de cerrado de la entrada de gas es como sigue. Se cierra la llave de salida del gas desde la botella. Si el paso de la válvula entre los contenedores del manorreductor estaba cerrado, se abre suavemente hasta que comience a pasar gas (lo indicara el manómetro de baja presión). Se verá entonces bajar lentamente la presión en el contenedor de alta, hasta que la aguja marque cero. En ese momento caerá también la aguja del otro manómetro, y los dos contenedores se encontrarán a presión atmosférica. Entonces se cierra la válvula de paso entre contenedores (llave grande) y después el paso de gas al circuito (llave pequeña). En ese momento en manorreductor puede ser desconectado de la botella.

Circuito de gas

El gas que entra en el circuito pasa por el intercambiador de calor y entra, a temperatura ambiente, en el contenedor a alta presión. La presión en este contenedor no debe superar nunca en más de 1 bar a la atmosférica (pues el vidrio se quebraría). Para evitar accidentes, es necesario observar las siguientes precauciones:

- La aguja del manómetro diferencial colocado a la entrada del gas en el contenedor no debe superar nunca 0.85 bar.
- El manómetro diferencial responde con cierto retardo a las variaciones de presión que se realizan desde la válvula del manorreductor. Es necesario que la llave de paso se gire siempre despacio y con suavidad, esperando a que el manómetro se estabilice.
- El contenedor de expansión se mantiene a presión atmosférica debido a que está abierto al aire. No debe obstruirse nunca la abertura que lo conecta con el exterior.

Toma de datos

Consiste en medir la diferencia de temperatura para determinados valores de presión. Dado que tales diferencias son pequeñas, deben tomarse los datos con cuidado, mediante el protocolo siguiente:

- Se comienza con una presión alta, por ejemplo 0.85 bar. Se deja al sistema estabilizar temperaturas durante cinco minutos; después se toma el valor de la diferencia de potencial entre las soldaduras del termopar.
- Se baja lentamente la presión y se toma una nueva medida cada 0.05 bar, hasta 0.1 bar. Para cada medida, se deja que el sistema se estabilice durante unos cinco minutos y se toma el dato de la temperatura.
- Manejo del microvoltímetro: seleccionar la escala de $100\mu\text{V}$ en el botón de la izquierda. Para realizar una medida de la tensión se gira el botón de la derecha desde OFF hasta la posición USE (se pasa por una posición intermedia que tiene como función comprobar el estado de carga de las pilas). Elegir en el ángulo inferior derecho la posición CZ (cero central). A continuación se ajusta el cero presionando el botón negro y girando simultáneamente el botón gris situado encima del mismo hasta conseguir que la aguja de medida se sitúe en el cero de la escala central (si se ha elegido dicha escala).

Cuestiones

a) Dibuja la gráfica de variación de presión frente a variación de temperatura, calcula el coeficiente μ para cada intervalo, y también en la gráfica $\Delta T-\Delta P$, ajustando los datos a una recta por mínimos cuadrados, para los dos gases de la experiencia.

b) Supón que los dos gases de la experiencia son buenos gases de Van der Waals. Obtén una expresión que relacione el coeficiente μ con los parámetros **a** y **b** de la ecuación de estado de gases de Van der Waals, en vez de con el coeficiente de expansión (desprecia los términos de segundo orden o superior en **a** y **b**). Busca datos empíricos de los parámetros **a**, **b** y c_p para los dos gases con que has realizado la experiencia, y obtén una predicción para el valor de μ en un modelo de gas de Van der Waals. Compáralo con los valores que has obtenido, y discute la validez del modelo de Van der Waals para N_2 y CO_2 .

c) El intercambiador de calor sirve para poner el gas a temperatura ambiente, ya que sale frío del manorreductor. Describe cualitativamente la causa de ello, a partir de lo que sabes del funcionamiento del dispositivo. ¿Cuál de los dos gases se enfría más en el manorreductor, y por qué?

TABLA DE RESULTADOS

GAS:

μ calculado como valor medio de las cantidades $(T_{j+1} - T_j) / (P_{j+1} - P_j)$ que acabas de medir:

GAS:

μ calculado como valor medio de las cantidades $(T_{j+1} - T_j) / (P_{j+1} - P_j)$ que acabas de medir: