

## A experiência de Joule-Thomson

JOSÉ FRANCISCO DE MARTINS DE AZEVEDO E SILVA

Departamento de Física da Faculdade de Ciências de Lisboa

*Descreve-se uma montagem simples para determinar o coeficiente de Joule-Thomson. Embora os resultados obtidos para os três gases estudados não sejam muito exactos, esta experiência permite clarificar alguns aspectos práticos da Termodinâmica em geral pouco referidos nas aulas desta disciplina.*

### Introdução

O efeito de Joule-Thomson é uma consequência do desvio do comportamento dos gases reais em relação aos gases ideais. As primeiras medições deste efeito foram realizadas por Joule e Thomson (Lord Kelvin) em 1853 [1] e mais tarde retomadas com grande detalhe por Roebuck e Osterberg [2, 3] que o estudaram para vários gases em diferentes gamas de pressões e temperaturas.

Este artigo pretende descrever uma experiência relativamente simples em que o coeficiente de Joule-Thomson é detectado e medido no anidrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), no azoto ( $\text{N}_2$ ) e no hélio (He), (neste último caso sem conclusões) para pressões e temperaturas ambientes.

A experiência começou agora a ser rotineiramente efectuada pelos alunos do Departamento de Física da F.C.U.L. e os resultados apresentados são os primeiros com algum significado.

### Teoria

Um gás ideal pode ser definido, basicamente, por obedecer às seguintes duas condições:

a) A sua energia interna,  $U$ , é função exclusiva da temperatura,  $T$ :

$$U = U(T) \quad (1)$$

b) Satisfaz à lei de Boyle, ou seja, o produto da sua pressão,  $p$ , pelo volume molar,  $V$ , é também função exclusiva da temperatura:

$$pV = RT = f(T) \quad (2)$$

em que  $R$  é a constante dos gases ideais.

Pode demonstrar-se que, para um gás ideal (ou semiperfeito), os calores específicos só dependem da temperatura; e se, num determinado intervalo de temperaturas, esses calores específicos se puderem considerar constantes, costuma designar-se o gás, nesse intervalo de temperaturas, por gás perfeito.

A entalpia,  $H$ , de um gás ideal é portanto, por definição, também função exclusiva da temperatura:

$$H = U + pV = H(T) \quad (4)$$

Por outro lado a equação do Primeiro Princípio da Termodinâmica para um processo de fluxo estacionário pode escrever-se, despre-

zando as variações de energias cinética e potencial do fluido em escoamento:

$$dH = H_2 - H_1 = W + Q \quad (4)$$

em que  $W$  e  $Q$  são, respectivamente, o trabalho de veio e o calor trocados com o exterior através da superfície de controlo (que se supõe rígida), e  $H_2 - H_1$  é a diferença de entalpias do fluido entre a saída e a entrada do volume de controlo.

Aplicando esta equação ao escoamento de um gás através de um tubo munido de um tampão poroso, que é esquematicamente a experiência de Joule-Thomson, (Fig. 1), veri-

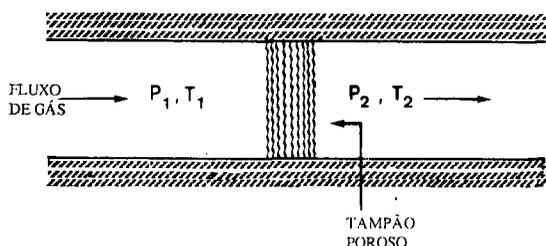


Fig. 1 — Esquema da experiência de Joule-Thomson;  
 $P_2 < P_1$ .

fica-se imediatamente que, se esse escoamento for adiabático, se tem:

$$dH = H_2 - H_1 = 0 \quad (5)$$

ou seja o escoamento para qualquer gás é também a entalpia constante, ou isentálpico, e, no caso particular de um gás ideal, terá de ser, consequentemente, isotérmico.

Resumindo, no escoamento adiabático de um gás ideal através de um tampão poroso ou, de um modo geral, através de qualquer estrangulamento que faça baixar a sua pressão, não há variação de temperatura.

Na caso geral, podemos escrever para  $dH$ :

$$dH = (\partial H / \partial p)_T dp + (\partial H / \partial T)_p dT \quad (6)$$

Igualando (6) a zero pode definir-se o chamado coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu$ :

$$\mu = (\partial T / \partial p)_H = - [(\partial H / \partial p)_T] / [(\partial H / \partial T)_p] \quad (7)$$

Nesta equação, o denominador do 2.º membro é o calor específico a pressão constante,  $C_p$ . O numerador é zero para um gás ideal e portanto, neste caso, o coeficiente de Joule-Thomson é também zero. O valor não nulo deste coeficiente para um gás real, bem como o seu sinal, fornecem, pois, informação acerca do desvio desse gás em relação a um gás ideal, o que pode ser muito útil em certas aplicações práticas da Termodinâmica.

Recorrendo à seguinte relação geral da Termodinâmica:

$$(\partial H / \partial p)_T = - T(\partial V / \partial T)_p + V \quad (8)$$

e usando a equação (7), é fácil provar que:

$$\mu = [T(\partial V / \partial T)_p - V] / C_p \quad (9)$$

É importante acentuar aqui que o aparecimento de um valor de  $\mu$  diferente de zero é uma consequência directa de, num gás real, a entalpia, tal como a energia interna, dependerem, não só de  $T$ , como também de  $p$  e  $V$  e, consequentemente, se ter  $(\partial H / \partial p)_T \neq 0$ , sendo o valor desta derivada uma medida do desvio em relação ao gás ideal.

No caso de um gás real, uma das equações mais simples que procura traduzir essa dependência, entrando portanto em conta com as interações entre as moléculas que o constituem e com o seu volume, é a conhecida equação de van der Waals:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (10)$$

em que  $a$  e  $b$  são parâmetros que dependem de cada gás. O parâmetro  $a$  está relacionado com as atracções entre as moléculas e o parâmetro  $b$  com o seu volume.

Calculando  $(\partial V / \partial T)_p$  a partir da equação de van der Waals, desprezando os termos de 2.ª ordem, e substituindo em (9), obtemos:

$$\mu = [(2a/RT) - b] / C_p \quad (11)$$

A dependência de  $C_p$  com a temperatura pode desprezar-se para pequenas variações de  $T$ , tal como a sua dependência de  $p$  e  $V$ .

A equação (11) permite portanto fazer previsões, ainda que grosseiras, sobre o valor de  $\mu$ .

Para a grande maioria dos gases reais verifica-se que, em condições normais,  $2a/RT > b$ , o que traduz o facto da atracção entre as moléculas predominar sobre a sua repulsão mútua. Isto significa que, normalmente, os gases reais arrefecem ao expandirem-se adiabaticamente, ou seja o coeficiente de Joule-Thomson,  $\mu$ , é positivo. No entanto, para temperaturas suficientemente elevadas, a desigualdade é invertida e os gases passam a aquecer na expansão. A temperatura à qual se verifica a inversão ( $\mu = 0$  na equação (11)), denomina-se temperatura de inversão,  $T_i$ , e pode escrever-se, para um gás de van der Waals:

$$T_i = 2a/Rb \quad (12)$$

A temperatura de inversão é, normalmente, da ordem das várias centenas de graus acima da temperatura ambiente. As excepções mais importantes são o hélio e o hidrogénio, cujas temperaturas de inversão se situam muito abaixo da temperatura ambiente. Isto é uma consequência das fracas forças atractivas existentes entre as suas moléculas, e constitui um factor importante a ter em conta quando se pretende liquefazer estes gases.

A Tabela I dá os valores de  $a$  e  $b$  para os gases aqui estudados, os valores de  $C_p$  e os valores das suas temperaturas de inversão.

A análise do efeito de Joule-Thomson e a determinação das temperaturas de inversão podem ser feitas recorrendo a equações de estado semi-empíricas mais rigorosas que a equação de van der Waals, como, por exemplo, as equações de Beattie-Bridgeman ou a do virial, mas essa análise, embora mais interessante, exige um esforço de cálculo que não conduz a melhoramentos sensíveis nas presentes condições experimentais. A Ref. [6] é um excelente artigo sobre a discussão do efeito de Joule-Thomson utilizando a equação do virial e recorrendo a uma interpretação molecular.

TABELA I — Valores de  $a$  e  $b$  da equação de van der Waals, dos calores específicos a pressão constante e das temperaturas de inversão do  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{He}$ . Os valores de  $a$ ,  $b$  e  $C_p$  são retirados da Ref.<sup>a</sup> [4]. Os valores de  $C_p$  são para  $p = 1 \text{ atm}$  e  $T = 298 \text{ K}$ . Os valores de  $T_i$  marcados com um asterisco são calculados usando a equação (12) e os valores de  $a$  e  $b$  tabelados; os restantes são retirados da Ref.<sup>a</sup> [5] onde foram obtidos a partir de determinações experimentais.

	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{He}$
$a \times 10^6$ ( $\text{m}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mole}^{-2}$ )	3.63	1.41	0.0345
$b \times 10^3$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ )	0.0427	0.0391	0.0237
$C_p \times 10^3$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	0.371	0.288	0.208
$T_i$ (K)	2045*	868*	35*
	1500	620	40

### Parte experimental

O dispositivo experimental baseia-se fundamentalmente, com alterações de pormenor, no desenho de Shoemaker & Garland [7], e é constituído basicamente pelos seguintes componentes:

a) Tubos de gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{He}$ ) munidos dos respectivos manoredutores.

b) Célula de Joule-Thomson, que consiste num tubo de vidro Pyrex de aproximadamente 3 cm de diâmetro, no interior do qual se encontra soldado um tampão poroso de vidro de filtragem (porosidade 5: diâmetro médio dos poros,  $\phi \approx 2 \mu\text{m}$ ). Este tubo está envolvido por um outro, mais largo, de cerca de 15 cm de diâmetro, de modo a que o espaço entre esses dois tubos possa ser termicamente isolado da atmosfera exterior. O isolamento pode ser feito utilizando esferovite ou outro material

adequado. Esta célula está representada esquematicamente na Fig. 2.

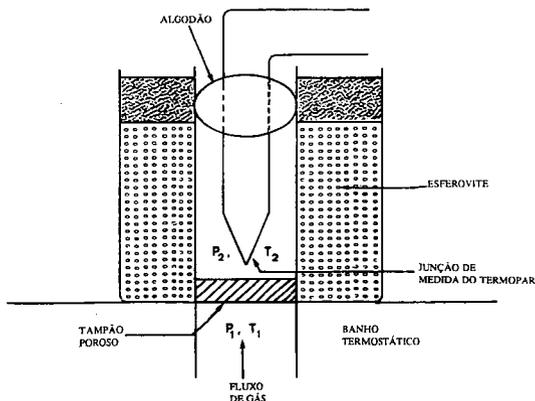


Fig. 2 — Esquema da célula de Joule-Thomson;  $P_2 < P_1$  e  $\Delta P_{\text{máx}} \approx 1$  bar.

c) Tina de água de Perspex com aproximadamente 160 litros de capacidade, na qual se encontra mergulhada uma serpentina de cobre de 30 m de comprimento e cerca de 0.4 cm de diâmetro interior. A uma das extremidades da serpentina encontram-se ligados os tubos dos diferentes gases, através de uma válvula comutável, e à outra estão ligados o manómetro de medida da pressão, à entrada do tampão poroso, e a célula de Joule-Thomson.

d) Manómetro Bourdon metálico, até 2 bar, que permite ler a pressão do gás imediatamente antes de atravessar o tampão poroso. Depois de atravessar esse tampão o gás fica à pressão atmosférica, visto que o tubo interior da célula de Joule-Thomson está aberto para o ar, embora termicamente isolado por meio de um pouco de algodão.

e) Termopar diferencial de cobre-constantan, acoplado a um amplificador de ganho  $100 \text{ mV.K}^{-1}$ . Uma das junções deste termopar está mergulhada na tina cuja água, presumivelmente, se encontra à temperatura dos gases antes de atravessarem o tampão poroso, e a outra está a cerca de 1 cm da superfície do tampão poroso, a jusante do fluxo de gás que o atravessa. Os fios do termopar devem ser tão

finos quanto possível a fim de minimizar a condução do calor através deles.

O dispositivo experimental descrito está representado esquematicamente na Fig. 3.

A experiência inicia-se abrindo lentamente o manoreductor do tubo de gás que se pretende estudar, canalizando-o para a serpentina de cobre através da válvula comutável, e controlando a sua pressão no manómetro de Bourdon à entrada do tampão poroso. O aumento de pressão no interior da serpentina tem de ser suficientemente lento para permitir que o fluxo de gás que a atravessa fique em equilíbrio térmico com a água da tina. Com efeito, verificam-se nesta experiência dois efeitos de Joule-Thomson: aquele que se pretende estudar, e o causado pela expansão do gás ao sair do tubo que o contém, cuja pressão interior é da ordem de 200 bar se o tubo estiver completamente cheio. Temos portanto, ao abrir os manoredutores dos tubos de gás para iniciar o fluxo através da serpentina, diferenciais de pressão entre esta e os tubos que podem atingir 200 bar.

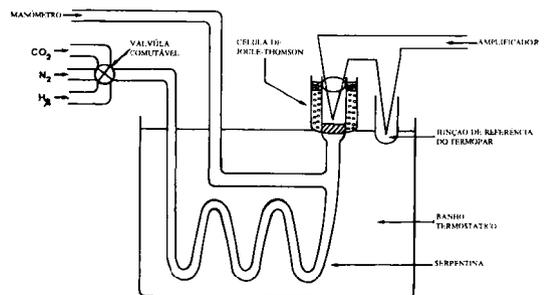


Fig. 3 — Esquema da montagem experimental.

Este fenómeno é particularmente notável no caso do  $\text{CO}_2$ , em que tem de se utilizar um secador de cabelo para derreter o gelo formado no manoreductor, proveniente da condensação do vapor de água atmosférico. Verifica-se que, em geral, basta um aumento de pressão de cerca de  $0.03 \text{ bar.min}^{-1}$  para haver equilíbrio térmico permanente entre o gás e a água da tina o que permite chegar à pressão do manómetro de 1 bar em pouco mais de meia hora.

## Resultados

De acordo com os valores de  $\mu$ , deve verificar-se à temperatura ambiente,  $T_{amb}$ , um arrefecimento, na expansão, do  $CO_2$  e do  $N_2$ , ( $\mu > 0$ ), e um aquecimento para o He, ( $\mu < 0$ ). Deve também notar-se que, para o  $CO_2$  e  $N_2$ , se tem  $T_i > T_{amb}$  e que para o He é  $T_i < T_{amb}$ .

A Fig. 4 representa as variações da diferença de temperatura em função do aumento da pressão para o  $CO_2$  e  $N_2$ . Verifica-se que, nestes dois casos, o comportamento dos gases

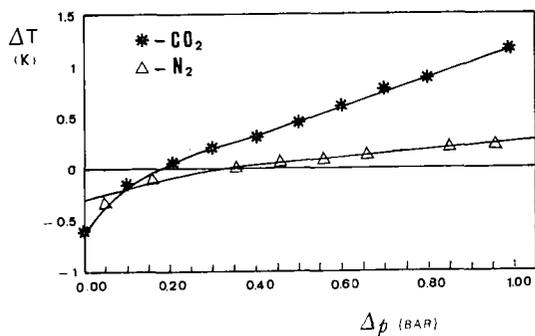


Fig. 4 — Variação de  $\Delta T$  com  $\Delta p$  para o  $CO_2$  e  $N_2$ .

no escoamento é, em linhas gerais, o que seria de esperar, isto é, à medida que aumenta o diferencial de pressão entre os dois lados do tampão poroso, assim aumenta também o diferencial de temperatura. Como, em princípio, a temperatura do gás antes do tampão é constante e igual à temperatura da água da tina, e visto que, de acordo com (11),  $\mu$  é positivo, segue-se que temos efectivamente um arrefecimento. Há, no entanto, observações a fazer acerca destes gráficos, das quais as mais importantes são: *a*) não haver variação linear para os pontos iniciais dos gráficos, ao contrário do que se passa para os pontos mais afastados da origem, e *b*) as melhores rectas não passarem pela origem, como seria de esperar.

Estas discrepâncias estão aparentemente relacionadas com duas imperfeições do dispositivo experimental utilizado, e que são a existência de um pequeno gradiente de temperatura ( $\approx 0.3$  K) na água da tina, entre o fundo e a superfície e o facto de a zona de baixa pressão imediatamente acima do tampão poroso,

(Fig. 2), estar sempre sistematicamente mais quente que a água da tina.

Qualquer destas imperfeições é solucionável: a primeira, pela montagem de um homogeneizador (uma ventoinha, por exemplo) no interior da tina; a segunda, por um melhor isolamento térmico da célula de Joule-Thomson, visto que se supõe que o ligeiro aquecimento do seu interior é devido à radiação térmica ambiente. Por essa razão, e também a fim de garantir o fluxo adiabático do gás, é importante conseguir um bom isolamento térmico da célula. Para o caso do hélio, estes dois aspectos são particularmente relevantes, como se pode ver observando o gráfico da Fig. 5.

Os coeficientes de Joule-Thomson para o  $CO_2$ ,  $N_2$  e He obtidos a partir das melhores rectas (portanto sem os pontos iniciais) estão representados na Tabela II em conjunto com os valores dados pela equação (11), e pelas várias referências nela apresentadas.

TABELA II — Valores de  $\mu$  para o  $CO_2$ ,  $N_2$  e He. A letra e os números entre parênteses indicam o modo como foi obtido o valor de  $\mu$ : (a), utilizando a equação (11) e os valores da Tabela I; [2], [8] e [10], das referências respectivas.

	$CO_2$	$N_2$	He
$\mu$ (K.bar <sup>-1</sup> ) (Neste artigo)	1.37	0.341	0 (?)
$\mu$ (K.bar <sup>-1</sup> )	0.68 (a)	0.26 (a)	-0.10 (a)
	1.11 [8]	0.28 [8]	-0.06 [2]
	1.10 [10]	0.23 [10]	—

## Comentários

As maiores fontes de erro nesta experiência provêm da existência de um gradiente de temperatura no banho termostático e do isolamento deficiente da célula de Joule-Thomson. Este último factor faz com que o surto inicial de gás que atravessa o tampão encontre uma

região ligeiramente mais quente, e portanto os primeiros pontos dos gráficos não reflectem o efeito de Joule-Thomson, mas sim esse fenómeno. Se a primeira fonte de erro é fácil de remediar, a segunda já se torna um pouco mais difícil.

Existem, evidentemente, outras fontes de erro, menos importantes, tanto instrumentais (calibração do amplificador do termopar diferencial, manómetro, etc.), como experimentais. Entre estas últimas, a mais significativa é a eventualidade de poder não existir equilíbrio térmico entre a água do banho e o gás. De facto, se a velocidade de escoamento do gás for muito elevada, pode não haver tempo para se estabelecer esse equilíbrio, depois do arrefecimento da serpentina em consequência da expansão de Joule-Thomson que se dá à saída dos tubos, sendo impossível detectar qualquer variação posterior de temperatura quando os gases atravessam o tampão.

Deve notar-se também que, na aplicação da equação (4) ao escoamento, se desprezam as variações de energia cinética do fluido, aproximação que deixa de ser válida se as variações de velocidade de escoamento forem importantes.

Para que tal não aconteça o caudal de escoamento não deve ultrapassar aproximadamente  $7 \text{ litro}\cdot\text{min}^{-1}$  [9]. No caso desta experiência, no entanto, o caudal máximo de escoamento é de cerca de  $3.6 \text{ litro}\cdot\text{min}^{-1}$  e, portanto, pode presumir-se que os gases estão à temperatura do banho antes de atravessarem o tampão, e também que a equação (4) pode ser aplicada.

Uma concepção alternativa da célula de Joule-Thomson [10] que atenua os efeitos de todas estas fontes de erro, e que traduz uma modificação óbvia, é colocar a junção de referência do termopar diferencial imediatamente antes do gás atravessar o tampão, em vez de a ter mergulhada na água da tina. Uma tal célula é de mais difícil construção, mas existe já neste Departamento, aguardando montagem.

Todas estas fontes de erro são particularmente importantes no caso do He. Para este gás, o valor de  $\mu$  dado na literatura é de cerca

de  $-0.06 \text{ K}\cdot\text{bar}^{-1}$  [2] para aproximadamente as mesmas condições experimentais, com a diferença de que os diferenciais de pressão variam de 0 a 200 bar, sendo o coeficiente angular determinado a partir da recta total. Isso levou a que, no caso da presente experiência, se aumentasse a pressão do He um pouco além do limite de tolerância do tampão ( $\approx 1 \text{ bar}$ ) na tentativa de obter algum resultado significativo. No entanto, a única constatação a fazer é a de que, na realidade, se observa uma tendência para a constância de  $\mu$ , (Fig. 5), a qual não parece ser relevante do

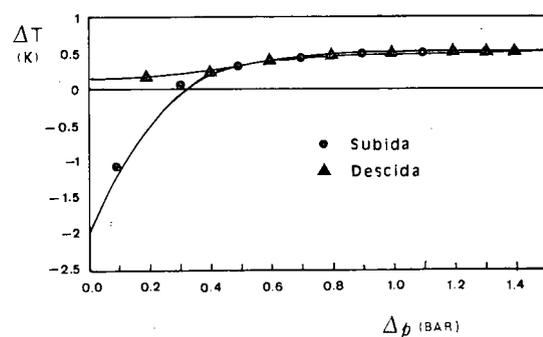


Fig. 5 — Variação de  $\Delta T$  com  $\Delta p$  para o He.

ponto de vista experimental. Isto significa que os erros previamente mencionados mascaram completamente qualquer efeito de aquecimento susceptível de ser observável a estas pressões.

Como comentário final, resta referir que os valores de  $\mu$  aqui obtidos são mais elevados do que os referidos na literatura. Isto deve-se à influência que os erros acima referidos têm nas determinações experimentais. Espera-se que a correcção desses erros sistemáticos se traduza, nas próximas experiências, em valores mais correctos de  $\mu$ .

## Conclusões

Descreveu-se uma experiência de realização relativamente simples que põe em evidência um fenómeno em geral pouco estudado nas aulas de Termodinâmica, mas que tem muita importância em certas aplicações práticas,

nomeadamente na liquefacção de gases, frigoríficos, etc.

Apesar de serem ainda necessários alguns melhoramentos do dispositivo experimental, é possível tirar algumas conclusões acerca do comportamento dos gases reais em comparação com o dos gases ideais cujas equações se utilizam quase sempre na maioria das resoluções dos problemas de Termodinâmica, não só porque permitem a solução analítica dos mesmos, como também porque simplificam extraordinariamente os cálculos. Mas não deve perder-se de vista que, nas aplicações práticas, não existem gases ideais e, portanto, pode acontecer que as aproximações feitas não se apliquem.

Com base nos resultados da experiência torna-se óbvio que o He é o gás que mais se aproxima do comportamento ideal, sendo o CO<sub>2</sub> o que mais se afasta.

Pode portanto admitir-se que, na maioria dos casos, o He é um gás ideal, mas tanto em relação ao CO<sub>2</sub> como em relação a muitos outros gases de uso corrente, há que ser mais cuidadoso e empregar equações mais apropriadas quando sejam exigidos resultados mais exactos para um determinado problema. No caso do CO<sub>2</sub>, por exemplo, a Tabela II mostra que, para a estimativa de  $\mu$ , a equação de van der Waals não é a mais indicada, o mesmo se passando em relação à estimativa de T (Tabela I). Pelo contrário, para o He, essa mesma equação já fornece uma boa estimativa em ambos os casos.

A experiência permite discutir muitos outros aspectos práticos da Termodinâmica como, por exemplo, a aplicação da equação dos processos de fluxo estacionário e as suas aproximações, a recolha de dados em tabelas e diagramas, que muitas vezes apresenta dificuldades inesperadas para os alunos, a criteriosa utilização desses dados em face das condições experimentais existentes, etc.

Um dos aspectos práticos mais importantes que não pode deixar de se referir é o que decorre da elevada irreversibilidade da expansão de Joule-Thomson. Com efeito, a expansão irreversível de Joule-Thomson produz um

decrécimo de temperatura, para a mesma variação da pressão, muito menor que uma expansão reversível em que seja produzido trabalho.

Assim, no caso de um ciclo frigorífico, por exemplo, a inclusão no ciclo de um dispositivo de expansão reversível, e portanto isentrópica, em vez de uma expansão de Joule-Thomson, aumenta muito o seu coeficiente de eficiência visto que, além de tornar possível atingir uma temperatura muito mais baixa, o trabalho produzido pode ser aproveitado para alimentar parcialmente o compressor. O que acontece é que, em geral, esse processo não é economicamente viável, e por isso a solução adoptada continua a ser a simples válvula de expansão irreversível, a qual não envolve componentes mecânicos e pode ser facilmente isolada para evitar perdas de calor.

Convém notar ainda que, a um dispositivo de expansão reversível do tipo mencionado atrás deixa de ser aplicável a equação (5), uma vez que passa a haver trabalho de veio envolvido.

Esta experiência constitui, pois, um valioso complemento didáctico no que se refere ao ensino das disciplinas de Termodinâmica.

## REFERÊNCIAS

- [1] JOULE, J. P. *et al.* — *Phil. Trans.*, **143**, 357, (1853); **144**, 321, (1854).
- [2] ROEBUCK, J. R. *et al.* — *Phys. Rev.*, **43**, 60, (1933).
- [3] ROEBUCK, J. R. *et al.* — *Phys. Rev.*, **48**, 450, (1935).
- [4] «Janaf Thermochemical Data», 2nd Edition, NRDS-NBS 37, U.S. GPO, Washington DC, (1971).
- [5] GOSNEY, W. B. — «Principles of Refrigeration», Cambridge University Press, (1982).
- [6] MCCLURE, D. W. — *Am. J. Phys.*, **39**, 288, (1971).
- [7] SHOEMAKER, D. P. and GARLAND, C. W. — «Experiments in Physical Chemistry», McGraw-Hill, (1967).
- [8] «International Critical Tables», Vol. V, McGraw-Hill, (1929).
- [9] DAWE, R. A. *et al.* — *J. Chem. Thermodynamics*, **6**, 65, (1974).
- [10] HECHT, C. E. — *J. Chem. Educ.*, **31**, 530, (1954).