

# Работа 2.1.6

## Эффект Джоуля–Томсона.

Панферов Андрей

**Цель работы:** определение изменения температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры; 2) вычисление по результатам опытов коэффициентов Ван-дер-Ваальса «а» и «b».

**В работе используются:** трубка с пористой перегородкой; труба Дьюара; термостат; термометры; дифференциальная термopара; микровольтметр; балластный баллон; манометр.

### Теоретические сведения

Эффектом Джоуля–Томсона называется изменение температуры газа, медленно протекающего из области высокого в область низкого давления в условиях хорошей тепловой изоляции. В разреженных газах, которые приближаются по своим свойствам к идеальному газу, при таком течении температура газа не меняется. Эффект Джоуля–Томсона демонстрирует отличие исследуемого газа от идеального.

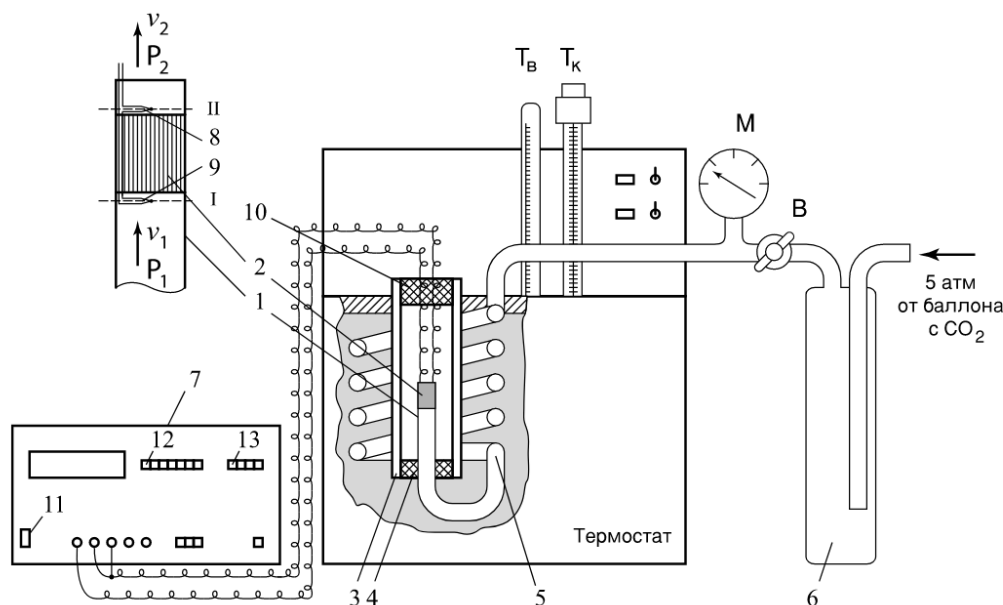


Рис. 1: Схема установки для изучения эффекта Джоуля–Томсона.

В работе исследуется изменение температуры углекислого газа при медленном его течении по трубке с пористой перегородкой (рис. 1). Трубка 1 хорошо теплоизолирована. Газ из области повышенного давления  $P_1$  проходит через множество узких и длинных каналов пористой перегородки 2 в область с атмосферным давлением  $P_2$ . Перепад давления  $\Delta P = P_1 - P_2$  из-за большого сопротивления каналов может быть заметным даже при малой скорости течения газа в трубке. Величина эффекта Джоуля–Томсона определяется по разности температуры газа до и после перегородки.

Рассмотрим стационарный поток газа между произвольными сечениями I и II трубки (до перегородки и после нее). Пусть, для определенности, через трубку прошел 1 моль углекислого газа;  $\mu$  — его молярная масса. Молярные объемы газа, его давления и отнесенные к молю внутренние энергии газа в сечениях I и II обозначим соответственно

$V_1, P_1, U_1$  и  $V_2, P_2, U_2$ . Для того чтобы ввести в трубку объем  $V_1$ , над газом нужно совершить работу  $A_1 = P_1 V_1$ . Проходя через сечение II, газ сам совершает работу  $A_2 = P_2 V_2$ . Так как через боковые стенки не происходит ни обмена теплом, ни передачи механической энергии, то:

$$A_1 - A_2 = \left( U_2 + \frac{\mu v_2^2}{2} \right) - \left( U_1 + \frac{\mu v_1^2}{2} \right). \quad (1)$$

В уравнении (1) учтено изменение как внутренней (первые члены в скобках), так и кинетической (вторые члены в скобках) энергии газа. Подставляя в (1) написанные выражения для  $A_1$  и  $A_2$  и перегруппировывая члены, найдем:

$$H_1 - H_2 = (U_1 + P_1 V_1) - (U_2 + P_2 V_2) = \frac{1}{2} \mu (v_2^2 - v_1^2). \quad (2)$$

Сделаем несколько замечаний. Прежде всего отметим, что в процессе Джоуля–Томсона газ испытывает в пористой перегородке существенное трение, приводящее к ее нагреву. Потери энергии на нагрев трубки в начале процесса могут быть очень существенными и сильно искажают ход явления. После того как температура трубки установится и газ станет уносить с собой все выделенное им в пробке тепло, формула (1) становится точной, если, конечно, теплоизоляция трубки достаточно хороша и не происходит утечек тепла наружу через ее стенки.

Второе замечание связано с правой частью (2). Процесс Джоуля–Томсона в чистом виде осуществляется лишь в том случае, если правой частью можно пренебречь, т. е. если макроскопическая скорость газа с обеих сторон трубки достаточно мала. У нас сейчас нет критерия, который позволил бы установить, когда это можно сделать. Поэтому мы отложим на некоторое время обсуждение вопроса о правой части (2), а пока будем считать, что энтальпия газа не меняется.

$$\mu_{Д-Т} = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}. \quad (3)$$

Отсюда видно, что эффект Джоуля–Томсона для не очень плотного газа зависит от соотношения величин  $a$  и  $b$ , которые оказывают противоположное влияние на знак эффекта. Если силы взаимодействия между молекулами велики, так что превалирует «поправка на давление», то основную роль играет член, содержащий  $a$ , и

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0, \quad (4)$$

то есть газ при расширении охлаждается ( $\Delta T < 0$ , так как всегда  $\Delta P < 0$ ). В обратном случае (малые  $a$ )

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0,$$

(5)

то есть газ нагревается ( $\Delta T > 0$ , так как по-прежнему  $\Delta P < 0$ ).

Этот результат нетрудно понять из энергетических соображений. Как мы уже знаем, у идеального газа эффект Джоуля–Томсона отсутствует. Идеальный газ отличается от реального тем, что в нем можно пренебречь потенциальной энергией взаимодействия

молекул. Наличие этой энергии приводит к охлаждению или нагреванию реальных газов при расширении. При больших  $a$  велика энергия притяжения молекул. Это означает, что потенциальная энергия молекул при их сближении уменьшается, а при удалении — при расширении газа — возрастает. Возрастание потенциальной энергии молекул происходит за счет их кинетической энергии — температура газа при расширении падает. Аналогичные рассуждения позволяют понять, почему расширяющийся газ нагревается при больших значениях  $b$ .

Как следует из формул (1.35), (1.36), при температуре  $T_i$  коэффициент  $\mu_{Д-Т}$  обращается в нуль. Используя связь между коэффициентами  $a$  и  $b$  и критической температурой (1.19), по формуле (1.36) найдем

$$T_{\text{инв}} = \frac{27}{4} T_{\text{кр}}. \quad (6)$$

При температуре  $T_{\text{инв}}$  эффект Джоуля–Томсона меняет знак: ниже температуры инверсии эффект положителен ( $\mu_{Д-Т} > 0$ , газ охлаждается), выше  $T_{\text{инв}}$  эффект отрицателен ( $\mu_{Д-Т} < 0$ , газ нагревается).

Температура инверсии у всех газов лежит значительно выше критической. Для большинства газов  $T_{\text{инв}}/T_{\text{кр}} = 5 - 8$ . Например, для гелия  $T_{\text{инв}} = 46\text{К}$ ,  $T_{\text{кр}} = 5,2\text{К}$ ; для водорода  $T_{\text{инв}} = 205\text{К}$ ,  $T_{\text{кр}} = 33\text{К}$ ; для азота  $T_{\text{инв}} = 604\text{К}$ ,  $T_{\text{кр}} = 126\text{К}$ ; для воздуха  $T_{\text{инв}} = 650\text{К}$ ,  $T_{\text{кр}} = 132,6\text{К}$ ; для углекислого газа  $T_{\text{инв}} = 2050\text{К}$ ,  $T_{\text{кр}} = 304\text{К}$ . Температура инверсии у гелия и водорода значительно ниже комнатной, поэтому при обычных температурах эти газы при расширении нагреваются. Температура инверсии остальных газов выше комнатной, и при нормальных условиях температура при расширении газа падает.

Сравнивая приведенные значения  $T_{\text{инв}}$  и  $T_{\text{кр}}$ , можно убедиться в том, что предсказания, следующие из формулы Ван-дер-Ваальса, у реальных газов выполняются не очень хорошо. Правильно передавая качественную картину поведения реальных газов, формула Ван-дер-Ваальса не претендует на хорошее количественное описание этой картины.

При больших изменениях давления, например, при дросселировании от 200 до 1 атм (интегральный эффект Джоуля–Томсона), как это нередко бывает в промышленных установках, разложением (1.28) пользоваться нельзя и приходится прибегать к общему соотношению (1.26). При этом связь между температурой и давлением находится с помощью специальных диаграмм, например, кривых  $H = \text{const}$ , проведенных в координатах температура–давление или температура–энтропия. Такие диаграммы строятся по экспериментальным данным и широко используются в технике.

Вернемся к влиянию правой части уравнения (2) на изменение температуры расширяющегося газа. Для этого сравним изменение температуры, происходящее вследствие эффекта Джоуля–Томсона, с изменением температуры, возникающим из-за изменения кинетической энергии газа. Увеличение кинетической энергии газа вызывает заметное и приблизительно одинаковое понижение его температуры как у реальных, так и у идеальных газов. Поэтому при оценках нет смысла пользоваться сложными формулами для газа Ван-дер-Ваальса.

Заменяя в формуле (2)  $U$  через  $C_V T$  и  $PV$  через  $RT$ , найдем

$$(R + C_V)(T_1 - T_2) = \mu(v_2^2 - v_1^2)/2, \quad (7)$$

или

$$\Delta T = \frac{\mu}{2C_p}(v_2^2 - v_1^2). \quad (8)$$

В условиях нашего опыта расход газа  $Q$  на выходе из пористой перегородки не превышает  $10 \text{ см}^3/\text{с}$ , а диаметр трубки равен  $3 \text{ мм}$ . Поэтому

$$v_2 \frac{4Q}{\pi d^2} \approx 140 \text{ см/с}. \quad (9)$$

Скорость  $v_1$  газа у входа в пробку относится к скорости  $v_2$  у выхода из нее как давление  $P_2$  относится к  $P_1$ . В нашей установке  $P_1 = 4 \text{ атм}$ , а  $P_2 = 1 \text{ атм}$ , поэтому

$$v_1 = \frac{P_2}{P_1} v_2 = 35 \text{ см/с}. \quad (10)$$

Для углекислого газа  $\mu = 44 \text{ г/моль}$ ,  $C_p = 40 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ; имеем

$$\Delta T = \frac{\mu}{2C_p}(v_2^2 - v_1^2) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ К}. \quad (11)$$

Это изменение температуры ничтожно мало по сравнению с измеряемым эффектом (несколько градусов).

В данной лабораторной работе исследуется коэффициент дифференциального эффекта Джоуля–Томсона для углекислого газа. По экспериментальным результатам оценивается коэффициент теплового расширения, постоянные в уравнении Ван-дер-Ваальса и температура инверсии углекислого газа. Начальная температура газа  $T_1$  задается термостатом. Измерения проводятся при трех температурах: комнатной,  $50^\circ\text{С}$  и  $80^\circ\text{С}$ .

**Экспериментальная установка.** Схема установки для исследования эффекта Джоуля–Томсона в углекислом газе см. рис. 1. Основным элементом установки является трубка 1 с пористой перегородкой 2, через которую пропускается исследуемый газ. Трубка имеет длину  $80 \text{ мм}$  и сделана из нержавеющей стали, обладающей, как известно, малой теплопроводностью. Диаметр трубки  $d = 3 \text{ мм}$ , толщина стенок  $0,2 \text{ мм}$ . Пористая перегородка расположена в конце трубки и представляет собой стеклянную пористую пробку со множеством узких и длинных каналов. Пористость и толщина пробки ( $l = 5 \text{ мм}$ ) подобраны так, чтобы обеспечить оптимальный поток газа при перепаде давлений  $\Delta P = 4 \text{ атм}$  (расход газа составляет около  $10 \text{ см}^3/\text{с}$ ); при этом в результате эффекта Джоуля–Томсона создается достаточная разность температур.

Углекислый газ под повышенным давлением поступает в трубку через змеевик 5 из балластного баллона 6. Медный змеевик омывается водой и нагревает медленно протекающий через него газ до температуры воды в термостате. Температура воды измеряется

термометром  $T_v$ , помещенным в термостате. Требуемая температура воды устанавливается и поддерживается во время эксперимента при помощи контактного термометра  $T_k$ .

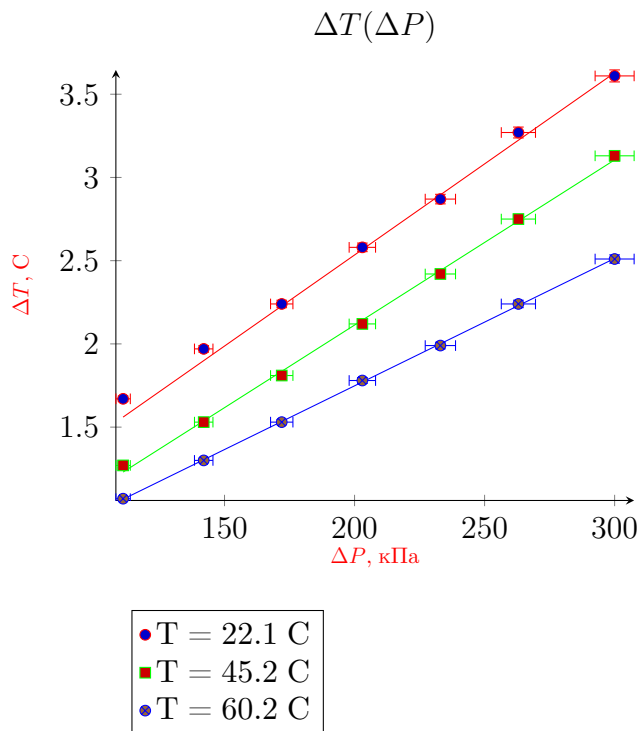
Давление газа в трубке измеряется манометром  $M$  и регулируется вентилем  $B$  (при открывании вентиля  $B$ , то есть при повороте ручки против часовой стрелки, давление  $P_1$  повышается). Манометр  $M$  измеряет разность между давлением внутри трубки и наружным (атмосферным) давлением. Так как углекислый газ после пористой перегородки выходит в область с атмосферным давлением  $P_2$ , то этот манометр непосредственно измеряет перепад давления на входе и на выходе трубки  $\Delta P = P_1 - P_2$ .

Разность температур газа до перегородки и после нее измеряется дифференциальной термопарой медь-константан. Константановая проволока диаметром 0,1 мм соединяет спаи 8 и 9, а медные проволоки (того же диаметра) подсоединены к цифровому вольтметру 7. Отвод тепла через проволоку столь малого сечения пренебрежимо мал. Для уменьшения теплоотвода трубка с пористой перегородкой помещена в трубу Дьюара 3, стенки которой посеребрены, для уменьшения теплоотдачи, связанной с излучением. Для уменьшения теплоотдачи за счет конвекции один конец трубы Дьюара уплотнен кольцом 4, а другой закрыт пробкой 10 из пенопласта. Такая пробка практически не создает перепада давлений между внутренней полостью трубы и атмосферой.

### Результаты измерений и обработка данных:

Проведем измерения для трех различных температур. Результаты занесем в *Таблицу 1*. Проведем пересчет точек, занесем результаты в *Таблицу 1*.

На одних осях построим три зависимости  $\Delta T$  от  $\Delta P$  для трех температур.



Найдем коэффициент Джоуля-Томпсона для трех температур:

|               |                |               |                 |
|---------------|----------------|---------------|-----------------|
| T, C          | 22.1           | 45.2          | 60.2            |
| $\mu$ , K/МПа | $10.9 \pm 0.3$ | $9.9 \pm 0.2$ | $7.65 \pm 0.05$ |

Найдем коэффициенты а и b для температур 22.1 C и 45.2 C и для 45.2 C и 60.2 C попарно по формуле

$$\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} \quad (12)$$

Найдем  $T_{\text{инв}}$  по формуле

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} \quad (13)$$

|                                   |                 |                       |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------------|
| T, C                              | 22.1 - 45.2     | 45.2 - 60.2           |
| a,                                | $0.47 \pm 0.04$ | $1.8 \pm 0.1$         |
| b, $\cdot 10^{-6}$                | $82 \pm 5$      | $(42 \pm 3) \cdot 10$ |
| $T_{\text{инв}}$ , K $\cdot 10^3$ | $1.4 \pm 0.2$   | $1.1 \pm 0.2$         |

Табличные значения коэффициентов:

$$a = 0.136 \text{ Н} \cdot \text{м}^4, b = 36.51 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3, T_{\text{инв}} = 897 \text{ К}$$

Из фатального несовпадения результатов с теорией делаем вывод о полной неприменимости модели Ван-дер-Ваальса к данному случаю.

### Вывод:

Проведя этот эксперимент, мы удостоверились в неприменимости модели Ван-дер-Ваальса в данной лабораторной работе. Полученные зависимости оказались линейны, как и предсказывала теория, но характеризующие коэффициенты этих зависимостей разительно отличаются от теоретических предсказаний.

**Data:**  $\sigma p = 1$ ,  $\sigma V = 0.01_{\text{MB}}$

| V, мВ      | p  | $\Delta P$ , кПа | $\Delta T$ , C |  | V, мВ      | p  | $\Delta P$ , кПа | $\Delta T$ , C |  | V, мВ      | p  | $\Delta P$ , кПа | $\Delta T$ , C |
|------------|----|------------------|----------------|--|------------|----|------------------|----------------|--|------------|----|------------------|----------------|
| 0.147      | 66 | 300              | 3.61           |  | 0.133      | 66 | 300              | 3.13           |  | 0.11       | 65 | 294              | 2.51           |
| 0.133      | 60 | 263              | 3.27           |  | 0.117      | 60 | 263              | 2.75           |  | 0.098      | 60 | 263              | 2.24           |
| 0.117      | 55 | 233              | 2.87           |  | 0.103      | 55 | 233              | 2.42           |  | 0.087      | 55 | 233              | 1.99           |
| 0.105      | 50 | 203              | 2.58           |  | 0.09       | 50 | 203              | 2.12           |  | 0.078      | 50 | 203              | 1.78           |
| 0.091      | 45 | 172              | 2.24           |  | 0.077      | 45 | 172              | 1.81           |  | 0.067      | 45 | 172              | 1.53           |
| 0.08       | 42 | 154              | 1.97           |  | 0.065      | 40 | 142              | 1.53           |  | 0.057      | 40 | 142              | 1.30           |
| 0.068      | 36 | 118              | 1.67           |  | 0.054      | 35 | 111              | 1.27           |  | 0.047      | 35 | 111              | 1.07           |
| T = 22.1 C |    |                  |                |  | T = 45.2 C |    |                  |                |  | T = 60.2 C |    |                  |                |