

Отчёт по лабораторной работе 2.1.6.

Эффект Джоуля-Томпсона.

Работу выполнил Громов Артём  
ЛФИ Б02-006

Долгопрудный, 2021 г.

# 1. Аннотация

## Цель работы:

- 1) определение изменения температуры углекислого газа при протекании через мало-проницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры;
- 2) вычисление по результатам опытов коэффициентов Ван-дер-Ваальса « $a$ » и « $b$ ».

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

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.

В работе исследуется изменение температуры углекислого газа при медленном его течении по трубке с пористой перегородкой (рисунок 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 молью 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 её 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.

Воспользуемся следующей формулой:

$$\mu_{\text{д-т}} = \frac{2a/RT - b}{C_p} \quad (3)$$

Из формулы (3) 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

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

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

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

т. е. 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 формулы (3), при температуре  $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}$  коэффициент  $\mu_{\text{д-т}}$  обращается в нуль. Используя связь между коэффициентами  $a$  и  $b$  и критической температурой, получим:

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

При температуре  $T_{\text{инв}}$  эффект Джоуля–Томсона меняет знак: ниже температуры инверсии эффект положителен ( $\mu_{\text{д-т}} > 0$ , газ охлаждается), выше  $T_{\text{инв}}$  эффект отрицателен ( $\mu_{\text{д-т}} < 0$ , 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  $T_{\text{инв}} = 46$  К,  $T_{\text{кр}} = 5.2$  К; для водорода  $T_{\text{инв}} = 205$  К,  $T_{\text{кр}} = 33$  К; для азота  $T_{\text{инв}} = 604$  К,  $T_{\text{кр}} = 126$  К; для воздуха  $T_{\text{инв}} = 650$ ,  $T_{\text{кр}} = 132.6$  К; для углекислого газа  $T_{\text{инв}} = 2050$  К,  $T_{\text{инв}} = 304$  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.

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.

Заменя в формуле (2)  $U$  через  $C_V T$  и  $PV$  через  $RT$ , найдём:

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

или

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

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

$$v_2 \leq \frac{4Q}{\pi d^2} \approx 140 \text{ см/с}.$$

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

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

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

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

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,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2. Экспериментальная установка

Схема установки для исследования эффекта Джоуля–Томсона в углекислом газе представлена на рисунке 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  $\Delta P \leq 4 \text{ атм}$  (расход газа составляет около  $10 \text{ см}^3/\text{с}$ ); при этом в результате эффекта Джоуля–Томсона создается достаточная разность температур.

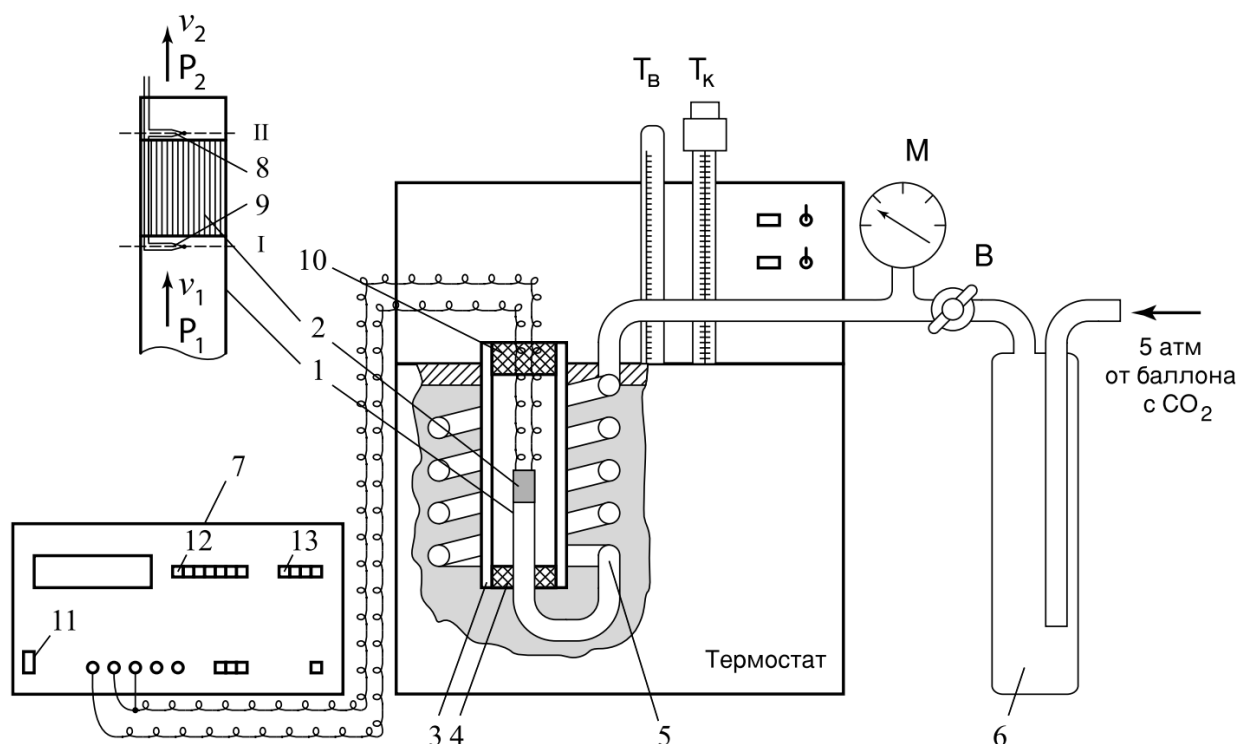


Рис. 1: Схема установки для изучения эффекта Джоуля-Томсона

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  $T_B$ , помещенным в термостате. Требуемая температура воды устанавливается и поддерживается во время эксперимента при помощи контактного термометра  $T_K$ .

Давление газа в трубке измеряется манометром М и регулируется вентилем В (при открывании вентиля В, т. е. при повороте ручки против часовой стрелки, давление  $P_1$  повышается). Манометр М измеряет разность между давлением внутри трубки и наружным (атмосферным) давлением. Так как углекислый газ после пористой перегородки выходит в область с атмосферным давлением  $P_1$ , 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.

### 3. Результаты измерений и обработка данных

#### 3.1. Измерение коэффициента Джоуля-Томсона

Для определения коэффициента Джоуля Томпсона нужно определить коэффициент угла наклона графика  $\Delta T(\Delta P)$ . Для этого проведём измерения разности температур при

разных перепадах давления. Разность температур определим через показания вольтметра по формуле:  $\Delta T = (U(\Delta P) - U(0))/k(T_v)$ , где  $k(T_v)$  — коэффициент перевода напряжения на термопаре в температуру;  $U(0)$  — напряжение при нулевой разности давлений. Погрешность измерения перепада давлений составляет 0.06 атм, а погрешность измерения напряжения составляет 1 мкВ (следовательно погрешность измерения разности температур — 0.02 °C). Занесём данные в таблицу 1.

**Таблица 1.**  
Результаты измерений

$T = 20.1\text{ °C}, U(0) = -12\text{ мкВ}, k = 40.7\text{ мкВ/°C}$						
$\Delta P$ , дел	66	58	49.5	44	33	25
$\Delta P$ , атм	3.83	3.37	2.87	2.56	1.92	1.45
$U(P)$ , мкВ	-159	-134	-112	-91	-67	-47
$\Delta U$ , мкВ	-159	-134	-112	-91	-67	-47
$\Delta T$ , °C	-3.91	-3.29	-2.75	-2.24	-1.65	-1.15
$T = 30.1\text{ °C}, U(0) = -12\text{ мкВ}, k = 41.6\text{ мкВ/°C}$						
$\Delta P$ , дел	66	57	49	44	33	25
$\Delta P$ , атм	3.83	3.31	2.85	2.38	1.92	1.45
$U(P)$ , мкВ	-147	-124	-102	-84	-68	-49
$\Delta U$ , мкВ	-143	-120	-98	-80	-64	-45
$\Delta T$ , °C	-3.44	-2.88	-2.36	-1.92	-1.54	-1.08
$T = 50.0\text{ °C}, U(0) = -12\text{ мкВ}, k = 43.3\text{ мкВ/°C}$						
$\Delta P$ , дел	66	58	49	44	33	26
$\Delta P$ , атм	3.83	3.37	2.85	2.56	1.92	1.51
$U(P)$ , мкВ	-131	-113	-91	-74	-56	-42
$\Delta U$ , мкВ	-119	-101	-79	-62	-44	-30
$\Delta T$ , °C	-2.75	-2.33	-1.82	-1.43	-1.02	-0.69

Как видно из графиков точки хорошо ложатся на прямые. Вычислим коэффициенты аппроксимирующих прямых и погрешности их определения. Угловым коэффициентом прямой так же является коэффициентом Джоуля-Томпсона. Воспользуемся следующими формулами:

$$\mu_{\text{д-т}} = \frac{\langle \Delta T \Delta P \rangle - \langle \Delta P \rangle \langle \Delta T \rangle}{\langle \Delta P^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2} \quad (5)$$

$$b = \langle \Delta T \rangle - k \langle \Delta P \rangle \quad (6)$$

$$\sigma_{\mu_{\text{д-т}}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle \Delta T^2 \rangle - \langle \Delta T \rangle^2}{\langle \Delta P^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2} - k^2} \quad (7)$$

Полученные результаты отображены на рисунке 2.

### 3.2. Определение Ван-дер-Вальсовых коэффициентов

С помощью полученных в предыдущем пункте значений коэффициента Джоуля-Томпсона мы можем определить Коэффициенты Ван-дер-Вальса. Для этого воспользуемся формулой (3) и получим следующие выражения:

$$b = \frac{C_P (\mu_1 T_1 - \mu_2 T_2)}{T_2 - T_1}, \quad (8)$$

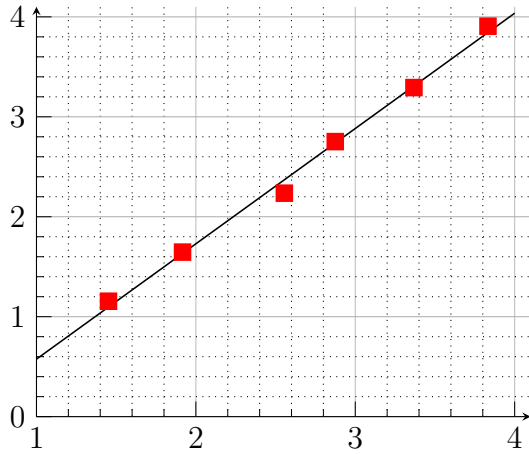
$$a = \frac{1}{2} (\mu + bRT), \quad (9)$$

Погрешности определения коэффициентов определим с помощью следующих выражений:

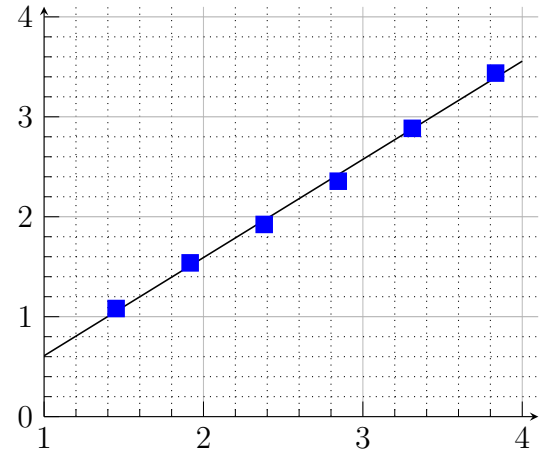
$$\sigma_b = \frac{C_P}{\Delta T} \sqrt{T_1^2 \sigma_{\mu_1}^2 + T_2^2 \sigma_{\mu_2}^2}, \quad (10)$$

$$\sigma_a = RT \sqrt{C_P^2 \sigma_{\mu}^2 + \sigma_b^2}, \quad (11)$$

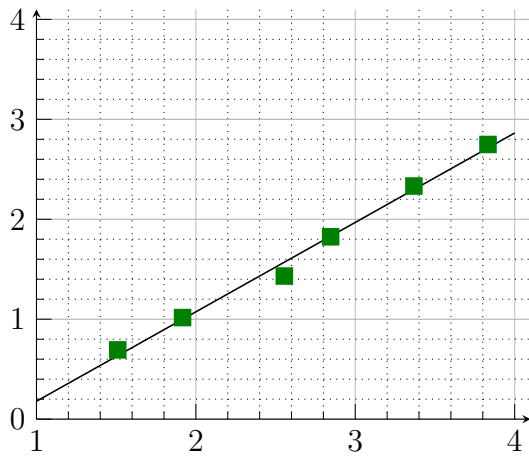
где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  коэффициенты Джоуля-Томпсона при температурах термостата  $T_1$  и  $T_2$ .



а)



б)



в)

- а)  $T = 20.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1.15 \pm 0.03 \text{ K/атм.}$   
б)  $T = 30.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.98 \pm 0.02 \text{ K/атм.}$   
в)  $T = 50.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.89 \pm 0.03 \text{ K/атм.}$

Рис. 2: Графики зависимости  $\Delta T$  от  $\Delta P$  при разных температурах

По полученным коэффициентам Ван-дер-Ваальса вычислим температуру инверсии  $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}$ , её погрешность оценим формулой  $\sigma_{T_{\text{инв}}} = T_{\text{инв}} \sqrt{\mathcal{E}_a^2 + \mathcal{E}_b^2}$ . Проведём расчёт для двух пар температур: 20 °C и 30 °C, 30 °C и 50 °C. Данные занесём в таблицу 2.

**Таблица 2.**

Коэффициенты Ван-дер-дер-Ваальса

$T_1$ и $T_2$		$T_2$ и $T_3$	
$a = 26 \pm 12 \frac{\text{атм} \cdot \text{м}^6}{\text{кмоль}}$	$b = 1.7 \pm 0.5 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$	$a = 7 \pm 6 \frac{\text{атм} \cdot \text{м}^6}{\text{кмоль}}$	$b = 0.2 \pm 0.3 \frac{\text{м}^3}{\text{кмоль}}$
$T_{\text{инв}} = 400 \pm 200 \text{ K}$		$T_{\text{инв}} = 963 \pm 1586 \text{ K}$	

## 4. Обсуждение результатов

В данной работе мы исследовали эффект Джоуля-Томпсона и определяли его коэффициент. Полученные результаты обладают хорошей точностью (порядка 3%) и близки к табличным значениям. И вольтметр, и манометр обладают одинаковыми погрешностями (порядка 2%), поэтому выделить главный источник неточностей сложно.

Второй частью работы было определение коэффициентов Ван-дер-Ваальса. Не смотря на хорошую точность приборов, погрешность определения коэффициентов оказалась очень большой (больше 100% в некоторых случаях). Многократные проверки применяемых формул не дали результатов (возможно, был неправильно выполнен перевод единиц измерения). Более правдоподобными выглядят результаты, полученные от данных при температурах 30.1 °C и 50.0 °C, однако именно при в этом случае значения погрешностей выглядят слишком большими. Также причиной такого большого отклонения от табличных значений может являться тот факт, что мы проводили измерения не при критических параметрах. Возможно, ошибка кроется и в теоретической модели, так как газ Ван-де-Ваальса не является хорошим приближением реального газа.

## 5. Вывод

Несмотря на неудачу во второй части работы, можно сказать, что она была выполнена качественно. Погрешности давления и температуры малы, и коэффициент Джоуля-Томпсона совпал с табличными значениями. Тщательная проверка формул для расчёт коэффициентов Ван-дер-Ваальса, а также более точная теоретическая модель реального газа могут дать ответ на возникшие вопросы.