

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* трубы (до перегородки и после нее). Пусть, для определенности, через трубку прошел 1 моль углекислого газа; μ — 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 трубы в начале процесса могут быть очень существенными и сильно искажают ход явления. После того как температура трубы установится и газ станет уносить с собой все выделенное им в пробке тепло, формула (1) становится точной, если, конечно, теплоизоляция трубы 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 трубы 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 энталпия 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.

Заменяя 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 $10 \text{ см}^3/\text{s}$, а диаметр трубки равен 3 мм. Поэтому

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

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

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

Для углекислого газа $\mu = 44 \text{ г}/\text{моль}$, $C_P = 40 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; 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°C и 50°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 мм и сделана из нержавеющей стали, обладающей, как известно, малой теплопроводностью. Диаметр трубки $d = 3 \text{ мм}$, толщина стенок 0.2 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 $10 \text{ см}^3/\text{s}$); при этом в результате эффекта Джоуля–Томсона создается достаточная разность температур.

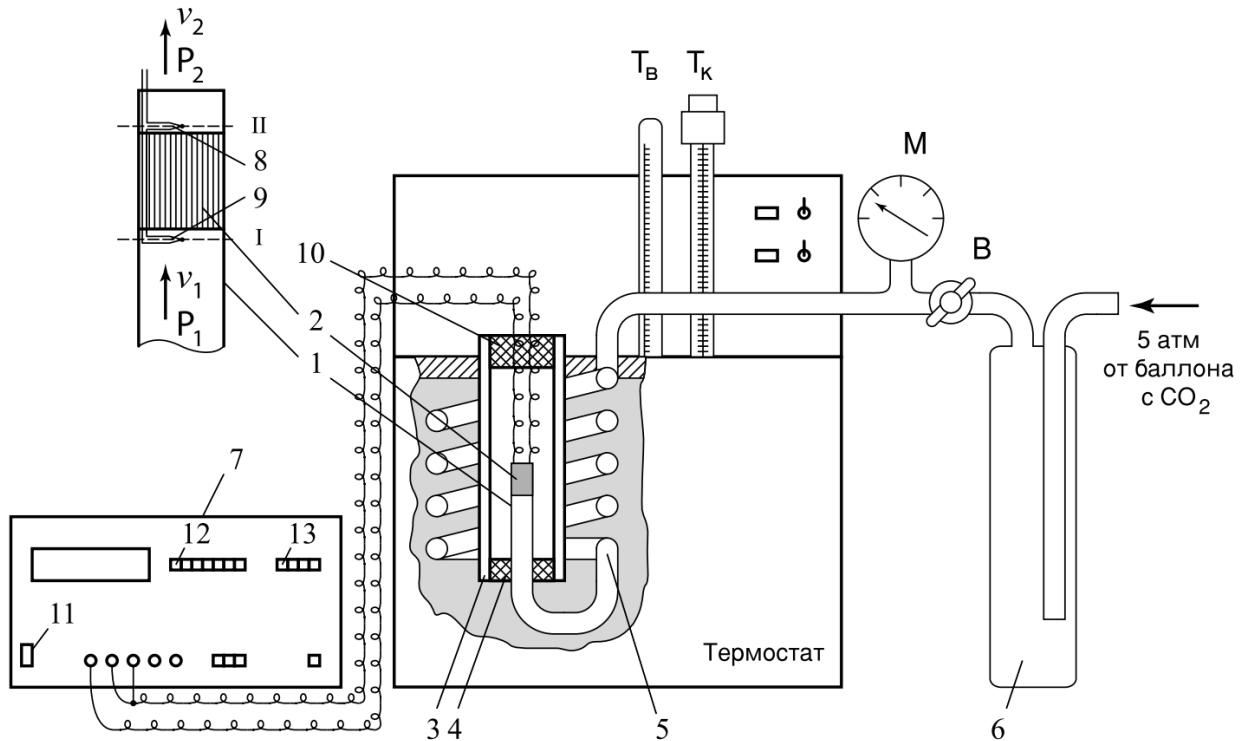


Рис. 1: Схема установки для изучения эффекта Джоуля-Томсона

Углекислый газ под повышенным давлением поступает в трубку через змеевик 5 из балластного баллона 6. Медный змеевик омывается водой и нагревается 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 M и регулируется вентилем B (при открывании вентиля B, т. е. при повороте ручки против часовой стрелки, давление P_1 повышается). Манометр M измеряет разность между давлением внутри трубы 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 трубы $\Delta P = P_1 - P_2$.

Разность температур газа до перегородки и после нее измеряется дифференциальной термопарой медь — константан. Константановая проволока диаметром 0.1 мм соединяет спай 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 ΔT (ΔP). Для этого проведём измерения разности температур при

разных перепадах давления. Разность температур определим через показания вольтметра по формуле: $\Delta T = (U(\Delta P) - U(0))/k(T_b)$, где $k(T_b)$ — коэффициент перевода напряжения на темпораре 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

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

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

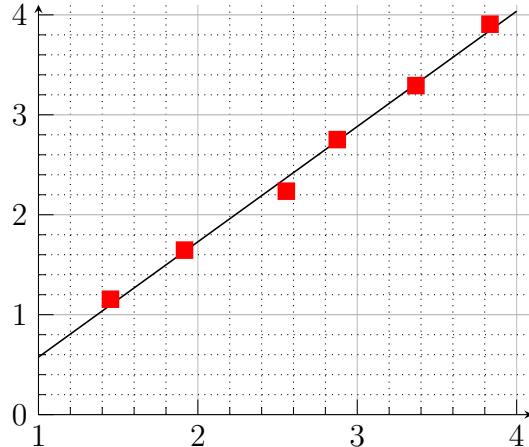
$$a = \frac{1}{2} (\mu + bRT), \quad (9)$$

Погрешности определения коэффициентов определим с помощью следующих выражений:

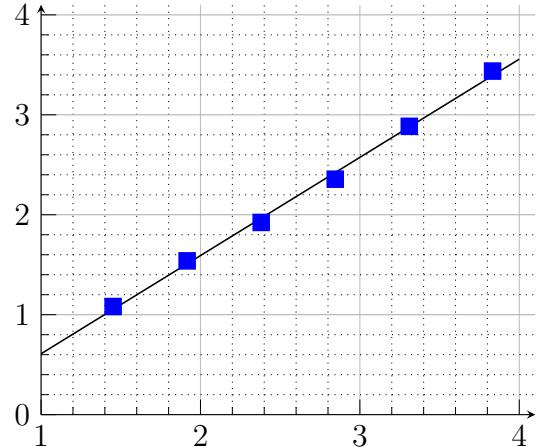
$$\sigma_b = \frac{C_P}{\Delta T} \sqrt{T_1^2 \sigma_{\mu_1}^2 + T_2^2 \sigma_{\mu_2}^2}, \quad (10)$$

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

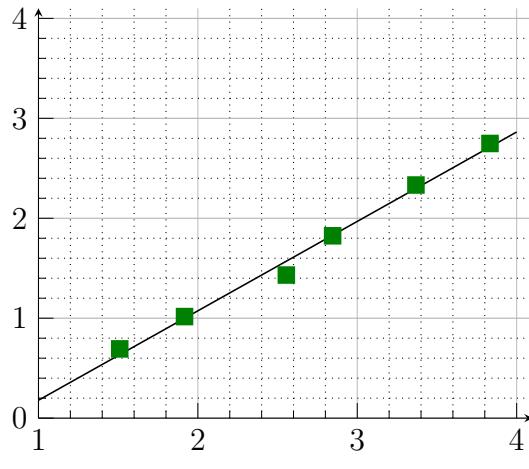
где μ_1 и μ_2 коэффициенты Джоуля-Томпсона при температурах термостата T_1 и T_2 .



a)



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 ΔT от ΔP 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 Вандер-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 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 расчёта коэффициентов Ван-дер-Ваальса, а также более точная теоретическая модель реального газа могут дать ответ на возникшие вопросы.