ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ) ФАКУЛЬТЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ



Лабораторная работа № 2.1.3 Определение C_p/C_v по скорости звука в газе

> Дубинский Андрей Группа Б04-302

Цель работы: 1) Определение изменения температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры; 2) вычисление по результатам опытов коэффициентов Вандер-Ваальса «а» и «b».

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

1 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.

В работе исследуется изменение температуры углекислого газа при медленном его течении по трубке с пористой перегородкой (рис. 1). Трубка 1 хорошо тепло-изолирована. 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; μ – 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

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

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

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

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 уравнения (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. В силу сохранения энтропии в случае реального газа получаем:

$$\mu_{\text{Д-T}} = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{(2a/RT) - b}{C_P}.$$
 (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 а 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 $\mu_{\text{Д-T}}$ обращается в нуль. По формулам связи параметров газа Ван-дер-Ваальса с критическими параметрами получаем:

$$T_{\text{\tiny MHB}} = \frac{27}{4} T_{\text{\tiny Kp}}.\tag{4}$$

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

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

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

или

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

В условиях нашего опыта расход газа Q на выходе из пористой перегородки не превышает $10~{\rm cm}^3/{\rm c}$, а диаметр трубки равен $3~{\rm mm}$. Поэтому

$$v_2 <= \frac{4Q}{\pi d^2} = \frac{4 \cdot \text{cm}^3/\text{c}}{3.14 \cdot (0.3)^2 \text{ cm}^2} \approx 140 \text{ cm/c}.$$

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 $P_1=4$ атм, а $P_2=1$ атм, поэтому

$$v_1 = \frac{P_2}{P_1} v_2 = 35 \text{ cm/c}.$$

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

$$\Delta T = \frac{\mu}{2C_P} \left(v_2^2 - v_1^2 \right) \approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ K}.$$

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

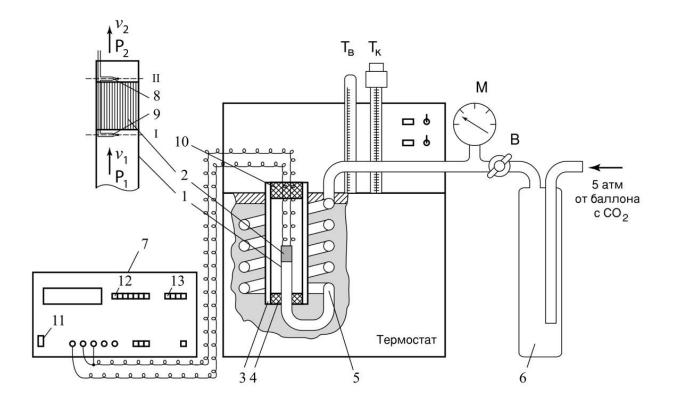


Рис. 1: Схема установки дял изучения эффектра Джоуля-Томсона

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 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 мм) подобраны так, чтобы обеспечить оптимальный поток газа при перепаде давлений $\Delta P=4$ атм (расход газа составляет около $10~{\rm cm}^3/{\rm c}$); 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 $T_{\rm B}$, помещенным в термостате. Требуемая температура воды устанавливается и поддерживается во время эксперимента при помощи контактного термометра $T_{\rm K}$.

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 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.

3 Результаты измерений

Во время проведения эксперимента давление в помещении составило $P_0=101325$ Па и температура $T_0=293{,}15$ К.

$T = 20.3^{\circ}C$		$T = 30.1^{\circ}C$		$T = 50.1^{\circ}C$	
ΔP , бар	ΔU , мкВ	ΔP , бар	ΔU ,	ΔP , бар	ΔU , мкВ
0.5	0.167	0.5	0.160	0.5	0.138
0.5	0.142	0.5	0.132	0.5	0.096
0.5	0.123	0.5	0.090	0.5	0.072
0.6	0.098	0.7	0.060	0.5	0.054

4 Обработка результатов измерений

По данным в таблицах 1 и 2 построим график зависимости $\Delta T(\Delta p)$ (??).

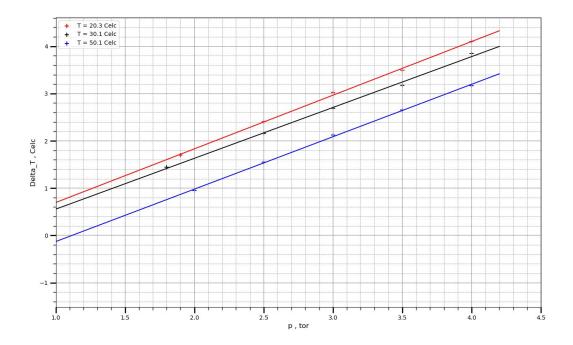


Рис. 2: Зависимость перепада температуры от перепада давления.

Из наклона графиков найдем соответствующие коэффициенты:

$$\begin{array}{l} \mu_{20} = 1.14 \pm 0.02 \ K/\text{fap}, \ \sigma_{\mu} = 2\%; \\ \mu_{30} = 1.08 \pm 0.05 \ K/\text{fap}, \ \sigma_{\mu} = 5\%; \\ \mu_{50} = 1.13 \pm 0.04 \ K/\text{fap}, \ \sigma_{\mu} = 4\%. \end{array}$$

Вычислим параметры газа Ван-дер-Ваальса, используя коэффициенты $\mu_{\text{Д-T}}$, полученные для разных пар температур. Пользуясь формулой (3), получим:

$$a = \frac{(\mu_1 - \mu_2) C_P R T_1 T_2}{2 (T_2 - T_1)},$$

$$b = \frac{C_P (\mu_2 T_2 - \mu_1 T_1)}{T_1 - T_2}.$$

После вычислений были получены следующие величины:

$$a_{17-25} = 0.63 \pm 0.04 \frac{\Pi a \cdot M^6}{MOJIb^2}, \, \sigma_a = 6.5\%;$$

$$a_{35-50} = 1.12 \pm 0.12 \frac{\Pi a \cdot M^6}{MOJIb^2}, \, \sigma_a = 10.7\%;$$

$$b_{17-25} = 7.32 \pm 0.92 \cdot 10^{-5} \frac{M^3}{MOJIb}, \, \sigma_b = 12.6\%;$$

$$b_{35-50} = 14.26 \pm 1.17 \cdot 10^{-5} \frac{M^3}{MOJIb}, \, \sigma_b = 8.2\%.$$

5 Вывод и обсуждение результатов

Сверим полученные результаты с табличными. Согласно справочнику для углекислого газа

$$a = 0.36 \frac{\Pi a \cdot m^6}{MOJIb^2};$$

 $b = 4.2 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{MOJIb}.$

Полученные данные значительно отличаются от табличных. Отличия кратные. Видимо из-за сильных изменений модель газа не применима, накапливается ошибка, которая и приводит к такой большой разнице

Используя формулу (4), по полученным параметрам газа Ван-дер-Ваальса вычислим $T_{\text{инв}}$. Также оценим погрешность по следующей формуле: $\sigma_{T_{\text{инв}}} = T_{\text{инв}} \sqrt{\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2}$.

$$T_{17-25} = 2071 \pm 248K, \ \sigma_{T_{\text{HHB}}} = 12\%;$$

$$T_{35-50} = 1890 \pm 227K, \, \sigma_{T_{\text{MHB}}} = 12\%.$$

Для углекислого газа, согласно справочнику

$$T_{\text{MHB}} = 2053 \text{ K}.$$

На этот раз полученные результаты не так сильно отличаются от табличных. Сильное отличие результатов от табличных данным говорит о несостоятелности формулы Ван-дер-Ваальса как количественного приближения, оставаясь при этом общепринятой качественной моделью описания реальных газов.