

## Работа 2.1.6

## Эффект Джоуля–Томсона

**Цель работы:** 1) определить изменения температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры; 2) вычислить по результатам опытов коэффициенты  $a$  и  $b$  модели Ван-дер-Ваальса.

**В работе используются:** трубка с пористой перегородкой; труба Дьюара; термостат жидкостной; дифференциальная термопара; вольтметр универсальный (мультиметр); балластный баллон; манометр.

*Эффектом Джоуля–Томсона* называется изменение температуры газа, медленно просачивающегося из области высокого в область низкого давления в условиях тепловой изоляции. В разреженных газах, которые приближаются по своим свойствам к идеальному, при таком течении температура газа не меняется. Таким образом, в эффекте Джоуля–Томсона проявляется отличие исследуемого газа от идеального.

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

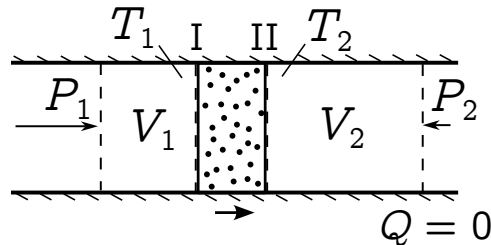


Рис. 1. Принципиальная схема эффекта Джоуля–Томсона

**Эффект Джоуля–Томсона.** Получим теоретическое выражения для расчёта величины эффекта Джоуля–Томсона. Рассмотрим стационарный поток газа между сечениями I и II трубки до перегородки и после неё. Пусть через трубку прошёл  $\Delta \nu = 1$  моль газа с молярной массой  $\mu$ . Пусть  $V_1$  и  $V_2$  — молярные объёмы газа в сечениях I и II,  $P_1$  и  $P_2$  — соответствующие давления,  $U_1$  и  $U_2$  — внутренние энергии в расчёте на 1 моль. Для того чтобы ввести в трубку порцию газа объёмом  $V_1$ , над ней нужно совершить внешнюю работу  $A_1 = P_1 V_1$ . Выходя через сечение II, эта же порция газа сама совершает работу  $A_2 = P_2 V_2$ . Так как через боковые стенки не происходит ни обмена теплом, ни передачи механической энергии, то:

$$A_1 - A_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2 = (U_2 + \mu v_2^2/2) - (U_1 + \mu v_1^2/2), \quad (1)$$

где кроме изменения внутренней энергии  $U$  учтена кинетическая энергия течения  $\mu v_{1,2}^2/2$ . Определим *молярную энтальпию* газа как  $H = U + PV$ . Тогда уравнение (1) можно переписать как

$$H_1 - H_2 = \frac{\mu}{2}(v_2^2 - v_1^2). \quad (2)$$

Это — не что иное, как *уравнение Бернулли* для течения газа, учитывающее его сжимаемость и внутреннюю энергию.

Внутри пористой перегородки газ испытывает сильное трение. Это приводит к необратимому переходу почти всей кинетической энергии газа в тепловую. Поскольку оболочка системы является теплоизолирующей, всё выделившееся тепло передаётся газу и уносится с потоком. Тогда закон сохранения энергии (2) остаётся в силе, однако его правая часть (кинетическая энергия) оказывается пренебрежимо малой. Тогда приходим к выводу, что эффект Джоуля–Томсона — это процесс, в котором *сохраняется энтальпия*:

$$H_1 \approx H_2. \quad (3)$$

Энтальпия — функция состояния, зависящая, в общем случае, как от температуры  $T$ , так и от давления  $P$ . Поэтому в результате просачивания газа под действием перепада давления, равного по модулю  $|\Delta P| = P_1 - P_2$ , возникнет изменение его температуры  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Коэффициентом Джоуля–Томсона называют отношение

$$\mu_{\text{д-т}} = \frac{\Delta T}{\Delta P}. \quad (4)$$

Как показывает опыт и теория (см. ниже), знак коэффициента  $\mu_{\text{д-т}}$  может быть различным: он зависит как от сорта газа, так и от начальной температуры. Поскольку всегда  $\Delta P < 0$ , положительный  $\mu_{\text{д-т}} > 0$  означает, что газ в процессе охлаждается,  $\Delta T < 0$  (и наоборот). На практике эффект Джоуля–Томсона используют для получения низких температур («метод дросселирования\*»), и именно поэтому понижение температуры принято считать «положительным» эффектом. Измерение коэффициента Джоуля–Томсона (для углекислого газа) и является основной целью данной работы.

**Роль трения.** Отметим, что эффект Джоуля–Томсона относится к *необратимым* (не квазистатическим!) процессам без внешнего подвода тепла,  $Q = 0$ , в котором энтропия газа может только возрасть  $\Delta S > 0$ . Неквазистатичность процесса следует из отсутствия механического равновесия в любой момент времени:  $P_1 \neq P_2$ . А если попытаться запустить газ в обратном направлении, то это будет возможно только при  $P_1 < P_2$ , но в таком случае знак эффекта не изменится, а значит и газ в исходное состояние не вернётся, то есть процесс действительно необратим. Фундаментальной причиной необратимости и роста энтропии является внутреннее *выделение тепла* из-за *трения* газа о стенки пористой перегородки.

С практической точки зрения важно понимать, что тепловыделение при трении может существенно исказить результаты опыта! Дело в том, что в начале процесса это тепло может пойти не на нагрев самого газа, как предполагает теория, а на нагрев *трубки* и других частей установки. Лишь после того как температура трубки установится, и теплообмен между трубкой и газом прекратится, тогда газ станет уносить с собой *всё* выделенное им в перегородке тепло, и формула (3) становится применимой. Последнее, конечно, справедливо при условии, что теплоизоляция трубки достаточно хороша и не происходит утечек тепла наружу через её стенки.

**Модель газа Ван-дер-Ваальса.** В *идеальном* газе изменение температуры в процессе Джоуля–Томсона не происходит — эффект *отсутствует*! Действительно, для него  $\Delta H^{\text{ид}} = C_P \Delta T = 0$ , откуда  $\Delta T = 0$ . Это можно интерпретировать так, что вся совершённая над газом внешняя работа была превращена в выделившееся из-за трения тепло, в результате чего внутренняя энергия, а значит и температура идеального газа не изменились.

---

\*От нем. drosseln — ограничивать, гасить.

В *реальном* газе внутренняя энергия зависит не только от температуры, но и от молярного объёма (или плотности) газа:  $U(T, V)$ . Поэтому внешняя работа частично идёт также и на изменение внутренней энергии газа ( $\Delta U \neq 0$ ), что сопровождается изменением его температуры ( $\Delta T \neq 0$ ). Рассмотрим простейшую модель реального газа: *газ Ван-дер-Ваальса*. Термическое и калорическое уравнения состояния для него, как известно, имеют следующий вид:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (5)$$

$$U = C_V T - \frac{a}{V}. \quad (6)$$

(теплоёмкость  $C_V$  газа для простоты считаем не зависящей от температуры). Напомним, что константа  $a$  отвечает за притяжение молекул на дальних расстояниях, а константа  $b$  отвечает за их отталкивание при близком контакте и имеет смысл минимально возможного молярного объёма газа. Размерности констант  $[a] = \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}^2}$ ,  $[b] = \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ .

Отсюда энтальпия газа Ван-дер-Ваальса:

$$H = U + PV = C_V T + RT \frac{V}{V - b} - \frac{2a}{V}. \quad (7)$$

Отметим сразу, что эта формула не удобна в использовании, поскольку в эксперименте измеряется давление газа  $P$  и температура  $T$ , а его молярный объём пришлось бы вычислять из кубического относительно  $V$  уравнения (5).

Для упрощения можно воспользоваться следующим обстоятельством: газ в опыте является достаточно разреженным (его давление не превышает 5 атм) и довольно близок к идеальному. Поэтому его отличия от идеального следует учитывать *только в эффекте Джоуля–Томсона*, но не при вычислении объёма  $V$  по известным  $T$  и  $P$ . То есть, будем считать справедливой формулу (7), но объём в ней найдём из уравнения Менделеева–Клапейрона  $V \approx \frac{RT}{P}$ . Кроме того, можно учесть, что для разреженного газа молярный объём  $V$  мал по сравнению с минимальным  $b$ , и можно положить  $\frac{V}{V-b} \approx 1 + \frac{b}{V}$ . В результате получим:

$$H \approx C_P T + P \left( b - \frac{2a}{RT} \right) \quad (8)$$

(здесь учтено также, что  $C_V + R \approx C_P$ ).

Наконец, в качестве последнего упрощения примем, что относительное изменение температуры в опыте мало:  $\Delta T/T \ll 1$  (в рамках нашего опыта  $\Delta T/T \sim 10^{-2}$ ). Тогда полагая в этом приближении  $\Delta H = 0$  для уравнения (8), получим окончательное выражение для коэффициента Джоуля–Томсона:

$$\mu_{\text{д-т}} = -\frac{\Delta T}{|\Delta P|} \approx -\frac{b - \frac{2a}{RT}}{C_P}. \quad (9)$$

Эта формула совпадает с формулой (1.35) теоретического Введения, полученной в приближении бесконечно малых изменений давления и температуры («дифференциальный» эффект Джоуля–Томсона). Из проведённого вывода видно, что её можно применять даже в случае, когда относительное приращение давления *не мало* (в нашем опыте  $\Delta P/P \lesssim 4$ , но  $\Delta T/T \sim 10^{-2}$ ).

**Температура инверсии.** Из формулы (9) видно, что эффект Джоуля–Томсона для не очень плотного газа зависит от соотношения параметров  $a$  и  $b$ , которые оказывают противоположное влияние на знак эффекта. Если силы притяжения между молекулами велики, то основную роль играет член, содержащий  $a$ , и газ при расширении охлаждается:  $\Delta T < 0$ . В обратном случае, когда доминирует отталкивание, т. е. слагаемое  $b$ , газ нагревается:  $\Delta T > 0$ . Видно также, что существует *температура инверсии* эффекта Джоуля–Томсона

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}, \quad (10)$$

при прохождении через которую эффект меняет знак. Газ нагревается ( $\mu < 0$ ,  $\Delta T > 0$ ) при  $T > T_{\text{инв}}$  и охлаждается ( $\mu > 0$ ,  $\Delta T < 0$ ) при  $T < T_{\text{инв}}$ . Для используемого в работе углекислого газа температура инверсии  $T_{\text{инв}} \sim 1500$  К (при  $P \sim 1$  атм), и при комнатной температуре он будет охлаждаться. Среди всех газов только у гелия ( $T_{\text{инв}} = 46$  К) и водорода ( $T_{\text{инв}} = 205$  К) температура инверсии значительно ниже комнатной, поэтому они при обычных температурах при дросселировании нагреваются.

**Сравнение теории и эксперимента.** Известно, что модель газ Ван-дер-Ваальса может быть применена к описанию критического состояния вещества. Параметры  $a$  и  $b$  могут быть найдены из критических температуры и давления как  $a = 27RT_{\text{кр}}b/8$ , и  $b = RT_{\text{кр}}/8P_{\text{кр}}$ . Соответственно, критическая температура в модели равна  $T_{\text{кр}} = \frac{8a}{27Rb} = \frac{4}{27}T_{\text{инв}} \approx T_{\text{инв}}/6,7$ . Как видно, интервал между  $T_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{инв}}$  довольно велик. Поэтому трудно ожидать от сильно упрощённой модели Ван-дер-Ваальса хорошей точности во всём диапазоне температур. Например, для углекислого газа экспериментальная критическая температура равна  $T_{\text{кр}} = 304$  К, что даёт  $T_{\text{инв}}/T_{\text{кр}} \approx 5$ . Для других газов результаты аналогичны, отношения этих температур лежат в диапазоне  $T_{\text{инв}}/T_{\text{кр}} \sim 4 - 8$ . То есть в данном случае можно говорить лишь о качественном совпадении результатов теории с экспериментом *по порядку величины*.

Кроме того, следует понимать, что формула (9) также получена с большим количеством приближений (в частности, в приближении постоянной теплоёмкости  $C_P = \text{const}$ ), поэтому экстраполировать её в область температур, существенно отстоящих от исследуемых в эксперименте, заведомо некорректно. Поскольку для углекислого газа  $T_{\text{инв}} \sim 1500$  К  $\gg 300$  К, оцененное по (9) значение  $T_{\text{инв}}$  может отличаться от реального в несколько раз.

При больших перепадах давления, например, при дросселировании от 200 до 1 атм («интегральный эффект Джоуля–Томсона»), как это нередко бывает в промышленных установках, формулой (9) также пользоваться нельзя. Остаётся верным лишь общее соотношение (3). При этом связь между температурой и давлением находится с помощью специальных диаграмм, например, кривых  $H(T, P) = \text{const}$ . Такие диаграммы строятся по экспериментальным данным и широко используются в технике.

### Экспериментальная установка

Схема установки для исследования эффекта Джоуля–Томсона в углекислом газе представлена на рис. 2. Основным элементом установки является трубка 1 с пористой перегородкой 2, через которую пропускается исследуемый газ — двуокись углерода  $\text{CO}_2$ . 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

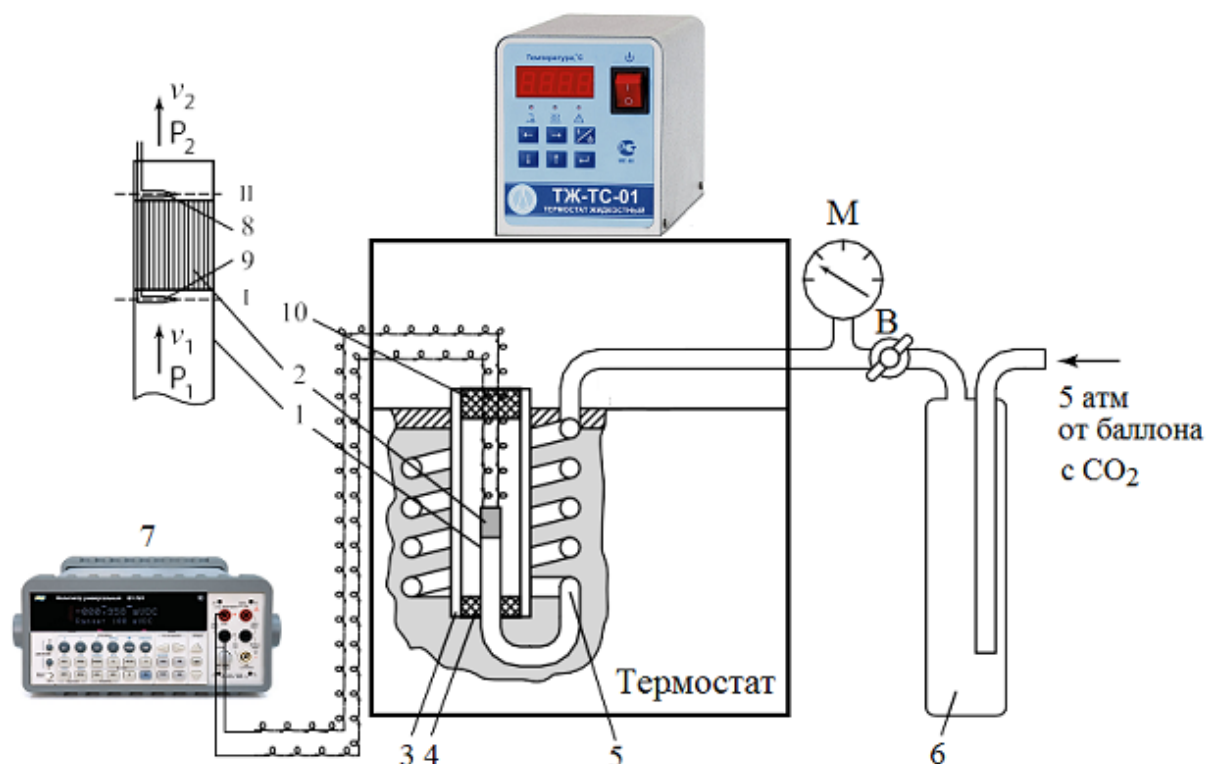


Рис. 2. Экспериментальная установка

газа при перепаде давлений  $\Delta P \leq 4$  атм (расход газа составляет  $Q \sim 10 \text{ см}^3/\text{с}$ ); при этом в результате эффекта Джоуля–Томсона создаётся достаточная для надёжного измерения 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 встроенным в термостат термометром. Термостат снабжён автоматическим терморегулятором, поддерживающим постоянную температуру воды в нём с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

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  $P_2 = P_A$ , этот манометр непосредственно измеряет перепад давления на входе и на выходе трубки  $|\Delta P| = P_1 - P_2$ .

Разность температур газа до и после перегородки измеряется дифференциальной термопарой медь–константан. Константановая проволока диаметром 0,1 мм соединяет спаи 8 и 9, а медные проволоки (того же диаметра) подсоединены к универсальному 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 излучением. Для уменьшения теплоотдачи за счёт конвекции один конец трубы Дьюара уплотнён кольцом 4, а другой закрыт пробкой 10 из пенопласта. Такая пробка практически не создаёт перепада давлений между внутренней полостью трубы и атмосферой.

**Измерение температур.** Если концы (спаи) термопары помещены в точки с разными температурами, в её цепи возникает разность потенциалов  $V$  (*термоЭДС*), которая и измеряется вольтметром. Зависимость  $V(t)$  является, строго говоря, нелинейной, поэтому для восстановления температуры по термоЭДС, как правило, необходимо использовать экспериментально полученные *градуировочные кривые*. В нашей работе измеряются *малые* перепады температур, поэтому удобно использовать *чувствительность* термопары, т. е. наклон зависимости напряжения от температуры рабочего спая  $dV/dt$ . Тогда изменение термоЭДС  $\Delta V$  связано с разностью температур спаев  $\Delta t$  как  $\Delta V \approx \frac{dV}{dt} \cdot \Delta t$ . Чувствительность термопары зависит от температуры второго спая, т. е. в нашем случае — от температуры термостата. Соответствующие значения чувствительности для медно-константановой термопары приведены в табл. 1. Погрешность данных составляет  $\pm 0,3$  мкВ/°С.

Таблица 1

Чувствительность медно-константановой термопары

Температура $t_0$ , °С	0–10	10–20	20–30	30–40	40–50
Чувствительность $\frac{dV}{dt}$ , мкВ/°С	39,1	39,8	40,7	41,5	42,4
Температура $t_0$ , °С	50–60	60–70	70–80	80–90	90–100
Чувствительность $\frac{dV}{dt}$ , мкВ/°С	43,2	44,1	44,9	45,6	46,4

## ЗАДАНИЕ

### Подготовка и настройка приборов

1. Перед началом работы убедитесь в том, что термостат заполнен водой, а все электрические приборы заземлены. Следует помнить, что при используемых в работе перепадах давления ( $\Delta P \leq 4$  атм) величина эффекта не превышает 5°С ( $V < 200$  мкВ по показаниям вольтметра), так что установка весьма чувствительна к электрическим и тепловым помехам.
2. Включите термостат и ознакомьтесь с инструкцией по работе с ним. Установите температуру регулирования, равную комнатной.
3. Включите и подготовьте к работе вольтметр (мультиметр) 7, следуя расположенной на столе технической инструкции.
4. Запишите знак и величину показаний вольтметра в отсутствие потока газа (вентиль В закрыт,  $\Delta P = 0$ ) — они могут быть ненулевыми из-за различных паразитных (например, контактных) ЭДС. Используйте эту величину для корректировки показаний вольтметра, либо воспользуйтесь кнопкой установки нуля вольтметра (при наличии).
5. Изучите шкалу манометра М, запишите цену деления и его предел измерений.

### Измерения

6. Откройте регулирующий вентиль В настолько, чтобы избыточное давление составило  $\Delta P \approx 4$  атм (если перепад давления при полностью открытом кране меньше 4 атм, следует сообщить об этом лаборанту).
7. После открытия вентиля температура (показания вольтметра термопары) сразу начнёт изменяться. Однако для корректного измерения необходимо дождаться завершения переходных процессов. После подачи давления подождите 7–10 минут,

и убедившись в том, что показания вольтметра больше не изменяются, запишите их.

8. При помощи вентиля В установите давление на  $0,3–0,5$  атм меньше первоначального. Через  $\sim 5$  минут, когда вновь установятся стационарные давление и разность температур, запишите показания манометра и вольтметра.

Проведите измерение зависимости температурного эффекта  $\Delta T$  от перепада давления  $|\Delta P|$  при комнатной температуре термостата. При каждом измерении обязательно дождитесь установления нового стационарного состояния (не менее 5 минут)! Рекомендуется измерить 5–6 значений в диапазоне  $|\Delta P|$  от 1,5 до 4 атм.

**Замечание.** Не рекомендуется использовать малые перепады давления (менее 1,5 атм), поскольку при малой скорости потока газа нарушается условие отсутствия теплообмена газа с окружающей средой.

9. Повторите серию измерений  $\Delta T(\Delta P)$  ещё для 4–5 температур термостата в диапазоне от 30 до 70°C. Установите новую температуру на термостате и дождитесь его прогрева. После достижения целевой температуры подождите установления равновесия 7–10 минут. Снова откройте вентиль В на максимум и в течение ещё 5–7 минут подождите установления нового стационарного состояния.

#### Обработка результатов

10. Отложив экспериментальные точки на графике  $\Delta T(\Delta P)$ , по наклону зависимостей определите коэффициенты Джоуля–Томсона  $\mu_{\text{д-т}}$  для каждой температуры. При обработке результатов учтите, что чувствительность термопары медь–константан зависит от рабочей температуры (см. табл. 1). Оцените погрешности опыта и сравните значения коэффициентов Джоуля–Томсона с табличными для разных температур.
11. Постройте график зависимости коэффициента Джоуля–Томсона  $\mu_{\text{д-т}}$  от обратной температуры  $1/T$ . Убедитесь, что в пределах погрешностей точки ложатся на прямую линию. По коэффициентам наилучшей прямой определите постоянные  $a$  и  $b$  для углекислого газа в модели Ван-дер-Ваальса (теплоёмкость  $C_p$  для  $\text{CO}_2$  найдите по справочным данным), а также оцените температуру инверсии  $T_{\text{инв}}$ . Оцените погрешности результатов.
12. Сравните полученные значения  $a$ ,  $b$ ,  $T_{\text{инв}}$  с табличными. Учтите, что табличные данные для  $a$  и  $b$  вычислены в модели Ван-дер-Ваальс исходя из экспериментальных данных для критической точки. Что можно сказать на о точности модели Ван-дер-Ваальса на основании ваших измерений?

Исправлено 20.02.2023

Воробьёв А.С.  
Попов П.В.

### Контрольные вопросы

1. Чем отличаются модели реальных газов от идеального? Как эти различия можно обнаружить на опыте?
2. Какие эффекты учитывает модель Ван-дер-Ваальса? Каков физический смысл констант  $a$  и  $b$ ?
3. При каких условиях должен протекать процесс Джоуля–Томсона? Какая величина сохраняется в процессе Джоуля–Томсона?
4. Является ли процесс Джоуля–Томсона квазистатическим? Как изменяется энтропия в этом процессе?
5. От чего зависит знак эффект Джоуля–Томсона? Что такое температура инверсии? Как температура инверсии связана с критической температурой?
6. Объясните качественно знак эффекта Джоуля–Томсона при  $b \rightarrow 0$  и  $a \rightarrow 0$ .
7. Исходя из параметров опыта оцените кинетическую энергию потока и покажите, что её можно считать пренебрежимо малой.
8. Исходя из экспериментальных данных вычислите изменение молярной внутренней энергии газа. Увеличивается или уменьшается внутренняя энергия?
9. Оцените относительную величину поправок Ван-дер-Ваальса к уравнению состояния газа в условиях опыта. Насколько корректно пользоваться уравнением идеального газа для вычисления его молярного объёма по температуре и давлению?
10. Получите точное выражение для величины эффекта Джоуля–Томсона в модели Ван-дер-Ваальса в следующих предельных случаях: 1)  $a = 0$ ,  $b \neq 0$  и 2)  $b = 0$ ,  $a \neq 0$ .