

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа фотоники, электроники и молекулярной физики

Отчёт о выполнении лабораторной работы

2.1.6

Эффект Джоуля–Томсона

Автор:
Макаров Лев Евгеньевич
Б04-306

1 Введение

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 Вандер-Ваальса

В работе используются:

- трубка с пористой перегородкой
- труба Дьюара
- термостат жидкостной
- дифференциальная термopара
- вольтметр универсальный (мультиметр)
- балластный баллон
- манометр

2 Теоретические сведения

2.1 Теория

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 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.

2.2 Эффект Джоуля–Томсона

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 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 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:

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

2.3 Температура инверсии

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 $\Delta P < 0$).

Как следует из формулы (3), при температуре

$$T_{инв} = \frac{2a}{Rb} \quad (4)$$

коэффициент $\mu_{Д-Т}$ обращается в нуль. По формулам связи параметров газа Ван-дер-Ваальса с критическими параметрами получаем:

$$T_{инв} = \frac{27}{4} T_{кр}. \quad (5)$$

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

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

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 мм . Поэтому

$$v_2 \leq \frac{4Q}{\pi d^2} = \frac{4 \cdot \text{см}^3/\text{с}}{3,14 \cdot (0,3)^2 \text{ см}^2} \approx 140 \text{ см/с}.$$

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

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

Для углекислого газа $\mu = 44 \text{ г/моль}$, $C_P = 35,86 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; имеем

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

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 .

2.4 Измерение температур

Зависимость напряжения от температурного эффекта не является линейной, поэтому необходимо использовать экспериментально полученные градуировочные кривые. В работе измеряются малые перепады температур, а для их измерения удобно использовать чувствительность термопары:

$$\Delta U \approx \frac{dU}{dt} \cdot \Delta t \quad (6)$$

Обозначим чувствительность термопары за λ , тогда

$$\Delta T = \frac{1}{\lambda} \Delta U \quad (7)$$

3 Оборудование и экспериментальные погрешности

Вольтметр: $\sigma_V = 0,003 \text{ мВ}$

Манометр: $\sigma_P = 0,1 \text{ атм}$

Термометр термостата: $\sigma_T = 0,03^\circ\text{C}$

Схема установки для исследования эффекта Джоуля–Томсона в углекислом газе представлена на рис. 1. Основным элементом установки является трубка 1 с пористой перегородкой 2,

через которую пропускается исследуемый газ — двуокись углерода 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 газа при перепаде давлений $\Delta P \leq 4$ атм (расход газа составляет $Q \sim 10$ см³/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.

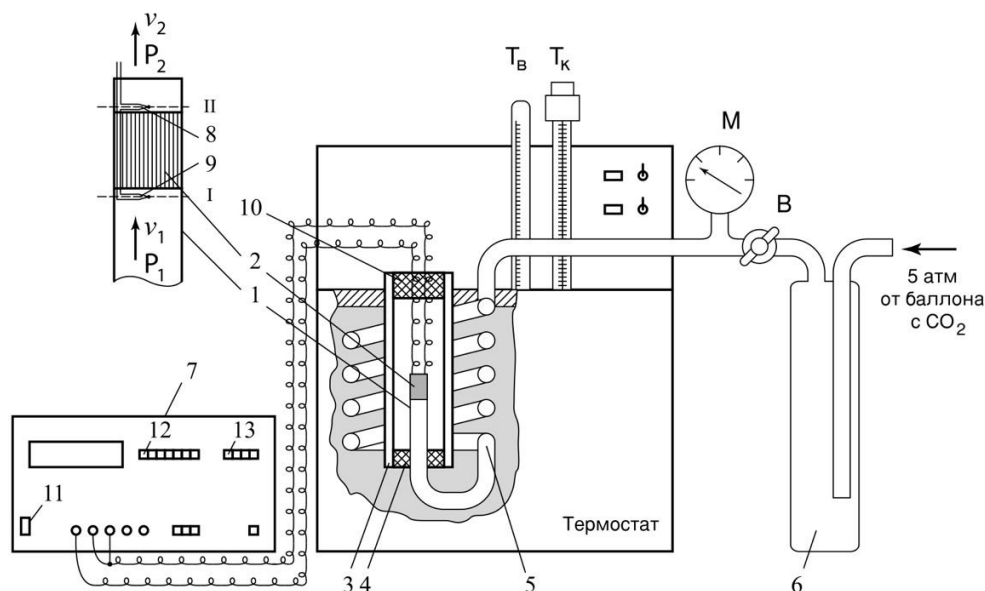


Рис. 1: Схема экспериментальной установки

4 Результаты измерений и обработка данных

4.1 Проверка оборудования

Перед началом работы убедимся, что термостат заполнен водой, а все используемые приборы заземлены.

4.2 Подготовка термостата

Включим термостат, установим температуру на дисплее равную $t_1 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 Подготовка вольтметра

Включим вольтметр и установим на нём нужный режим работы, если он не установлен.

4.4 Предварительные измерения

Запишем начальное показание вольтметра $U_0 = (0,005 \pm 0,003)\text{ мВ}$.

4.5 Изучение манометра

Цена деления манометра M составляет $\sigma_p = 0,1\text{ атм}$.

4.6 Подготовка манометра

Откроем регулирующий вентиль так, чтобы избыточное давление $\Delta P \approx 4\text{ атм}$. На используемой установке максимальный перепад давления составляет $\Delta P = (3,9 \pm 0,1)\text{ атм}$.

4.7 Первоначальные измерения

После открытия вентиля подождём 10 минут и, убедившись в том, что показания вольтметра не изменяются, запишем их в таблицу 1.

4.8 Измерение температурного эффекта при температуре t_1

При помощи вентиля В установим давление на $0,2 \sim 0,3\text{ атм}$ меньше предыдущего значения. Подождём 5 минут, пока показания вольтметра не установятся. После, запишем показания вольтметра и манометра в таблицу 1.

Продолжим делать аналогичные измерения пока значение ΔP лежит в диапазоне от 1,5 до 4 атм. Запишем полученные измерения в таблицу 1 (Сразу посчитаем значение ΔU , $\sigma_{\Delta U} = 2\sigma_U$, так как $\Delta U = |U_0 - U|$). Чувствительность при данной температуре $\lambda_1 = 40,7\text{ мкВ/К}$. Тогда по формуле (7) посчитаем изменение температуры и запишем в таблицу 1.

Погрешность измерения температурного эффекта $\sigma_{\Delta T} = \sigma_{\Delta U}/\lambda_1$, значение погрешности сразу запишем в таблицу 1.

4.9 Измерение температурного эффекта при температуре t_2

Повторим предыдущую серию измерений для температуры термостата $t_2 = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этой температуре чувствительность равна $\lambda_2 = 41,5\text{ мкВ/К}$.

Перед началом измерений установим новую температуру и подождём 10 минут до установления равновесия. Откроем вентиль на новое $\Delta P \approx 3,4\text{ атм}$ и подождём 5 минут до установления стационарного состояния. Все измерения запишем в таблицу 2.

N	ΔP , атм	U , мВ	ΔU , мВ	ΔT , К	$\sigma_{\Delta T}$, К
1	3,9	-0,155	0,160	3,93	0,15
2	3,7	-0,146	0,151	3,71	0,15
3	3,5	-0,137	0,142	3,49	0,15
4	3,3	-0,130	0,135	3,32	0,15
5	3,1	-0,121	0,126	3,10	0,15
6	2,8	-0,095	0,100	2,46	0,15
7	2,6	-0,096	0,101	2,48	0,15
8	2,3	-0,085	0,090	2,21	0,15
9	2,1	-0,074	0,079	1,94	0,15
10	1,8	-0,062	0,067	1,65	0,15
11	1,4	-0,045	0,050	1,23	0,15

Таблица 1: Зависимость ΔT от ΔU при температуре t_1

Погрешность измерения температурного эффекта $\sigma_{\Delta T} = \sigma_{\Delta U}/\lambda_1$, значение погрешности сразу запишем в таблицу 2.

N	ΔP , атм	U , мВ	ΔU , мВ	ΔT , К	$\sigma_{\Delta T}$, К
1	3,4	-0,125	0,130	3,13	0,14
2	3,2	-0,117	0,122	2,94	0,14
3	3,0	-0,108	0,113	2,72	0,14
4	2,8	-0,096	0,101	2,43	0,14
5	2,5	-0,087	0,092	2,22	0,14
6	2,2	-0,073	0,078	1,88	0,14
7	2,0	-0,066	0,071	1,71	0,14
8	1,8	-0,057	0,062	1,49	0,14

Таблица 2: Зависимость ΔT от ΔU при температуре t_2

4.10 Построение графика

Построим график зависимости ΔT от ΔP для двух серий измерений. Для этого воспользуемся МНК для аппроксимации наилучшей прямой. В данном случае $v = \Delta P$, а $u = \Delta T$. Так как зависимость должна быть линейной, то

$$k = \frac{\langle uv \rangle - \langle u \rangle \langle v \rangle}{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2}, \text{ а } b = \langle u \rangle - k \langle v \rangle \quad (8)$$

Погрешности для k и b рассчитываются по формулам:

$$\sigma_k = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2}{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2} - k^2} \quad (9)$$

$$\sigma_b = \sigma_k \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2} \quad (10)$$

Пользуясь этими формулами посчитаем k и b для двух серий измерений, а также коэффициенты Джоуля-Томсона:

$$\mu_1 = k_1 = (1,09 \pm 0,03) \frac{\text{К}}{\text{атм}} \quad b_1 = (-0,34 \pm 0,03) \text{ К} \quad (11)$$

$$\mu_1 = k_2 = (1,02 \pm 0,02) \frac{\text{К}}{\text{атм}} \quad b_1 = (-0,35 \pm 0,01) \text{ К} \quad (12)$$

Экспериментальные точки и аппроксимированные прямые нанесём на график 2.

Табличные значения коэффициентов при данных температурах лежат в диапазоне от 1,02 до 1,11 К/атм. А значит экспериментальные значения с хорошей точностью совпадают с табличными.

4.11 Определение постоянных a и b в модели Ван-дер-Ваальса

Для нахождения a и b воспользуемся соотношением (3):

$$\mu_i = \frac{(2a/RT_i) - b}{C_P} = \frac{2a}{RC_P} (T_i)^{-1} - \frac{b}{C_P} \quad (13)$$

Отсюда следует, что

$$a = \frac{RC_P}{2} \frac{\mu_1 - \mu_2}{(T_1)^{-1} - (T_2)^{-1}} = \frac{8,31 \cdot 35,86(1,09 - 1,02)}{2((298,26)^{-1} - (308,16)^{-1})} = 0,9 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}^2} \quad (14)$$

Погрешность a можно вычислить по формуле:

$$\begin{aligned} \sigma_a &= \sqrt{\left(\frac{\partial a}{\partial \mu_1}\right)^2 \sigma_{\mu_1}^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial \mu_2}\right)^2 \sigma_{\mu_2}^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial T_1}\right)^2 \sigma_{T_1}^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial T_2}\right)^2 \sigma_{T_2}^2} = \\ &= \frac{RC_P}{2} \sqrt{\frac{\sigma_{\mu_1}^2 + \sigma_{\mu_2}^2}{((T_1)^{-1} - (T_2)^{-1})^2} + \left(\frac{(\mu_1 - \mu_2)^2}{((T_1)^{-1} - (T_2)^{-1})^4}\right) \left(\frac{\sigma_{T_1}^2}{T_1^4} + \frac{\sigma_{T_2}^2}{T_2^4}\right)} = \\ &= a \sqrt{\frac{\sigma_{\mu_1}^2 + \sigma_{\mu_2}^2}{(\mu_1 - \mu_2)^2} + \frac{\frac{\sigma_{T_1}^2}{T_1^4} + \frac{\sigma_{T_2}^2}{T_2^4}}{((T_1)^{-1} - (T_2)^{-1})^2}} \\ \sigma_a &= 0,9 \sqrt{\frac{0,03^2 + 0,02^2}{(1,09 - 1,02)^2} + \frac{\frac{0,03^2}{298,26^4} + \frac{0,03^2}{308,16^4}}{(298,26^{-1} - 308,16^{-1})^2}} = 0,5 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}^3}{\text{моль}^2} \end{aligned} \quad (15)$$

Теперь b можно найти по формуле:

$$b = \frac{2a}{RT_1} - \mu_1 C_P = \frac{2 \cdot 0,9}{8,31 \cdot 298,16} - 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot 35,86 = 37 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \quad (16)$$

Погрешность вычисления b можно найти по формуле:

$$\begin{aligned} \sigma_b &= \sqrt{\left(\frac{\partial b}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial b}{\partial T_1}\right)^2 \sigma_{T_1}^2 + \left(\frac{\partial b}{\partial \mu_1}\right)^2 \sigma_{\mu_1}^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{2}{RT_1}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{2a}{RT_1^2}\right)^2 \sigma_{T_1}^2 + C_P^2 \sigma_{\mu_1}^2} = \\ &= \frac{2a}{RT_1} \sqrt{\frac{\sigma_a^2}{a^2} + \frac{\sigma_{T_1}^2}{T_1^2} + \left(\frac{RT_1 C_P \sigma_{\mu_1}}{2a}\right)^2} \\ \sigma_b &= \frac{2 \cdot 0,9}{8,31 \cdot 298,26} \sqrt{\frac{0,5^2}{0,9^2} + \frac{0,03^2}{298,26^2} + \left(\frac{8,31 \cdot 298,26 \cdot 35,86 \cdot 0,03}{2 \cdot 0,9}\right)^2} = 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \end{aligned} \quad (17)$$

Оценим температуру $T_{\text{инв}}$, пользуясь соотношением (4):

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb} = \frac{2 \cdot 0,9}{8,31 \cdot 0,00037} = 612 \text{ К} \quad (18)$$

Погрешность вычисления $T_{\text{инв}}$ можно вычислить по формуле:

$$\sigma_{T_{\text{инв}}} = T_{\text{инв}} \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2} = 612 \sqrt{\left(\frac{0,5}{0,9}\right)^2 + \left(\frac{1}{37}\right)^2} = 342 \text{ К} \quad (19)$$

Запишем табличные величины и экспериментальные в таблицу 3.

	эксп	табл
$a, \text{ Дж} \cdot \text{ м}^3 / \text{ моль}^2$	0,9	0,36
$b, 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{ моль}$	37	4,2
$T_{\text{инв}}, \text{ К}$	612	2053

Таблица 3: Сравнение табличных величин с экспериментальными

Видно, что табличные значения сильно отличаются от экспериментальных.

5 Обсуждение результатов и выводы

В ходе работы был измерен температурный эффект углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку, а также вычислены коэффициенты a и b модели Вандер-Ваальса.

Однако, полученные экспериментально значения сильно разнятся с табличными и погрешность их вычисления велика. Это можно объяснить большим количеством упрощений и приближений, использовавшихся для получения формулы (3). также ошибка велика из-за того, что коэффициенты Джоуля-Томсона вычислялись всего по двум сериям измерений, а значит a и b вычислялись по двум точкам.

Из этого можно сделать вывод, что данная модель не подходит для измерения и объяснения эффекта Джоуля-Томсона.

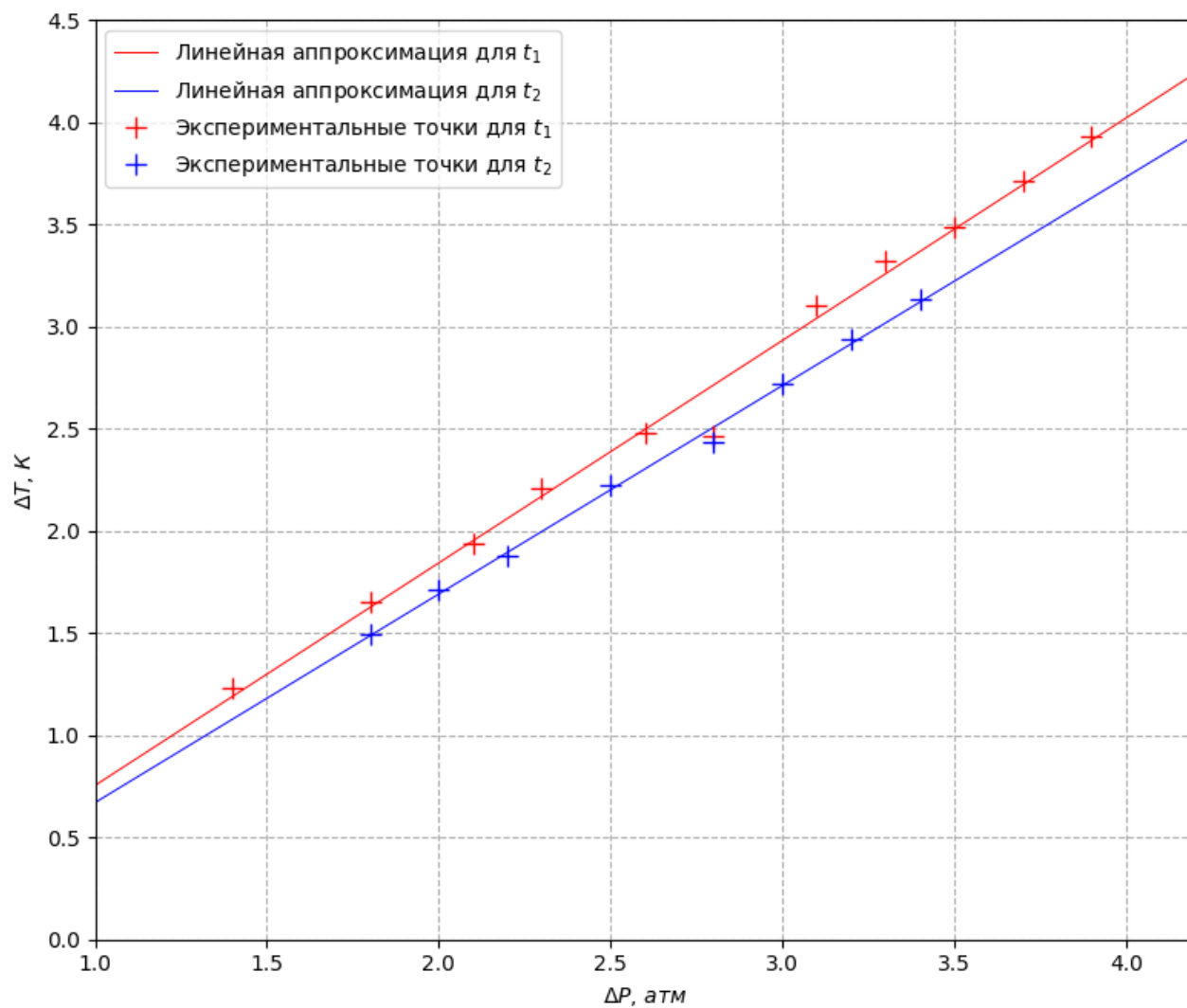


Рис. 2: График зависимости ΔT от ΔP для обоих наборов измерений