

# Лабораторная работа 2.1.6

## Эффекта Джоуля-Томсона.

24 февраля 2021 г.

Старченко Иван Александрович

### 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 Ван-дер-Ваальса  $a$  и  $b$ .

### В работе используются:

Трубка с пористой перегородкой, труба Дьюара, термостат, термометры, дифференциальная термopара, микровольтметр, балластный баллон, манометр.

## 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 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.

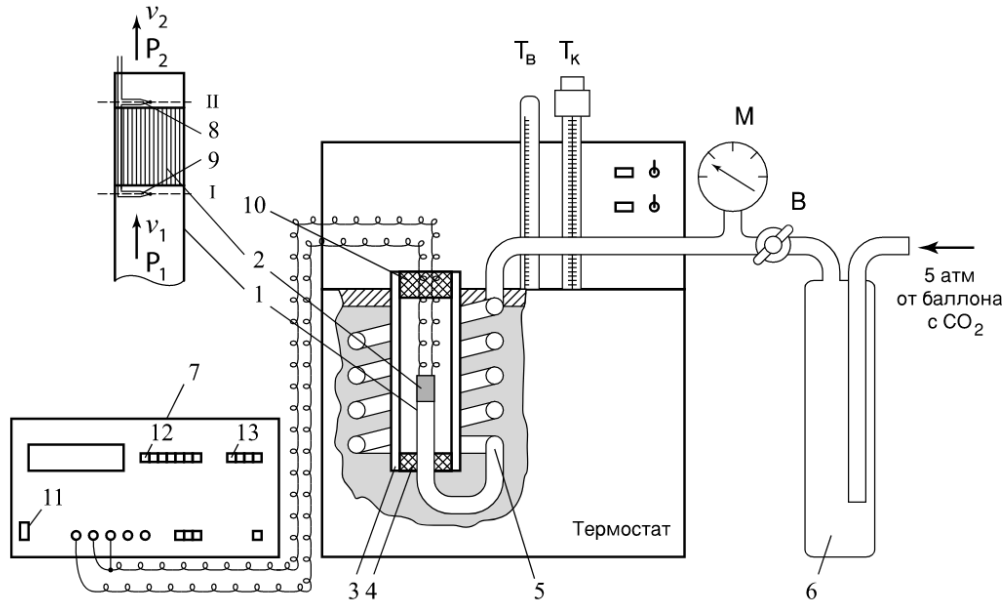


Figure 1: Схема установки для изучения эффекта Джоуля–Томсона.

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;  $\mu$  — 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:

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

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 (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.

$$\mu_{J-T} = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}. \quad (3)$$

Отсюда 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

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0, \quad (4)$$

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

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0, \quad (5)$$

то есть 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 формул (1.35), (1.36), при температуре  $T_i$  коэффициент  $\mu_{Д-Т}$  обращается в нуль. Используя связь между коэффициентами  $a$  и  $b$  и критической температурой (1.19), по формуле (1.36) найдем

$$T_{инв} = \frac{27}{4} T_{кр}. \quad (6)$$

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).

Температура инверсии у всех газов лежит значительно выше критической. Для большинства газов  $T_{инв}/T_{кр} = 5 - 8$ . Например, для гелия  $T_{инв} = 46K, T_{кр} = 5,2K$ ; для водорода  $T_{инв} = 205K, T_{кр} = 33K$ ; для азота  $T_{инв} = 604K, T_{кр} = 126K$ ; для воздуха  $T_{инв} = 650K, T_{кр} = 132,6K$ ; для углекислого газа  $T_{инв} = 2050K, T_{кр} = 304K$ . 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  $T_{инв}$  и  $T_{кр}$ , 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.

При больших изменениях давления, например, при дросселировании от 200 до 1 атм (интегральный эффект Джоуля–Томсона), как это нередко бывает в промышленных установках, разложением (1.28) пользоваться нельзя и приходится прибегать к общему соотношению (1.26). При этом связь между температурой и давлением находится с помощью специальных диаграмм, например, кривых  $H = \text{const}$ , проведенных в координатах температура-давление или температура-энтропия. Такие диаграммы строятся по экспериментальным данным и широко используются в технике.

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

$$(R + C_V)(T_1 - T_2) = \mu(v_2^2 - v_1^2)/2, \quad (7)$$

или

$$\Delta T = \frac{\mu}{2C_p}(v_2^2 - v_1^2). \quad (8)$$

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

$$v_2 \cdot \frac{4Q}{\pi d^2} \approx 140 \text{ см/с}. \quad (9)$$

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

$$v_1 = \frac{P_2}{P_1} v_2 = 35 \text{ см/с}. \quad (10)$$

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

$$\Delta T = \frac{\mu}{2C_p} (v_2^2 - v_1^2) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ К}. \quad (11)$$

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,  $50^\circ \text{C}$  и  $80^\circ \text{C}$ .

**Экспериментальная установка.** Схема установки для исследования эффекта Джоуля–Томсона в углекислом газе см. рис. 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  $\Delta P \approx 4$  атм (расход газа составляет около  $10 \text{ см}^3/\text{с}$ ); 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  $T_6$ , 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, то есть 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  $P_2$ , 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.

## Обработка данных

Проведем измерения параметров для трёх различных значений температуры:  $T_1 = 20^\circ \text{C}$ ,  $T_2 = 30^\circ \text{C}$ ,  $T_3 = 50^\circ \text{C}$ . Результат измерения перепада давления, напряжения на термопаре и рассчитанную по формуле  $\Delta T = \frac{E}{K}$  (с учетом  $\Delta U(0)$ ) занесем в *Таблицу 1*.

$T_1 = 20$			$T_2 = 30$			$T_3 = 50$		
$p$ , бар	$V$ , мВ	$\Delta T_1, ^\circ C$	$p$ , бар	$V$ , мВ	$\Delta T_2, ^\circ C$	$p$ , бар	$V$ , мВ	$\Delta T_3, ^\circ C$
4.0	134.0	3.37	4.0	130.0	3.02	4.0	115.0	2.71
3.5	120.0	3.02	3.5	112.0	2.75	3.5	101.0	2.38
3.0	98.0	2.46	3.0	93.0	2.29	3.0	81.0	1.91
2.5	76.0	1.90	2.5	74.0	1.82	2.5	66.0	1.55
2.0	57.0	1.43	2.0	54.0	1.33	2.0	53.0	1.25

Таблица 1

Из построенного графика зависимости  $\Delta T$  от  $\Delta P$  в Matlab, приведенного в конце работы, получим коэффициент наклона для каждой из температур и оценим их погрешность:

$$\mu_{D-T_1} = 0.99 \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\mu_{D-T_2} = 0.93 \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\mu_{D-T_3} = 0.75 \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

Систематическая погрешность будет состоять из погрешности манометра равная  $\sigma_{\Delta p} = 0.1 \text{ бар}$ , погрешность вольтметра можно пренебречь по сравнению с погрешностью манометра.

Найдем погрешность аппроксимации по методу МНК:

$$\sigma_\mu = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \left( \frac{\langle \Delta T^2 \rangle - \langle \Delta T \rangle^2}{\langle \Delta P^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2} - \mu^2 \right)}$$

$$\sigma_{\mu_{D-T_1}} = 0.03 \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\mu_{D-T_1} = (0.99 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\sigma_{\mu_{D-T_2}} = 0.01 \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\mu_{D-T_2} = (0.93 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$



$$\sigma_{\mu_{D-T_3}} = 0.02 \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\mu_{D-T_3} = (0.74 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

Найдем относительную погрешность  $\mu$ :

$$\varepsilon_{\mu} = \frac{\sigma_{\mu}}{\mu} \cdot 100\%$$

$$\varepsilon_{\mu_{D-T_1}} = 3.0\%$$

$$\varepsilon_{\mu_{D-T_2}} = 1.1\%$$

$$\varepsilon_{\mu_{D-T_3}} = 2.7\%$$

Воспользуемся формулой  $\mu_{D-T} = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$  и определим значения коэффициентов в уравнении Ван-дер-Ваальса. Также по формуле  $T_{инв} = \frac{2a}{Rb}$  определим температуру инверсии. Получим:

$$a = \frac{R \cdot C_p}{2} \cdot \frac{\mu_1 - \mu_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$b = C_p \cdot \frac{\mu_2 \cdot T_2 - \mu_1 \cdot T_1}{T_2 - T_1}$$

Между температурой  $T_1 = 20^\circ C$  и  $T_2 = 30^\circ C$ :

$$a_{20-30} = 0.90 \frac{Pa \cdot \mathcal{M}^6}{\text{моль}^2},$$

$$b_{20-30} = 3.40 \cdot 10^{-4} \frac{\mathcal{M}^3}{\text{моль}},$$

$$a_{30-50} = 1.50 \frac{Pa \cdot \mathcal{M}^6}{\text{моль}^2},$$

$$b_{30-50} = 8.11 \cdot 10^{-4} \frac{\mathcal{M}^3}{\text{моль}},$$

Найдем температуру инверсии:

$$T_{инв1} = 636.79 K,$$

$$T_{ин62} = 442.69 K,$$

Рассчитаем погрешности по формулам:

$$\sigma_a = a \cdot \left( \frac{\sigma_{\mu_1}}{\mu_1} + \frac{\sigma_{\mu_2}}{\mu_2} \right)$$

$$\sigma_b = b \cdot \left( \frac{\sigma_{\mu_1}}{\mu_1} + \frac{\sigma_{\mu_2}}{\mu_2} \right)$$

$$\sigma_{T_{ин6}} = T_{ин6} \cdot \sqrt{\left( \frac{\sigma_a}{a} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_b}{b} \right)^2}$$

Получаем:

$$\sigma_{a_{20-30}} = 0.04 \frac{Па \cdot М^6}{молб^2}$$

$$\sigma_{b_{20-30}} = 0.14 \cdot 10^{-4} \frac{М^3}{молб}$$

$$\sigma_{a_{30-50}} = 0.06 \frac{Па \cdot М^6}{молб^2}$$

$$\sigma_{b_{30-50}} = 0.33 \cdot 10^{-4} \frac{М^3}{молб}$$

$$\sigma_{T_{ин61}} = 65.5 K,$$

$$\sigma_{T_{ин62}} = 35.59 K,$$

В итоге:

$$a_{20-30} = (0.90 \pm 0.04) \frac{Па \cdot М^6}{молб^2},$$

$$b_{20-30} = (3.40 \pm 0.14) \cdot 10^{-4} \frac{М^3}{молб},$$

$$a_{30-50} = (1.50 \pm 0.06) \frac{Па \cdot М^6}{молб^2},$$

$$b_{30-50} = (8.11 \pm 0.33) \cdot 10^{-4} \frac{М^3}{молб},$$

$$T_{ин61} = (636.79 \pm 65.5) K,$$

$$T_{ин62} = (442.69 \pm 35.59) K,$$

Найдем относительную погрешность:

$$\varepsilon_{a_{20-30}} = 4.4\%$$

$$\varepsilon_{b_{20-30}} = 4.1\%$$

$$\varepsilon_{a_{30-50}} = 4.0\%$$

$$\varepsilon_{b_{30-50}} = 4.0\%$$

$$\varepsilon_{T_{ин\theta_1}} = 10.2\%$$

$$\varepsilon_{T_{ин\theta_2}} = 8.0\%$$

## Вывод

В данной работе был изучен эффект Джоуля-Томсона. Найдены коэффициенты Джоуля-Томсона:

$$\mu_{D-T_1} = (0.99 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\varepsilon_{\mu_{D-T_1}} = 3.0\%$$

$$\mu_{D-T_2} = (0.93 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\varepsilon_{\mu_{D-T_2}} = 1.1\%$$

$$\mu_{D-T_3} = (0.74 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \frac{K}{Pa},$$

$$\varepsilon_{\mu_{D-T_3}} = 2.7\%$$

Полученны коэффициенты Джоуля-Томсона:

$$a_{20-30} = (0.90 \pm 0.04) \frac{Pa \cdot m^6}{mol^2},$$

$$\varepsilon_{a_{20-30}} = 4.4\%$$

$$b_{20-30} = (3.40 \pm 0.14) \cdot 10^{-4} \frac{m^3}{mol},$$

$$\varepsilon_{b_{20-30}} = 4.1\%$$

$$a_{30-50} = (1.50 \pm 0.06) \frac{Па \cdot м^6}{моль^2},$$

$$\varepsilon_{a_{30-50}} = 4.0\%$$

$$b_{30-50} = (8.11 \pm 0.33) \cdot 10^{-4} \frac{м^3}{моль},$$

$$\varepsilon_{b_{30-50}} = 4.0\%$$

А также температуру инверсии:

$$T_{инв1} = (636.79 \pm 65.5) K,$$

$$\varepsilon_{T_{инв1}} = 10.2\%$$

$$T_{инв2} = (442.69 \pm 35.59) K,$$

$$\varepsilon_{T_{инв2}} = 8.0\%$$

Температура инверсии( $T_{инв}$ ) для углекислого газа равна 2050 К, что в несколько раз превышает полученную в ходе эксперимента температуру, что говорит модель газа Ван-Дер-Вальса далека от настоящей.

