

Эффект Джоуля-Томсона

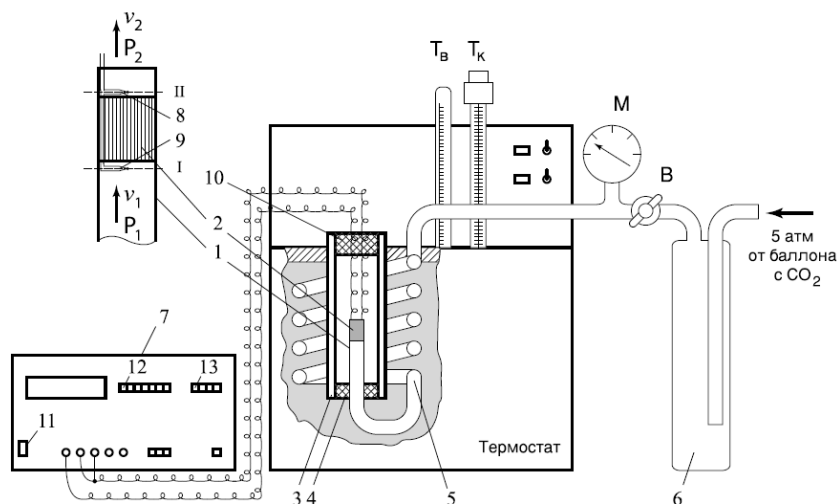
Цель работы

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 «а» и «b».

Оборудование

Термостат, трубка с пористой перегородкой, труба Дьюара, дифференциальная термопара, микровольтметр, балластный баллон, манометр.

Экспериментальная установка



Теоретическая часть

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. 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 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

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

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

$$H_1 - H_2 = (U + P_1 V_1) - (U_2 + P_2 V_2) = \frac{1}{2} \mu (v_2^2 - v_1^2) \quad (2)$$

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. Рассмотрим выражение:

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

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

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0,$$

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

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0,$$

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, при температуре T_i коэффициент $\mu_{\text{д-т}}$ обращается в нуль. Используя связь между коэффициентами

a и b и критической температурой, найдем:

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

:

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).

Обработка результатов измерений

Включим термостат и вольтметр. Проведем измерения напряжения на термопаре и разности давлений с учетом поправочного напряжения:

ΔP , атм	3.0	2.6	2.2	1.8	1.4	1.0
$U - U_0$, мкВ	138	120	102	85	68	55
ΔT , К	3.47	3.02	2.56	2.14	1.71	1.38

Таблица 1: T=291K

ΔP , атм	3.0	2.6	2.2	1.8	1.4	1.0
$U - U_0$, мкВ	115	98	82	66	51	40
ΔT , К	2.76	2.36	1.97	1.59	1.23	0.96

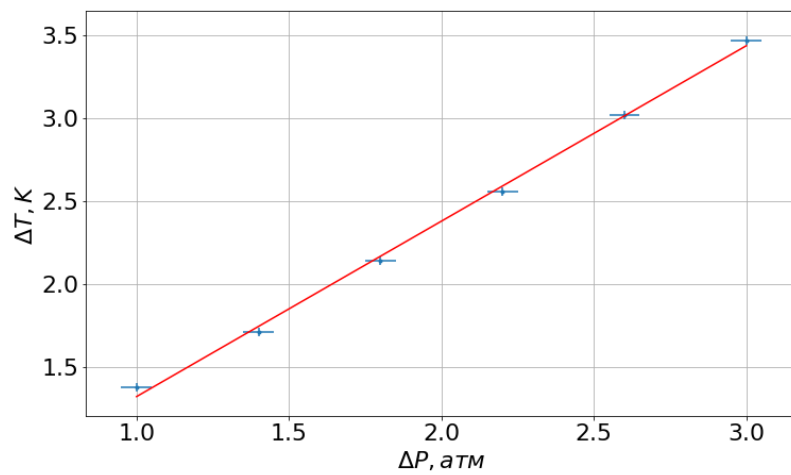
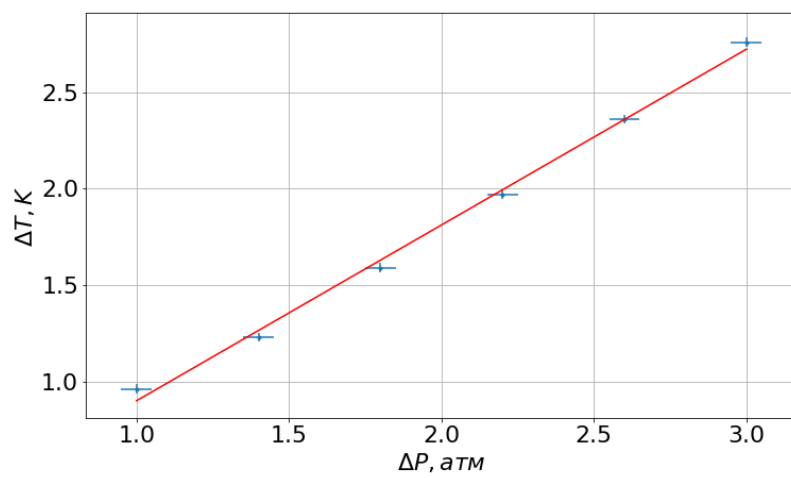
Таблица 2: T=308K

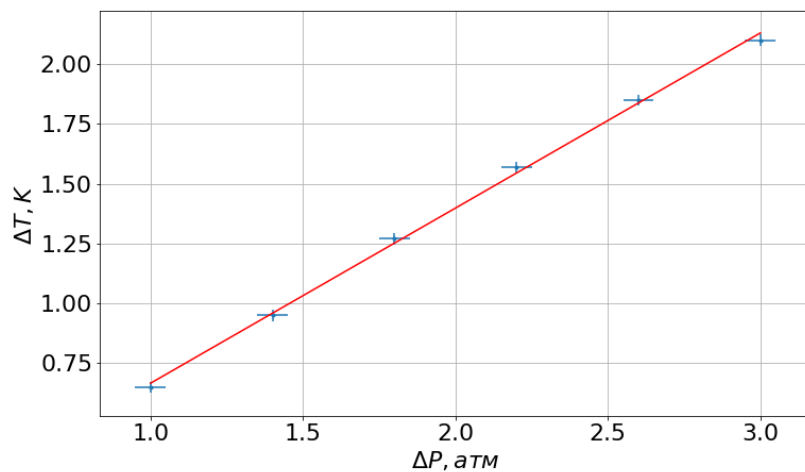
ΔP , атм	3.0	2.6	2.2	1.8	1.4	1.0
$U - U_0$, мкВ	91	80	68	55	41	28
ΔT , К	2.10	1.85	1.57	1.27	0.95	0.65

Таблица 3: T=333K

Построим графики зависимости $\Delta T(\Delta P)$ и определим коэффициент Джоуля–Томпсона для каждой температуры:

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P}$$

Рис. 1: $T = 291$ KРис. 2: $T = 308$ K

Рис. 3: $T = 333 \text{ K}$

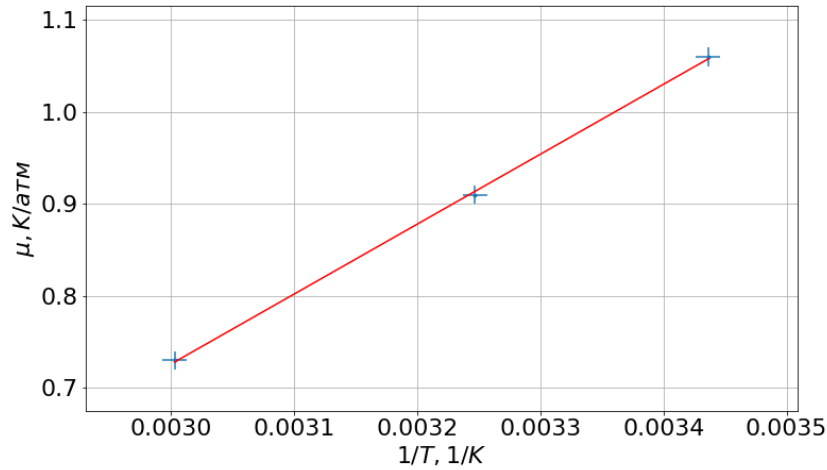
Угловые коэффициенты графиков:

k_1	k_2	k_3
1.06 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.73 ± 0.01

	$T = 291 \text{ K}$	$T = 308 \text{ K}$	$T = 333 \text{ K}$
$\mu_{\text{Д-Т}}$	1.06	0.91	0.73
$\sigma_{\mu_{\text{Д-Т}}}$	0.01	0.01	0.01

Таблица 4: Коэффициенты Джоуля-Томсона

Построим график зависимости μ от $1/T$:

Рис. 4: Зависимость μ от $1/T$

Параметры графика: $K = 0.0076$; $B = -1.555 \cdot 10^{-5}$
 Найдём коэффициенты Ван-дер-Ваальса и температуру инверсии по коэффициенту наклона с предыдущего графика:

$$C_p = 41 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$a = \frac{KRC_p}{2} = 1.30 \pm 0.04 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$$

$$b = -BC_p = (6.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = 487 \pm 22 \text{ K}$$

Табличное значение:

$$T_{i_{\text{табл}}} = 2027 \text{ K}$$

Вывод

Полученные экспериментальным путем значения разнятся с табличными потому, что для расчётов была использована модель газа Ван-дер-Ваальса. Отсюда можно сделать вывод, что модель газа Ван-дер-Ваальса хорошо приближена к модели реального газа в количественном соотношении только в небольшом диапазоне.