

Московский Физико-технический Институт
(Национальный исследовательский университет)

Отчет о выполнении работы 2.1.6

Эффект Джоуля-Томсона

Выполнили студентки 1 курса
ФБМФ, группа Б06-103
Попеску Полина
Фитэль Алёна

Долгопрудный, 2022 г.

1 Введение

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 термопара; микровольтметр; балластный баллон; манометр.

2 Теоретический материал

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.

Рассмотрим стационарный поток газа между произвольными сечениями I и II трубки (до перегородки и после неё). Пусть, для определённости, через трубку прошёл 1 моль углекислого газа; μ — его молярная масса. Молярные объёмы газа, его давления и отнесённые к мольно 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 объём 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, найдём

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

Сделаем несколько замечаний. Прежде всего отметим, что в процессе Джоуля–Томсона газ испытывает в пористой перегородке существенное трение, приводящее к её 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 её 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 в соответствии с формулой. В соответствии с этим получаем

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

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

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

т. е. газ при расширении охлаждается ($\Delta T < 0$, т. к. всегда $\Delta P < 0$).

В обратном случае (малые a)

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

т. е. газ нагревается. Как следует из формулы (3), при температуре $T_i = \frac{2a}{Rb}$ коэффициент $\mu_{д-т}$ обращается в нуль. Тогда по формулам связи параметров газа Ван-дер-Ваальса с критическими параметрами получаем:

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

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).

Вернёмся 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 , найдём

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

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

$$v_2 \leq \frac{4Q}{\pi d^2} = \frac{4 \cdot 10 \text{ см}^3/\text{с}}{3.14 \cdot (0.9)^2 \text{ см}^2} \approx 140 \text{ см/с}.$$

Скорость v_1 газа у входа в пробку относится к скорости v_2 у выхода из неё как давление P_2 относится к давлению P_1 . В нашей установке $P_1 = 4 \text{ атм}$, а $P_2 = 1 \text{ атм}$, поэтому

$$v_1 = \frac{P_2}{P_1} v_2 = \frac{1 \text{ атм}}{4 \text{ атм}} \cdot 140 \text{ см/с} = 35 \text{ см/с}.$$

Для углекислого газа имеем $\mu = 44 \text{ г/моль}$, $C_p = 40 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \Rightarrow \Delta T = 7 \cdot 10^{-4} \text{ К}$ 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 задаётся термостатом. Измерения проводятся при трёх температурах: комнатной, 30°C и 40°C .

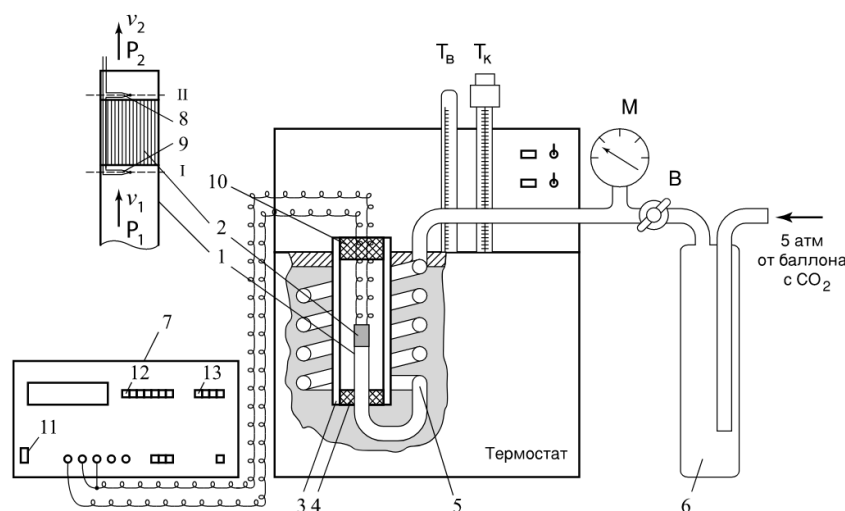


Рис. 1: Схема установки

Экспериментальная установка

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 $\Delta P \leq 4$ атм (расход газа составляет около $10 \text{ см}^3/\text{с}$); при этом в результате эффекта Джоуля–Томсона создаётся 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 $T_{\text{в}}$, помещённым в термостат. Требуемая температура воды устанавливается и поддерживается во время эксперимента при помощи контактного термометра $T_{\text{к}}$.

Давление газа в трубке измеряется манометром М и регулируется вентилем В (при открытии 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 , 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 неё 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 счёт конвекции один конец трубы Дьюара уплотнен кольцом 4, а другой закрыт пробкой 10 из пенопласта. Такая пробка практически не создаёт перепада давлений между внутренней полостью трубы и атмосферой.

3 Обработка результатов измерений

3.1 Определение коэффициента Джоуля-Томсона

Проведём измерение зависимости ΔT от ΔP для разных значений температур, по которым проведём аппроксимацию зависимости ΔT от ΔP , чтобы определить коэффициент Джоуля-Томсона. На рисунке 2 изображены графики зависимостей. Вычислим $\mu_{Д-Т} = \frac{dT}{dP}$, используя метод наименьших квадратов.

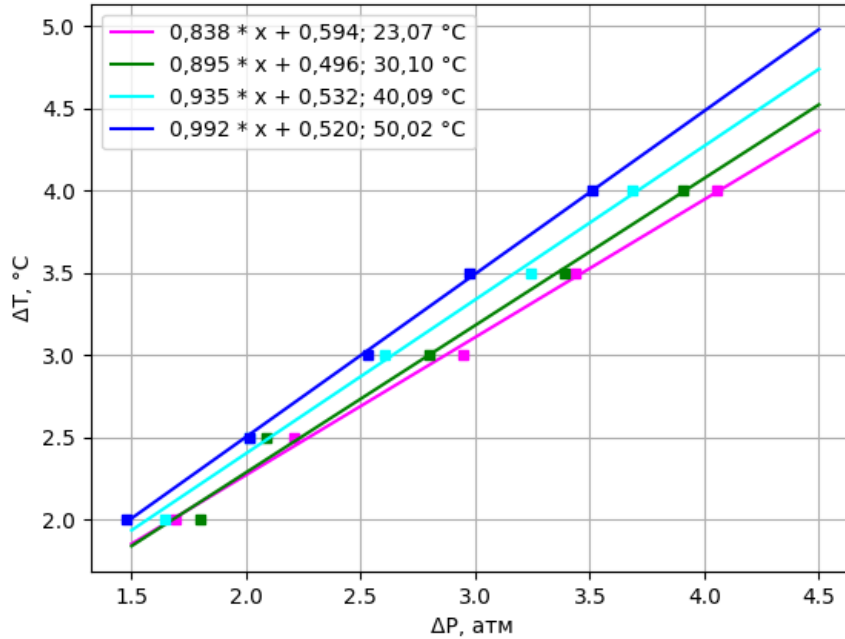


Рис. 2: Графики зависимости ΔT от ΔP

Результаты вычислений заносим в таблицу 1.

$T, ^\circ C$	$\mu_{Д-Т}, K/атм$	$\sigma_{\mu_{Д-Т}}, K/атм$
23,07	0,84	0,02
30,10	0,90	0,04
40,09	0,94	0,04
50,02	0,99	0,01

Таблица 1: Результаты измерений $\mu_{Д-Т}$

3.2 Вычисление параметров газа Ван-дер-Ваальса

Вычислим параметры газа Ван-дер-Ваальса, используя коэффициенты $\mu_{Д-Т}$, полученные в 3.1, для разных пар температур.

Пользуясь формулой (3), получим

$$\begin{cases} a = \frac{(\mu_1 - \mu_2) C_P R T_1 T_2}{2(T_2 - T_1)}, \\ b = \frac{C_P(\mu_2 T_2 - \mu_1 T_1)}{T_1 - T_2}. \end{cases}$$

Для различных комбинаций температур вычисляем параметры a и b газа Ван-дер-Ваальса. Результаты вычислений заносим в таблицы 2 и 3, в которых соответственно стоят параметры a и b в единицах измерения $\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$ и $10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$.

T, °C	23,07	30,10	40,09	50,02
23,07	-	0,89±0,05	0,63±0,04	0,66±0,04
30,10	-	-	0,45±0,02	0,59±0,02
40,09	-	-	-	0,70±0,04
50,02	-	-	-	-

Таблица 2: Результаты измерения a газа Ван-дер-Ваальса

T, °C	23,07	30,10	40,09	50,02
23,07	-	96±8	76±6	78±6
30,10	-	-	62±5	72±6
40,09	-	-	-	81±7
50,02	-	-	-	-

Таблица 3: Результаты измерения b газа Ван-дер-Ваальса

Таким образом,

$$a = 0,65 \pm 0,09 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$b = (0,78 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

Согласно справочнику для углекислого газа

$$a = 0,36 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2},$$

$$b = 0,42 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

3.3 Уравнение Бертло

Рассмотрим другое приближение идеального газа: по Бертло.

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

$$pV + \frac{a}{TV} - \frac{ab}{TV^2} - bp = RT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(p - \frac{a}{TV^2} + \frac{2ab}{TV^3}\right) - \frac{a}{VT^2} + \frac{ab}{T^2V^2} = R$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{(RV^2T^2 + aV - ab)(V - b)}{T \left(RT^2V^2 - 2a(V - b) + \frac{2ab(V - b)}{V}\right)} \Rightarrow \mu = \frac{\frac{3a}{RT^2} - b}{C_p}$$

Для него получаем:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = \frac{\frac{3a}{RT_1^2} - b}{3,5R} \\ \mu_2 = \frac{\frac{3a}{RT_2^2} - b}{3,5R} \end{array} \right.$$

из этой системы получаем, что

$$a = \frac{7R^2(\mu_2 - \mu_1)}{6 \left(\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T_2^2} \right)}$$

$$b = \frac{3a}{RT_1^2} - 3,5R\mu_1$$

Для различных комбинаций температур вычисляем параметры a и b газа Ван-дер-Ваальса. Результаты вычислений заносим в таблицы 2 и 3, в которых соответственно стоят параметры a и b в единицах измерения $\frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$ и $10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$.

T, °C	23,07	30,10	40,09	50,02
23,07	-	0,89±0,05	0,65±0,04	0,68±0,04
30,10	-	-	0,46±0,02	0,60±0,02
40,09	-	-	-	0,74±0,04
50,02	-	-	-	-

Таблица 4: Результаты измерения a газа Ван-дер-Ваальса

T, °C	23,07	30,10	40,09	50,02
23,07	-	24,4± 0,06	24,4±0,04	24,4±0,03
30,10	-	-	26,0±0,1	26,0±0,4
40,09	-	-	-	27,2±0,6
50,02	-	-	-	-

Таблица 5: Результаты измерения b газа Ван-дер-Ваальса

Таким образом,

$$a = 0,67 \pm 0,09 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}$$

$$b = (25,4 \pm 0,09) \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

3.4 Вычисление температуры инверсии

Используя формулу (4), по полученным параметрам газа Ван-дер-Ваальса вычислим $T_{\text{инв}}$. Результаты вычислений занесём в таблицу 6.

Таким образом,

$$T_{\text{инв}} = 2020 \pm 480\text{K}$$

Для углекислого газа, согласно справочнику

$$T_{\text{инв}} = 2053 \text{ K}.$$

T, °C	23,07	30,10	40,09	50,02
23,07	-	2214±220	2014±200	2036±200
30,10	-	-	1761±160	1992±180
40,09	-	-	-	2081±220
50,02	-	-	-	-

Таблица 6: Результаты вычисления температуры инверсии

4 Вывод

В ходе работы мы проверили наличие эффекта Джоуля-Томсона для углекислого газа, что доказывает его отличие от модели идеального газа, а также рассчитали параметры данного газа для модели газа Ван-дер-Ваальса и модели Бертло. Погрешности измерений в основном связаны с погрешностями определения $\mu_{д-т} = \frac{\Delta T}{\Delta P}$, которые обоснованы неадиабатичностью установки, что на самом деле говорит о том, что энтальпия в рассматриваемом процессе не сохраняется, вследствие чего трудно говорить о процессе Джоуля-Томсона в данной установке. В пределах погрешностей полученные значения параметра a газа по уравнению Ван-дер-Ваальса и по уравнению Бертло совпадают, но b - нет. Уравнение Бертло учитывает, в отличие от классического уравнения Ван-дер-Ваальса то, что газокINETический параметр a зависит от температуры T . Несоответствие полученных значений для обеих моделей газа с табличными связано с тем, что уравнение газа Ван-дер-Ваальса, как и его уравнение с поправкой на один из коэффициентов - уравнение Бертло- используются лишь для качественного описания процессов, происходящих с реальными газами и количественный подход к этим уравнениям дает результаты не соответствующие опыту.