

Эффект Джоуля-Томсона (2.1.6)

Манро Эйден

Введение

Цель работы: 1) Определение изменения температуры углекислого газа при протекании через мало-проницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры; 2) вычисление по результатам опытов коэффициентов Ван-дер-Ваальса «а» и «b».

Оборудование: трубка с пористой перегородкой; труба Дьюара; термостат; термометры; дифференциальная термопара; микровольтметр; балластный баллон; манометр.

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 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

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

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

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

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:

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

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:

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{bR}, \quad T_{\text{инв}} = \frac{27}{4}T_{\text{кр}}$$

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).

Экспериментальная установка

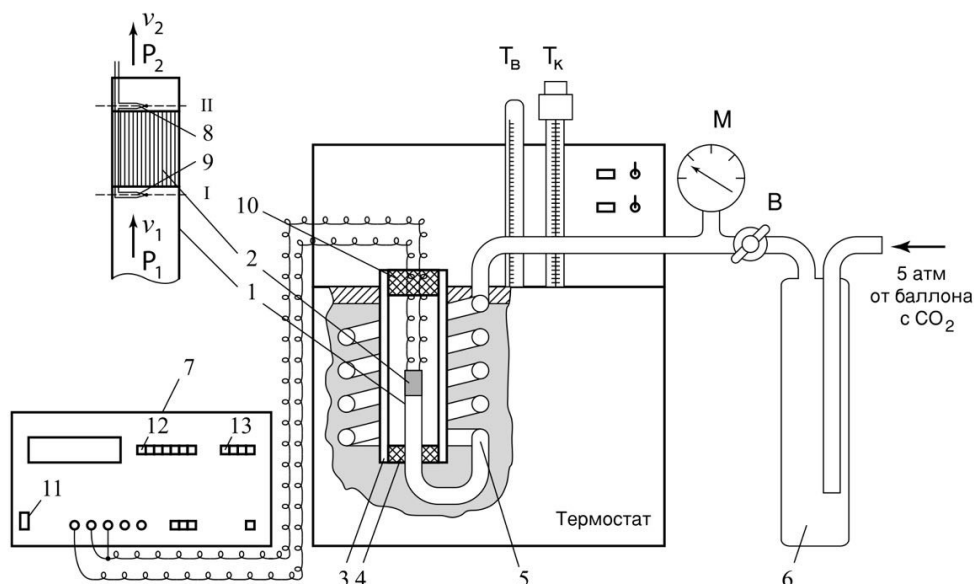


Рис. 1: Схема установки для изучения эффекта Джоуля–Томсона

Схема установки для исследования эффекта Джоуля–Томсона в углекислом газе представлена на рисунке ???. 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 $\Delta P = 4$ 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_b , 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, 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 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.

Погрешности

$$\sigma_p = 0,1 \text{ атм} \quad \sigma_U = 1 \text{ мВ} \quad \sigma_{\Delta T} = 0,02 \text{ К}$$

Ход работы

$T = 23^{\circ}C$		$T = 33^{\circ}C$		$T = 43^{\circ}C$	
Δp , бар	ΔU , мкВ	Δp , бар	ΔU , мкВ	Δp , бар	ΔU , мкВ
3,9	137	4,1	135	4,1	135
3,7	128	3,6	114		
3,2	107	3,4	105	3,3	68
2,8	88	3,1	89		
2,3	59	2,5	64	2,0	38

Таблица 1: Результаты показаний вольтметра в зависимости от разности давления

Также для последующей обработки данных необходимо будет учитывать зависимость от температуры чувствительности термопары.

Температура, $^{\circ}C$	20-30	30-40	40-50
мкВ/ $^{\circ}C$	40,7	41,6	42,5

Таблица 2: Зависимости приведённого напряжения от температуры

Из наклона графиков найдем соответствующие коэффициенты:

- $\mu_{23} = 1,17 \pm 0,05 \text{ K/бар}, \sigma_{\mu} = 4\%;$
- $\mu_{33} = 1,07 \pm 0,03 \text{ K/бар}, \sigma_{\mu} = 3\%;$
- $\mu_{43} = 0,80 \pm 0,04 \text{ K/бар}, \sigma_{\mu} = 5\%;$

Вычислим параметры газа Ван-дер-Ваальса, используя коэффициенты $\mu_{д-т}$, полученные для разных пар температур. Пользуясь формулой (3), получим:

$$a = \frac{(\mu_1 - \mu_2) C_P R T_1 T_2}{2 (T_2 - T_1)},$$

$$b = \frac{C_P (\mu_2 T_2 - \mu_1 T_1)}{T_1 - T_2}.$$

После вычислений были получены следующие величины:

$$a_{23-33} = 1,25 \pm 0,19 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}, \sigma_a = 15 \%;$$

$$a_{33-43} = 3,60 \pm 0,72 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2}, \sigma_a = 20 \%;$$

$$b_{23-33} = 6,20 \pm 0,62 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \sigma_b = 10 \%;$$

$$b_{33-43} = 24,0 \pm 3,30 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \sigma_b = 14 \%.$$

Сверим полученные результаты с табличными. Согласно справочнику для углекислого газа

$$a = 0,36 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{\text{моль}^2};$$
$$b = 4,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

Полученные данные значительно отличаются от табличных.

Используя формулу (4), по полученным параметрам газа Ван-дер-Ваальса вычислим $T_{\text{инв}}$. Также оценим погрешность по следующей формуле: $\sigma_{T_{\text{инв}}} = T_{\text{инв}} \sqrt{\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2}$.

$$T_{23-33} = 485\text{K}, \sigma_{T_{\text{инв}}} = 15\%;$$

$$T_{33-43} = 361\text{K}, \sigma_{T_{\text{инв}}} = 15\%.$$

Для углекислого газа, согласно справочнику

$$T_{\text{инв}} = 2053 \text{ K}.$$

Обсуждение результатов

Все значения разительно отличаются от табличных. Погрешность вычисления параметров газа Ван-дер-Ваальса составила десятки процентов. Такая большая ошибка говорит нам о неприменимости уравнения Ван-дер-Ваальса в условия лабораторной работы. Действительно, это уравнение используется лишь для качественного описания процессов, происходящих с реальными газами. Количественный подход к этому уравнению неприменим. Большую погрешность составил барометр.

Вывод

Наша модель плохо описывает поведение системы, поскольку финальные коэффициенты не сошлись с табличными. Не смотря на это, они отличались от них меньше, чем в 20 раз, что не так плохо. Мы измерили изменение температуры углекислого газа при протекании через перегородку при различных давлениях и температурах и вычислили значения коэффициентов Ван-дер-Ваальса и температуры инверсии, хоть и не точно.