

Эффект Джоуля–Томсона. (2.1.6)

Зайнуллин Амир

4 марта 2023 г.

1 Аннотация

Цели работы: определение изменения температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры. Вычисление по результатам опытов коэффициентов Ван-дер-Ваальса «а» и «b».

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

2 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.

Упрощения: Макроскопическая скорость газа с обеих сторон трубки достаточно мала. Значит энтальпию газа можно считать постоянной величиной.

Уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса для одного моля:

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad (1)$$

Здесь a и b — коэффициенты Ван-дер-Ваальса, которые считаются постоянными. Формула (1) записана для одного моля газа, для ν молей вместо V нужно использовать $\frac{V}{\nu}$

Используя упрощения можно получить формулу для коэффициента Джоуля–Томсона.

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

Из формулы 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 $\Delta P < 0$).

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 формулы, при температуре

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

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

$$T_{инв} = \frac{27}{4} T_{кр}. \quad (3)$$

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).

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.

3 Экспериментальная установка

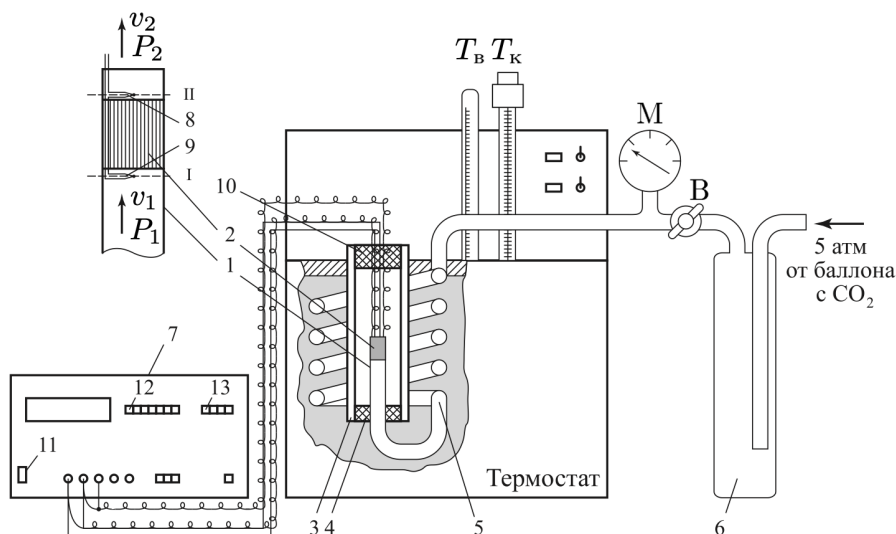


Рис. 1. Схема установки для изучения эффекта Джоуля–Томсона

На рисунке обозначены: трубка с пористой перегородкой (1), пористая перегородка (2), труба Дьюара (3), кольцо (4), змеевик (5), балластный баллон (6), вольтметр (7), верхний спай термопары (8), нижний спай термопары (9), пробка из пенопласта (10).

| Температура, °C | 0-10 | 10-20 | 20-30 | 30-40 | 40-50 |
|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|
| мкВ/°C | 38,9 | 39,8 | 40,7 | 41,6 | 42,5 |

Таблица 1: Зависимости приведённого напряжения от температуры

4 Результаты измерений и обработка данных

Проведём измерение зависимости ΔT от ΔP для разных значений температур. Полученные значения заносим в таблицы. При записи полученных данных также учитываем, что чувствительность термопары зависит от температуры. При вычислении будем использовать следующую формулу: $\Delta T = \frac{U}{\alpha}$.

Погрешность ΔT найдем по формуле: $\sigma_{\Delta T} = \Delta T \frac{\sigma_U}{U_{ист}}$. Для нашего прибора $\sigma_U = 0,002$ мВ. Погрешность ΔP находим зная класс точности манометра который равен 1. У манометра $P_{max} = 6$ атм. Тогда $\sigma_p = 0,01 \cdot 6 = 0,06$ атм.

| ΔP , атм | σ_p , атм | U , мВ | $U_{ист}$, мВ | σ_U , мВ | ΔT , К | $\sigma_{\Delta T}$, К |
|------------------|------------------|----------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 4 | 0,06 | 0,124 | 0,122 | 0,002 | 3,00 | 0,05 |
| 3,5 | 0,06 | 0,104 | 0,102 | 0,002 | 2,51 | 0,05 |
| 3 | 0,06 | 0,084 | 0,082 | 0,002 | 2,01 | 0,05 |
| 2,5 | 0,06 | 0,064 | 0,062 | 0,002 | 1,52 | 0,05 |
| 2 | 0,06 | 0,044 | 0,044 | 0,002 | 1,08 | 0,05 |

Таблица 2: Экспериментальные данные для 21 °C

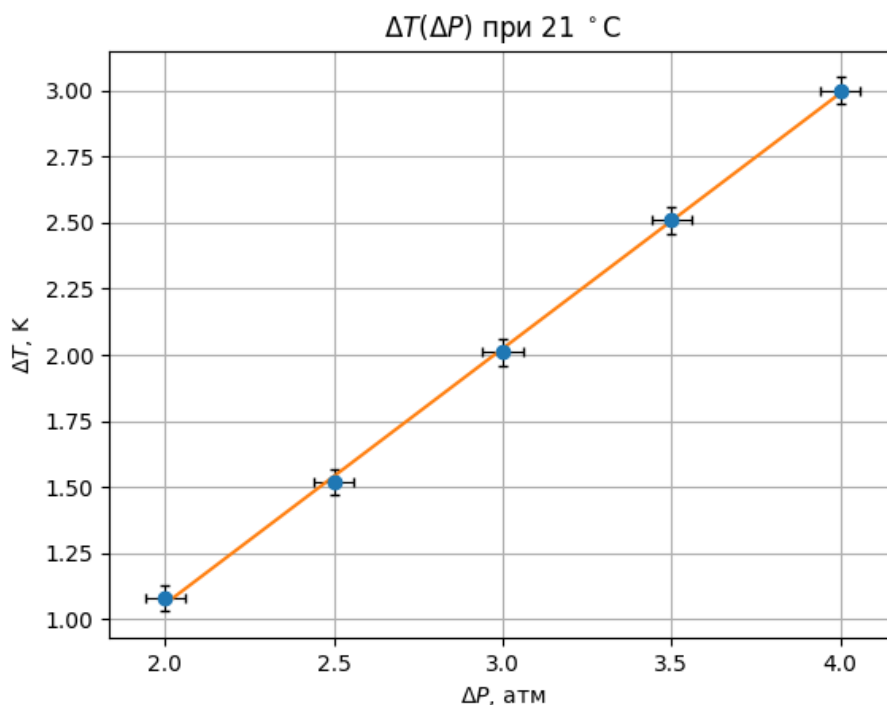


Рис. 1: График зависимости для 21 °C

| ΔP , атм | σ_p , атм | U , мВ | $U_{\text{ист}}$, мВ | σ_U , мВ | ΔT , К | $\sigma_{\Delta T}$, К |
|------------------|------------------|----------|-----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 4 | 0,06 | 0,118 | 0,116 | 0,002 | 2,85 | 0,05 |
| 3,5 | 0,06 | 0,100 | 0,098 | 0,002 | 2,41 | 0,05 |
| 3 | 0,06 | 0,083 | 0,081 | 0,002 | 1,99 | 0,05 |
| 2,5 | 0,06 | 0,066 | 0,064 | 0,002 | 1,57 | 0,05 |
| 2 | 0,06 | 0,052 | 0,050 | 0,002 | 1,23 | 0,05 |

Таблица 3: Экспериментальные данные для 25 °С

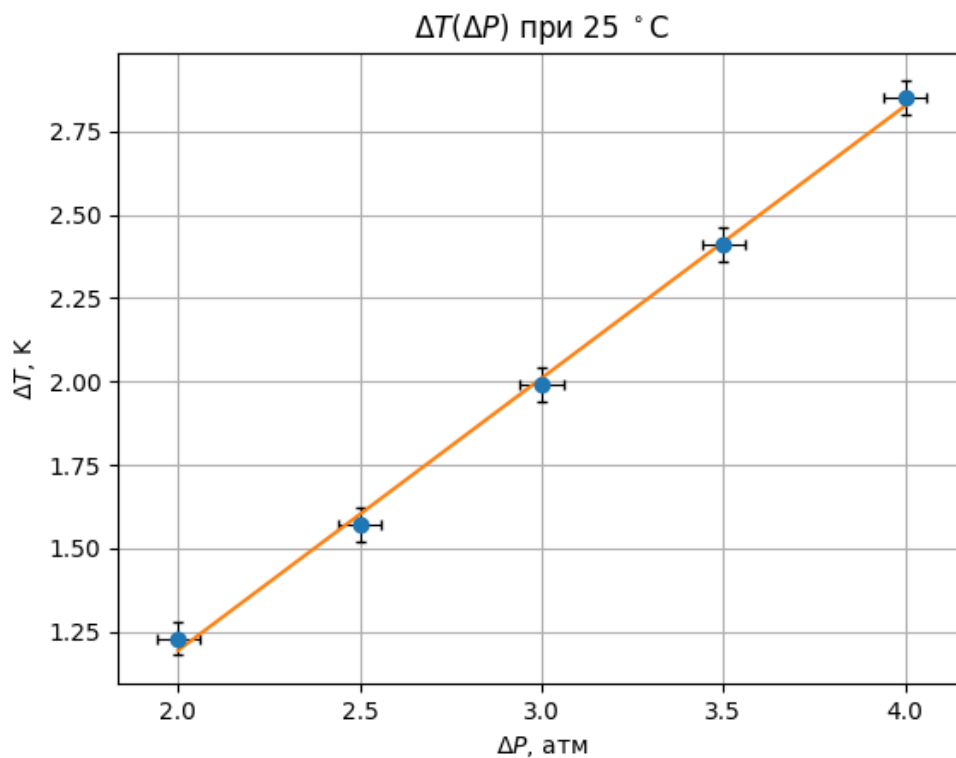


Рис. 2: График зависимости для 25 °С

| ΔP , атм | σ_p , атм | U , мВ | $U_{\text{ист}}$, мВ | σ_U , мВ | ΔT , К | $\sigma_{\Delta T}$, К |
|------------------|------------------|----------|-----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 4 | 0,06 | 0,117 | 0,113 | 0,002 | 2,72 | 0,05 |
| 3,5 | 0,06 | 0,104 | 0,100 | 0,002 | 2,40 | 0,05 |
| 3 | 0,06 | 0,087 | 0,083 | 0,002 | 2,00 | 0,05 |
| 2,5 | 0,06 | 0,064 | 0,060 | 0,002 | 1,44 | 0,05 |
| 2 | 0,06 | 0,048 | 0,044 | 0,002 | 1,06 | 0,05 |

Таблица 4: Экспериментальные данные для 35 °С

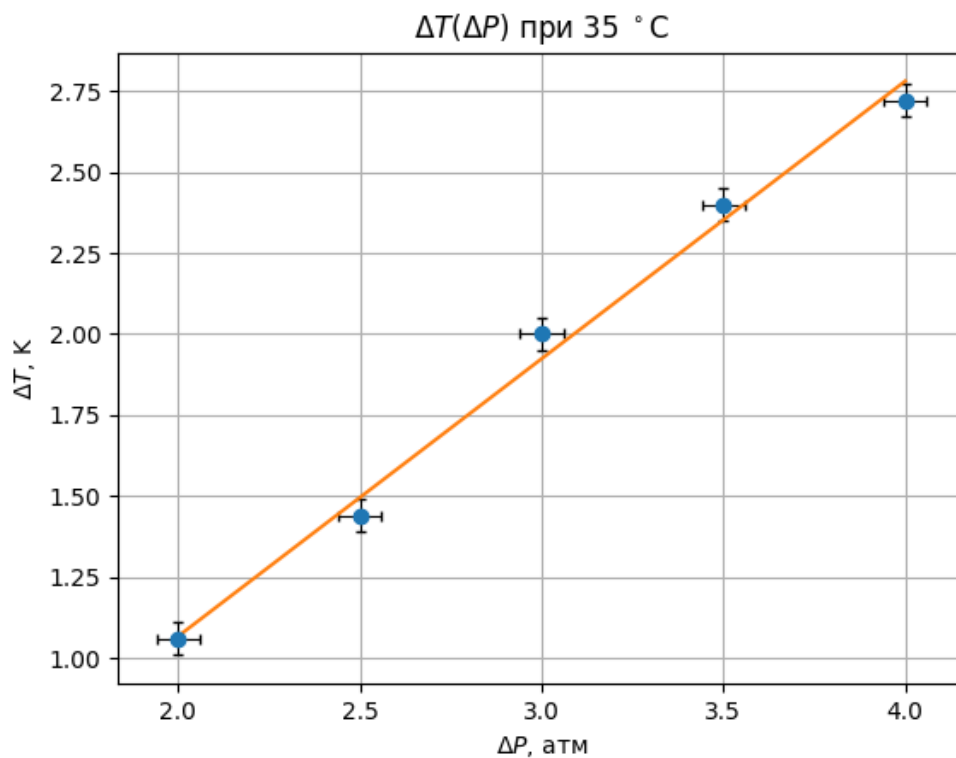
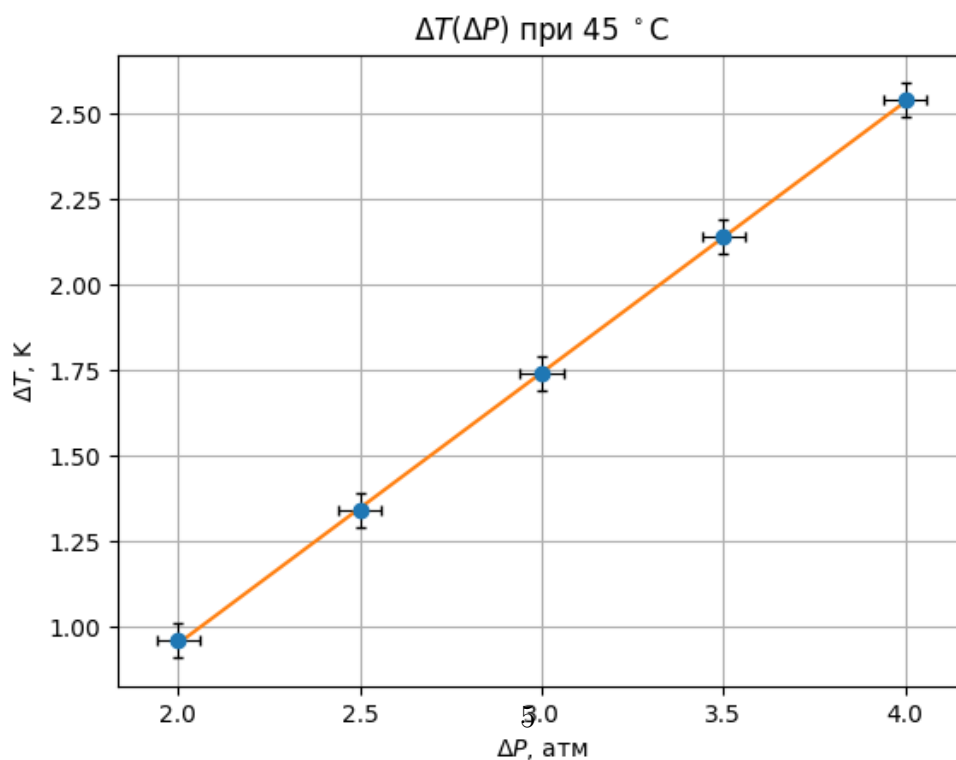


Рис. 3: График зависимости для 35 °C

| ΔP , атм | σ_p , атм | U , мВ | $U_{\text{ист}}$, мВ | σ_U , мВ | ΔT , К | $\sigma_{\Delta T}$, К |
|------------------|------------------|----------|-----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 4 | 0,06 | 0,112 | 0,108 | 0,002 | 2,54 | 0,05 |
| 3,5 | 0,06 | 0,095 | 0,091 | 0,002 | 2,14 | 0,05 |
| 3 | 0,06 | 0,078 | 0,074 | 0,002 | 1,74 | 0,05 |
| 2,5 | 0,06 | 0,061 | 0,057 | 0,002 | 1,34 | 0,05 |
| 2 | 0,06 | 0,045 | 0,041 | 0,002 | 0,96 | 0,05 |

Таблица 5: Экспериментальные данные для 45 °C



| ΔP , атм | σ_p , атм | U , мВ | $U_{\text{ист}}$, мВ | σ_U , мВ | ΔT , К | $\sigma_{\Delta T}$, К |
|------------------|------------------|----------|-----------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 4 | 0,06 | 0,090 | 0,086 | 0,002 | 1,99 | 0,05 |
| 3,5 | 0,06 | 0,075 | 0,071 | 0,002 | 1,64 | 0,05 |
| 3 | 0,06 | 0,062 | 0,058 | 0,002 | 1,34 | 0,05 |
| 2,5 | 0,06 | 0,050 | 0,046 | 0,002 | 1,06 | 0,05 |
| 2 | 0,06 | 0,040 | 0,036 | 0,002 | 0,83 | 0,05 |

Таблица 6: Экспериментальные данные для 55 °С

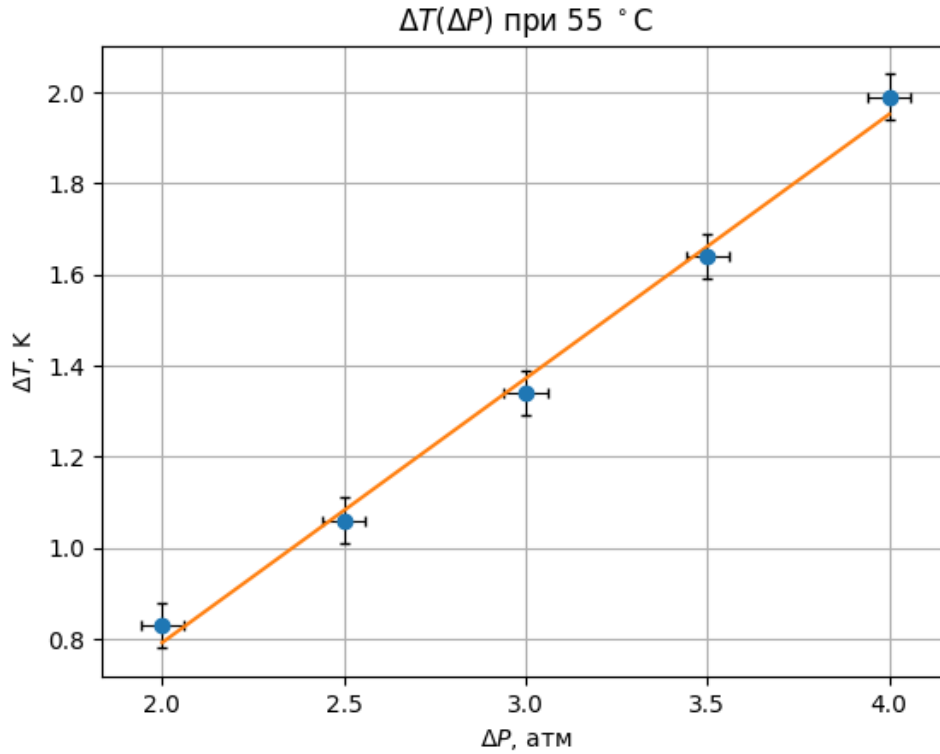


Рис. 5: График зависимости для 55 °С

Чтобы определить коэффициент Джоуля-Томсона, посчитаем коэффициент наклона графика ΔT от ΔP . На рисунках изображены графики зависимостей.

Вычислим $\mu_{\text{д-т}} = \frac{dT}{dP}$, используя МНК:

$$\mu_{\text{д-т}} = \frac{\langle \Delta P \Delta T \rangle - \langle \Delta P \rangle \langle \Delta T \rangle}{\langle \Delta P^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2}.$$

Случайную погрешность определения этого коэффициента вычислим по следующей формуле:

$$\sigma_{\text{случ}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sqrt{\frac{\langle \Delta T^2 \rangle - \langle \Delta T \rangle^2}{\langle \Delta P^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2} - \mu_{\text{д-т}}^2}$$

где n – количество измерений.

Систематическую ошибку будем считать по формуле

$$\sigma_{\text{сист}} = \mu_{\text{д-т}} \sqrt{\varepsilon_{\Delta P}^2 + \varepsilon_{\Delta T}^2}.$$

Где относительная погрешность будет считаться для среднего значения $P = 3$ атм
Полная погрешность равна

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\text{случ}}^2 + \sigma_{\text{сист}}^2}$$

Полученные результаты заносим в таблицу.

| $t, ^\circ\text{C}$ | T, K | $\frac{1}{T} \cdot 10^3, \frac{1}{\text{K}} \cdot 10^3$ | $\mu_{\text{д-т}}, \frac{\text{K}}{\text{атм}}$ | $\sigma_{\text{случ}}, \frac{\text{K}}{\text{атм}}$ | $\sigma_{\text{сист}}, \frac{\text{K}}{\text{атм}}$ | $\sigma, \frac{\text{K}}{\text{атм}}$ |
|---------------------|---------------|---|---|---|---|---------------------------------------|
| 21 | 294 | 3,40 | 0,966 | 0,009 | 0,031 | 0,032 |
| 25 | 298 | 3,36 | 0,816 | 0,012 | 0,026 | 0,029 |
| 35 | 308 | 3,25 | 0,856 | 0,022 | 0,027 | 0,035 |
| 45 | 318 | 3,14 | 0,792 | 0,003 | 0,028 | 0,028 |
| 55 | 328 | 3,05 | 0,58 | 0,014 | 0,025 | 0,028 |

Определение постоянных a , b и T_i для углекислого газа (11 пункт)

Из следующей формулы следует, что график $\mu_{\text{д-т}}$ от $\frac{1}{T}$ должен быть линейным.

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

Построим его, и найдем коэффициенты a и b

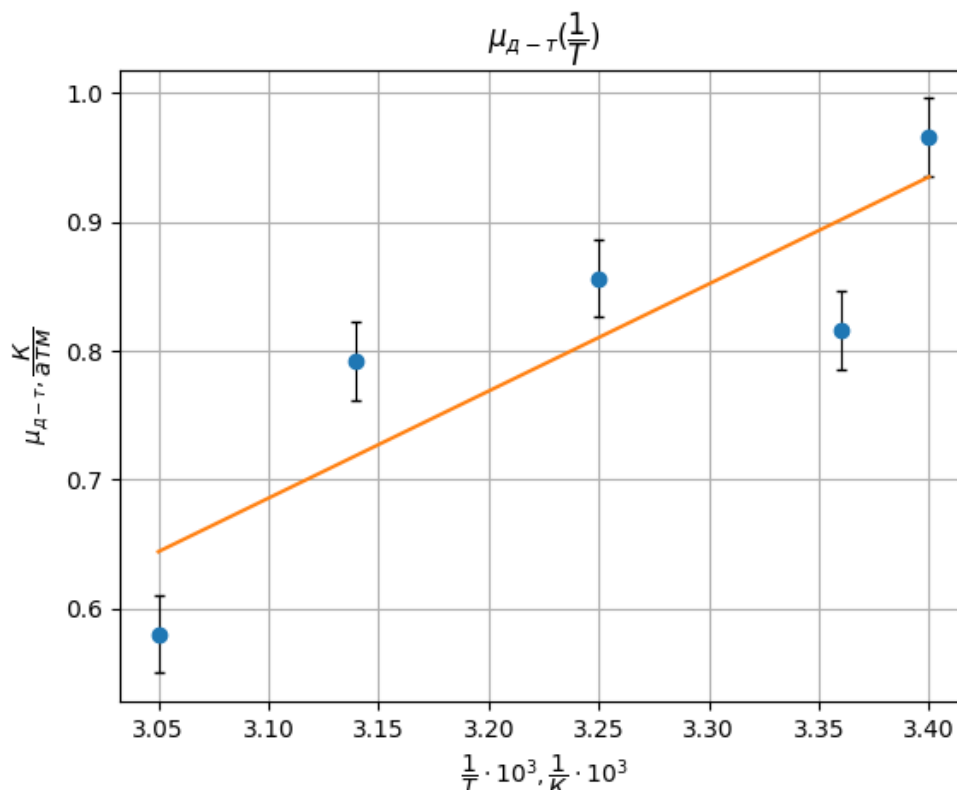


Рис. 6: График зависимости $\mu_{\text{д-т}}$ от $\frac{1}{T}$

$$k_{\text{накл}} = 831 \cdot \frac{\text{K}^2}{\text{атм}} \quad \varepsilon_{\text{случ}} = 0,08 \quad \varepsilon_{\text{сист}} = 0,04 \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_{\text{случ}}^2 + \varepsilon_{\text{сист}}^2} = 0,1$$

$$a = \frac{k_{\text{накл}} R C_p}{2}$$

$$a = (1,38 \pm 0,14) \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$$

$$-\frac{b}{C_p} = -1,89 \frac{\text{К}}{\text{атм}} \quad \sigma = \sigma_a \sqrt{\langle \frac{1}{T^2} \rangle - \langle \frac{1}{T} \rangle^2}$$

$$b = (756 \pm 99) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}^2}$$

Вычисление температуры инверсии

Из теоретической сведений выше $T_i = \frac{2a}{Rb}$. По найденным параметрам a и b вычислим.

$$T_i = (440 \pm 101) \text{ К}$$

5 Вывод (12 пункт)

В данной лабораторной работе мы исследовали Эффект Джоуля-Томсона. Из зависимости изменения температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры мы находили коэффициент Джоуля Томсона для разных температурах аппроксимируя график зависимости $\Delta T(\Delta P)$.

Построив график зависимости $\mu_{\text{д-т}}$ от $\frac{1}{T}$ нашли коэффициенты газа Ван-Дер-Ваальса. Для углекислого газа табличные данные равны $a = 0,364 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$ и $b = 42,6 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}^2}$. Видно, что полученные данные сильно расходятся с табличными. Это может быть связано с тем, что наши упрощения, которые мы использовали чтобы вывести формулу коэффициента Джоуля-Томсона не выполняются. Возможно также приближения реального газа формулой Ван-дер-Ваальса не совсем точно. Расхождение с табличным значением $T_i = 2053 \text{ К}$ возможно вызвано теми же проблемами.