

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа радиотехники и компьютерных технологий

Отчёт о выполнении лабораторной работы 2.1.6

Эффект Джоуля-Томсона

Автор:
Тихонов Дмитрий Романович,
студент группы Б01-206

Долгопрудный, 2023

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.

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.

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

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

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. В силу сохранения энтропии в случае реального газа получаем:

$$\mu_{\text{Д-Т}} = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{(2a/RT) - b}{C_P}. \quad (3)$$

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 ($\Delta T < 0$, так как всегда $\Delta P < 0$). В другом случае

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

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 (3), при температуре

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

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

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

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).

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

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

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

$$v_2 \leq \frac{4Q}{\pi d^2} = \frac{4 \text{ см}^3/\text{с}}{3,14 \cdot (0,3)^2 \text{ см}^2} \approx 140 \text{ см/с}.$$

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

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

Для углекислого газа $\mu = 44 \text{ г/моль}$, $C_P = 40 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, имеем

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

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 задается термостатом. Измерения проводятся при трех температурах: комнатной, 30°C и 50°C .

Методика измерений и используемое оборудование

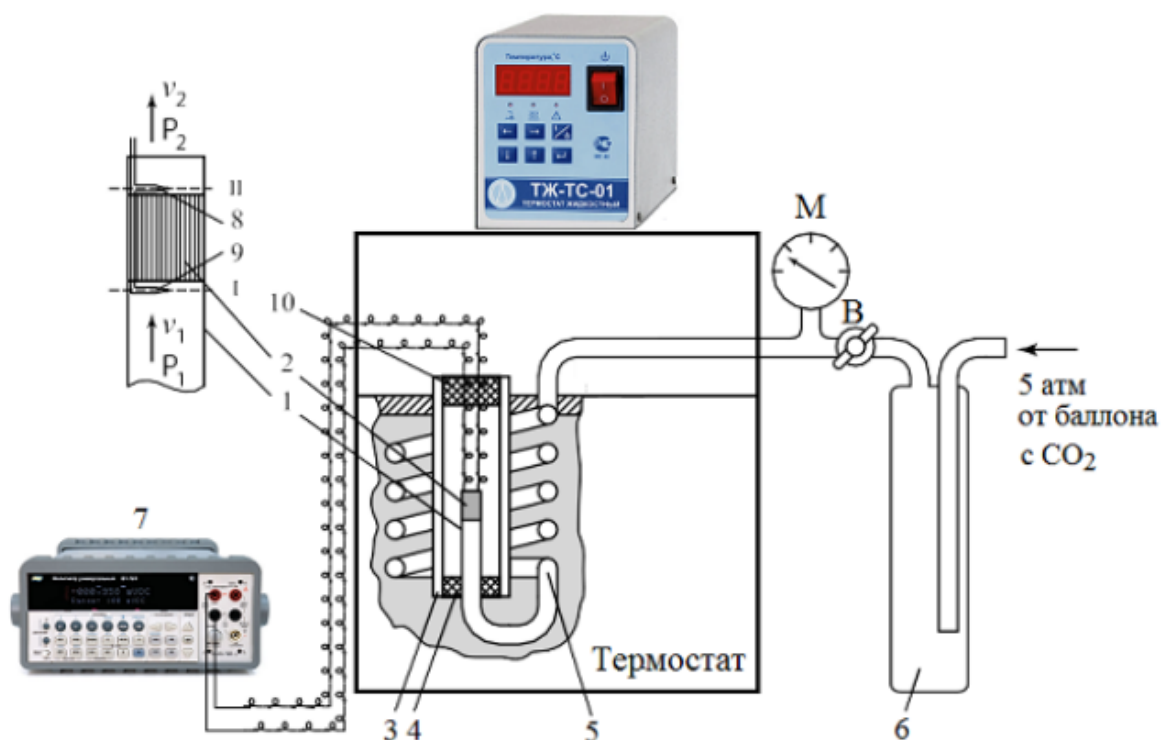


Рис. 1: Экспериментальная установка

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 $\Delta P = 4$ 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, помещенным в термостате. Термостат снабжён автоматическим терморегулятором, поддерживающим постоянной температуру воды в нём точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Давление газа в трубке измеряется манометром М и регулируется вентилем В (при открывании вентилей 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.

Результаты измерений и обработка данных

Определение коэффициента Джоуля–Томсона

Проведём измерение зависимости ΔT от ΔP для разных значений температур. Полученные значения заносим в таблицы 1, 2, 3 и 4. При записи полученных данных также учитываем, что чувствительность термопары медь – константан зависит от температуры. При вычислении будем использовать следующую формулу:

$$\Delta T = \frac{U}{\alpha},$$

где $\alpha_{25^\circ\text{C}} = 40,7 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{35^\circ\text{C}} = 41,5 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{45^\circ\text{C}} = 42,4 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{55^\circ\text{C}} = 43,2 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$.

T = 25,20 °C					
ΔP , атм	σ_p	U , мкВ	σ_U , мкВ	ΔT , К	$\sigma_{\Delta T}$, К
4,00	0,05	104	1	2,56	0,02
3,50	0,05	83	1	2,04	0,02
3,00	0,05	60	1	1,47	0,02
2,50	0,05	45	1	1,11	0,02
2,00	0,05	27	1	0,66	0,02

Таблица 1: Экспериментальные данные для 25 °C

T = 35,06 °C					
ΔP , атм	σ_p	U , мкВ	σ_U , мкВ	ΔT , К	$\sigma_{\Delta T}$, К
4,00	0,05	106	1	2,55	0,02
3,50	0,05	78	1	1,88	0,02
3,00	0,05	58	1	1,40	0,02
2,50	0,05	44	1	1,06	0,02
2,00	0,05	20	1	0,48	0,02

Таблица 2: Экспериментальные данные для 35 °C

T = 45,01 °C					
ΔP , атм	σ_p	U , мкВ	σ_U , мкВ	ΔT , К	$\sigma_{\Delta T}$, К
4,00	0,05	98	1	2,31	0,02
3,50	0,05	75	1	1,77	0,02
3,00	0,05	55	1	1,30	0,02
2,50	0,05	36	1	0,85	0,02
2,00	0,05	25	1	0,59	0,02

Таблица 3: Экспериментальные данные для 45 °C

T = 55,00 °C					
ΔP , атм	σ_p	U , мкВ	σ_U , мкВ	ΔT , К	$\sigma_{\Delta T}$, К
4,00	0,05	92	1	2,13	0,02
3,50	0,05	67	1	1,55	0,02
3,00	0,05	50	1	1,16	0,02
2,50	0,05	34	1	0,79	0,02
2,00	0,05	21	1	0,49	0,02

Таблица 4: Экспериментальные данные для 55 °C

Погрешность вычисления ΔT определяем по формуле:

$$\sigma_{\Delta T} = \Delta T \frac{\sigma_U}{U}.$$

По имеющимся данным проведём аппроксимацию зависимости ΔT от ΔP , чтобы определить коэффициент Джоуля-Томсона. На рисунках 2, 3, 4 и 5 изображены графики зависимостей.

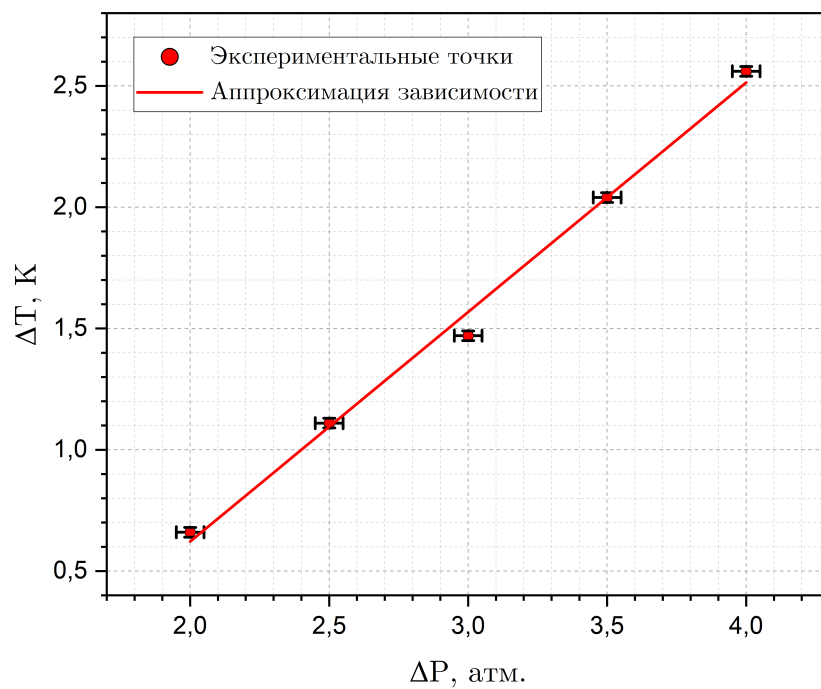


Рис. 2: График зависимости ΔT от температуры ΔP при $T = 25^\circ\text{C}$

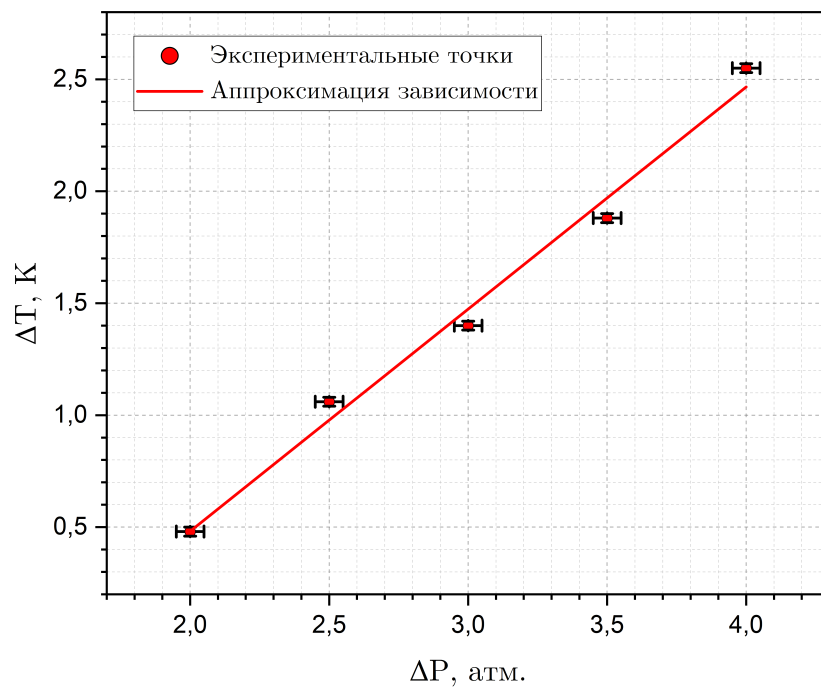


Рис. 3: График зависимости ΔT от температуры ΔP при $T = 35^\circ\text{C}$

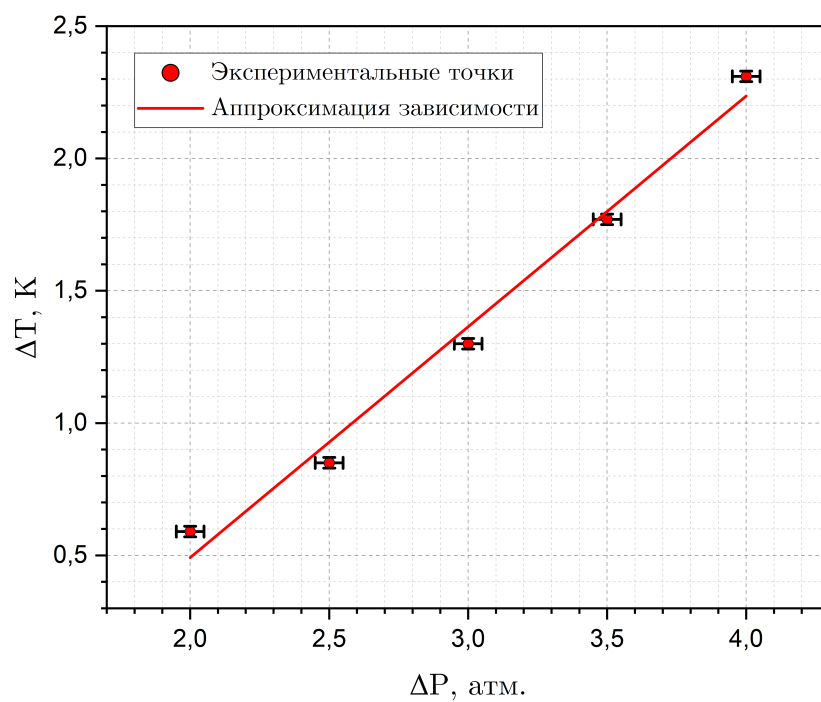


Рис. 4: График зависимости ΔT от температуры ΔP при $T = 45^\circ\text{C}$

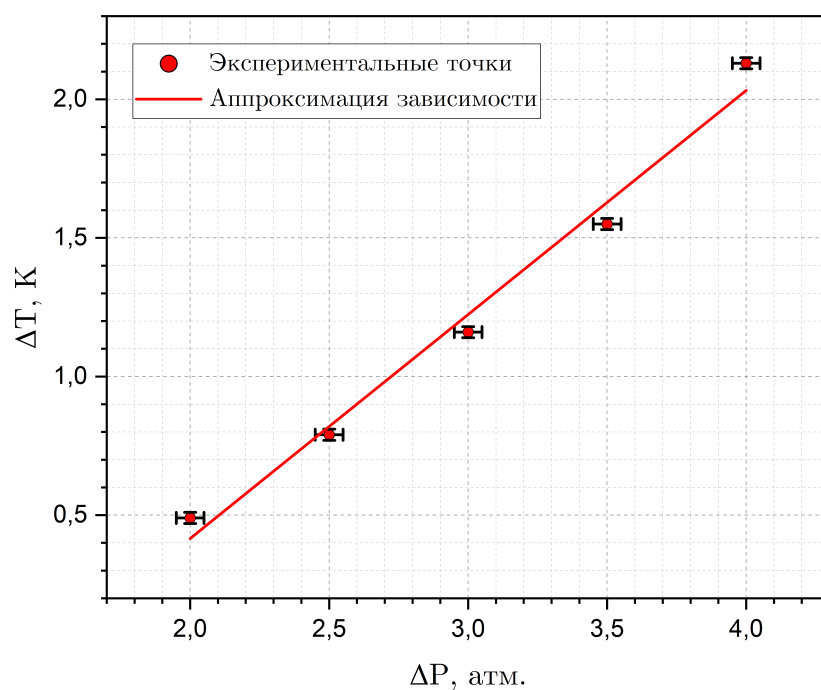


Рис. 5: График зависимости ΔT от температуры ΔP при $T = 55^\circ\text{C}$

Вычислим $\mu_{\Delta T} = \frac{dT}{dP}$, используя метод наименьших квадратов:

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

Случайную погрешность определения этого коэффициента вычислим по следующей формуле:

$$\sigma_{\mu_{Д-Т}}^{\text{случ}} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \left(\frac{\langle (\Delta T - \langle \Delta T \rangle)^2 \rangle}{\langle (\Delta P - \langle \Delta P \rangle)^2 \rangle} \right) - \mu_{Д-Т}^2},$$

где N – количество измерений.

Систематические погрешности оценим по следующим формуле:

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

Таким образом, полная погрешность измерения определяется следующим соотношением:

$$\sigma_{\mu_{Д-Т}} = \sqrt{(\sigma_{\mu_{Д-Т}}^{\text{сист}})^2 + (\sigma_{\mu_{Д-Т}}^{\text{случ}})^2}.$$

Результаты вычислений заносим в таблицу 5.

$T, ^\circ C$	$\mu_{Д-Т}, \text{К/атм}$	$\sigma_{\mu_{Д-Т}}, \text{К/атм}$	$\varepsilon, \%$
25	0,95	0,04	4,2
35	0,99	0,06	6,0
45	0,87	0,06	6,9
55	0,81	0,06	7,4

Таблица 5: Результаты измерений $\mu_{Д-Т}$

Вычисление параметров газа Ван-дер-Ваальса и температуры инверсии

Построим график зависимости коэффициента Джоуля–Томсона $\mu_{Д-Т}$ от обратной температуры $1/T$ (рис. 6) с помощью таблицы 6.

$t, ^\circ C$	T, K	$1/T, 10^{-3} \cdot K^{-1}$	$\mu_{Д-Т}, \text{К/атм}$	$\sigma_{\mu_{Д-Т}}, \text{К/атм}$
25,20	298,20	3,3535	0,95	0,04
35,06	308,06	3,2461	0,99	0,06
45,01	318,01	3,1446	0,87	0,06
55,00	328,00	3,0488	0,81	0,06

Таблица 6: Зависимость коэффициента Джоуля–Томсона $\mu_{Д-Т}$ от обратной температуры $1/T$

Как видно из таблицы, точку, когда температура равна $35^\circ C$ нужно отбросить. Коэффициент угла наклона прямой и свободный член найдём, используя метод наименьших квадратов (см. предыдущий пункт).

$$\mu_{Д-Т} = - (0,55 \pm 0,18) \frac{K}{\text{атм}} + (0,45 \pm 0,06) \frac{K}{\text{атм}} \cdot \frac{1000K}{T}$$

Пользуясь формулой 3, найдём коэффициенты a и b :

$$a = \frac{d\mu_{Д-Т}}{d(1/T)} \cdot \frac{RC_p}{2} = 2R^2 \cdot (450 \pm 6) \frac{K^2}{\text{атм}} = (0,62 \pm 0,01) \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}, \quad a_{\text{табл}} = 0,37 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2} \quad (5)$$

$$b = C_p \cdot (0,55 \pm 0,18) \frac{K}{\text{атм}} = \frac{8}{2} R \cdot (0,55 \pm 0,18) \frac{K}{\text{атм}} = (18,3 \pm 6,0) \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}, \quad b_{\text{табл}} = 42,82 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \quad (6)$$

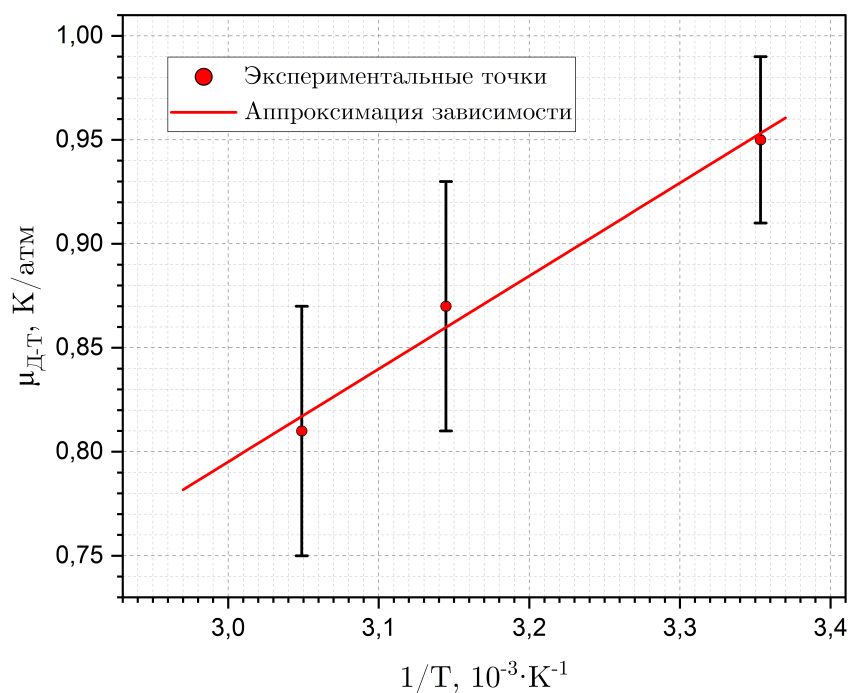


Рис. 6: График зависимости коэффициента Джоуля–Томсона $\mu_{Д-Т}$ от обратной температуры $1/T$

Пользуясь соотношениями 5 и 6, вычислим температуру инверсии:

$$T_{инв} = \frac{2a}{Rb} = 8200 \text{ K} \quad (7)$$

Также рассчитаем погрешность $\sigma_{T_{инв}}$:

$$\sigma_{T_{инв}} = T_{инв} \sqrt{(\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2)} \approx 2700 \text{ K}$$

Окончательно получим:

$$T_{инв} = (8200 \pm 2700) \text{ K}$$

Заключение

В ходе выполнения работы:

- вычислили коэффициенты Джоуля–Томсона для разных температур;
- экспериментальным методом измерили коэффициенты газа Ван-дер-Ваальса «a» и «b»;
- вычислили $T_{инв}$ для углекислого газа.

В ходе работы мы получили значения, очень сильно отличающиеся от табличных. Погрешность вычисления параметров газа Ван-дер-Ваальса составила десятки процентов. Такая большая ошибка может говорить 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 не применим.

Также для увеличения точности измерений можно использовать более точные методы измерения температуры. Повысить точность необходимо как у термостата, так и у вольтметра, т.к. температура на них колебалась на протяжении эксперимента, несмотря на то, что условия оставались неизменными.