

Лабораторная работа 2.1.6

Эффект Джоуля-Томсона

Симанкович Александр
Б01-104

15.02.2021

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 $'b'$.

Оборудование и приборы

Трубка с пористой перегородкой; труба Дьюара; термостат; термометры; дифференциальная термомпара; микровольтметр; балластный баллон; манометр.

Теоретическое введение

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. Величина эффекта Джоуля–Томсона определяется по разности температуры газа до и после перегородки.

Рассмотрим стационарный поток газа между произвольными сечениями I и II трубки. Пусть, для определенности, через трубку прошел 1 моль углекислого газа; μ – его молярная масса. Молярные объемы газа, его давления и отнесенные 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 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:

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

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 ($\Delta T < 0$, 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 (3), 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:

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

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).

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 см³/с, а диаметр трубки равен 3 мм. Поэтому

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

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 $P_1 = 4$ атм, а $P_2 = 1$ атм, поэтому

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

Для углекислого газа $\mu = 44$ г/моль, $C_P = 40$ Дж/(моль·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 четырех температурах: 20 °С, 30 °С, 40 °С и 50 °С.

Экспериментальная установка

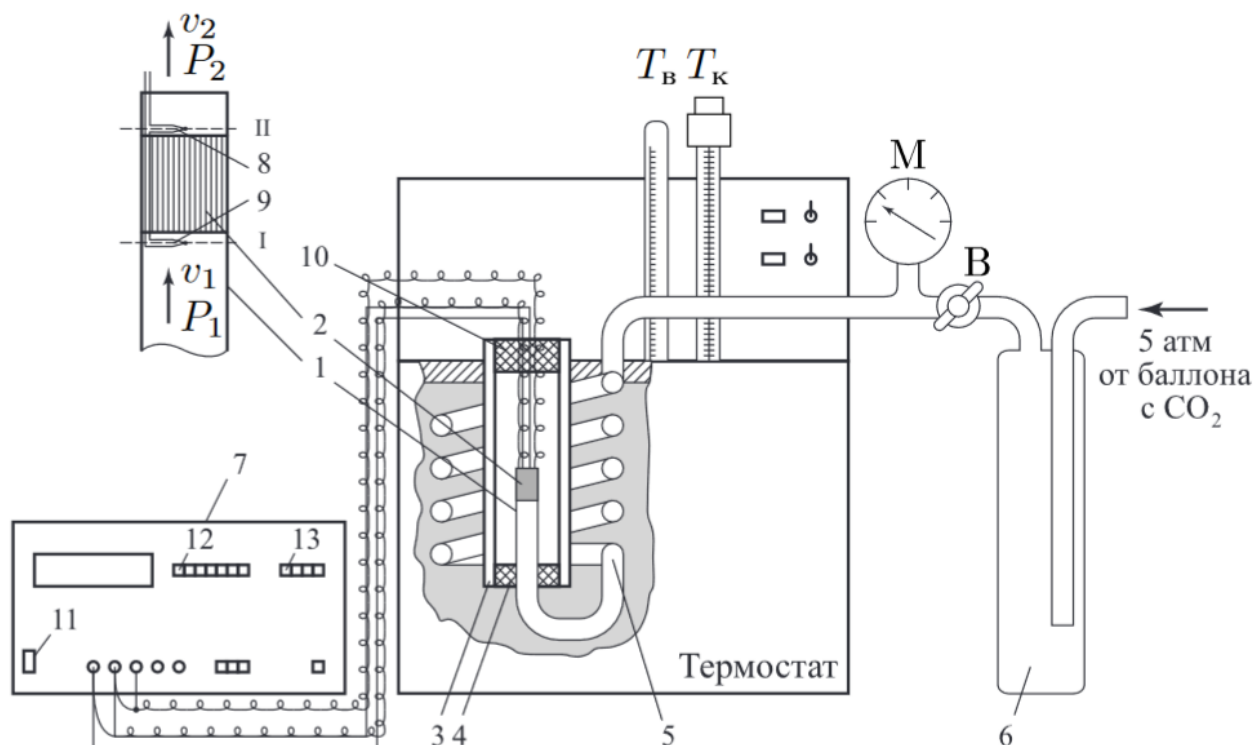


Рис. 1: Схема установки

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 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 $T_{\text{в}}$, помещенным в термостате. 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 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 спай 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.

Ход работы

Приборные погрешности измерений:

$$\sigma_U = 0.5 \text{ мкВ} \quad \sigma_{\Delta P} = 0.05 \text{ атм} \quad \sigma_T = 0.005 \text{ К} \quad \sigma_\alpha = 0.45 \frac{\text{мкВ}}{\text{К}}$$

$$\sigma(\mu_{D-T})^{(\text{сист})} = \mu_{D-T} \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_U}{U}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta P}}{\Delta P}\right)^2}$$

Измерения проводились при четырех температурах: $T_1 = 293\text{К}$, $T_2 = 303\text{К}$, $T_3 = 313\text{К}$, $T_4 = 323\text{К}$. Для каждой температуры вычислим μ_{D-T} .

| $T = 293 \text{ К } (20^\circ\text{C})$ | | $\alpha = 40.0 \frac{\text{мкВ}}{\text{К}}$ | |
|---|------------------|---|--------------------------|
| $\Delta P, \text{ атм}$ | $U, \text{ мкВ}$ | $\Delta T, \text{ К}$ | $T^{-1}, \text{ К}^{-1}$ |
| 4.00 | 168 | 4.35 | 0.229 |
| 3.50 | 143 | 3.73 | 0.268 |
| 3.00 | 120 | 3.15 | 0.317 |
| 2.50 | 98 | 2.60 | 0.384 |
| 2.00 | 77 | 2.08 | 0.481 |
| 1.50 | 55 | 1.53 | 0.655 |
| 1.00 | 35 | 1.03 | 0.975 |

$$\mu_{D-T} = 1.104 \text{ К/атм} \quad \sigma(\mu_{D-T})^{\text{случ}} = 0.016 \text{ К/атм}$$

$$\sigma(\mu_{D-T})^{(\text{сист})} = 1.104 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.5}{105}\right)^2 + \left(\frac{0.45}{40}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{2.5}\right)^2} = 0.026 \text{ К/атм}$$

$$\mu_{D-T} = (1.10 \pm 0.04) \text{ К/атм}$$

| $T = 303 \text{ К } (30^\circ\text{C})$ | | $\alpha = 41.0 \frac{\text{мкВ}}{\text{К}}$ | |
|---|------------------|---|--------------------------|
| $\Delta P, \text{ атм}$ | $U, \text{ мкВ}$ | $\Delta T, \text{ К}$ | $T^{-1}, \text{ К}^{-1}$ |
| 4.00 | 147 | 3.70 | 0.269 |
| 3.50 | 126 | 3.19 | 0.312 |
| 3.00 | 105 | 2.68 | 0.372 |
| 2.50 | 83 | 2.14 | 0.465 |
| 2.00 | 65 | 1.70 | 0.585 |
| 1.50 | 49 | 1.31 | 0.759 |
| 1.00 | 29 | 0.82 | 1.205 |

$$\mu_{D-T} = 0.955 \text{ К/атм} \quad \sigma(\mu_{D-T})^{\text{случ}} = 0.020 \text{ К/атм}$$

$$\sigma(\mu_{D-T})^{(\text{сист})} = 0.955 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.5}{91}\right)^2 + \left(\frac{0.45}{41}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{2.5}\right)^2} = 0.022 \text{ К/атм}$$

$$\mu_{D-T} = (0.96 \pm 0.04) \text{ K/aTM}$$

| $T = 313 \text{ K } (40^\circ\text{C})$ | | $\alpha = 42.0 \frac{\text{mKB}}{\text{K}}$ | |
|---|------------------|---|--------------------------|
| $\Delta P, \text{ aTM}$ | $U, \text{ mKB}$ | $\Delta T, \text{ K}$ | $T^{-1}, \text{ K}^{-1}$ |
| 4.00 | 128 | 3.16 | 0.315 |
| 3.50 | 108 | 2.69 | 0.371 |
| 3.00 | 86 | 2.16 | 0.461 |
| 2.50 | 68 | 1.73 | 0.575 |
| 2.00 | 50 | 1.30 | 0.763 |
| 1.50 | 34 | 0.92 | 1.076 |
| 1.00 | 20 | 0.59 | 1.680 |

$$\mu_{D-T} = 0.864 \text{ K/aTM} \quad \sigma(\mu_{D-T})^{\text{cлyч}} = 0.027 \text{ K/aTM}$$

$$\sigma(\mu_{D-T})^{(\text{cист})} = 0.864 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.5}{75}\right)^2 + \left(\frac{0.45}{42}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{2.5}\right)^2} = 0.020 \text{ K/aTM}$$

$$\mu_{D-T} = (0.86 \pm 0.05) \text{ K/aTM}$$

| $T = 323 \text{ K } (50^\circ\text{C})$ | | $\alpha = 43.0 \frac{\text{mKB}}{\text{K}}$ | |
|---|------------------|---|--------------------------|
| $\Delta P, \text{ aTM}$ | $U, \text{ mKB}$ | $\Delta T, \text{ K}$ | $T^{-1}, \text{ K}^{-1}$ |
| 4.00 | 101 | 2.46 | 0.405 |
| 3.50 | 82 | 2.02 | 0.494 |
| 3.00 | 62 | 1.55 | 0.641 |
| 2.50 | 47 | 1.20 | 0.826 |
| 2.00 | 36 | 0.95 | 1.048 |
| 1.50 | 26 | 0.72 | 1.387 |
| 1.00 | 16 | 0.48 | 2.047 |

$$\mu_{D-T} = 0.653 \text{ K/aTM} \quad \sigma(\mu_{D-T})^{\text{cлyч}} = 0.045 \text{ K/aTM}$$

$$\sigma(\mu_{D-T})^{(\text{cист})} = 0.653 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.5}{58}\right)^2 + \left(\frac{0.45}{43}\right)^2 + \left(\frac{0.05}{2.5}\right)^2} = 0.016 \text{ K/aTM}$$

$$\mu_{D-T} = (0.65 \pm 0.06) \text{ K/aTM}$$

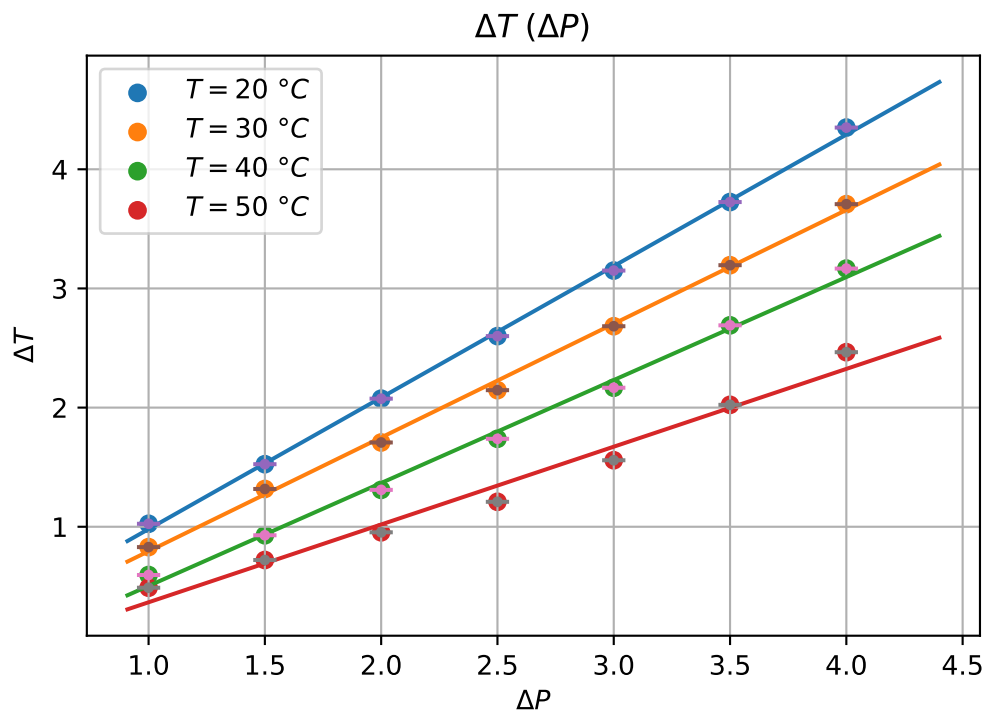


Рис. 2: Объединенный график зависимостей

Из формулы (3) имеем линейную зависимость $\mu_{D-T} = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{2a}{RC_p} \cdot \frac{1}{T} - \frac{b}{C_p}$

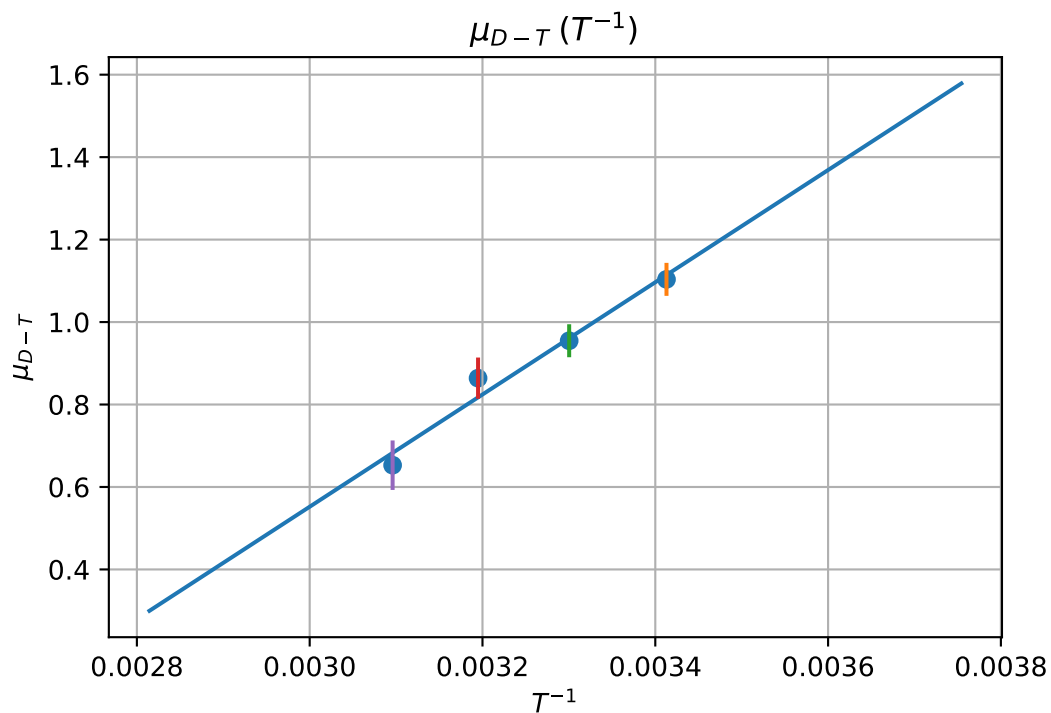


Рис. 3: Зависимость коэффициента Джоуля-Томсона от температуры

$$\frac{2a}{RC_p} = 1361 \frac{\text{K}^2}{\text{атм}} \quad \sigma\left(\frac{2a}{RC_p}\right)^{\text{случ}} = 170 \frac{\text{K}^2}{\text{атм}}$$

$$a = (1.16 \pm 0.15) \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2} \quad a_{th} = 0.36088 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$$

$$\frac{b}{C_p} = 3.531 \frac{\text{K}}{\text{атм}} \quad \sigma\left(\frac{b}{C_p}\right)^{\text{случ}} = 0.020 \frac{\text{K}}{\text{атм}}$$

$$b = (7.24 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}} \quad b_{th} = 0.4284 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$$

Определим также критическую температуру и температуру инверсии:

$$T_i = \frac{2a}{Rb} = \frac{\frac{2a}{RC_p}}{\frac{b}{C_p}} = 390 \text{ K} \quad T_i^{th} = 2050 \text{ K}$$

$$T_{cr} = \frac{4}{27}T_i = 60 \text{ K} \quad T_{cr}^{th} = 304 \text{ K}$$

Выводы

Из результатов эксперимента видно, что модель газа Ван-дер-Ваальса плохо описывает поведение газа в данных условиях. Тем не менее модель позволяет предсказать эффект с точностью до двух порядков и правильно предсказывает знак эффекта. Отклонения коэффициентов a и b также могут быть вызваны малым диапазоном измеренных температур. Следует отметить, что сами коэффициенты μ_{D-T} довольно хорошо линеаризуют эффект в заданном диапазоне температур.