

Отчёт к лабораторной работе №2.1.6.

Тема: «Эффект Джоуля-Томсона»

Артамонов Кирилл, Б01-005
artamonov.ks@phystech.edu
17 февраля 2021 г.

Введение

Цель работы:

1) Определить изменение температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры.

2) Вычислить по результатам опытов коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса « a » и « b ».

Приборы и материалы: трубка с пористой перегородкой, труба Дьюара, термостат, термометры, дифференциальная термопара, микровольтметр, балластный баллон, манометр.

Теоретическая часть

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.

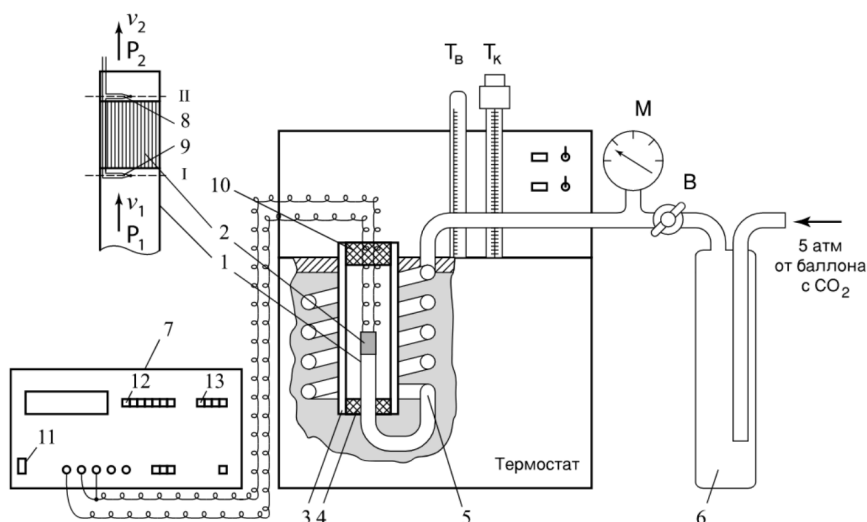


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

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:

$$A_1 - A_2 = \left(U_2 + \frac{\mu v_2^2}{2} \right) - \left(U_1 + \frac{\mu v_1^2}{2} \right), \quad (1)$$

где V_1, P_1, U_1 и V_2, P_2, U_2 – молярные объемы газа, его давления и отнесенные к молю внутренние энергии газа в сечениях I и II,
 μ – молярная масса газа

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. Поэтому мы отложим на некоторое время обсуждение вопроса о правой части (2), а пока будем считать, что энтальпия газа не меняется.

Коэффициент Джоуля-Томсона определяется формулой:

$$\mu_{\text{Д-Т}} = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}, \text{ где} \quad (3)$$

a, b – коэффициенты в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT, \text{ где}$$

ν – число молей газа

P, V, T – давление, объем и температура.

Отсюда 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

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} > 0 \quad (4)$$

Т.е. газ при расширении охлаждается (так как $\Delta P < 0$).

В обратном случае(при малых a):

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} < 0 \quad (5)$$

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 мы уже заметили, Коэффициент Джоуля-Томсона для газа Ван-дер-Ваальса вычисляется по формуле:

$$\mu_{\text{Д-Т}} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

А при температуре инверсии $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}$ (при которой изменение температуры в дифференциальном эффекте Джоуля-Томсона отсутствует) коэффициент $\mu_{\text{Д-Т}}$ обращается в 0.

Критическая температура определяется по формуле: $T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}$

(это температура в точке $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$ и $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 V^2}\right)_T = 0$). Тогда мы можем

определить связь между $T_{инв}$ и $T_{кр}$:

$$T_{инв} = \frac{27}{4} T_{кр} \quad (6)$$

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).

Температура инверсии у всех газов лежит значительно выше критической. Для большинства газов $T_{инв}/T_{кр} = 5 - 8$. Например, для гелия $T_{инв} = 46K$, $T_{кр} = 5,2K$; для водорода $T_{инв} = 205K$, $T_{кр} = 33K$; для азота $T_{инв} = 604K$, $T_{кр} = 126K$; для воздуха $T_{инв} = 650K$, $T_{кр} = 132,6K$; для углекислого газа $T_{инв} = 2050K$, $T_{кр} = 304K$. Температура инверсии у гелия и водорода значительно ниже комнатной, поэтому при обычных температурах эти газы при расширении нагреваются. Температура инверсии остальных газов выше комнатной, и при нормальных условиях температура при расширении газа падает.

Сравнивая приведенные значения $T_{инв}$ и $T_{кр}$, можно убедиться в том, что предсказания, следующие из формулы Ван-дер-Ваальса, у реальных газов выполняются не очень хорошо. Правильно передавая качественную картину поведения реальных газов, формула Ван-дер-Ваальса не претендует на хорошее количественное описание этой картины.

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.

Заменим в формуле (2) U через $C_V T$ и PV через RT и получим:

$$(R + C_V)(T_1 - T_2) = \mu(v_2^2 - v_1^2)/2 \quad (7)$$

Отсюда,

$$\Delta T = \frac{\mu}{2C_p}(v_2^2 - v_1^2) \quad (8)$$

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

$$v_2 \leq \frac{4Q}{\pi d^2} = \frac{4 \cdot 10 \text{ см}^3/\text{с}}{3,14 \cdot (0,3 \text{ см})^2} \approx 140 \text{ см/с} \quad (9)$$

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:

$$v_1 = \frac{P_2}{P_1} v_2 = 35 \text{ см/с} \quad (10)$$

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

$$\Delta T = \frac{\mu}{2C_p}(v_2^2 - v_1^2) = \frac{44 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 40}(1,4^2 - 0,28^2) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ К} \quad (11)$$

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

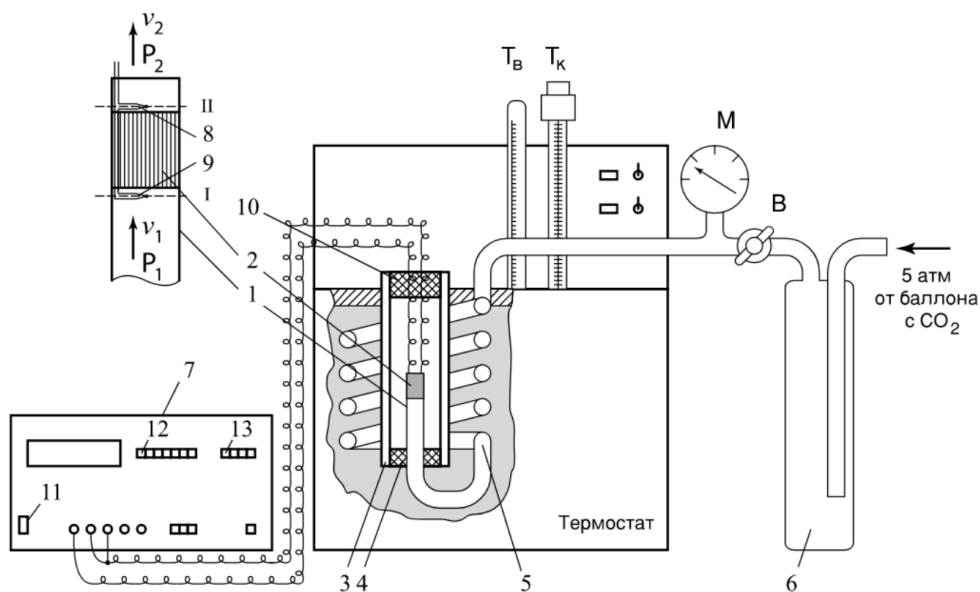


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

термостатом. Измерения проводятся при трех температурах: 20°C , 30°C , 50°C .

Экспериментальная установка

Схема установки для исследования эффекта Джоуля-Томсона в углекислом газе см. рис. 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_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, то есть 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 вольт-метру 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.

Выполнение работы

1. Проведем изменения параметров для трёх различных значений температуры: $t_1 = 20^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 30^{\circ}\text{C}$, $t_3 = 50^{\circ}\text{C}$. Результаты измерения перепада давления ΔP , напряжения на термопаре E и ΔT – изменения температуры занесем в таблицу 1.

ΔT определим по формуле: $\Delta T = \frac{E}{K}$, где K – коэффициент зависимости чувствительности термопары от температуры. (Для $t_1 = 20^{\circ}\text{C}$: $K_1 = 40,7 \text{ мкВ}/^{\circ}\text{C}$, для $t_2 = 30^{\circ}\text{C}$: $K_2 = 41,6 \text{ мкВ}/^{\circ}\text{C}$, для $t_3 = 50^{\circ}\text{C}$: $K_3 = 43,3 \text{ мкВ}/^{\circ}\text{C}$)

Так же учтём то, что показания вольтметра могут быть ненулевыми и для корректировки показаний будем считать, что $E = U - \Delta U$, где ΔU – показания вольтметра при $\Delta P = 0$.

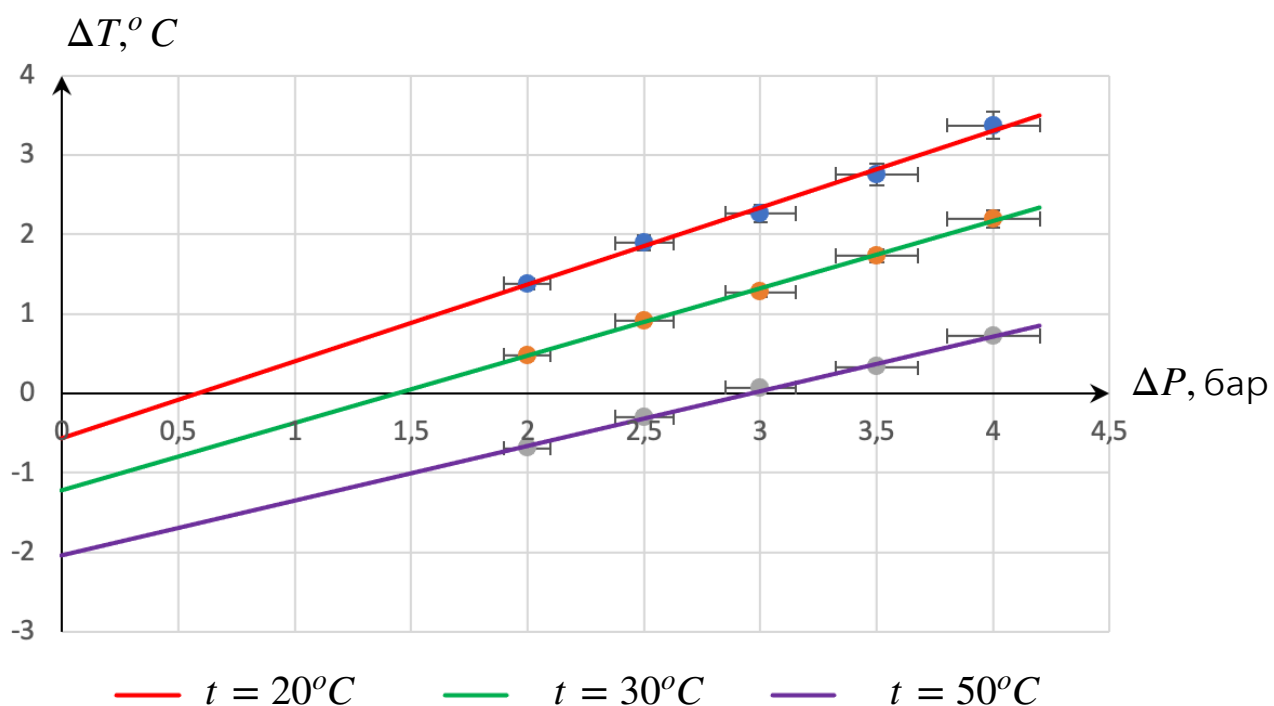
Таблица 1. Результаты измерений.

ΔP , бар	$E = U - \Delta U$, мкВ	ΔT , $^{\circ}\text{C}$
$t = 20^{\circ}\text{C}, \Delta U = -5 \text{ мкВ}$		
2,0	56	1,38
2,5	77	1,89
3,0	92	2,26
3,5	112	2,75
4,0	137	3,37
$t = 30^{\circ}\text{C}, \Delta U = 36 \text{ мкВ}$		
2,0	20	0,48
2,5	38	0,91
3,0	53	1,27
3,5	72	1,73

$\Delta P, \text{бар}$	$E = U - \Delta U, \text{мкВ}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
4,0	91	2,19
$t = 50^\circ\text{C}, \Delta U = 87 \text{ мкВ}$		
2,0	-30	-0,69
2,5	-13	-0,30
3,0	3	0,07
3,5	14	0,32
4,0	31	0,72

2. Для вычисления $\mu_{\Delta-T} = \frac{\Delta T}{\Delta P}$ построим графики зависимости $\Delta T(\Delta P)$

для каждой из трёх измеренных температур с помощью программы Microsoft Excel.



3. Пусть уравнение графика имеет вид: $\Delta T = \Delta T_0 + \mu_{\Delta-T} \cdot \Delta P$

С помощью метода наименьших квадратов определим значение $\mu_{\Delta-T} = \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\langle \Delta T \Delta P \rangle - \langle \Delta T \rangle \langle \Delta P \rangle}{\langle (\Delta P)^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2}$ для каждого значения температуры.

$$\Delta T_0 = \langle \Delta T \rangle - \mu_{\Delta-T} \langle \Delta P \rangle$$

Так же с помощью МНК определим погрешности

$$\sigma_{\mu_{\Delta-T}} \approx \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot \sqrt{\frac{\langle \Delta T^2 \rangle - \langle \Delta T \rangle^2}{\langle \Delta P^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2} - \mu_{\Delta-T}^2}$$

$$\sigma_{\Delta T_0} = \sigma_{\mu_{\Delta-T}} \cdot \sqrt{\langle \Delta P^2 \rangle - \langle \Delta P \rangle^2}$$

Все вычисления будем проводить в программе Microsot Excel.

Результаты наших вычислений внесем в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты вычисления параметров графика функции

	$t = 20^\circ C$	$t = 30^\circ C$	$t = 50^\circ C$
$\mu_{\Delta-T}, ^\circ C/\text{бар}$	0,97	0,85	0,69
$\sigma_{\mu_{\Delta-T}}, ^\circ C/\text{бар}$	0,04	0,02	0,02
$\Delta T_0, ^\circ C$	-0,58	-1,23	-2,04
$\sigma_{\Delta T_0}, ^\circ C$	0,03	0,01	0,01

4. Воспользуемся формулой $\mu_{\Delta-T} = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$ и определим значения коэффициентов в уравнении Ван-дер-Ваальса для пар температур ($t = 20^\circ C$ и $t = 30^\circ C$) и ($t = 30^\circ C$ и $t = 50^\circ C$). Также по формуле $T_{\text{инв}} = \frac{2a}{Rb}$ определим температуру инверсии. Получим:

$$a = \frac{RC_p}{2} \cdot \frac{\mu_1 - \mu_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

$$b = C_p \cdot \frac{\mu_2 T_2 - \mu_1 T_1}{T_1 - T_2}$$

$$T_{\text{ИНВ}} = \frac{2a}{Rb}$$

Вычисления по-прежнему будем выполнять в приложении Microsoft Excel, а результаты внесем в таблицу 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса и инвертирования температура

Пара температур T_1 и T_2	a , (Па · м ⁶)/моль ²	b , м ³ /моль	$T_{\text{ИНВ}}$, К
$t = 20^\circ\text{C}$ и $t = 30^\circ\text{C}$	1,28	$7,7 \cdot 10^{-4}$	400
$t = 30^\circ\text{C}$ и $t = 50^\circ\text{C}$	0,95	$5,0 \cdot 10^{-4}$	457

5. Найдем погрешности определения a и b :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\sigma_{\mu_1}}{\mu_1} + \frac{\sigma_{\mu_2}}{\mu_2}$$

$$\frac{\Delta b}{b} = \frac{\sigma_{\mu_1}}{\mu_1} + \frac{\sigma_{\mu_2}}{\mu_2}$$

$$\frac{\Delta T_{\text{ИНВ}}}{T_{\text{ИНВ}}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2}$$

Внесем их в таблицу 4:

Таблица 4. Погрешности измерения коэффициентов уравнения Ван-дер-Ваальса и инвертированной температуры

Пара температур T_1 и T_2	$\Delta a,$ (Па · м ⁶)/моль ²	$\Delta b,$ м ³ /моль	$\Delta T_{\text{инв}}, K$
$t = 20^\circ C$ и $t = 30^\circ C$	0,03	$1,8 \cdot 10^{-5}$	13,2
$t = 30^\circ C$ и $t = 50^\circ C$	0,05	$2,6 \cdot 10^{-5}$	33,8

6. Итак, теперь полученные нами значениями a и b можно сравнить с табличными значениями для углекислого газа:

$$a_{\text{табл}} = 0,365(\text{Па} \cdot \text{м}^6)/\text{моль}^2$$

$$b_{\text{табл}} = 0,4279 \cdot 10^{-4} \text{м}^3/\text{моль}$$

$$T_{\text{инв-табл}} \approx 2053K$$

Ближайшие к этим значениям у нас:

$$a = (0,95 \pm 0,05)(\text{Па} \cdot \text{м}^6)/\text{моль}^2$$

$$b = (50,0 \pm 2,6) \cdot 10^{-5} \text{м}^3/\text{моль}$$

$$T_{\text{инв}} = (457,0 \pm 33,8)K$$

Получили колоссальную погрешность:

Погрешность полученных относительно табличных:

$$\varepsilon_a \approx 62\%, \varepsilon_b \approx 91\%, \varepsilon_{T_{\text{инв}}} \approx 349\%$$

Погрешность табличных относительно полученных:

$$\varepsilon'_a \approx 160\%, \varepsilon'_b \approx 1068\%, \varepsilon'_{T_{\text{инв}}} \approx 78\%.$$

Вывод

Проделав данный эксперимент, мы определили изменение температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры и по полученным нами зависимостям $\Delta T(\Delta P)$ определили коэффициенты Джоуля-Томсона для каждой из 3-х выбранных нами температур:

$$\text{При } t = 20^{\circ}\text{C:} \quad \mu_{\text{Д-Т}} = (0,97 \pm 0,04)^{\circ}\text{C/бар}$$

$$\text{При } t = 30^{\circ}\text{C:} \quad \mu_{\text{Д-Т}} = (0,85 \pm 0,02)^{\circ}\text{C/бар}$$

$$\text{При } t = 50^{\circ}\text{C:} \quad \mu_{\text{Д-Т}} = (0,69 \pm 0,02)^{\circ}\text{C/бар}$$

По полученным нами коэффициентам Джоуля-Томсона мы экспериментальным путем определили коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса, наиболее близкие по значению с табличными:

$$a = (0,95 \pm 0,05)(\text{Па} \cdot \text{м}^6)/\text{моль}^2$$

$$b = (50,0 \pm 2,6) \cdot 10^{-5} \text{м}^3/\text{моль}$$

$$T_{\text{инв}} = (457,0 \pm 33,8)\text{K}$$

Однако, сравнив полученные результаты с табличными значениям этих коэффициентов для углекислого газа мы получили очень большую погрешность, что свидетельствует о том, что модель Ван-дер-Ваальса недостаточно хорошо описывает реальный газ.