

Отчет о выполнении лабораторной работы 2.1.6

Эффект Джоуля-Томсона.

Исламов Сардор, группа Б02-111

14 марта 2022 г.

Аннотация. Определено изменение температуры углекислого газа при протекании через малопроницаемую перегородку при разных начальных значениях давления и температуры; по результатам опытов вычислены коэффициенты Ван-дер-Ваальса «а» и «b».

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.

Рассмотрим стационарный поток газа между произвольными сечениями I и II трубки (до перегородки и после неё). Пусть, для определённости, через трубку прошёл 1 моль углекислого газа; μ — его молярная масса. Молярные объёмы газа, его давления и отнесённые 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 объём 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, найдём

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

Сделаем несколько замечаний. Прежде всего отметим, что в процессе Джоуля–Томсона газ испытывает в пористой перегородке существенное трение, приводящее к её 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 её 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 в соответствии с формулой. В соответствии с этим 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 ($\Delta T < 0$, т. к. всегда $\Delta P < 0$).

В обратном случае (малые a)

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

т. е. газ нагревается. Как следует из формулы 3, при температуре $T_i = \frac{2a}{Rb}$ коэффициент $\mu_{д-т}$ обращается в нуль. Тогда 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).

Вернёмся 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 , найдём

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

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

$$v_2 \leq \frac{4Q}{\pi d^2} = \frac{4 \cdot 10 \text{ см}^3/\text{с}}{3.14 \cdot (0.9)^2 \text{ см}^2} \approx 140 \text{ см}/\text{с}.$$

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

$$v_1 = \frac{P_2}{P_1} v_2 = \frac{1 \text{ атм}}{4 \text{ атм}} \cdot 140 \text{ см}/\text{с} = 35 \text{ см}/\text{с}.$$

Для углекислого газа имеем $\mu = 44$ г/моль, $C_p = 40 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \Rightarrow \Delta T = 7 \cdot 10^{-4} \text{К}$ 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 задаётся термостатом. Измерения проводятся при трёх температурах: комнатной, 30°C и 40°C .

Экспериментальная установка

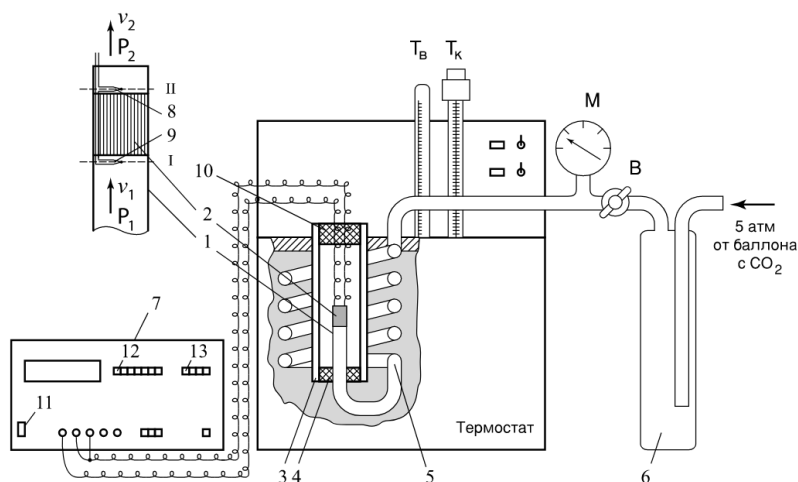


Рис. 1: Схема установки

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 создаётся 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_v , помещённым 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 неё 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 счёт конвекции один конец трубы Дьюара уплотнен кольцом 4, а другой закрыт пробкой 10 из пенопласта. Такая пробка практически не создаёт перепада давлений между внутренней полостью трубы и атмосферой.

Результаты изменений и обработка данных

1. Запишем величину показаний вольтметра при $\Delta P = 0$. Используем эту величину для корректировки показаний вольтметра в дальнейших измерениях: $\varepsilon = U(P) - U(0)$, $U(0) = 0.005$ мВ

$$\alpha_{20^\circ C} = 40.7 \text{ мкВ}/^\circ C, \alpha_{30^\circ C} = 41.6 \text{ мкВ}/^\circ C, \alpha_{40^\circ C} = 42.5 \text{ мкВ}/^\circ C$$

2. После установления избыточного давления $\Delta P \approx 4$ атм и прекращения переходных процессов (10-15 мин) запишем показания вольтметра. Далее будем снимать показания каждые 0.5 - 1 атм. Проведем измерения для нескольких значений температуры. $\sigma_p \approx 0.25/16$ Па ≈ 0.015 Па, однако, в связи с тем, что разметка на манометре нестандартная, возможна дополнительная ошибка при выставлении значений. Возьмем $\sigma_p = 0.02$ Па.

$$\sigma_T = \Delta T \sqrt{\left(\frac{\sigma_p}{\Delta P}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_u}{U}\right)^2}$$

Занесем полученные значения в таблицы.

$T = 20^\circ C$					
ΔP , атм	σ_p , атм	U , - 1 мВ	σ_U , мВ	ΔT K	$\sigma_{\Delta T}$, K
4.00	0.02	0.150	0.001	3.56	0.18
3.00	0.02	0.103	0.001	2.41	0.16
2.50	0.02	0.084	0.001	1.94	0.15
2.00	0.02	0.063	0.001	1.43	0.14

$T = 30^\circ C$					
ΔP , атм	σ_p , атм	U , - 1 мВ	σ_U , мВ	ΔT K	$\sigma_{\Delta T}$, K
4.00	0.02	0.144	0.001	3.34	0.17
3.00	0.02	0.098	0.001	2.24	0.15
2.50	0.02	0.076	0.001	1.71	0.14
2.00	0.02	0.055	0.001	1.20	0.12

$T = 40^\circ C$					
ΔP , атм	σ_p , атм	U , - 1 мВ	σ_U , мВ	ΔT K	$\sigma_{\Delta T}$, K
4.00	0.02	0.134	0.001	3.04	0.15
3.00	0.02	0.091	0.001	2.02	0.14
2.50	0.02	0.072	0.001	1.58	0.13
2.00	0.02	0.051	0.001	1.08	0.11

3. Отложим точки на графике и по коэффициенту наклона найдём коэффициенты Джоуля-Томсона.

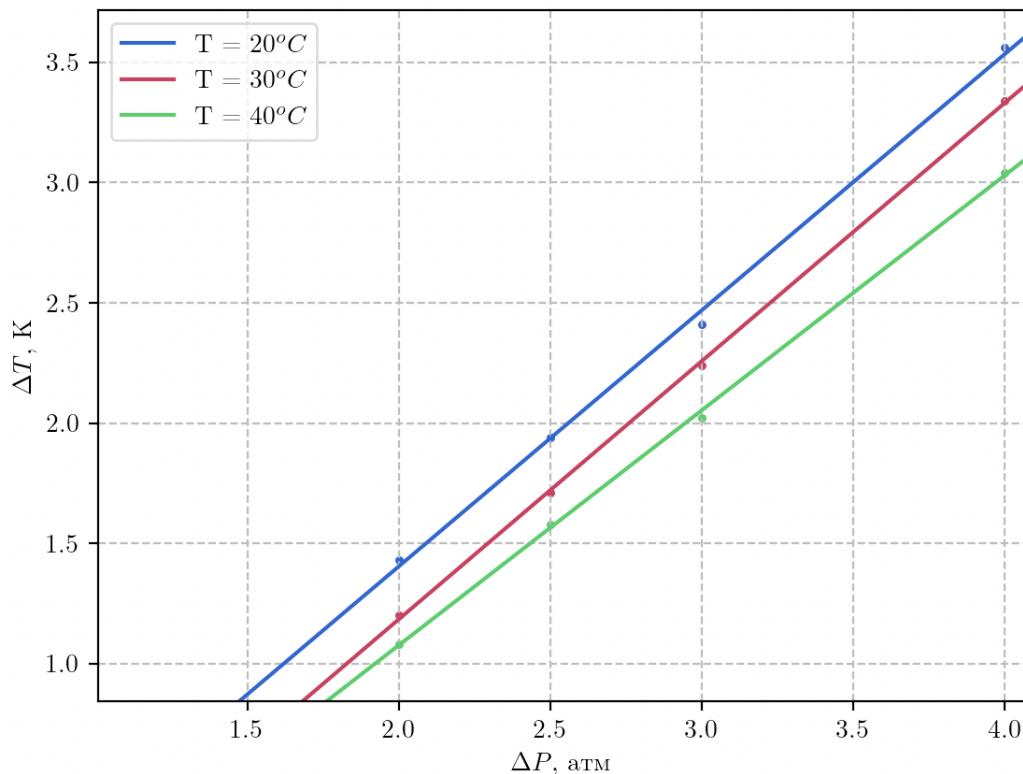


Рис. 2: График зависимости $\Delta T(\Delta K)$

$$\mu_1 = 0.83 \pm 0.03 \text{ K/атм}, \mu_2 = 0.76 \pm 0.04 \text{ K/атм}, \mu_3 = 0.69 \pm 0.04 \text{ K/атм}.$$

4. По формуле (3) вычислим параметры a и b газа:

$$\begin{cases} a = \frac{(\mu_1 - \mu_2)C_p R T_1 T_2}{2(T_2 - T_1)} \\ b = \frac{C_p(T_2 \mu_2 - T_1 \mu_1)}{T_1 - T_2} \end{cases}$$

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

Аналогично для μ_2 , $\sigma_\mu \ll \sigma_T \Rightarrow \sigma_a = a \sqrt{\frac{1}{(\mu_1 - \mu_2)^2} (\sigma_{\mu_1}^2 + \sigma_{\mu_2}^2)}$

$$\sigma_b = b \frac{\sqrt{(T_2 \sigma_{\mu_2})^2 + (T_1 \sigma_{\mu_1})^2}}{T_1 \mu_1 - T_2 \mu_2}$$

$$a_1 = 1.03 \pm 0.71 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}, b_1 = 516.40 \pm 488.09 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$$

Из этих расчётов видно, что значения совсем не совпадают с табличными (при $T = T_{\text{кр}} = 304.15\text{K}$, что примерно совпадает с температурами, для которых проводился расчёт) $a = 0.37 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$, $b = 42.79 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$, и погрешности велики, поэтому смысла проводить расчеты для второй пары значений нет.

Вывод

В ходе выполнения работы выяснилась неприменимость модели газа Ван-дер-Ваальса для описания процессов, происходящих в данном опыте с углекислым газом. Полученные значения коэффициентов $a = 1.03 \pm 0.71 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$, $b = 516.40 \pm 488.09 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$ в уравнении Ван-дер-Ваальса сильно разнятся с табличными значениями $a = 0.37 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^4}{\text{моль}^2}$, $b = 42.79 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$. Также частично это может быть связано с тем, что баллон, использованный в работе, одновременно использовался для работы на другой установке.