

Эффектом Джоуля — Томсона называется изменение температуры газа, медленно протекающего из области высокого давления в область низкого давления в условиях хорошей тепловой изоляции. В разреженных газах, которые приближаются по своим свойствам к идеальному газу, при таком течении температура не изменяется. Эффект Джоуля — Томсона демонстрирует отличие исследуемого газа от реального.

В работе исследуется изменение температуры углекислого газа при медленном его течении по трубке с пористой перегородкой. Трубка хорошо теплоизолирована. Газ из области повышенного давления P_1 проходит через множество узких и длинных каналов пористой перегородки 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 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

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

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.

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{2a/RT - b}{C_p} \quad (3)$$

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 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 . При температуре T_i коэффициент μ обращается в нуль. Используя связь между коэффициентами a и b и критической температурой:

$$T_i = \frac{27}{4} T_k \quad (4)$$

При температуре T_i эффект Джоуля–Томсона меняет знак: ниже температуры инверсии эффект положителен ($\mu > 0$, газ охлаждается), выше T_i эффект отрицателен ($\mu < 0$, газ нагревается).

Температура инверсии у всех газов лежит значительно выше критической. Для большинства газов $\frac{T_i}{T_k} = 5 - 8$. Например, для гелия $T_i = 46$ К, $T_k = 5,2$ К; для водорода $T_i = 205$ К, $T_k = 33$ К; для азота $T_i = 604$ К, $T_k = 126$ К; для воздуха $T_i = 650$ К, $T_k = 132,6$ К; для углекислого газа $T_i = 2050$ К, $T_k = 304$ К. 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 $T_{\text{инв}}$ и $T_{\text{кр}}$, 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.

Экспериментальная установка:

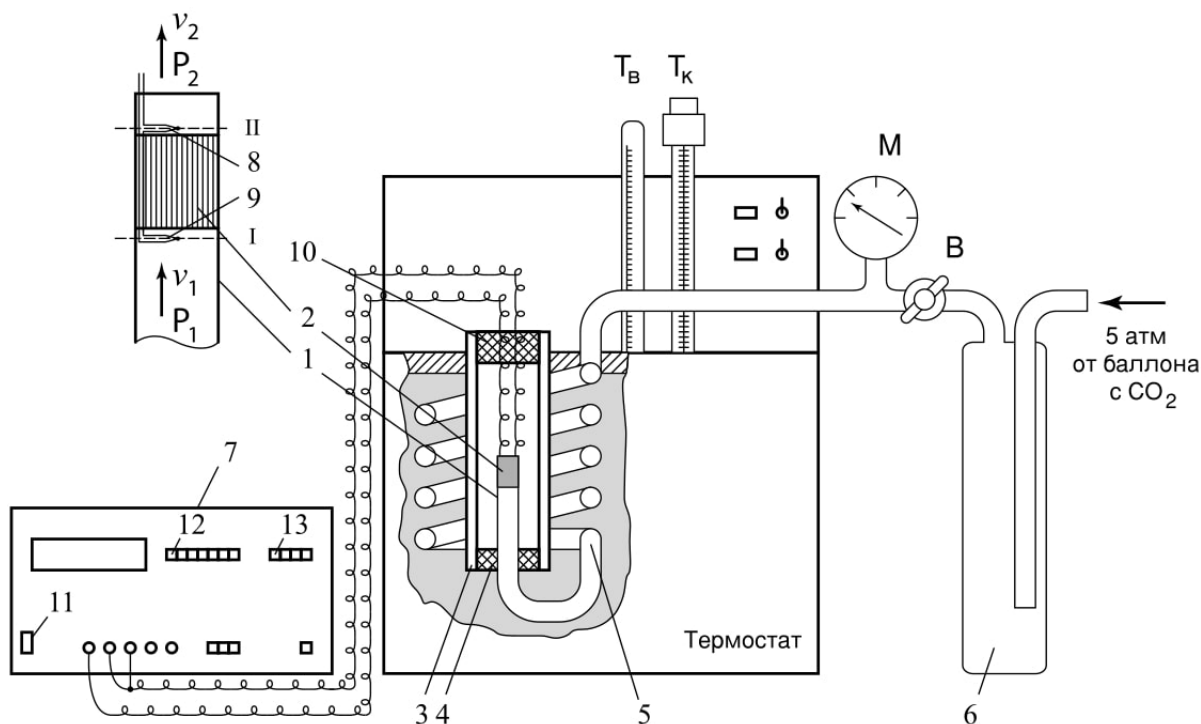


Рис. 1. Схема установки для изучения эффекта Джоуля–Томсона

В работе исследуется изменение температуры углекислого газа при медленном его стекании по трубке с пористой перегородкой.

Ход работы:

1) Настроим вольтметр и термостат.

2) Измерим показания вольтметра при $\Delta P = 0$. Используем это значение для дальнейшей корректировки показаний: $E = U(\Delta P) - U(0)$.

3) Откроем регулирующий вентиль настолько, чтобы избыточное давление составило $\Delta P \approx 4$ атм.

4) Через 10 — 15 минут (когда установятся все переходные процессы), запишем показания вольтметра.

5) При помощи вентилей уменьшим давление на 0.5 атм. Через 5 минут, когда установятся давление и разность температур, снова запишем показания вольтметра.

6) Проведем измерения для нескольких значений давления, $T = 20^\circ\text{C}$.

ΔP , атм.	4	3.5	3	2.5	2
V , мкВ.	134	120	98	76	57

7) $T = 30^\circ\text{C}$

ΔP , атм.	4	3.5	3	2.5	2
V , мкВ.	130	112	93	74	54

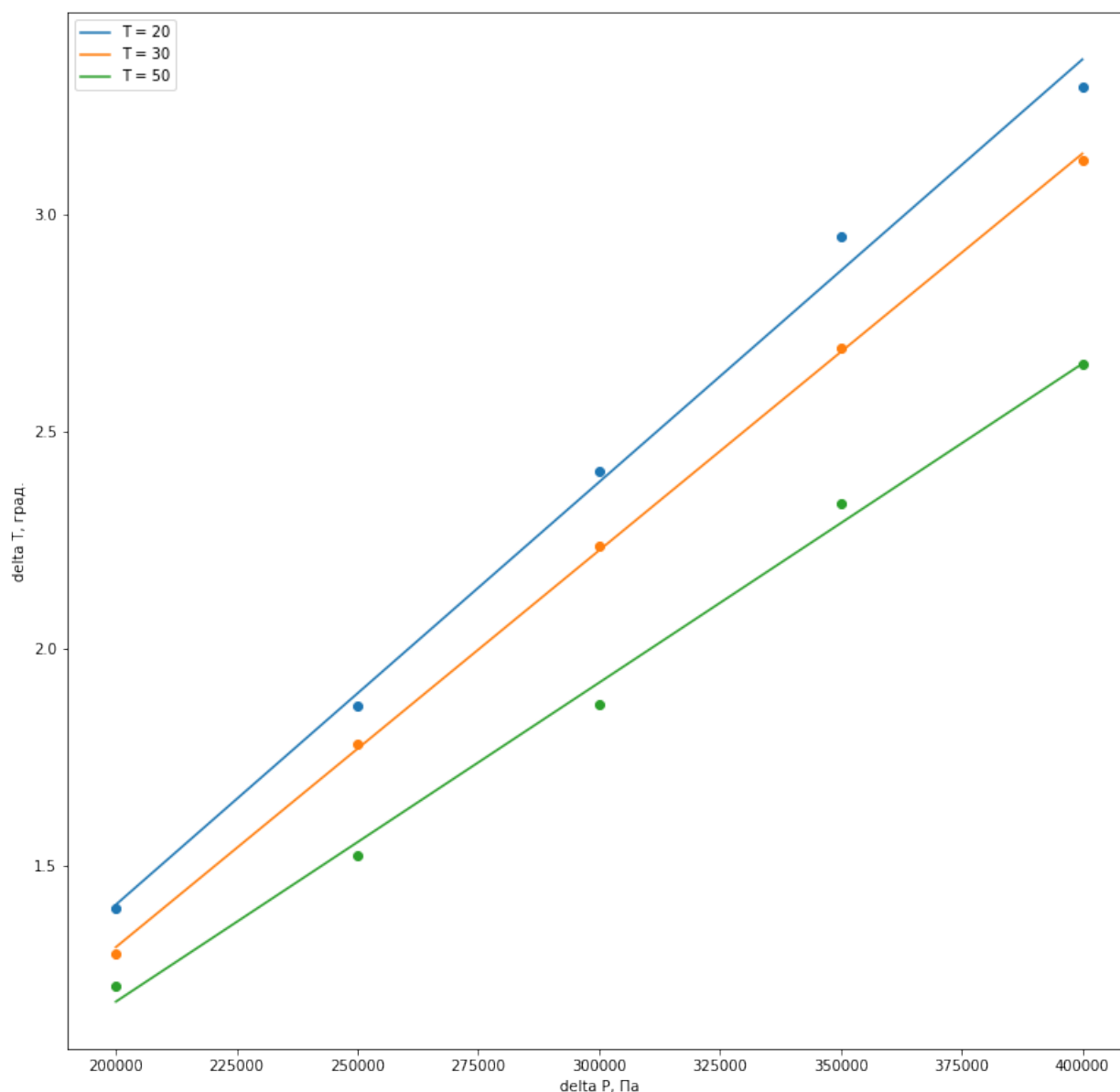
8) $T = 50^\circ\text{C}$

ΔP , атм.	4	3.5	3	2.5	2
V , мкВ.	115	101	81	66	53

9) Чтобы из показаний вольтметра получить разность температур, необходимо разделить их на

чувствительность термопары: 40.7 мкВ/°С для температуры $T = 20^\circ\text{C}$, 41.6 мкВ/°С для $T = 30^\circ\text{C}$, 43.3 мкВ/°С для $T = 50^\circ\text{C}$

10) Построим график зависимости ΔT от ΔP для различных T :



Коэффициенты Джоуля-Томсона:

- $T = 20^\circ\text{C}$: $\mu = (97.3 \pm 3.1) \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$
- $T = 30^\circ\text{C}$: $\mu = (91.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$
- $T = 50^\circ\text{C}$: $\mu = (73.4 \pm 2.3) \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$

11) Используя формулу $\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{(2a/RT - b)}{C_p}$ и экспериментальные данные, определим постоянные a и b для двух пар температур: $T = 20^\circ\text{C}$ и $T = 30^\circ\text{C}$ и $T = 30^\circ\text{C}$ и $T = 50^\circ\text{C}$:

- Для $T = 20^\circ\text{C}$ и $T = 30^\circ\text{C}$: $a = 0.9 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}$, $b = 34 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.
- Для $T = 30^\circ\text{C}$ и $T = 50^\circ\text{C}$: $a = 1.5 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}$, $b = 81 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Табличные a и b :

- $a = 0.37 \text{ Н} \cdot \text{м}^4/\text{моль}$
- $b = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$

12) Используя найденные постоянные, посчитаем $T_{\text{inv}} = \frac{2a}{Rb}$:

- Для $T = 20^\circ \text{C}$ и $T = 30^\circ \text{C}$: $T_{\text{inv}} = 636 \pm 25 \text{ K}$
- Для $T = 30^\circ \text{C}$ и $T = 50^\circ \text{C}$: $T_{\text{inv}} = 442 \pm 17 \text{ K}$

Вывод: настоящая $T_{\text{inv}} = 2050 \text{ K}$ (для углекислого газа) и коэффициенты a и b не совпадают с полученными нами значениями, что говорит о неточности и неприменимости уравнения Ван-дер-Вальса для идеального газа.