

Mjerenje Joule-Thomsonovog koeficijenta

Al-Mufleh, Tareq

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:241594>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILISTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG
INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tareq Al-Mufleh

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2020

SVEUČILISTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG
INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Tareq Al-Mufleh

Mjerenje Joule – Thomsonovog koeficijenta

DIPLOMSKI RAD

Mentor :

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Članovi povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Tareq Al-Mufleh**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 25. rujna 2020.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Nevenka Vrbos, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Igor Sutlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. rujna 2020.

Zahvala:

Veliku zahvalnost , u prvom redu, dugujem svojem mentoru prof. dr .sc.Juraju Šipušiću koji mi je omogućio svu potrebnu opremu i pomogao svojim savjetima pri izradi ovog diplomskog rada, i što je uvijek imao strpljenja i vremena za moje brojne upite.

Također, zahvaljujem se svim svojim prijateljima i prijateljicama koji su uvijek bili uz mene i bez kojih tijekom studiranja ne bi prošao tako zabavno.

Posebnu zahvalnost iskazujem svojoj obitelji koja me podržavala i upućivala na pravi put.

Sažetak

U sklopu diplomskog rada studija ekoinženjerstva izrađen je uređaj za demonstraciju i mjerenje Joule-Thomsonovog efekta koji se javlja prigušivanjem realnih plinova. U prvom dijelu rada je dan pregled termodinamičkih osnova nužnih za opis Joule-Thomsonovog efekta. Nakon toga je opisan eksperimentalni rad gdje je naglasak na izvedbi aparature i mjerenju fizičkih veličina: temperature tlaka, tj. svojstava zraka kao realnog plina prije i nakon prigušivanja. Za mjerenje temperature uporabljeni su termoparovi, a temperatura je mjerena i NTC otpornicima (termistorima) spojenim u Wheatstoneov most. Joule-Thomsonov efekt nastaje radi interakcije između čestica plina te govori o odstupanju plina od ponašanja idealnog plina koji ne pokazuje ovaj efekt.

Ključne riječi:

Joule-Thomsonov koeficijent, zrak, realni plin, termopar, NTC otpornik

Abstract

In this work, an apparatus for demonstration and measurement of the Joule-Thomson effect (occurring by throttling of real gases) had been developed. The first part of the paper gives an overview of the thermodynamic bases necessary for the description of the Joule-Thomson effect. After that, the experimental work is described where the emphasis is on the performance of the apparatus and the measurement of physical quantities: temperature and pressure, *ie* the properties of air as a real gas before and after throttling process. Thermocouples were used to measure the temperature, and the temperature was also measured with NTC resistors (thermistors) connected to the Wheatstone bridge. The Joule-Thomson effect occurs due to the interaction between gas molecules and shows the deviation of the gas from the behavior of an ideal gas that does not show this effect.

Keywords:

Joule-Thomson coefficient, air, real gas, thermocouple, NTC resistor

Sadržaj

1. Uvod	2
2. Teorijski dio	3
2. 1. Idealni plin.....	3
2. 1. 1. Jednadžba stanja idealnog plina	5
2. 2. Realni plin	5
2. 3 Joule – Thomsonov efekt.....	7
2. 4 Mjerenje Joule-Thomson efekta za plinove	8
2. 5. Mjerenje temperature	11
2. 5. 1. Termopar	11
2. 5. 2. NTC otpornik	13
2. 5. 3. Razlika između termopara i NTC otpornika (termistora).....	15
2. 6. Mjerenje tlaka.....	16
3. Eksperimentalni dio.....	17
4. Rezultati i rasprava	21
5. Zaključak.....	28
6. Literatura	29
7. Popis simbola	30
8. Prilog.....	31
8. 1. Izračunavanje Joule-Thomsonovog koeficijenta.....	31
9. Životopis	34

1. Uvod

U termodinamici, Joule-Thomson efekt (poznat i kao Joule – Kelvin efekt) opisuje promjenu temperaturerealnogplina tijekom procesa prigušivanja. Do prigušivanjaplinova ikapljevina (fluida) dolazi tijekom protjecanja kroz ventilili porozno sredstvo, a praćen je padom tlaka fluida. Efekt je relativno malen (ovisno o stanju plina može doći i dozagrijavanja), no uz veliki pad tlaka (od stotinu i više bara), temperatura fluida promijeni se i više desetaka stupnjeva, što je temelj za tehnički postupak ukapljivanja realnih plinova. Na sobnoj temperaturi, svi plinovi, osim vodika, helija i neona, hlade se ekspanzijom dok većina kapljevina, poput primjerice ulja za hidrauličke strojeve, zagrijavat će se postupkom prigušivanja.

Proces prigušivanja radnog medija koristi se u klima uređajima idizalicama topline. Uhidraulici se učinak zagrijavanja može iskoristiti za pronalaženje mjestalokalnih opstrukcija protoka jer se proizvedena toplina može detektirati. Prigušivanje jetermodinamički nepovratan proces.

U ovom radu, s ciljem određivanja Joule – Thomsonovog koeficijenta zraka kao realnog plina mjeren je pad tlaka zbog prigušenja i promjena temperature zraka pomoću termoparova K-tipa i NTC otpornika (termistora). Svakako, za mjerenje ovog efekta uz mali pad tlaka fluida potrebno je spriječiti izmjenu topline s okolinom. U radu je uporabljen komprimirani zrak tlaka manjeg od 3 bar (ograničenje aparature), a temperatura okoline iznosi oko 25 °C. U daljnjem radu moguće je koristiti i druge tehničke plinove, primjerice dušik, sintetski zrak, ugljikov dioksid ili argon, uz moguće veće padove tlaka tijekom prigušenja. Ova aparatura može biti dio studentskih vježbi gdje se na jednostavan i zoran način pokazuje i mjeri Joule-Thomsonov efekt kod realnih plinova, te može poslužiti i kao osnova za razumijevanje procesa ukapljivanja plina.

2. Teorijski dio

2.1. Idealni plin

Hipotetska tvar koja slijedi zakon idealnog plina pri svim tlakovima naziva se idealni plin. U praksi, atmosferski tlak na razini mora iznositi približno 100 kPa (1 bar), što je dovoljno nisko da se realni plinovi ponašaju gotovo kao idealni plinovi.

Kod opisa idealnih plinova ili bilo koje druge tvari potrebno je definirati njihov volumen (V / m^3), količinu (odnosno broj molova; n / mol), tlak (p / Pa) i temperaturu (T / K). Međutim, eksperimentalno je dokazano kako proizvoljno mogu biti odabrane samo tri fizičke veličine (varijable) kojima je jednoznačno određeno vrijednost četvrte fizičke veličine.

Općeniti oblik jednadžbe stanja je:

$$p=f(n, T, V)$$

Jednadžba stanja idealnih plinova može se izvesti iz osnovnih zakona idealnih plinova:

- Boyle-Mariotteov zakon
- prvi Guy-Lussacov zakon
- drugi Guy-Lussacov zakon
- Boyle-Mariotte-Lussacov zakon
- Avogadrov zakon

Boyle-Mariotteov zakon definira promjenu volumena plina sa promjenom tlaka pri konstantnoj temperaturi:

$$T = \text{const.}$$

$$p \propto \frac{1}{V}$$

Prvi Guy-Lussacov zakon definira promjenu volumena plina sa promjenom temperature pri konstantnom tlaku:

$$p = \text{const.}$$

$$T \propto V$$

Drugi Guy-Lussacov zakon definira promjenu tlaka sa promjenom temperature pri konstantnom volumenu plina:

$$V = \text{const.}$$

$$T \propto p$$

Boyle-Mariotte-Lussacov zakon ujedinjuje Boyle-Mariotteov te oba Guy-Lussacova zakona:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Avogadrov zakon nadopunjuje Boyle-Mariotte-Lussacov zakon činjenicom da pri konstantnim vrijednostima tlaka i temperature te konstantnom volumenu plina svaki plin ima jednak broj molekula:

$$N_i = V/n$$

$$\frac{pV}{T} = R$$

iz toga slijedi:

$$**pV = nRT**$$

2. 1. 1. Jednadžba stanja idealnog plina

Jednadžba stanja pokazuje da ako su poznate vrijednosti: količine plina, temperature i volumena plina, tada tlak plina ima stalnu vrijednost. Jedan od vrlo važnih primjera jednadžbi stanja je jednadžba stanja idealnog plina.

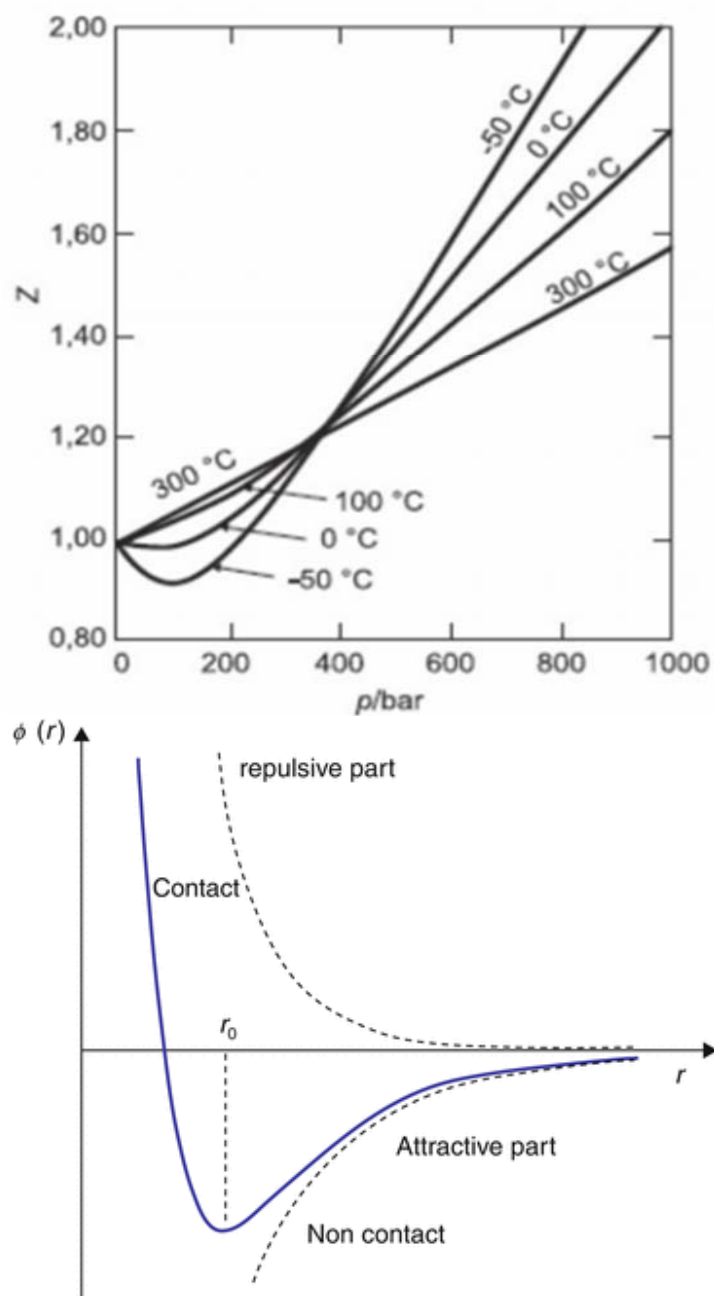
$$p = nRT/V$$

gdje je R molarna plinska konstanta koja iznosi $8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ za sve plinove.

Jednadžba stanja idealnog plina, ili kraće zakon idealnog plina, naziva se tako jer je to idealni slučaj jednadžbe koje plinovi stvarno slijede. Svi plinovi slijede zakon idealnog plina kada se tlak smanjuje (približava nuli) i temperatura raste (sve je manji utjecaj interakcija između molekula plina). Zato je taj zakon primjer graničnog zakona, odnosno zakona koji vrijedi za određeni (realni) plin samo u određenim uvjetima tlaka i temperature.

2. 2. Realni plin

Kod idealnih plinova omjer pV_m/RT definiran kao kompresijski faktor Z , iznosi 1. Općenito za tlakove manje od 350 bara omjer pV_m/RT može imati i vrijednost manju od 1, dok pri većim tlakovima kompresijski faktor ima vrijednost veću od 1. Razlog tome je međudjelovanje molekula (slika 1). Plinovi se mogu ukapljiti zato što između molekula postoje sile koje ih drže zajedno, osim toga, molekule imaju vlastiti volumen što znatno utječe na međudjelovanje molekula pri visokim tlakovima kada je gustoća plina velika. Sile privlačenja među molekulama smanjuju tlak plina. Za produkt pV_m se zato očekuje da bude manji od vrijednosti za idealni plin, jer privlačne sile postaju utjecajnije. Utjecaj molekulskih interakcija (privlačnih sila) dominira pri relativno nižim tlakovima (ovisno o plinu). Pri većim tlakovima, kada plin ima veću gustoću, volumen molekula, koji više nije zanemariv, dovodi do povećanja tlaka, odnosno vrijednost kompresijskog faktora raste i pri visokim tlakovima postaje veća od 1 (slika 1).



Slika 1. Ovisnost kompresijskog faktora Z ($Z=pV_m/RT$) o tlaku za realne plinove. Na donjem dijelu slike prikazana je ovisnost potencijalne energije, $\phi(r)$, između dvije molekule, ovisno o međusobnoj udaljenosti, r .

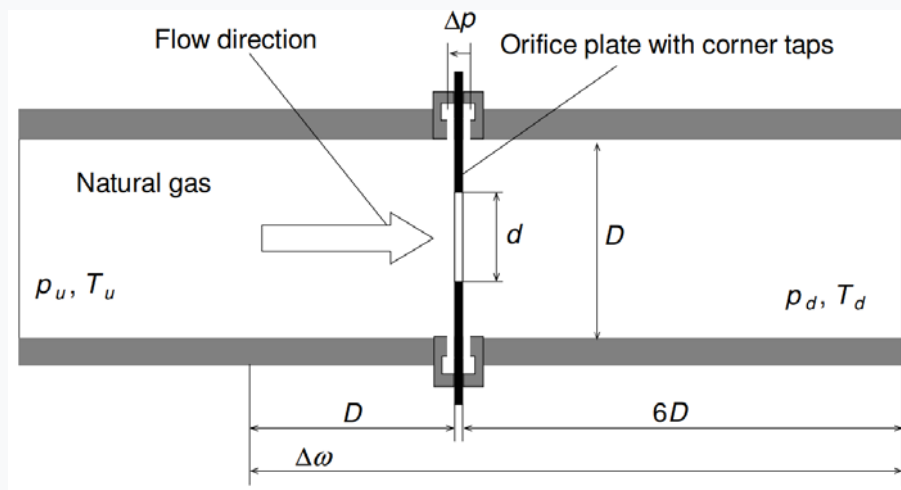
Brojni znanstvenici pokušali sunaći univerzalni oblik plinske jednadžbu primjenjiv i za opis svojstava realnih plinova. Jedan od prvih i najpoznatijih pokušaja bio je Van derWaalsov 1873. godine koji je predložio jednadžbu:

$$(p + aV_m^{-2}) (V_m - b) = RT$$

Konstanta a uzima u obzir privlačne sile među česticama. Konstanta b uključuje odbojne sile uz pretpostavku da same čestice zauzimaju određeni volumen te je slobodni volumen posude smanjen sa V_m na $V_m - b$. Vrijednosti konstanti a i b određene su za brojne plinove pa se Van der Waalsova jednadžba može koristiti za približno predviđanje svojstava realnih plinova.

2.3 Joule – Thomsonov efekt

Britanski fizičari James Prescott Joule i William Thomson više su godina surađivali provodeći eksperimente osmišljene za analizu i unapređenje termodinamike. 1852. godine postigli su zapaženo otkriće. Otkrili su da se u plinu događa promjena temperature kao rezultat nagle promjene tlaka tijekom prigušenja protoka ventilom. Poznat kao Joule-Thomson efekt, ovaj se fenomen pokazao važnim za unapređenje rashladnih sustava i procesa ukapljivanja plinova, a kasnije i u klima uređajima i dizalicama topline. Promjena temperature javlja se tijekom protoka plina kroz regulator tlaka ili mjerilo protoka, koji djeluju kao prigušni ventil ili porozni čep.



Slika 2. Shematski prikaz mjerenja protoka u cjevovodu.

Ovdje promjena temperature *nije poželjna*, jer dovodi primjerice do pogreške u mjerenju protoka zemnog plina. Da bi se kompenzirala promjena temperature povezana s Joule-Thomsonovim efektom koristi se grijaći ili rashladni element. Na slici 2, shematski je prikazan element cjevovoda u kojem se mjeri protok plina mjerenjem pada tlaka zbog suženja presjeka cijevi. Prije matematičke analize Joule-Thomsonovog učinka, potrebno je upoznati se sa nomenklaturom koja se koristi za opisivanje učinka. Tablica 1 sadrži fizičke veličine potrebne za opis ovog fenomena.

Tablica 1. Definicije simbola koji se koriste za opis Joule-Thomsonovog efekta

Simboli fizikalnih veličina	Fizikalna veličina	SI mjerna jedinica
h	specifična entalpija	J/kg
c_p	toplinski kapacitet	J/(kg*K)
T	temperatura	K
p	tlak	Pa
s	specifična entropija	J/(kg*K)
v	specifični volumen	m ³ /kg
ρ	gustoća	Kg/m ³
μ_{JT}	Joule-Thomsonov koeficijent	K/Pa

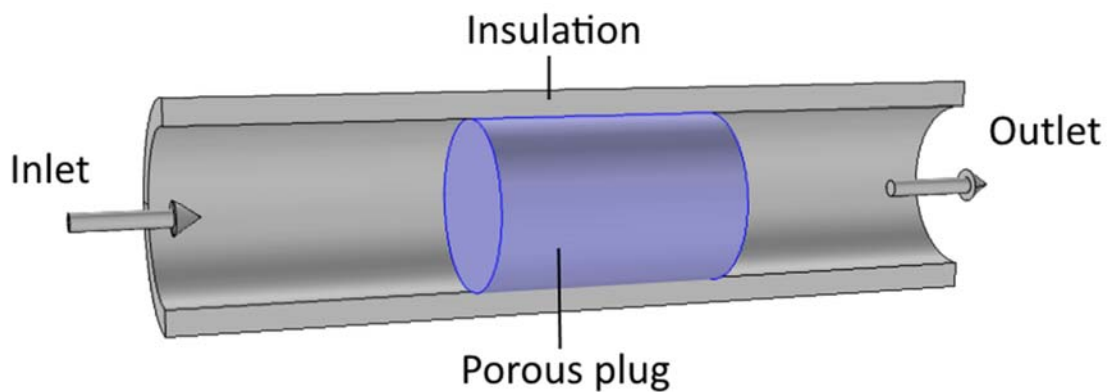
2. 4 Mjerenje Joule-Thomson efekta za plinove

Na slici 3 shematski je prikazan protok plina kroz porozni i propusni čep. Plin protječe s lijeva nadesno, iz stanja višeg u stanje nižeg tlaka, a stjenke cjevovoda su toplinski izolirane. Ovo je *adijabatski* proces prigušivanja, bez izmjene topline s okolinom. Također, u ovom sustavu se ne javlja mehanički rad. Temeljne termodinamičke veličine koriste se za opis bilance energije za istraživani sustav (proces protjecanja s prigušivanjem). Indeksom „1“ opisane su ulazne veličine stanja, a indeksom „2“ prikazane su izlazne veličine stanja:

$$h_1 + \frac{u_1^2}{2} = h_2 + \frac{u_2^2}{2} \quad (\text{J/kg})$$

gdje je h specifična entalpija (J/kg) i u brzina (m/s). Ovdje se zanemaruju bilo kakvi doprinosi magnetske, električne i nuklearne energije. Za protoke plina pri umjerenim brzinama, opravdano je zanemariti promjenu kinetičke energije, te sljedi:

$$h_1 = h_2$$



Slika 2. Protok plina kroz porozni čep (adijabatski proces prigušenja)

Gornjim je izvodom pokazano da se proces adijabatskog prigušenja protjecanjem realnog fluida kroz propusni porozni čep događa uz konstantnu entalpiju - drugim riječima, proces prigušenja je izoentalpijski. Promjena entalpije može izračunati iz toplinskog kapaciteta (svojstva materijala), c_p (J/(kgK)) pa slijedi:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

U ovom trenutku, iz gornje jednadžbe, moglo bi se doći do zaključka da ako je $\Delta h = 0$, onda mora biti i $\Delta T = T_2 - T_1 = 0$ (pod pretpostavkom da c_p nije jednak nuli). Takav zaključak proturječi eksperimentalnim nalazima Thomsona i Joulea. Kako bi se to objasnilo, potrebno je uzeti u obzir da svojstva *realnih* fluida ovise o dvije veličine stanja, primjerice temperaturi i tlaku. Ako stanje realnog fluida, entalpiju za proces prigušenja opišemo u ovisnosti o tlaku i temperaturi, slijedi:

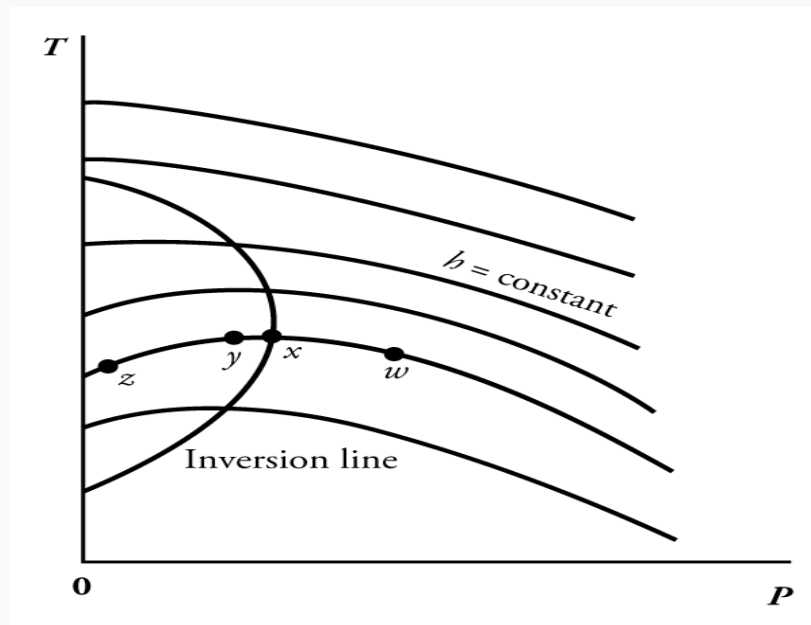
$$h = h(p, T)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right) dp$$

Prvi član s desne strane je entalpijska promjena idealnog plina, a drugi je član dodatni doprinos zbog promjene tlaka plina, što se može protumačiti kao energija potrebna da se prevladaju međumolekulske sile. Idealan plin, po definiciji, nema međumolekulskih interakcija (sila). Kolikaje promjena temperature za malu promjenu tlaka u izoentalpijskom procesu? Joule i Thomson definirali su Joule-Thomsonov koeficijent, μ_{JT} :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$



Slika 3. Izoentalpijske linije realnog plina u dijagramu temperature i tlaka.

Na slici 3 prikazane su izoentalpijske linije realnog plina u p - T dijagramu. Ovaj je graf od velike pomoći za razumijevanje procesa prigušivanja koji se odvija po određenoj izoentalpijskoj liniji od višeg prema nižem tlaku. Linije konstantne entalpije, izoentalpijske linije su označene s $h = \text{konst.}$ Svojstva plina se tijekom procesa prigušivanja mijenjaju, primjerice počevši od točke w , i kreće se lijevo duž izoentalpijske linije, prolazeći točku x , zatim i y , primjerice do točke z .

Ovisno o početnom tlaku i temperaturi te konačnom tlaku, temperatura se može povećati ili smanjiti za određeni plin. Granična linija koja odvaja područje stanja realnog plina gdje prigušenjem dolazi do povišenja temperature od područje stanja realnog plina gdje prigušenjem dolazi do smanjenja temperature naziva se inverzijska linija. Thomson i Joule izveli su opsežna mjerenja uobičajenim plinovima. Da bi jednadžba bila korisna u praksi, mora biti povezana s mjerljivim veličinama. Ciklički teorem iz matematike kaže da:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_T = -1$$

Preuređenjem jednadžbe nastaje formula:

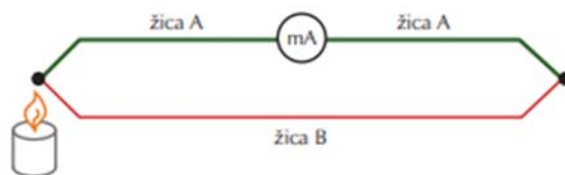
$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right) = - \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right) = -c_p \mu_{jt}$$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT + \int_{p_1}^{p_2} c_p \mu_{jt} dT$$

2. 5. Mjerenje temperature

2. 5. 1. Termopar

Termopar je najčešće korišteno mjerno osjetilo temperature (tzv. senzor). Termopar je otkriven 1822. godine kada je fizičar Thomas Johann Seebeck spojio dva metalna vodiča u zatvoreni krug. Otkrio je stvaranje magnetskog polja koje je u početku smatrao da nastaje radi promjene temperature dvaju metalnih vodiča, a kasnije dokazao da se magnetsko polje javlja zbog struje koja teče strujnim krugom. Ova je pojava nazvana Seebeckov efekt.



Slika 4. Shematski prikaz termopara (spoj dva različita metala)

Za izradu termopara se mogu, općenito, uzeti bilo koja dva različita metala, no već postoje standardni parovi koji za koje je poznat termonapon i dokazani su u praksi. Različiti parovi daju različite veličine termonaponapri istoj razlici temperatura. Češće se upotrebljavaju oni koji imaju najviše napone u određenom temperaturnom području.

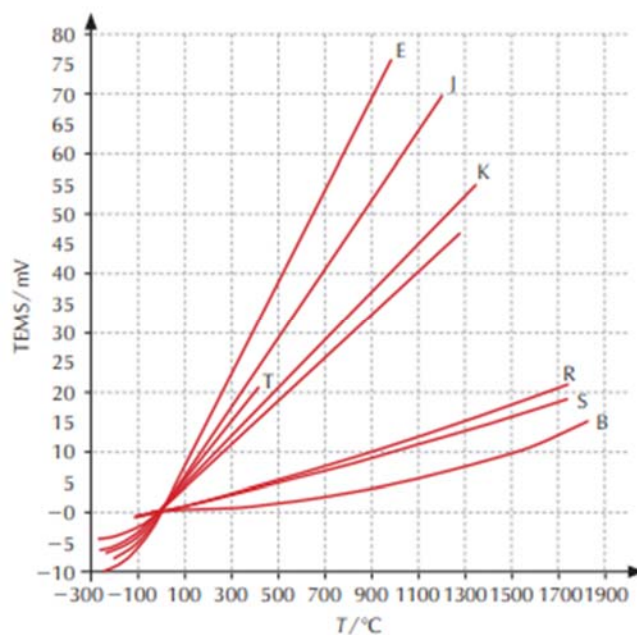
Tablica2. Standardni tipovi termoparova sa temperaturnim područjem primjene.

oznaka tipa	termopar	temperaturno područje/°C
J	željezo-konstantan	od -200 do 1200
K	chromel-alumel	od 270 do 1372
T	bakar -konstantan	od 270 do 400
E	chromel-konstantan	od 270 do 1000
R	platina 13% rodij- platina	od 50 do 1768
S	platina 10% rodij- platina	od 50 do 1768

Termoparovi su mjerni senzori koji su niske cijene, a širokog temperaturnog područja primjene. Njihov odabir je ovisan o procesu. Kemijski su inertni, iako u ekstremnim uvjetima moraju biti zaštićeni, primjerice keramičkom zaštitnom cijevi. Za pravilan odabir termopara za određenu namjenu moramo znati:

- temperaturno područje primjene
- otpornost termopara na kemikalije
- otpornost na abraziju
- kompatibilnost s opremom
- moguće elektromagnetske interferencije

Na slici 5 prikazane su vrijednosti termonapona određene vrste termopara ovisno o temperaturi. Vidljivo je da su naponski signali mali (reda veličine desetak milivolta), no njihova je prednost, primjerice u odnosi na otpornička mjerna osjetila to što njih nije potrebno napajati određenom strujom.



Slika 5. Temperaturno područje i naponski signal standardnih termoparova

2. 5. 2. NTC otpornik

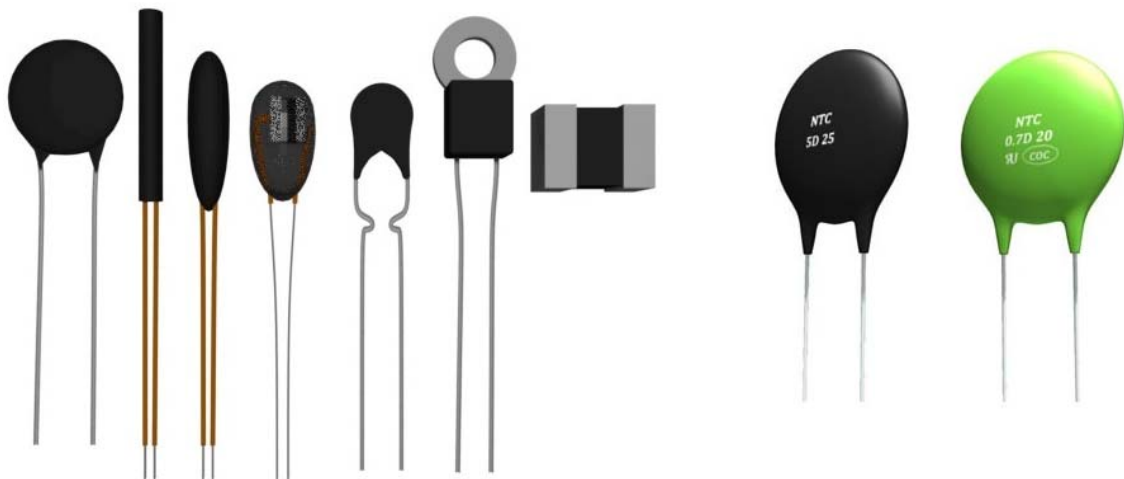
NTC otpornik (termistor) je elektronički element čiji otpor jako opada s porastom temperature. Izrađen je od poluvodičkog materijala. U manjem opsegu promjene temperature promjena otpora termistora aproksimira se sljedećim izrazom:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$

iz kojeg je vidljivo da se otpor, R / Ω , eksponencijalno mijenja s temperaturom, te se termistori koriste za precizno mjerenje malih promjena temperature. U širem području temperatura primjenjuje se tzv. Steinhart-Hartova jednačba:

$$\frac{1}{T} = a + b \ln R + c (\ln R)^3$$

U NTC otporniku (engl. Negative Temperature Coefficient) temperaturni koeficijent β / K , ovisi o materijalu i povezuje temperaturu i otpor.



Slika 6. NTC otpornici (termistori) proizvode se u nizu veličina, oblika i nazivnog otpora koji se kreće od nekoliko stotina do nekoliko milijuna oma otpora.





Slika 7. simbol NTC otpornika

Na slici 6 prikazan je izgled termistora, a na slici 7 i simbol termistora u elektroničkoj shemi.

2. 5. 3. Razlika između termopara i NTC otpornika (termistora)

Temperatura je najčešće mjerena fizička veličina zato jer temperatura utječe na odvijanje procesa, a kontrola temperature je važna i pri transformaciji materijala. Također, u procesima se definira gornja, tzv. granična temperatura kada je potrebno poduzeti mjere zaštite kako ne bi došlo do eksplozije, izlivanja u okoliš, trovanja i općenito havarije s materijalnim i ljudskim žrtvama. U sljedećoj tablici uspoređana su svojstva termoparova i NTC otpornika (termistora) kao mjernih osjetila temperature.

Tablica 3. Razlika između termopara i NTC otpornika

Osnova za usporedbu	termopar	NTC otpornik
definicija	vrsta uređaja za mjerenje temperature	toplinski otpornik kojemu se mijenja otpor sa temperaturom
simbol		
senzorski parametar	napon generiran na spoju	otpornost
materijal	bakar, željezo, platina, iridij, konstantan, nikal, chromel	mangan, nikal, oksidi kobalta
raspon temperature	-200°C do 1800°C	-50 °C do 250 °C
vrijeme odziva	ovisno o veličini od 0,2 do 10 sekundi	od 0,2 do 10 sekundi
karakteristična krivulja	nelinearni koeficijent negativne temperature	linearan
cijena	skup	jeftin
koristi	kućanski aparati: hladnjak, pećnica, itd.	industrija
primjena	temperaturne, toplinske vodljivosti, temperaturna kompenzacija, itd.	mjerenje i kontrola temperature
točnost	visoka	niska

2. 6. Mjerenje tlaka

Razlikujemo apsolutni tlak, tj. tlak u odnosu na vakuum i relativni tlak, najčešće u odnosu na tlak atmosfere. Tlakove veće od atmosferskog nazivamo nadtlak ili pretlak, a tlakovi niži od atmosferskog su tzv. podtlak. Mjerna jedinica tlaka je paskal, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$, no uobičajene su mjerne jedinice hPa, KPa, bar i MPa. Starije mjerne jedinice su primjerice torr (tlak stupca žive visine 1mm, $1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$), zatim atmosfera (fizička i tehnička), ili je tlak izražen visinom stupca vode. Uređaj za mjerenje tlaka pokazuje koliko je izmjereni tlak veći ili niži u usporedbi s atmosferskim tlakom (uređaj za mjerenje tlaka za pretlak, primjerice kod pumpanja automobilskih guma). Mjerno osjetilo tlaka s pokazivačem na brojčaniku standardiziran je s rasponom skale preko 270 kutnih stupnjeva. Ako je uređaj za mjerenje tlaka napunjen tekućinom, tada je mjerni instrument optimalno zaštićen prigušivanjem vibracija, od uništavanja izazvanih opterećenjem ili vibracijama visokog dinamičkog tlaka. Postoje više izvedbi, ali najčešće su izvedbe Bourdonove cijevi, membranske (dijafragma) ili elementima tlaka u kapsuli, slika 8.



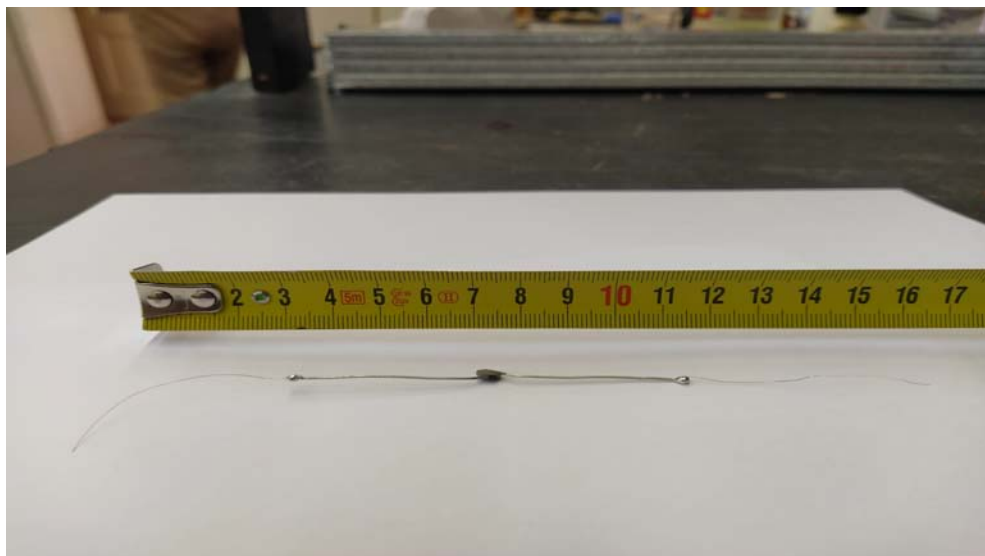
Slika 8. Vrste manometara

U ovom je radu korišten manometar sa Bourdonovom cijevi. Slobodni kraj cijevi se pomiče pod djelovanjem sile (tlaka fluida). Pomak cijevi pretvara se u gibanje pokazivača na skali tlaka. Raspon skale uređaja za mjerenje tlaka leži između 0-0,6 bar i 0-2000 bara s razredom točnosti između 0,1 i 4,0 %.

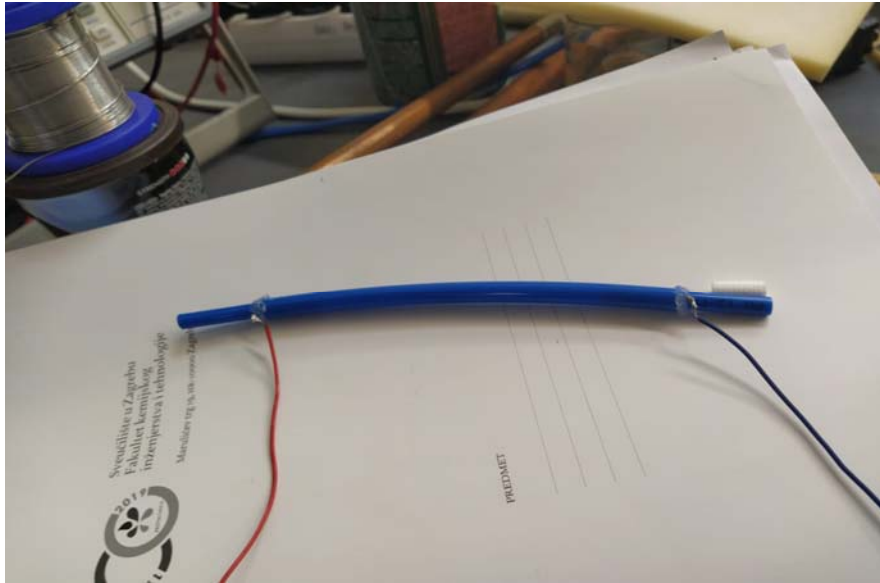
3. Eksperimentalni dio

U eksperimentalnom dijelu sastavljeno je više različitih aparatura pomoću kojih je mjeren Joule-Thomsonov koeficijent. Svaka je aparatura u osnovi vrlo jednostavna, te je poboljšavana. Kao realni plin korišten je komprimirani zrak iz postojeće laboratorijske opreme, što je ekonomično i jednostavno. Za određivanje Joule-Thomsonovog efekta potrebno je izmjeriti promjenu temperature zraka prije i poslije prigušenja, te izmjeriti promjenu tlaka tijekom prigušenja. Ove dvije fizičke veličine određuju vrijednost Joule-Thomsonovog koeficijenta.

U početnim fazama eksperimentalnog rada korišteni su NTC otpornici kod kojih su se javili određeni problemi. Termistori nemaju isti otpor, koji se kreće oko nazivne vrijednosti od $10\text{ k}\Omega$. Za mjerenje *razlike* temperatura, termistori su montirani u dvije grane Wheatstoneova mosta, ali za *kvantitativno* određivanje *promjene temperature* potrebna je vrlo precizna kalibracija. Nažalost, to nije uspjelo, te su rezultati po svojoj prirodi *kvalitativni*. Dva termistora mjere temperaturu zraka prije i poslije prigušenja, a spojeni su u dvije grane Wheatstoneovog mosta.

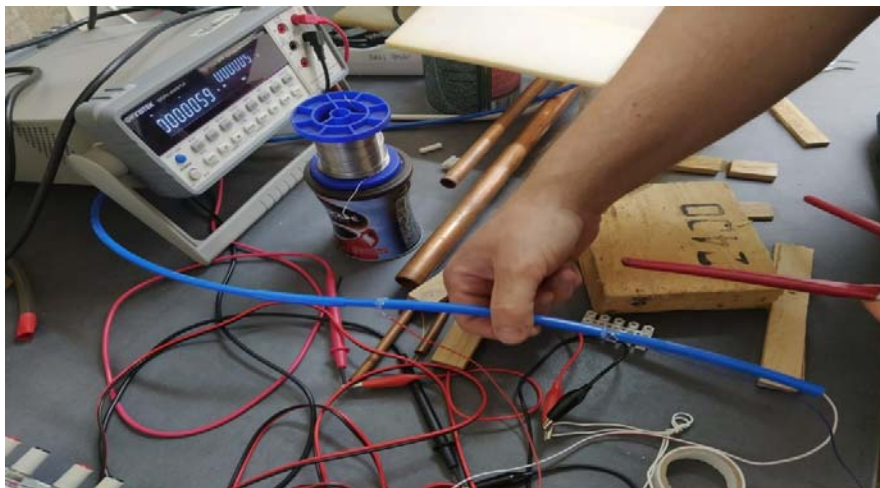


Slika 9. NTC otpornik, sa dodatno zalemljenom vrlo tankom bakrenom žicom



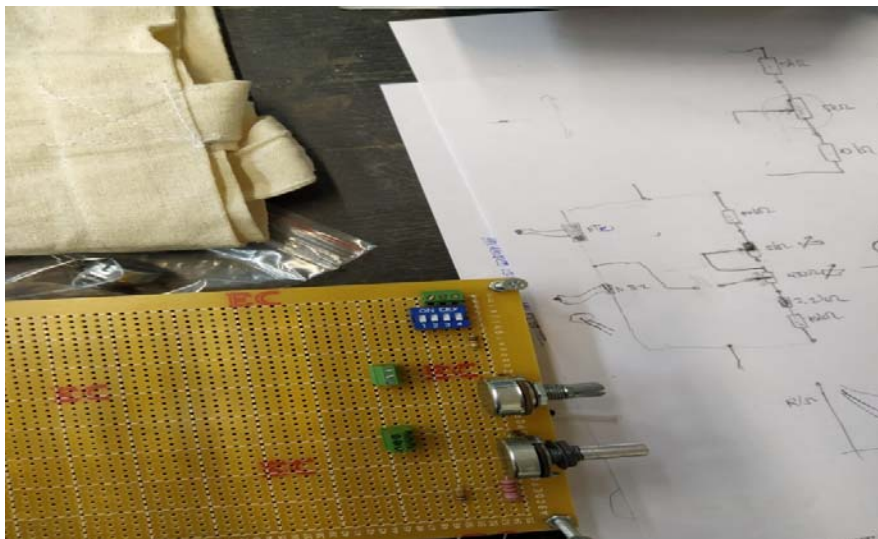
Slika 10. Primjer jednostavne izvedbe prigušnice sa NTC otporima za mjerenje temperature

Brojni elektronički elementi zalemljeni su na pertinaks pločicu koja sadrži svepotenciometre, otpore, spojne kontakte i prekidače. Potenciometrima je podešena nul-točka Wheatstoneovog mosta. Na slici 10 prikazana je izvedba prigušnice, dok je na sljedećoj slici pokazan detalj mjerne ćelije s termistorima.

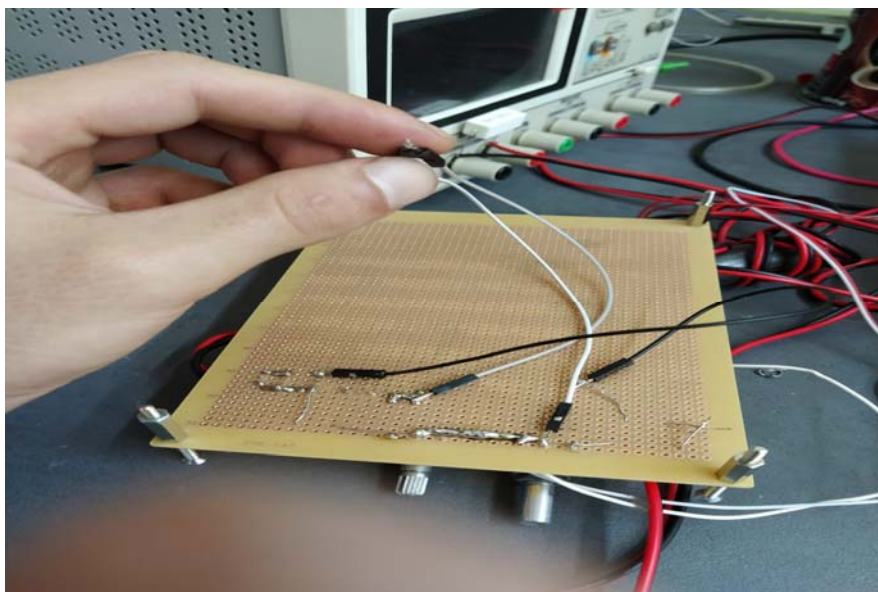


Slika 11. Aparatura za mjerenje sa NTC otpornicima (toplinska izolacija nije prikazana).

Na sljedećim slikama prikazan je detalj pertinaks pločice s elektroničkim elementima, uporabljen tijekom mjerenja s termistorima.



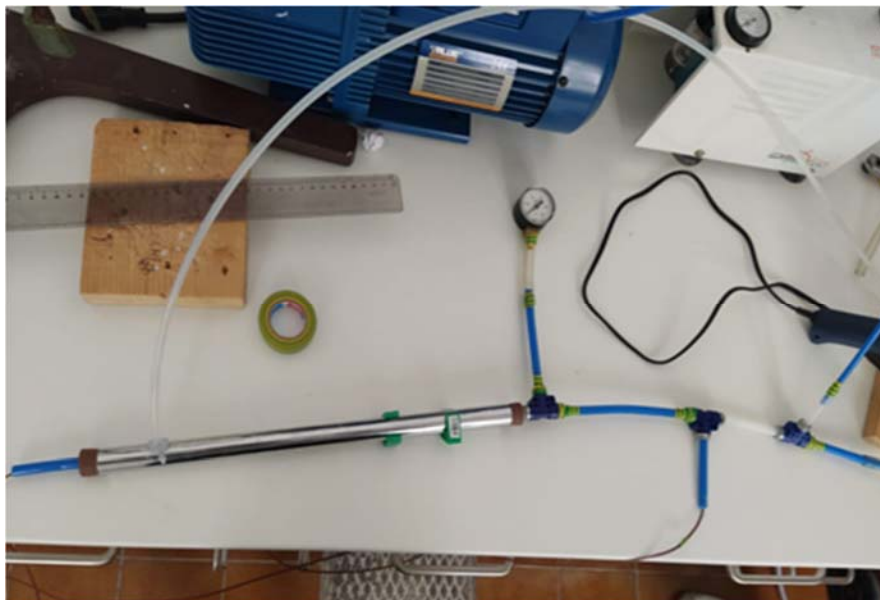
Slika 12. Pločica za lemljenje na kojoj su otpori i potenciometri s gornje strane



Slika 13. Pločica za lemljenje na kojoj su otpori i potenciometri s donje strane

Zbog nepremostivih poteškoća baždarenja termistora, u daljnjem je radu razlika temperatura mjerena termoprovima K-tipa. Termoparovi su robusniji, a nije ih potrebno napajati izvorom napona, te je cijela izvedba znatno jednostavnija. Budući da je protok zraka kroz mjernu aparaturu vrlo malen, negdje oko $0.5 \text{ dm}^3/\text{s}$, toplinski efekt hlađenja je malen, te je izvedenu

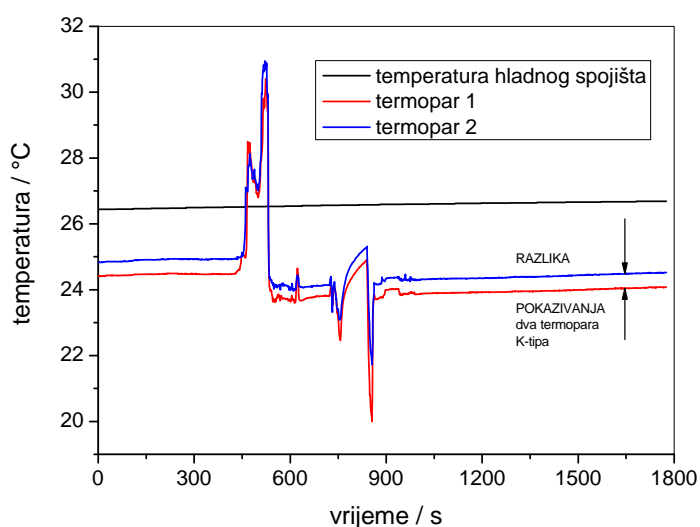
apraturu (dio cijevi s prigušnicom) potrebno izuzetno dobro izolirati. Kao konačno uspješno rješenje pokazala se uporaba zaštitne cijevi s vakuumom. Zbog svoje mase i sjajne uglučane površine, cijev je omogućila i vrlo stabilnu temperaturu tijekom mjerenja. Kroz zaštitnu metalnu cijev provedena je plastična cijev s prigušnicom i zabrtvljena je gumenim čepom.



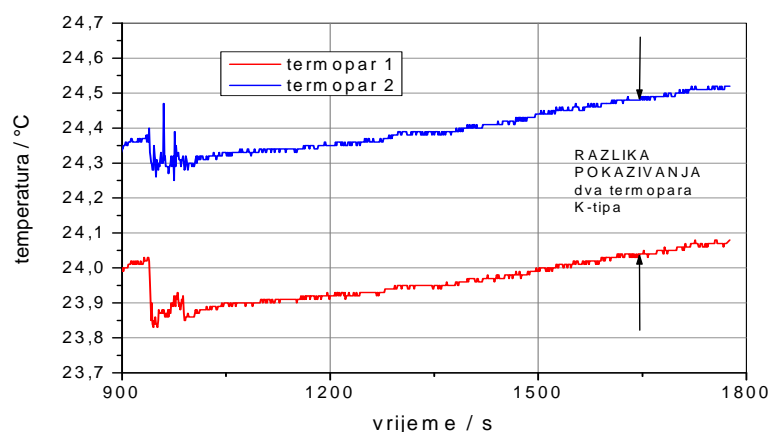
Slika 14 . i 15. Rastavljena i sastavljena aparatúra za mjerenje (termopar) sa kompresorom i vakum pumpom

4. Rezultati i rasprava

Baždarenje dva termopara K-tipa uporabljena u eksperimentalnom radu, provedeno je uranjanjem termoparova u kapljevину. Iako su termoparovi na udaljenosti od svega nekoliko milimetara, vidljiv je tzv. „ofset“, odnosno razlika temperature koja se mjeri. Zbog sitnih naprezanja materijala žice nastala tijekom mehaničkog formiranja termopara, oni se razlikuju, odnosno pri istoj temperaturi fluida daju različit termonapon koji je potrebno uzeti u obzir pri mjerenju i tumačenju rezultata mjerenja.

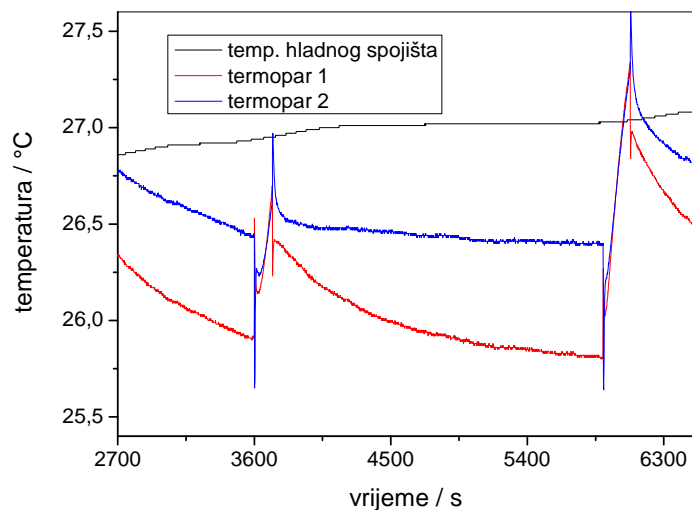


Slika 16. Baždarenje termopara



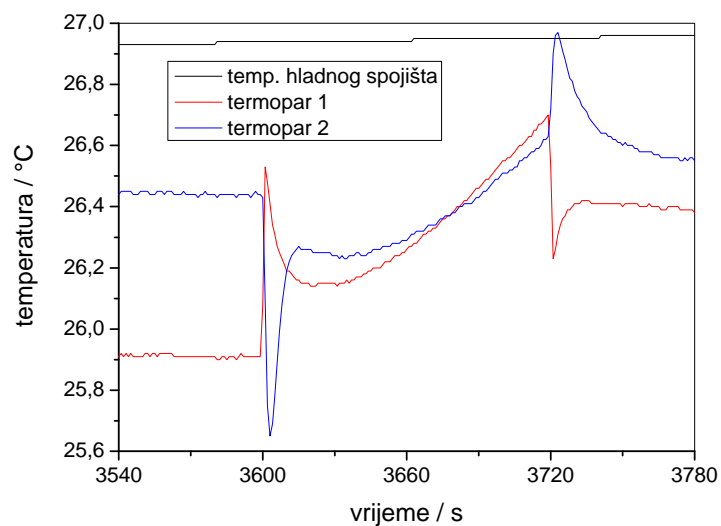
Slika 17. Detalj baždarenja termopara

Detalj prethodne slike, pokazuje da termoparovi pokazuju isti trend promjene tempere tijekom 15-tak minuta mjerenja, ali uz konstantnu razliku od 0.438 ± 0.008 °C.

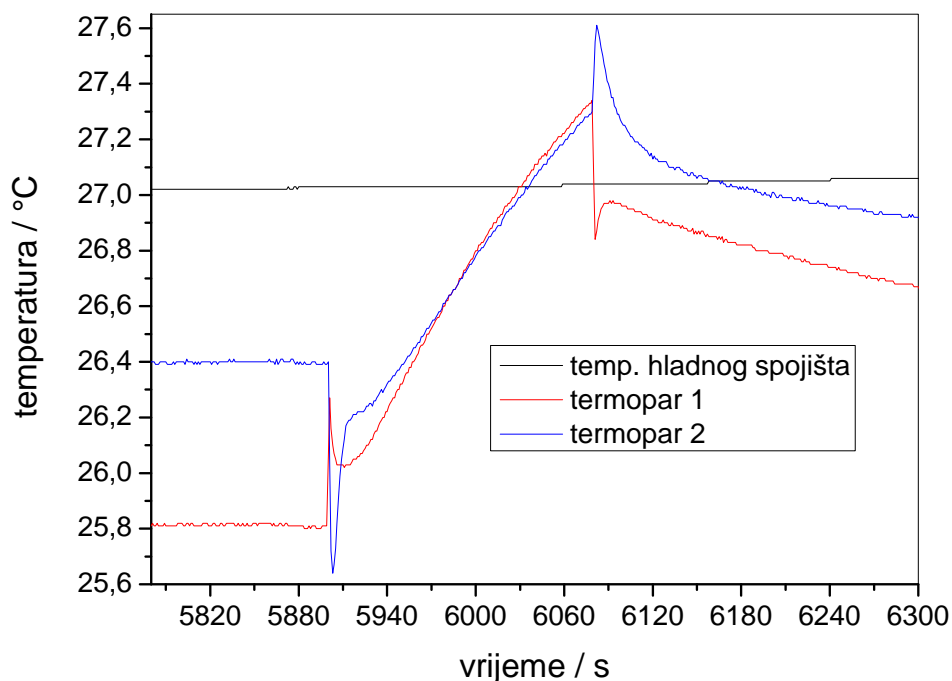


Slika 18. Dinamički odziv aparature

Primjer dinamičkog odziva temperature tijekom mjerenja Joule-Thomsonovog koeficijenta u sastavljenoj aparaturi prikazan je na slici 18. Prvo uključivanje kompresora zraka slijedi nakon razdoblja stabilizacije. Kompresor je uključen u 3600 s, a isključen je nakon 120 sekundi rada. Drugo mjerenje slijedi nakon razdoblja stabilizacije, te je kompresor zraka uključen u 5900 s tijekom 180 sekundi (slike 19 i 20).



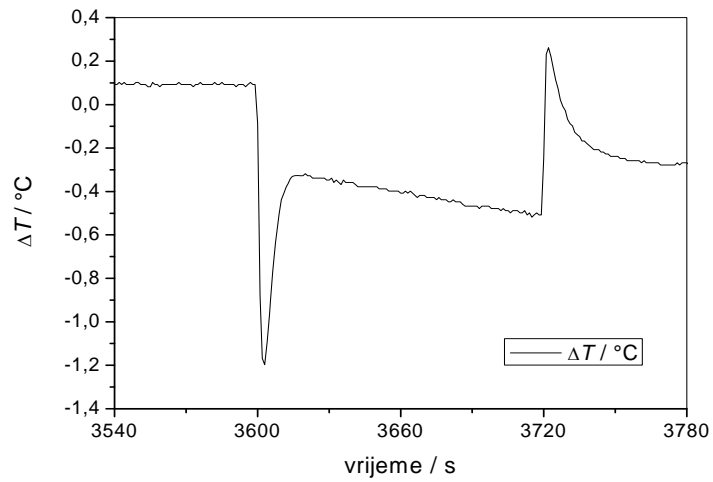
Slika 19. Detalj dinamičkog odziva mjerene temperature tijekom rada kompresora zraka



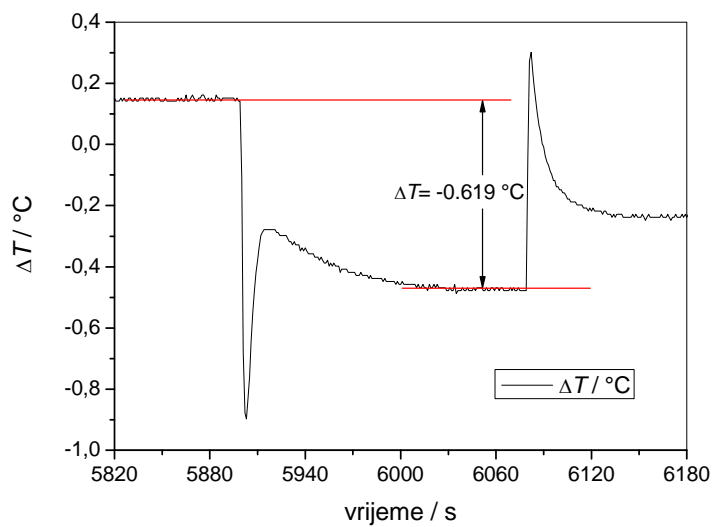
Slika 20. Detalj dinamičkog odziva mjerene temperature tijekom rada kompresora zraka

Iz prikazanih detalja promjene temperature ulazne struje zraka i temperature zraka nakon prigušenja, vidljivo je da prijelazne pojave nakon uključenja i isključenja kompresora zraka traju više od 60 sekundi. Stoga je za postizanje stabilne vrijednosti očitavanja razlike temperatura struje zraka prije i nakon prigušenja potrebno trajanje mjerenja (tijekom kojeg radi kompresor zraka) od najmanje nekoliko minuta. Zbog rada kompresora, neizbježno dolazi do porasta temperature struje ulaznog (komprimiranog) zraka, no gledajući temperaturu neposredno prije isključenja kompresora, čini se da je trajanje mjerenja (razdoblje rada kompresora) od 180 s dovoljno za postizanje stacionarnog stanja odnosno stabilne razlike temperatura. Ove je rezultate mjerenja potrebno korigirati za izmjereni ofset temperature određen baždarenjem oba termopara (slika 17). Rezultati su prikazani na slici 21.

Tijekom 120 s rada kompresora nije postignuto stacionarno stanje, jer se razlika temperature struje zraka tijekom rada kompresora stalno mijenja. Sljedeći eksperiment tijekom kojeg je kompresor zraka radio 180 s, doveo je do stacionarnog stanja, te je moguće izmjeriti promjenu temperature struje zraka zbog prigušenja (slika 22).



Slika 21. Promjena temperature zraka tijekom prigušenja. Nije moguće odrediti promjenu temperature jer nije postignuto stacionarno stanje (korigirana očitavanja termopara).

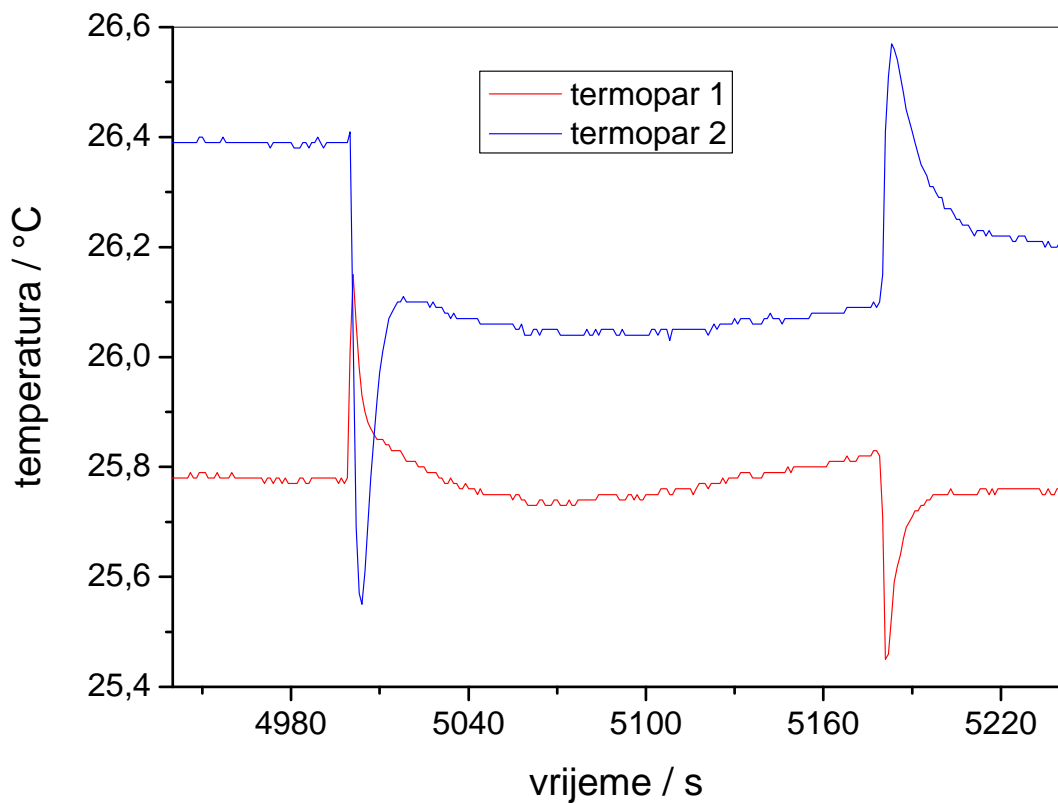


Slika 22. Rad kompresora zraka tijekom 180 s dovodi do postizanja stacionarnog stanja iz kojeg je moguće odrediti promjenu temperature zraka tijekom prigušenja.

Ustanovljeno je da tijekom prigušenja zraka uz pad tlaka od 2.4 bar, dolazi do pada temperature struje zraka od -0.619 °C. Temeljem toga, moguće je izračunati Joule-Thomsonov koeficijent za zrak pri temperaturi od 24 °C koji iznosi:

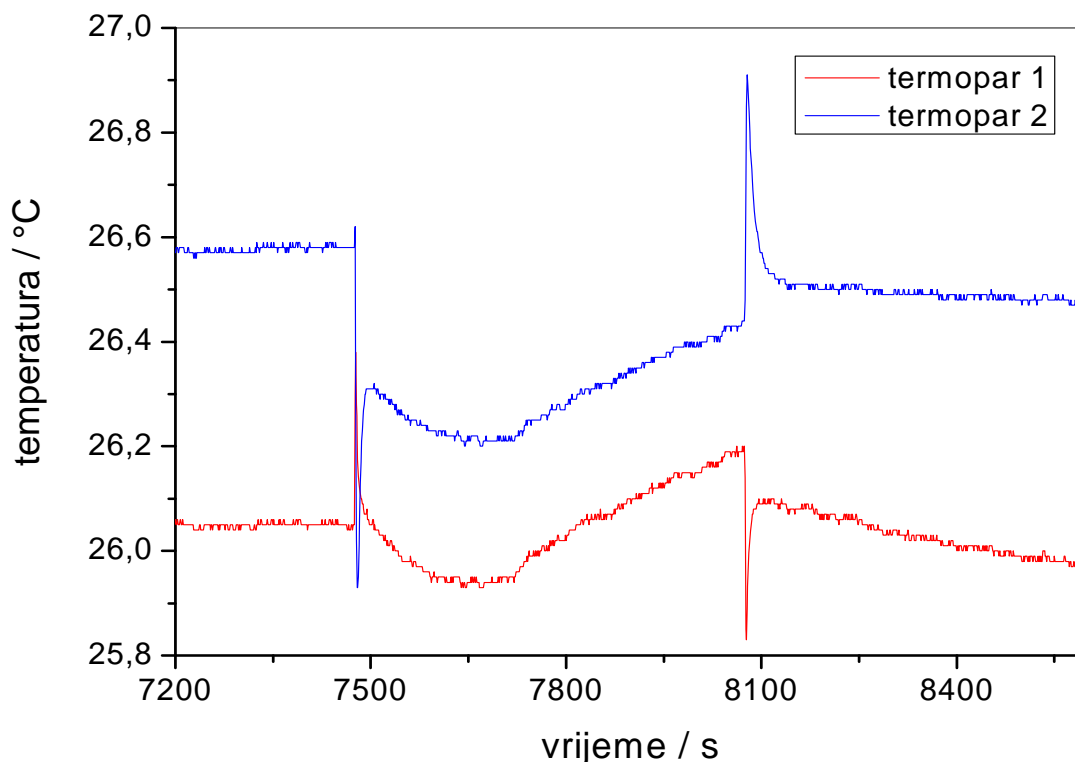
$$\mu_{JT} = \frac{-0,619}{2,4} = -0.258 \text{ °C/bar}$$

Eksperimentalno određena vrijednost vrlo se dobro slaže s publiciranom vrijednošću od $0,25 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{bar}$. Potrebno je napomenuti da je najveća mjerna nesigurnost u mjerenju tlaka, mjernim pretvornikom tlaka klase točnosti 1,6%. Mjerenje razlike temperature struje zraka prije i poslije prigušenja također sadrži mjernu nesigurnost od najmanje $\pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$, te je Joule-Thomsonov koeficijent određen uz mjernu pogrešku od nekoliko postotaka. Obrada i iskazivanje mjerne nesigurnosti prelazi opseg ovog diplomskog rada u kojem je glavni zadatak i cilj bio izrada aparature za mjerenje Joule-Thomsonovog koeficijenta realnih plinova. Razvijena aparatura može poslužiti za izradu studentskih vježbi, te je moguće uporabiti i druge komprimirane plinove, primjerice CO_2 ili Ar.



Slika 23. Tipični rezultat nakon mjerenja tijekom nekoliko dana

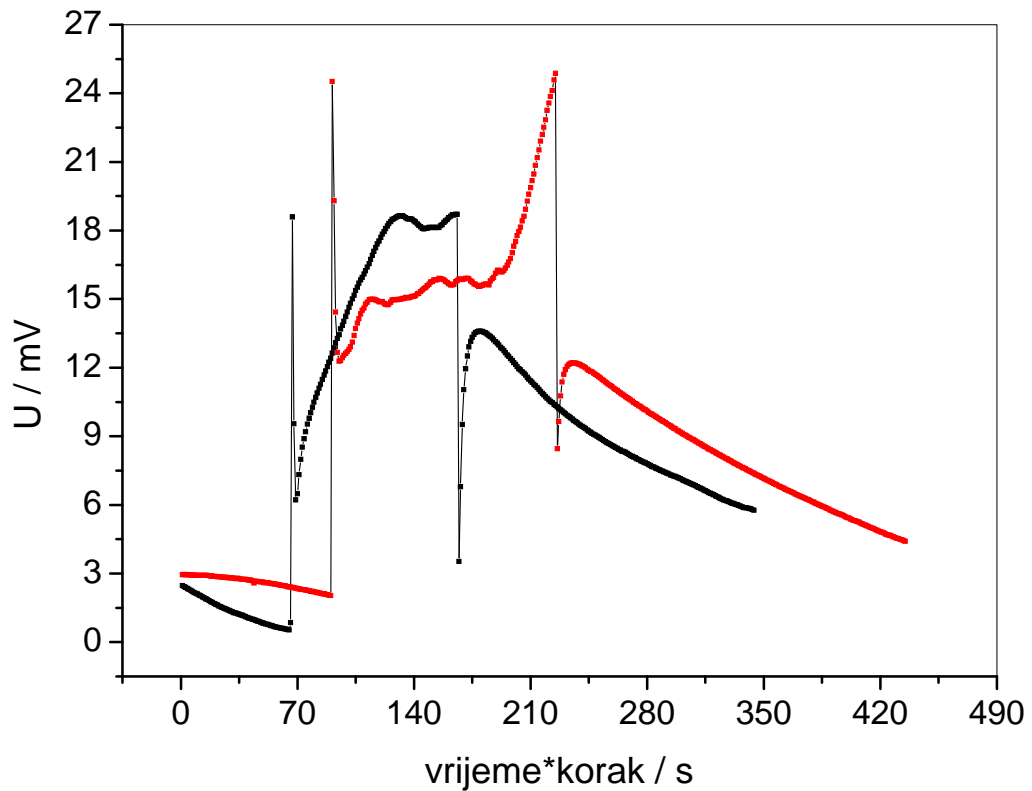
Mjerenje je više puta ponavljano tijekom nekoliko dana, a na slici je prikazan tipičan rezultat, a na sljedećoj slici i rezultat mjerenja tijekom 600 s uključenja kompresora.



Slika 24. Rezultat mjerenja tijekom 600 s uključenja kompresora

Posebice je iz ovih rezultata (slika 24) vidljivo da je za postizanje stacionarnog stanja potrebno nekoliko minuta rada kompresora, te da se kompresor tijekom rada zagrijava. Izračunate vrijednosti Joule-Thomsonovog koeficijenta za zrak slažu se s literaturnim vrijednostima.

Na sljedećoj slici prikazani su rezultati dobiveni mjerenjem temperature NTC otpornicima. Daje se zaključiti da bez kvalitetnog baždarenja nije moguće odrediti pravu razliku temperatura koja se ostvaruje tijekom prigušivanja komprimiranog zraka. Aparatura zahtijeva daljnja poboljšanja i nije toliko robusna kao izvedba sa termoparovima. Uključivanje i isključivanje kompresora izaziva prijelazne pojave, ali toplinska izolacija mjerne ćelije nije dovoljna za postizanje stacionarnog stanja. Daljnji najveći nedostatak je ručno bilježenje rezultata mjerenja jer ova aparaturu nije povezana s osobnim računalom.



Slika 25. Mjereni napon Wheatstoneovog mosta (termistori u dvije grane mosta). Korak očitavanja napona iznosi 5 s. Prikazana su dva mjerenja, no nije postignuto stacionarno stanje prigušenja komprimiranog zraka.

Ovi rezultati se kvalitativno slažu s rezultatima mjerenja prikazanim na slikama 18-20, te 23 i 24, no zbog toga što nije uspjelo baždarenje termistora, nije moguće kvantitativno odrediti promjenu temperature tijekom prigušenja komprimiranog zraka.

5. Zaključak

Obradom rezultata mjerenja prigušenja komprimiranog zraka postignuto je dobro slaganje sa publiciranom vrijednost Joule-Thomsonog koeficijenta za zrak od $-0.25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{bar}$.

$$\mu_{JT} = \frac{-0,619}{2,4} = -0.258 \text{ }^\circ\text{C}/\text{bar}$$

Rezultati mjerenja temperature komprimiranog zraka tijekom prigušenja uporabom termistora kvalitativno se slažu s rezultatima mjerenja termoparovima, no nije moguća kvantitativna usporedba jer termistori nisu baždareni. Presudno je vrlo dobro izolirati mjernu ćeliju s prigušnicom od utjecaja okoline, što je postignuto tek uporabom vakuumske zaštitne cijevi. Ova aparatura može poslužiti za studentske vježbe te mjerenje Joule-Thomsonovog koeficijenta drugih realnih plinova.

6. Literatura

1. P. W. Atkins, M. J. Clugston, Načela fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1996.
2. <http://www.petvolta.com/tutoriali/komponente/otpornici-vrsteotpornika>(15. 09. 2020 17:55)
3. <https://illustrationprize.com/hr/105-difference-between-thermocouple-amp-thermistor.html>(16. 09. 2020 12:30)
4. <https://www.capgo.com/Resources/Temperature/Thermocouple/Thermocouple.html>(13. 09. 2020 22:21)
5. https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/3._Joule_Thomsonov_efekt.pdf
(18. 09. 2020 19:52)
6. <http://silverstripe.fkit.hr/kui/assets/Uploads/Mjerna-i-regulacijska-tehnika-451-454.pdf>
(20. 09. 2020 15:27)
7. Mladen Paić, Osnove fizike II dio, Školska knjiga, Zagreb, 1987.
8. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Physical_Chemistry_\(Fleming\)/04%3A_Putting_the_First_Law_to_Work/4.05%3A_The_Joule-Thomson_Effect](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Physical_Chemistry_(Fleming)/04%3A_Putting_the_First_Law_to_Work/4.05%3A_The_Joule-Thomson_Effect)(22. 09. 2020 12:38)
9. <https://www.comsol.com/multiphysics/joule-thomson-effect>(19. 09 2020 18:55)
10. <https://optolov.ru/hr/inzhenernye-sistemy/manometry-princip-deistviya-tipy-manometrov.html>(21. 09. 2020 12:19)
11. https://en.wikipedia.org/wiki/Joule-Thomson_effect (20. 09. 2020 14:52)

7. Popis simbola

p	tlak	Pa
T	temperatura	°C ili K
V	volumen	m ³
V_m	molarni volumen	m ³ /mol
N_I	broj molekula	
n	množina	mol
R	opća plinska konstanta	J/(molK)
h	entalpija	J/kg
c_p	toplinski kapacitet	J/(kgK)
S	specifična entropija	J/kgK
ρ	gustoća	kg/m ³
μ_{jt}	Joule–Thomson koeficijent	K/Pa

8. Prilog

8. 1. Izračunavanje Joule-Thomsonovog koeficijenta

Uzrok Joule-Thomsonovog učinka leži u interakciji čestica plina. Budući da se čestice međusobno privlače na većoj udaljenosti (vidi Van der Waalsove sile), mora se raditi na povećanju udaljenosti između čestica. Čestice se usporavaju, plin se hladi. Međutim, ako je udaljenost mala, čestice se međusobno odbijaju, ubrzavajući ih ako se mogu odmaknuti jedna od druge, a plin se zagrijava. Odnos između dva učinka ovisi o temperaturi i tlaku. Pretežno učinak određuje predznak Joule-Thomsonovog koeficijenta. Na primjer, hlađenje dušikom od normalne temperature i ne previsokog tlaka iznosi 0, 14 K po smanjenju tlaka od 1 bara. Osim elastičnih sudara, u modelu idealnog plina ne uzimaju se u obzir interakcije između čestica. Idealni plinovi stoga nemaju Joule-Thomsonov učinak.

Ako je entalpija definirana sa $H = U + pV$ izražena u funkciji svojih prirodnih varijabli entropije S i pritiska p , tada je njena ukupna razlika dana s

$$dH = TdS + Vdp$$

Da bi se mogao izračunati Joule-Thomson koeficijent, entropija se mora izraziti varijablama T i p .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

To znači da se promjena entalpije može izraziti pomoću varijabli tlaka i temperature:

$$dH = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp + Vdp$$

izraz možemo izraziti $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = c_p$

pri konstantnom tlaku

$$T\Delta S = Q = \Delta U = c_p dT$$

Gdje je $\Delta U = Q + W$ a $W=0$ i $dV=0$ tada sumiranjem dobivamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Stalno toplinsko širenje pri konstantnom tlaku

$$\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Umetanje u diferencijalnu jednadžbuentalpije

$$dH = c_p dT + V(-T\alpha + 1) dp$$

Postavljanjem lijeve strane na nulu dobivamo kao rješenje Joule-Thomsonov koeficijent

$$\mu_{jt} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp = \frac{V}{c_p} (T\alpha - 1)$$

JouleThomsonov koeficijent za Wan der Walsove plinove

Koristi se Wan der Walsova jednadžba (1mol)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Ako je $V \gg b$ tada vrijedi

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{VRT}\right)$$

Pojednostavlja se i rješava prema V

$$V = \frac{RT + \sqrt{-4ap + RT(4bp + RT)}}{2p}$$

Razvijanjem i pretpostavkom $a/(RTV) \ll 1$ i $b/V \ll 1$ dobivamo

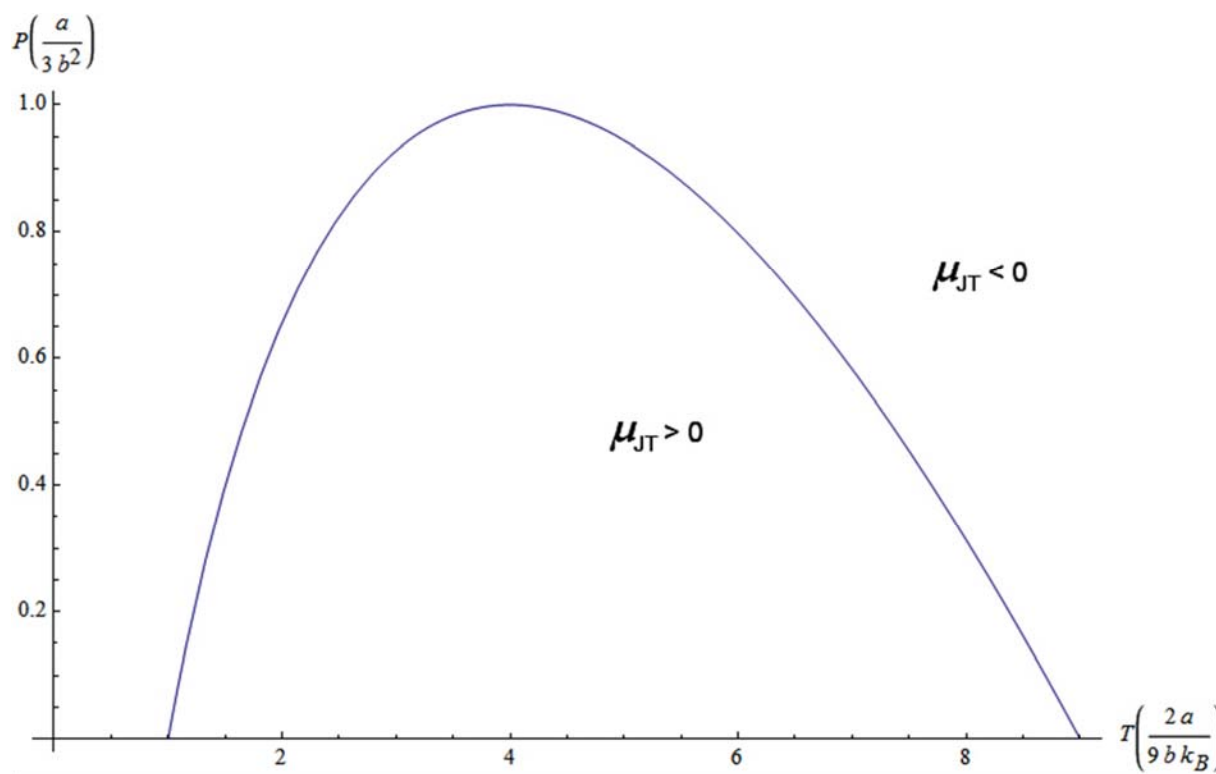
$$V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

To rezultira koeficijentom toplinskog širenja

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}\right)$$

iz toga slijedi da jouleThomsonov koeficijent iznosi

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2c}{RT} - b \right)$$



Slika 26. JouleThomsonovog efekta

