

Versuch Nr. 1: Joule - Thomson - Effekt

1. Ziel des Versuchs

In diesem Versuch soll der Joule - Thomson - Koeffizient für CO_2 und N_2 bestimmt werden.

2. Theorie

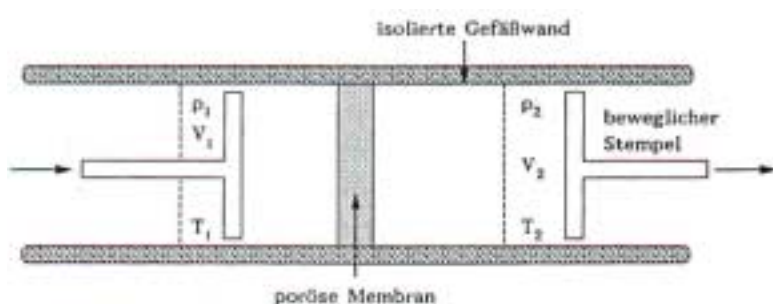
Einfache Zustandsgleichungen geben das reale Verhalten von Gasen meist nicht wieder. Eine Annäherung erfolgt erst bei hoher Temperatur und geringem Druck (Abnahme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen). Das Verhalten bzw. die Abweichung ist zudem gasartabhängig, da hierdurch die Wechselwirkungen durch Größe und Masse der Moleküle verändert werden.

So erkannten Joule und Thomson, dass sich ein reales Gas im Gegensatz zu einem idealen bei der Expansion in ein Vakuum abkühlt. Somit ist das zweite Gay-Lussacsche Gesetz nicht für reale Gase gültig, da die innere Energie U und die Enthalpie H nicht nur temperatur-, sondern auch druck- und volumenabhängig sind.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

Die beobachtete Änderung der Temperatur wird bewirkt durch den Energieverbrauch der expandierenden Teilchen, die die intermolekularen Wechselwirkungen überwinden müssen.

Der schematische Aufbau des Versuchs:



Ein Gas von der Temperatur T_1 und der inneren Energie U_1 bei konstantem Druck p_1 strömt durch ein Rohr, in dem eine poröse Membran den Durchgang des Gases drosselt. Der Druck des Gases p_2 hinter der

Membran wurde auf einem niedrigeren Wert konstant gehalten. Das System wurde gegenüber seiner Umgebung thermisch isoliert.

Betrachtet man 1 Mol eines Gases, das adiabatisch von p_1 nach p_2 expandiert, so leistet das Gas reversible Nutzarbeit.

$$dA_{rev} = p \, dV \quad \blacklozenge \quad \Delta A = p_2 \Delta V_2 - p_1 \Delta V_1$$

Durch die adiabatische Expansion ($\delta Q = 0$) gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für die Änderung der inneren Energie U :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta Q - \Delta A_{rev} = -\Delta A_{rev}$$

Also gilt:

$$U_2 + p_2 \Delta V_2 = U_1 + p_1 \Delta V_1 \quad \text{mit } H = U + p \Delta V \text{ folgt:}$$

$$H_2 = H_1, \quad dH = 0$$

Also läuft der Prozess isenthalpisch ab, d. h. ohne Änderung der Enthalpie.

Nach dem totalen Differential von H mit den Funktionsvariablen p und T erhalten wir:

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

Für den Joule-Thomson-Koeffizienten gilt dann

$$\mu_{diff} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = - \frac{m}{C_p}$$

Für ein ideales Gas ist $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$, deswegen verschwindet der Koeffizient bei einem idealen Gas. Der Koeffizient besteht also aus dem isothermen Drosseloeffekt ϵ und der molaren Wärmekapazität C_p und lässt sich somit aus diesen berechnen.

Für die freie Enthalpie ist definiert

$$G = H - T \Delta S$$

Zusätzlich gilt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Damit ergibt sich aus der Umformung der Definition nach H und Ableitung nach p bei konstantem T:

$$\left(\frac{H}{p}\right)_T = \left(\frac{G}{p}\right)_T + T \left(\frac{S}{p}\right)_T = V - T \left(\frac{G}{T}\right)_p = V - T \left(\frac{G}{p}\right)_T = V - T \left(\frac{V}{T}\right)_p$$

Eingesetzt in die obige Gleichung für ϵ

$$\epsilon_{diff} = \frac{T \left(\frac{V}{T}\right)_p - V}{C_p}$$

Zur Betrachtung eines realen Gases zieht man die Virialgleichung heran, die meist vereinfacht dargestellt und benutzt werden kann (ausreichende Genauigkeit):

$$pV = RT + Bp \quad \text{mit} \quad B = b - \frac{a}{RT}$$

Also erhält man für den Joule-Thomson-Koeffizienten letztendlich

$$\epsilon = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

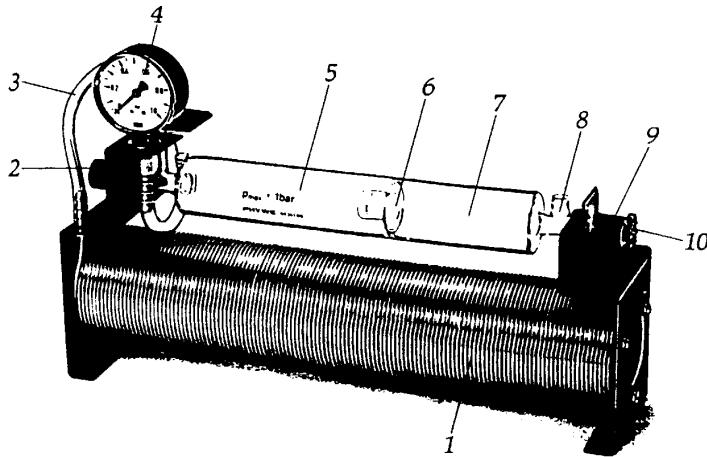
Hierbei kann μ entweder positiv oder negativ sein, was aber auf die Gasart und den zugehörigen Van-der-Waals-Konstanten a und b abhängt.

Ist der Koeffizient eines Gases (H_2 und He) negativ ($2a/RT - b < 0$), so erwärmt sich das Gas bei der Expansion. Die abstoßenden Kräfte zwischen den Molekülen sind größer als die anziehenden.

Ist er positiv, so kühlt sich das Gas ab.

Der Vorzeichenwechsel erfolgt an der Inversionstemperatur $T_i = 2a/Rb$. Bei dieser Temperatur verhält sich das Gas scheinbar wie ein ideales Gas, da der Koeffizient gegen 0 geht, so dass bei dieser Temperatur keine Änderung der Temperatur bei der Expansion auftritt.

3. Versuchsaufbau und Durchführung



Der Wärmetauscher (1), dem das jeweilige Gas über die Schlaucholive (10) zugeführt wird, bringt das durch die Expansion am Druckminderer schon abgekühlte Gas wieder auf Raumtemperatur. Nach dem Wärmetauscher gelangt das Gas über einen PVC-Schlauch (3) und ein Manometer (4) in den Druckbehälter (5). Eine Glasfritte (6) befindet sich zwischen diesem und dem

Behälter mit Umgebungsdruck. An der Glasfritte erfolgt die Expansion vom auf dem Manometer angezeigten Druck auf Umgebungsdruck. Durch die Schraubverschlüsse (2) und (9) werden zwei PT 100-Temperatursonden bis auf ca. 2 – 5 mm an die Glasfritte gebracht. Mit ihnen wird die Temperaturdifferenz an der Glasfritte auf 0,01 K (die Anzeige schwankt sehr stark) genau verfolgt.

Der Druckminderer an der Gasflasche wird auf ca. 5 bar eingestellt. Durch Öffnung des Nadelventils wird der Druck in der Apparatur langsam auf ca. 0,1 bar erhöht. Man wartet einige Minuten bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes und liest die Temperaturdifferenz ab. Nun erhöht man den Druck in der Apparatur auf 0,2 bar und wartet wieder ab. Die Prozedur wird wiederholt bis in der Apparatur ein Druck von 0,5 bar erreicht ist. Anschließend reduziert man den Druck in der Apparatur in 0,1 bar - Schritten und nimmt die Werte auf. So erhält man für jedes Gas zwei Messreihen.

Die Werte:

p [bar]	CO ₂ ΔT		N ₂ ΔT	
0,1	0,076	0,110	0,045	0,097
0,2	0,200	0,226	0,096	0,131
0,3	0,339	0,329	0,155	0,164
0,4	0,409	0,416	0,184	0,181
0,5	0,568	0,568	0,210	0,210

4. Auswertung

Die Werte in der Tabelle ergeben sich aus den Werten auf dem beigelegtem Blatt, von denen jeweils 0,015 abgezogen wurden. Dies war der Wert des Messgerätes zu Beginn des Versuchs.

Trägt man die Temperaturdifferenzen gegen den Druck auf, so erhält man eine Gerade. Die Steigung dieser Geraden ist gerade der gesuchte Koeffizient. Da wir jeweils zwei Messreihen haben, ergibt sich der Joule - Thomson - Koeffizient als Mittelwert dieser Steigungen. Der dazugehörige Fehler wird berechnet durch

$$\Delta \bullet = \sqrt{\left(\frac{\Delta \bullet_1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \bullet_2}{2}\right)^2}$$

Die einzelnen Fehler liefert die Regressionsanalyse der Werte in der Tabellenkalkulation.

Für CO₂ erhalten wir:

$$m_1 = 1,19$$

$$\Delta m_1 = 0,068$$

$$m_2 = 1,11$$

$$\Delta m_2 = 0,056$$

Der Fehler von μ lautet dann: $\Delta \bullet = 0,044$

Also ist $\bullet = 1,15 \pm 0,044 \frac{K}{bar}$

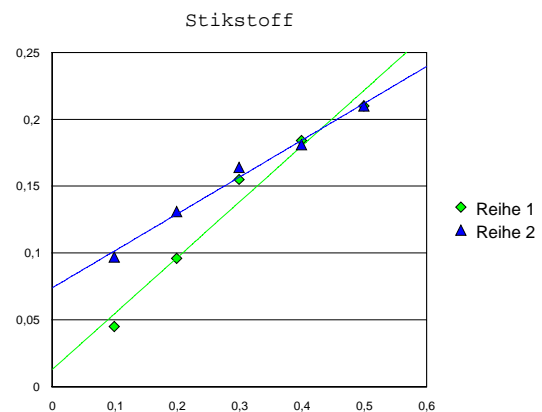
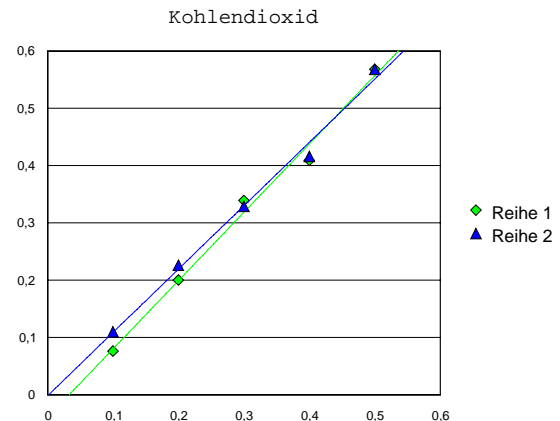
Für N₂ erhalten wir:

$$m_1 = 0,418$$

$$\Delta m_1 = 0,042$$

$$m_2 = 0,276$$

$$\Delta m_2 = 0,017$$



Der Fehler von μ lautet dann: $\mu = 0,023$

Also ist $\mu = 0,347 \pm 0,023 \frac{K}{bar}$

Vergleich mit Literaturdaten:

	Literatur	Versuch	Abweichung
CO ₂	1,10 $\frac{K}{bar}$	1,15 $\pm 0,044 \frac{K}{bar}$	4,5 %
N ₂	0,25 $\frac{K}{bar}$	0,347 $\pm 0,023 \frac{K}{bar}$	38,8 %

Die Abweichung für CO₂ ist nicht besonders hoch. Zwar liegt der Literaturwert nicht innerhalb unseres errechneten Fehlers, liegt jedoch nur $0,006 \frac{K}{bar}$ entfernt. Der Wert für N₂ weicht erheblich ab.

Diese Abweichungen können auf unterschiedliche Weise begründet sein. Eine wichtige Fehlerquelle kann sein, dass die Zeit zwischen der Neuregelung des Drucks und den Messungen zu kurz war, so dass sich noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte.

Die Abweichungen der Stickstoff-Messung sind größer als die der Kohlendioxid-Messung, da sich die Temperatur jeweils nur über ein sehr kleines Intervall (0,1 Grad) ändert. Dagegen erstreckt sich die Temperaturdifferenz für CO₂ jeweils auf etwa 0,6 Grad.

Ein kleiner Fehler ergibt sich durch die Unterschiede zwischen der während des Versuches vorliegenden Raumtemperatur und der Standardtemperatur von 298 K und den Schwankungen der Raumtemperatur über den Verlauf der Messung.

Berechnung der Koeffizienten aus Literaturdaten

Dazu wird folgende Gleichung benutzt:

$$\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p}$$

	a $\left[\frac{l^2 \cdot bar}{mol^2} \right]$	b $\left[\frac{l}{mol} \right]$	C _p $\left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$	$\mu \left[\frac{K}{bar} \right]$
N ₂	1,408	0,03913	29,12	0,2559
CO ₂	3,640	0,04267	37,11	0,6768
H ₂	0,2476	0,02661	28,82	-0,0229

Für N₂:

$$\bullet = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} = \frac{\frac{2 \cdot 1,4081^2 \text{ bar mol}^{-2}}{0,083141 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} - 0,039131 \text{ mol}^{-1}}{0,29121 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 0,2559 \text{ K bar}^{-1}$$

Für die beiden anderen Gase erfolgte die Rechnung analog.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die erhaltenen Werte weichen von den Literaturwerten ab, ganz deutlich für Stickstoff. Dies mag daran liegen, dass die Versuchsbedingungen von den „Standardbedingungen“, speziell der Standardtemperatur abgewichen sind. Zumindest besteht keine Gewissheit über die absolute Temperatur, da nur die Temperaturdifferenz gemessen wurde. Außerdem waren auch die Temperaturschwankungen innerhalb des Raumes groß.

Wir fingen die Messung mit ein der Differenz von 0,015 K bei 0 bar an. Dieser Wert wurde von allen Werten abgezogen. Die Temperaturschwankungen im Raum können sich auf diesen Fehler weiter ausgewirkt haben und er geschwankt haben, bzw. Größer geworden sein. Da die Messung zuerst für CO₂ durchgeführt wurde, könnte dies die relativ niedrige Abweichung des CO₂ und die hohe Abweichung von N₂ erklären.

Obwohl wir die Zeit zum Einstellen des Gleichgewichts recht großzügig belassen haben, kann es durchaus sein, dass es nicht ausreichend war.

Die Abweichung des berechneten Wertes von Kohlendioxid zu dem experimentellen Wert ist sehr groß, was wohl auf die Vereinfachung der Virialgleichung zurückzuführen ist, da alle Virialkoeffizienten, die nach B kommen vernachlässigt werden, welche im Falle von CO₂ ausschlaggebend gewesen wären.