

# Versuch Th9: Der Joule-Thomson-Effekt

Nils Baumann Jonathan Becker

08. September 2006

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
1.1	Verhalten idealer Gase . . . . .	2
1.2	Verhalten realer Gase . . . . .	2
1.3	Einführung des Joule-Thomson-Koeffizienten . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Versuchsdurchführung und Versuchsaufbau</b>	<b>4</b>
2.1	Durchführung . . . . .	4
2.2	Versuchsaufbau . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Messwerte</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>5</b>
4.1	Errechnung von $\mu_{JT}$ . . . . .	5
4.2	Literaturwerte für $\mu_{JT}$ . . . . .	6
4.3	Diskussion der Werte von $\mu_{JT}$ . . . . .	7
4.4	Berechnung mittels Van-der-Waals-Gleichung . . . . .	7
<b>5</b>	<b>Literaturangaben</b>	<b>8</b>

# 1 Theoretische Grundlagen

## 1.1 Verhalten idealer Gase

Aus dem 2. Gay-Lussacschen Versuch folgt für das Verhalten idealer Gase:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (1)$$

und

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (2)$$

Daher tritt bei adiabatischer Expansion oder Kompression von idealen Gasen keine Erwärmung oder Abkühlung auf.

## 1.2 Verhalten realer Gase

Bei realen Gasen hingegen ist bei Expansion derselben eine Temperaturänderung zu beobachten. Da entsprechende Versuche unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt werden, folgt daraus, dass nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$dU = dW \quad (3)$$

da

$$dQ = 0 \quad (4)$$

Dies lässt sich für die Änderung der Inneren Energie auch wie folgt ausdrücken:

$$U_{Ende} - U_{Anfang} = p_{Anfang}V_{Anfang} - p_{Ende}V_{Ende} \quad (5)$$

oder auch

$$U_{Anfang} + p_{Anfang}V_{Anfang} = U_{Ende} + p_{Ende}V_{Ende} \quad (6)$$

Aus der letzten Schreibweise ist ersichtlich, dass sich die Enthalpie des Gases bei der adiabatischen Expansion nicht ändert:

$$H_{Anfang} = H_{Ende} \quad (7)$$

Oder als totales Differential ausgedrückt:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = 0 \quad (8)$$

### 1.3 Einführung des Joule-Thomson-Koeffizienten

Besonders von Interesse ist die aus der Druckänderung folgende Temperaturänderung, für die man den *Joule-Thomson-Koeffizienten* einführt:

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \quad (9)$$

Der *Joule-Thomson-Koeffizient* besitzt einen positiven Wert, wenn bei der Expansion eine Abkühlung auftritt. Bei einer Erwärmung ist er negativ.

Da gilt

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left[ T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] \quad (10)$$

und

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

kann man die Darstellung des *Joule-Thomson-Koeffizienten* umformen zu

$$\mu_{JT} = \frac{\left[ T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]}{c_p} \quad (12)$$

Somit ist auch ersichtlich, dass das Vorzeichen des *Joule-Thomson-Koeffizienten* mit der Temperatur variieren kann. So muss auch eine Temperatur existieren, für die der *Joule-Thomson-Koeffizient* gleich 0 wird. Diese Temperatur nennt man *Inversionstemperatur*. Da  $c_p$  nie ein negatives Vorzeichen besitzen kann, wird das Vorzeichen des *Joule-Thomson-Koeffizienten* allein vom Zähler der Gleichung bestimmt. Dieser muss zu diesem Zweck mit dem *Virialansatz* oder der *van-der-Waals-Gleichung* berechnet werden. dazu sind die entsprechenden Konstanten nötig. Eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  erhält man, indem man die Gleichung für den *Joule-Thomson-Koeffizienten* über ein Druckintervall integriert:

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT} dp \quad (13)$$

## 2 Versuchsdurchführung und Versuchsaufbau

### 2.1 Durchführung

Die Messungen wurden mit Sauerstoff, Stickstoff, Luft und Kohlenstoffdioxid durchgeführt. Die jeweiligen Gase wurden mit einem Druck zwischen 0,2 und 0,8 bar, der während des Versuches in 0,1 bar-Schritten variiert wurde, in die Versuchsanordnung geleitet. Durch eine insgesamt 30 m lange Kupferkapillare wurde eine gleichmäßige Temperierung des Gases sichergestellt. Von dort wurde das Gas weiter zur Joule-Thomson-Zelle geleitet. Innerhalb dieser Zelle expandierte das Gas vom angelegten Druck  $p_1$  durch eine Membran auf den konstanten Außendruck  $p_2$ . Dabei wurde die Temperatur des Gases vor und nach der Expansion gemessen. Die gemessenen Druckdifferenzen wurden mit Hilfe eines Computerprogramms aufgezeichnet. Parallel wurde auch die Temperaturdifferenz der Zelle durch zwei Thermoelemente und automatische Aufzeichnung der Spannung dieser gemessen.

### 2.2 Versuchsaufbau

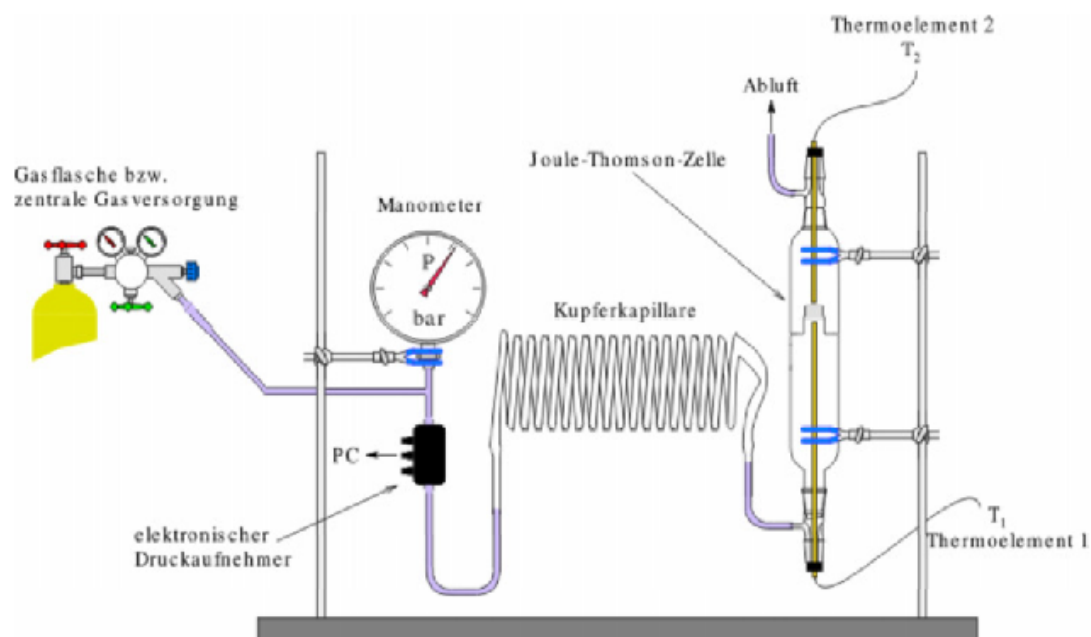


Abbildung 1: Der Versuchsaufbau

### 3 Messwerte

Die Messwerte wurden mit Hilfe eines Computerprogramms aufgenommen und liegen als ASCII-Dateien auf CD bei. Ebenfalls enthalten ist ein Import derselben in das gängige Tabellenkalkulationsformat .xls. Dort ist auch eine Errechnung der Temperaturen und darüber hinaus der Werte von  $\mu_{JT}$  für einzelne Messungen zu finden. Auf eine schriftliche Auflistung aller Messwerte wurde zu Gunsten der Lesbarkeit dieses Protokolls verzichtet.

### 4 Auswertung

#### 4.1 Errechnung von $\mu_{JT}$

Der *Joule-Thomson-Koeffizient* lässt sich leicht über das Verhältnis der Druck- zur Temperaturdifferenz errechnen:

$$\mu_{JT} = \frac{\Delta T}{\Delta p} \quad (14)$$

Dies wurde für jede Messung einzeln durchgeführt:

Druckdifferenz (mbar)	Temperaturdifferenz (K)	$\mu_{JT}$ (K/bar)
192,96	0,18	0,91
306,03	0,33	1,07
401,00	0,45	1,12
507,17	0,55	1,09
612,79	0,65	1,06
706,83	0,75	1,06
810,72	0,86	1,06

Tabelle 1: Messung mit  $CO_2$

Druckdifferenz (mbar)	Temperaturdifferenz (K)	$\mu_{JT}$ (K/bar)
185,44	0,13	0,68
285,95	0,13	0,44
380,00	0,15	0,40
506,80	0,20	0,39
614,66	0,20	0,33
703,04	0,22	0,31
799,62	0,24	0,30

Tabelle 2: Messung mit Luft

Druckdifferenz (mbar)	Temperaturdifferenz (K)	$\mu_{JT}$ (K/bar)
198,84	0,08	0,41
295,11	0,14	0,47
393,84	0,17	0,43
504,08	0,20	0,39
606,23	0,23	0,38
698,82	0,24	0,34
800,19	0,26	0,33

Tabelle 3: Messung mit Sauerstoff

Druckdifferenz (mbar)	Temperaturdifferenz (K)	$\mu_{JT}$ (K/bar)
207,42	0,14	0,67
312,26	0,12	0,38
400,30	0,17	0,44
504,69	0,19	0,38
614,54	0,20	0,32
697,84	0,20	0,29
806,87	0,23	0,28

Tabelle 4: Messung mit Stickstoff

Im Mittel ergeben sich daraus folgende *Joule-Thomson-Koeffizienten*:

$$\mu_{JT_{CO_2}} = 1,05 \text{ K/bar}$$

$$\mu_{JT_{Luft}} = 0,41 \text{ K/bar}$$

$$\mu_{JT_{O_2}} = 0,39 \text{ K/bar}$$

$$\mu_{JT_{N_2}} = 0,39 \text{ K/bar}$$

#### 4.2 Literaturwerte für $\mu_{JT}$

Gas	$\mu_{JT}$ (K/bar)
$CO_2$	1,10 (bei 300 K)
Luft	0,187 (bei 50° C)
$O_2$	0,31
$N_2$	0,27

Tabelle 5: Literaturwerte (aus P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2001, S. 1043 [3])

### 4.3 Diskussion der Werte von $\mu_{JT}$

Aus den *Joule-Thomson-Koeffizienten* der Gase, lässt sich die Stärke der nicht-idealen Verhaltensweisen der Gase erkennen. So zeigt  $\mu_{JT_{CO_2}} = 1,10$ , dass  $CO_2$  von den gemessenen Gasen die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen besitzt. Dies lässt sich sehr gut durch den vorhandenen internen Dipol dieser Verbindung erklären. Sauerstoff und Stickstoff liegen beim *Joule-Thomson-Koeffizienten* fast gleichauf, der etwas höhere (Literatur-)Wert beim Sauerstoff ist mit der besonderen Biradikalstruktur des Stoffes zu erklären. Allein der Literaturwert für die Luft lässt sich nicht so einfach erklären, wobei auch verschiedene Quellen verschiedene Werte angeben. Der in den Messungen ermittelte Wert erscheint aber logisch, da er vergleichsweise nah an den Werten für Sauerstoff und Stickstoff liegt, bedingt durch  $CO_2$  etwas höher. Insgesamt sind die gemessenen Werte recht gut, die Abweichung ist nie größer als 30%, wenn man davon absieht, dass die Literaturwerte zur Luft so stark schwanken. Die Messmethode ist also durchaus brauchbar.

### 4.4 Berechnung mittels Van-der-Waals-Gleichung

Über die vereinfachte Van-der-Waals-Gleichung kommt man für den *Joule-Thomson-Koeffizienten* auf folgende Gleichung:

$$\mu_{JT} = \frac{\left[ T \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]}{c_p} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p} \quad (15)$$

Dies ergibt folgende Werte:

$$\mu_{JT_{CO_2}} = 0,863 \text{ K/bar}$$

$$\mu_{JT_{O_2}} = 0,274 \text{ K/bar}$$

$$\mu_{JT_{N_2}} = 0,257 \text{ K/bar}$$

$$\mu_{JT_{Luft}} = 0,265 \text{ K/bar}$$

Wobei bei der Luft vom reinen verhältnismäßigen Verhalten der Bestandteile ausgegangen wurde. Die zu den Messungen und Literaturwerten recht verschiedenen Werte lassen sich durch die Vereinfachungen der Gleichung und der Einbeziehung von  $c_p$  gegeben aus idealen Bedingungen erklären ( $c_p = 7 \cdot \frac{1}{2}R$ ).

## 5 Literaturangaben

### Literatur

- [1] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 2004, 248 - 252
- [2] Artikel Joule-Thomson-Effekt. In: Wikipedia, Die freie Enzyklopädie. Bearbeitungsstand: 3. September 2006, 17:19 UTC. URL: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Joule-Thomson-Effekt&oldid=21019651> (Abgerufen: 5. September 2006, 18:19 UTC)
- [3] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 2001, 1030, 1043
- [4] G. Kortüm, H. Lachmann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, 7. Auflage, Verlag Chemie Weinheim 1981, S. 87-92