

Versuch 12: Joule-Thomson-Effekt

Durchführende: Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistentin: Katharina Meyer
Versuchsdatum: 27.10.2016
Datum der ersten Abgabe: 03.11.2017

Messergebnisse:

Temperatur/ °C	$N_2^{\text{Exp.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$CO_2^{\text{Exp.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$N_2^{\text{Th.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$CO_2^{\text{Th.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
0	1.20 ± 0.038	0.181 ± 0.022	0.031	0.071
20	1.01 ± 0.060	0.175 ± 0.024	0.027	0.064
50	0.710 ± 0.047	0.120 ± 0.013	0.021	0.055

Literaturwerte:

	$N_2^{\text{Lit.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$CO_2^{\text{Lit.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
0 °C	0.26^5	1.31^5
20 °C	0.25^4	1.12^4
50 °C	0.19^5	0.91^5

Inhaltsverzeichnis

1	Experimentelles	2
1.1	Experimenteller Aufbau	2
1.2	Durchführung	2
2	Auswertung	4
2.1	Berechnung des mittleren Joule-Thomson-Koeffizienten . . .	4
2.2	Herleitung c_v^{vib}	5
2.3	Berechnung von μ_{JT} aus der Virialgleichung	6
2.4	Fehlerrechnung	7
3	Diskussion	9
4	Anhang	10
5	Literaturverzeichnis	16

Kapitel 1

Experimentelles

1.1 Experimenteller Aufbau

- a) Gasanschluss
- b) Thermometer
- c) Gaseinlass
- d) Drosselstelle
- e) Differenzdruckmanometer
- f) Wärmebad
- g) Wärmetauscher
- h) ΔT -Messstelle

1.2 Durchführung

Es wurde eine Druckdifferenz von 0.1 atm eingestellt. Das Temperaturdifferenz-Messgerät wurde auf 0 gestellt. Es wurde in 0.2 atm Schritten bis zur einer Druckdifferenz von 1.7 atm erhöht und die Temperaturdifferenz nach 10 Sekunden Wartezeit notiert. Bei 1.7 atm wurde um 0.5 atm erhöht und die Temperatur gemessen. Von 1.75 atm wurde in 0.2 atm Schritten die Druckdifferenz erniedrigt und die Temperaturdifferenz notiert. Dieser Messvorgang wurde mit Stickstoff und Kohlenstoffdioxidgas bei Zimmertemperatur, dann bei 0 °C und zu letzt bei 50 °C durchgeführt.

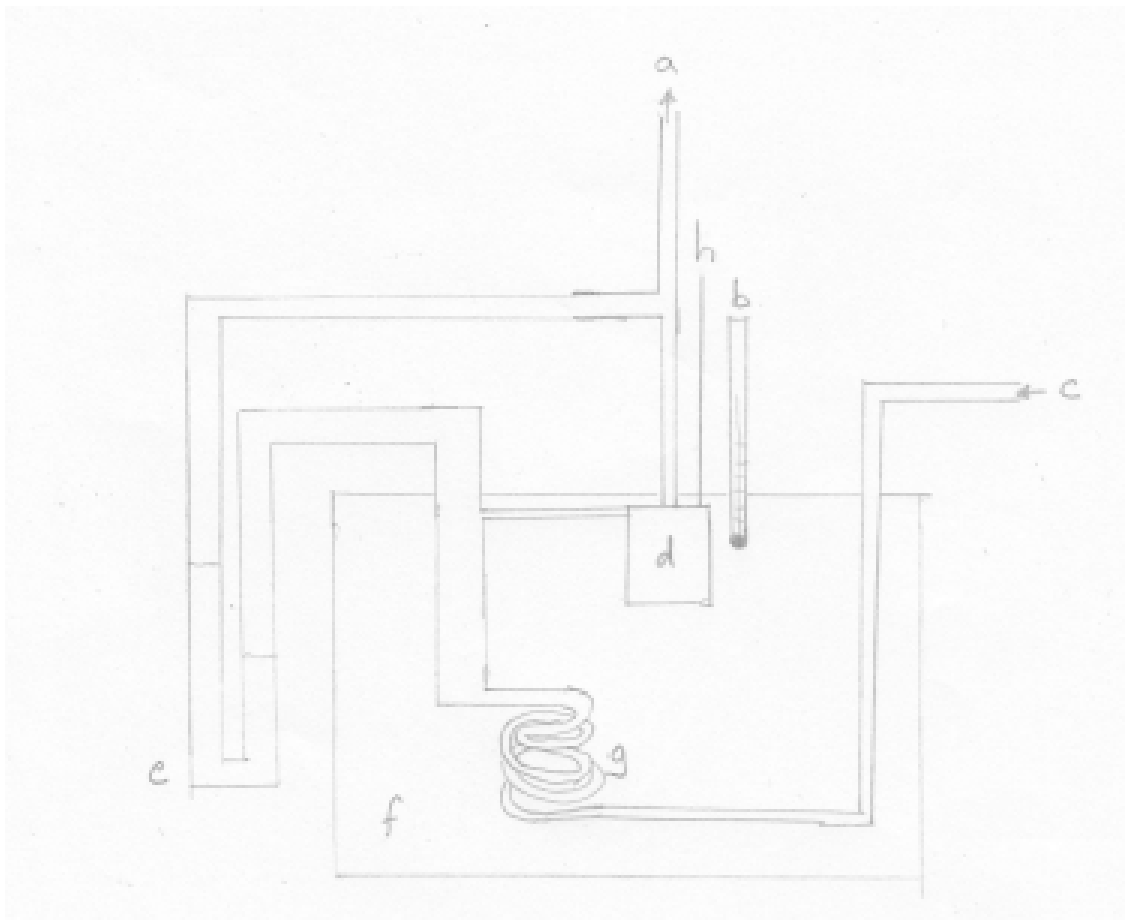


Abbildung 1.1: Versuchsaufbau.

Kapitel 2

Auswertung

2.1 Berechnung des mittleren Joule-Thomson-Koeffizienten

Der mittlere Joule-Thomson-Koeffizient entspricht der Steigung bei einer Auftragung von ΔT gegen Δp . Hierbei wird der Differentialquotient durch einen Differenzenquotienten ersetzt. Der Fehler ergibt sich als der Fehler der Auftragung.

$$T_1 - T_2 = \langle \mu_{JT} \rangle \cdot (p_1 - p_2) \quad (2.1)$$

Die sich ergebenden Steigungen sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet. Die Fehler wurden als Standardfehler der Auftragung berechnet. Die einzelnen Auftragungen sind im Anhang zu finden.

Tabelle 2.1: Experimentell bestimmt Joule-Thomson-Koeffizienten $\mu_{JT}^{\text{Exp.}}$

	T [K]	$\langle \mu_{JT}^{\text{Exp.}} \rangle / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\Delta \langle \mu_{JT}^{\text{Exp.}} \rangle / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
CO_2	273.25	1.20	0.038
	295.95	1.01	0.060
	323.95	0.710	0.047
N_2	273.25	0.181	0.022
	295.95	0.175	0.024
	323.95	0.120	0.013

2.2 Herleitung c_v^{vib}

Zur Berechnung von μ_{JT} wird neben tabellierten Größen vor allem die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p benötigt. Diese wiederum ergibt sich aus der molaren Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v :

$$c_p = c_v + R \quad (2.2)$$

Da Wärme in Form von Schwingungsenergie(Vibration), Rotationsenergie und Bewegungsenergie(Translation) von einzelnen Molekülen aufgenommen und somit gespeichert werden kann, liefern diese je ihren Beitrag zur molaren Wärmekapazität(die Energieaufnahme in Form von Elektronenanregung spielt in diesem Fall keine Rolle und wird daher vernachlässigt):

$$c_v = c_v^{\text{vib}} + c_v^{\text{rot}} + c_v^{\text{trans}} \quad (2.3)$$

Die einzelnen Beiträge ergeben sich je aus den Freiheitsgraden für Moleküle. Die sind je nach Atomzahl und Geometrie (linear/gewinkelt) unterschiedlich. N_2 und CO_2 sind beide linear und haben daher ähnliche Werte:

Tabelle 2.2: c_v -Wert der Translations, Rotation und Schwingung von N_2 und CO_2 .

	c_v^{vib}	c_v^{rot}	c_v^{trans}
N_2	$k_B T$	$k_B T$	$\frac{3}{2} k_B T$
CO_2	$4k_B T$	$k_B T$	$\frac{3}{2} k_B T$

Da die Schwingung erst bei sehr hohen Temperaturen vollständig angeregt ist, muss folgende Formel verwendet werden, die hier hergeleitet wird:

$$c_v^{\text{vib}} = R \cdot (h\nu\beta)^2 \frac{\exp(h\nu\beta)}{\exp(h\nu\beta) - 1} \quad (2.4)$$

mit $\beta = \frac{1}{k_B \cdot T}$.

Grundlage bildet die Vibrationszustandssumme des Systems:

$$Z_{\text{vib}} = \left[\frac{\exp(-\frac{h\nu}{2k_B T})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} \right]^N \quad (2.5)$$

Bei adiabatischer Prozessführung ist die Wärmezufuhr/-abgabe gleich der Änderung der inneren Energie. Die Vibrationszustandssumme steht mit letzterer folgendermaßen im Zusammenhang:

$$U_{vib} = -k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial T} = N \frac{h\nu}{2} + \frac{N h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} = U_m^{vib} = R\Theta \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta_{vib}}{T} - 1\right)} \right] \quad (2.6)$$

Mit

$$\Theta_{vib} = \frac{h\nu}{k_B} \quad (2.7)$$

Die Ableitung der molaren inneren Energie ergibt die molare Wärmekapazität:

$$c_v = \left. \frac{\partial U_m}{\partial T} \right|_V \quad (2.8)$$

Analog gilt:

$$c_v^{vib} = \left. \frac{\delta U_m^{vib}}{\delta T} \right|_V \quad (2.9)$$

Das ganze abgeleitet ergibt wiederum c_v^{vib} als herzuleitende Formel.

2.3 Berechnung von μ_{JT} aus der Virialgleichung

Der Unterschied eines realen Gases zum idealen Gas wird mittels Virialentwicklung beschrieben, wobei hier ein Abbruch nach dem 2. Virialkoeffizienten stattfindet.

$$pV_m = RT + B(T) \cdot p \quad (2.10)$$

Wie in obiger Gleichung gut zu sehen ist, bildet der 2. Virialkoeffizient einen Korrekturterm für den Druck im Bezug zum idealen Gasgesetz, der linear vom Druck abhängig ist. Der Joule-Thomson-Koeffizient kann in Abhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{\delta B}{\delta T} \Big|_p - B \right) \quad (2.11)$$

Hier wird mit der reduzierten Temperatur gerechnet. dh.:

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon} \quad (2.12)$$

ε ist hierbei eine Stoffkonstante der Einheit Kelvin, die für N_2 und CO_2 unterschiedliche Werte annimmt. Somit ist die redizierte Temperatur eine dimensionslose Größe, mit der sich leichter rechnen lässt.

Somit wird μ_{JT} letztendlich folgendermaßen berechnet:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T^* \frac{\partial B^*(T^*)}{\partial T^*} \Big|_p - B^*(T^*) \right) \quad (2.13)$$

Die Werte für $B^*(T^*)$ und $T^* \frac{dB^*(T^*)}{dT^*}$ pro T^* wurden einer Tabelle am Ende des Praktikumsskriptes entnommen.¹

Folgende Größen ergeben sich:

Tabelle 2.3: Theoretisch bestimmte Joule-Thomson-Koeffizienten $\mu_{JT}^{Th.}$ für N_2 und CO_2 .

	T [K]	c_p [$\frac{J}{K \cdot mol}$]	$< \mu_{JT}^{Th.} > [\frac{K}{bar}]$
N_2	273.25	37.4	0.031
	295.95	37.4	0.027
	323.95	37.4	0.021
CO_2	273.25	54.0	0.071
	295.95	54.0	0.064
	323.95	54.0	0.055

Da CO_2 drei unterschiedliche Schwingungsfrequenzen besitzt, wurde c_v^{vib} je berechnet und die Werte summiert.

2.4 Fehlerrechnung

Die Ungenauigkeit der Auftragung wurde mittels der Funktion *Linear Fit* des Programms *Origin 8.5G* bestimmt. Es wurde die Standerabweichung genutzt.

¹Hirschfelder, Curtiss, Bird, New York 1954

Die Ungenauigkeit der $\mu_{JT}^{\text{Th.}}$ wurden nicht bestimmt, da dieser Wert aus Literaturwerten bestimmt wurde.

Kapitel 3

Diskussion

Die Auswertungsergebnisse und die Literaturwerte sind in Tabelle 4 dargestellt.: Keiner der experimentell bestimmten Joule-Thomson-Koeffizienten ist

Tabelle 3.1: Literaturwerte des Joule-Thomson-Koeffizienten für N_2 und CO_2 bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur / °C	$N_2^{Exp.} / \frac{K}{bar}$	$CO_2^{Exp.} / \frac{K}{bar}$	$N_2^{Th.} / \frac{K}{bar}$	$CO_2^{Th.} / \frac{K}{bar}$	$N_2^{Lit.} / \frac{K}{bar}$	$CO_2^{Lit.} / \frac{K}{bar}$
0	0.181 ± 0.022	1.20 ± 0.038	0.031	0.071	0.26^5	1.31^5
20	0.175 ± 0.024	1.01 ± 0.060	0.027	0.064	0.25^4	1.12^4
50	0.120 ± 0.013	0.710 ± 0.047	0.021	0.055	0.19^5	0.91^5

dem entsprechenden Literaturwert nahe. Die bestimmten Koeffizienten sind kleiner als die Literaturwerte. Ursache hierfür könnte die Messmethode sein, die die Bestimmung der Temperaturdifferenz durch schwankende Werte und abnehmende Druckdifferenz nicht exakt ist.

Die theoretisch bestimmten Joule-Thomson-Koeffizienten unterscheiden sich vom Literaturwert um eine Zehnerpotenz. Die fehlerbehaftete Messgröße ist die Temperatur. Die aus diesen Messwerten tabellisierten Wert für T^* und $B(T^*)$ sind in großen Schritten aufgezeichnet, sodass die Ungenauigkeit der Temperatur auf diese Größe gering ist. Des Weiteren ist der Anteil der Ungenauigkeit auf den Wert der Wärmekapazität gering, wodurch die Abweichung der theoretisch bestimmten Koeffizienten nicht erklärt werden kann.

Kapitel 4

Anhang

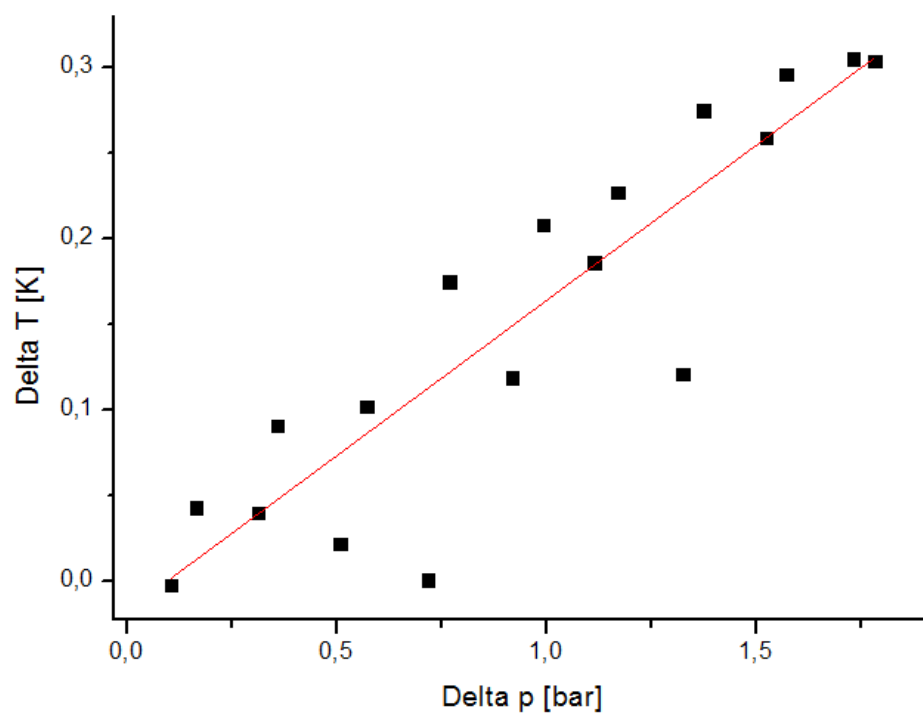


Abbildung 4.1: N_2 bei 0 °C.

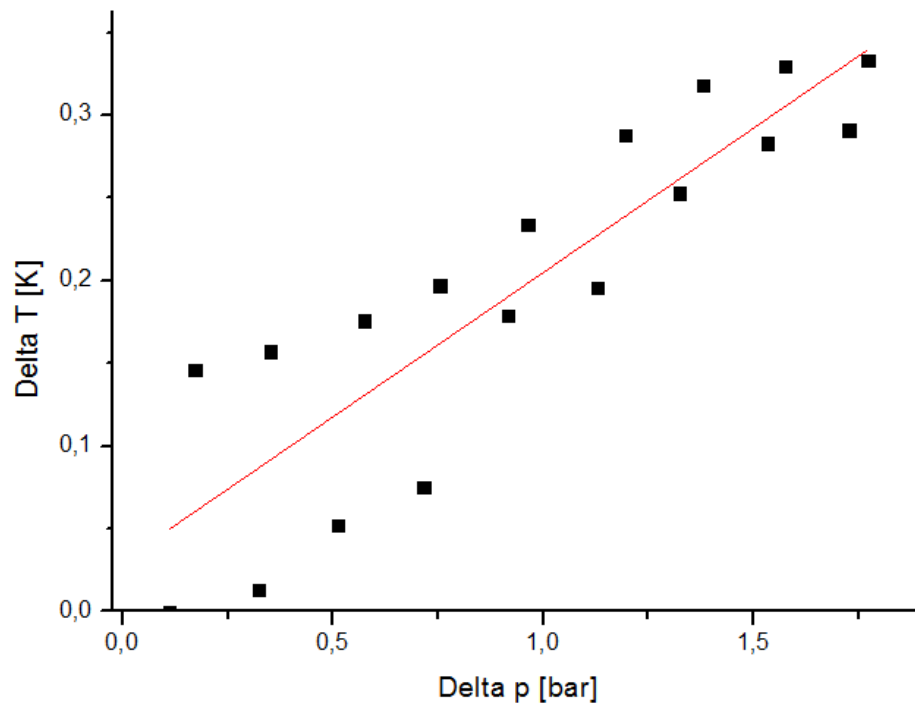


Abbildung 4.2: N_2 bei 20 °C.

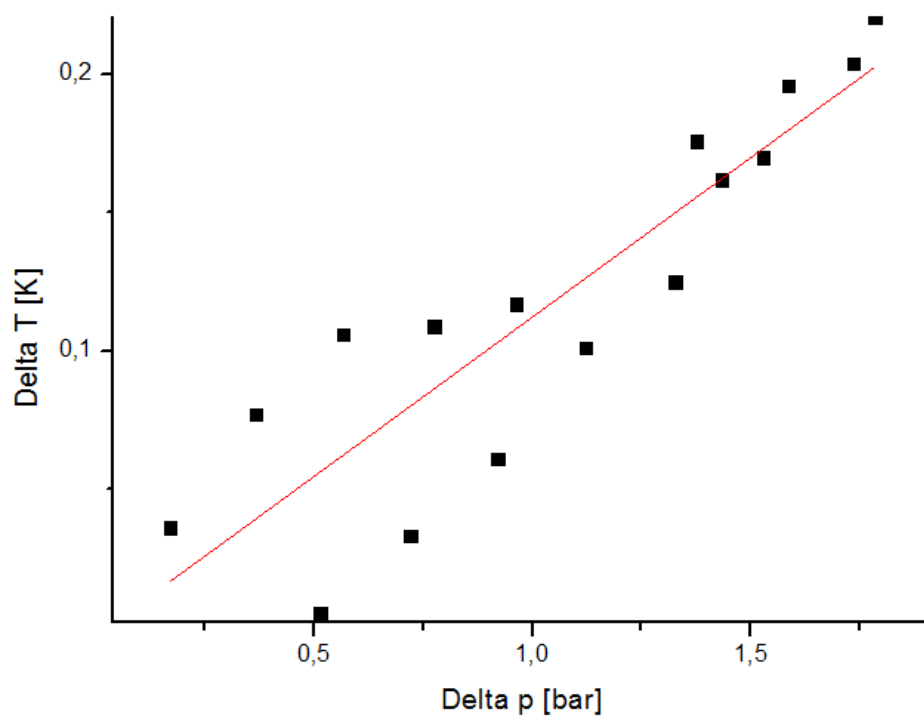


Abbildung 4.3: N_2 bei 50 °C.

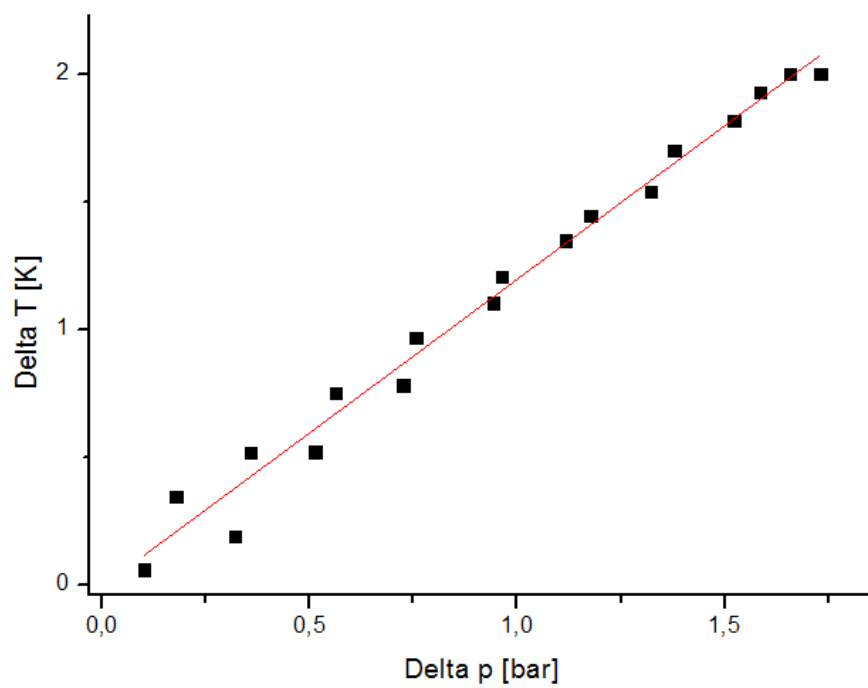


Abbildung 4.4: CO_2 bei 0 °C .

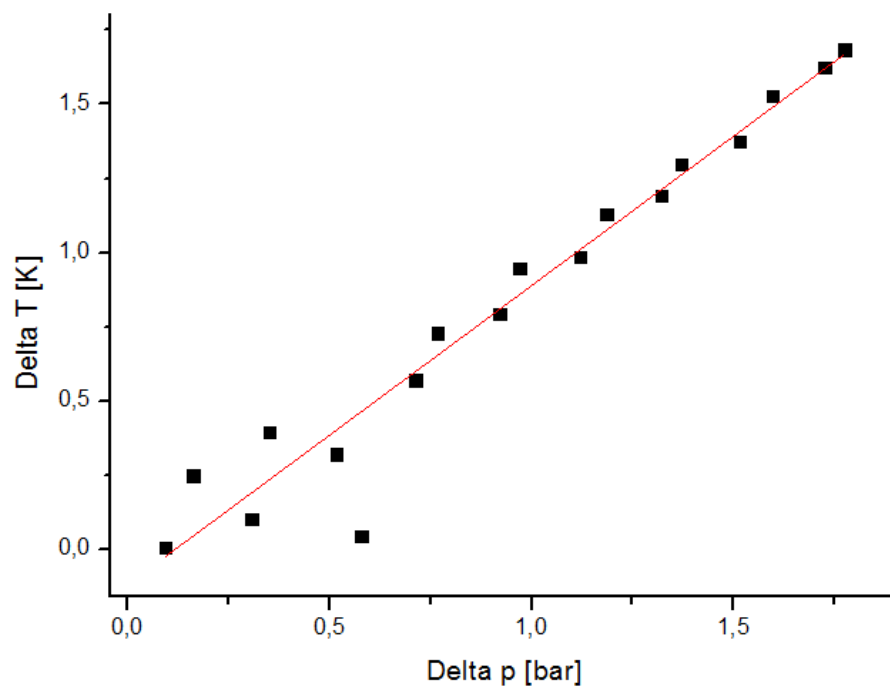


Abbildung 4.5: CO_2 bei 20°C .

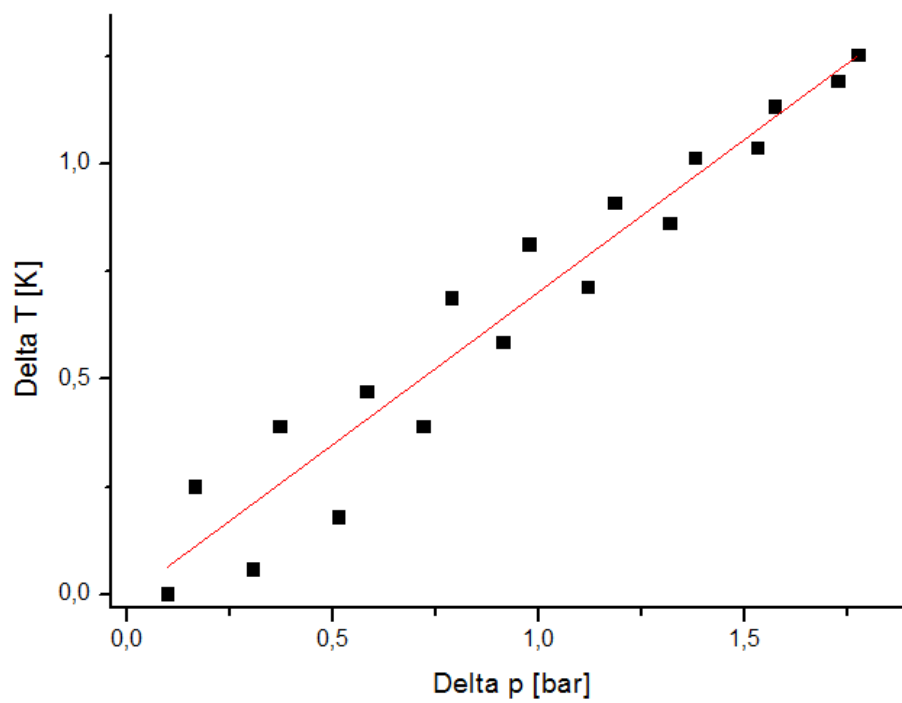


Abbildung 4.6: CO₂ bei 50 °C.

Kapitel 5

Literaturverzeichnis

- 1 Eckhold, Götz: *Praktikum I zur Physikalischen Chemie*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2014**.
- 2 Eckhold, Götz: *Statistische Thermodynamik*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2012**.
- 3 Eckhold, Götz: *Chemisches Gleichgewicht*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.
- 4 Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- 5 Zemansky: *Heat and Thermodynamics*, Mc Graw-Hill, New York, **1990**.