

Versuch 12:

Joule-Thomson-Effekt

Durchführende:	Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistentin:	Katharina Meyer
Versuchsdatum:	27.10.2016
Datum der ersten Abgabe:	03.11.2016
Datum der zweiten Abgabe:	14.11.2016
Datum der dritten Abgabe:	01.12.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Experimentelles	2
1.1	Experimenteller Aufbau	2
1.2	Durchführung	3
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	7
3	Diskussion	10
4	Anhang	13
5	Literaturverzeichnis	19

Kapitel 1

Experimentelles

1.1 Experimenteller Aufbau

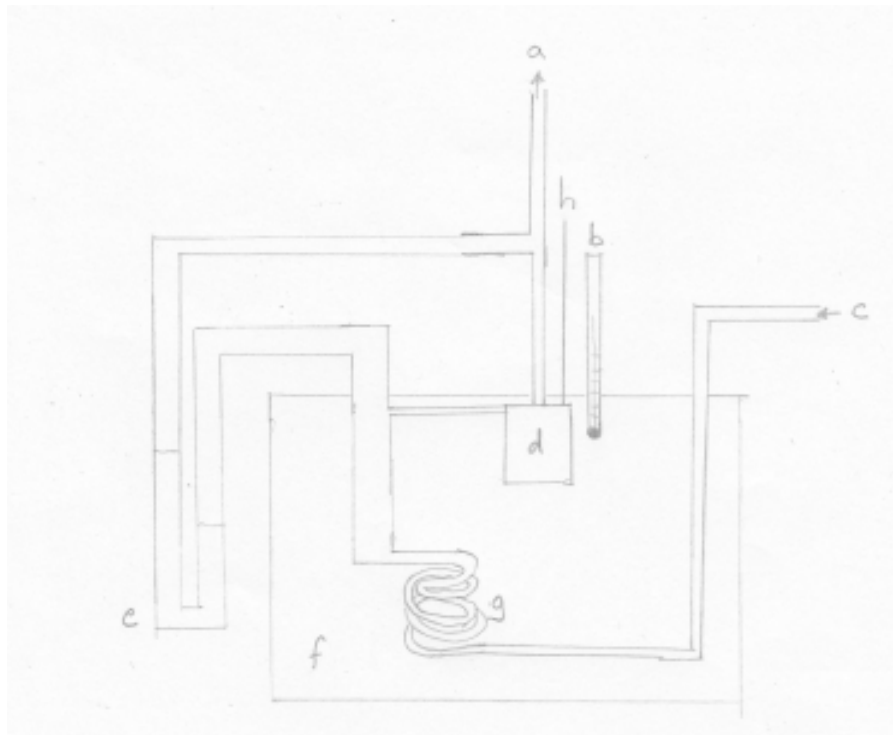


Abbildung 1.1: Versuchsaufbau.

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

1.2 Durchführung

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Joule-Thompson-Koeffizienten μ_{JT} von N_2 und CO_2 . Dabei wurde das jeweilige Gas isenthalp durch eine Drosselstelle expandiert und dabei Druck- und Temperaturänderung notiert.

Zu Beginn wurde eine Druckdifferenz von 0.1 atm eingestellt und das Temperaturdifferenz -Messgerät auf 0 geeicht. In 0.2 atm Druckdifferenz-Schritten wurde bis zur einer Druckdifferenz von 1.7 atm erhöht und die Temperaturdifferenz jeweils 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.

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.

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (2.1)$$

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 $\mu_{\text{JT, exp.}}$

	T [K]	$\langle \mu_{\text{JT, exp.}} \rangle / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
CO ₂	273.25	1.20 ± 0.04
	295.95	1.01 ± 0.06
	323.95	0.71 ± 0.05
N ₂	273.25	0.18 ± 0.02
	295.95	0.18 ± 0.02
	323.95	0.12 ± 0.01

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, wobei jedes Molekül $3N$ Freiheitsgrade hat. Die sind je nach Atomzahl und Geometrie (linear/gewinkelt) unterschiedlich. Für lineare Moleküle (2 Rotationsfreiheitsgrade) verbleiben noch $3N - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Translations- und Rotationsfreiheitsgrade steuern je $\frac{1}{2}R$ zu c_v hinzu; da die Vibration in potentielle und kinetische Energie aufteilbar ist, steuert jeder Vibrationsfreiheitsgrad $1R$ zur Wärmekapazität bei. So ergeben sich U und c_v (Tabelle 2.2).

$$U = \frac{1}{2} \cdot f \cdot N \cdot k_B \cdot T \quad (2.4)$$

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{2} \cdot f \cdot N \cdot k_B = \frac{1}{2} \cdot f \cdot R \quad (2.5)$$

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	R	R	$\frac{3}{2}R$
CO_2	$4R$	R	$\frac{3}{2}R$

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

$$c_v^{\text{vib}} = R \cdot (h\nu\beta)^2 \frac{\exp(h\nu\beta)}{\exp(h\nu\beta - 1)^2} \quad (2.6)$$

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

Grundlage bildet die Vibrationszustandssumme des Systems:

$$Z_{\text{vib}} = \left[\frac{\exp(-\frac{h\nu}{2k_B T})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} \right]^N \quad (2.7)$$

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

$$U_{\text{vib}} = -\frac{\partial \ln(Z_{\text{vib}})}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} \quad (2.8)$$

Zur Vereinfachung wird zuerst nur die Ableitung betrachtet:

$$\frac{\partial \ln(Z_{\text{vib}})}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\left(\frac{\exp(-\frac{h\nu}{2k_B T})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} \right)^N \right] = \frac{\partial}{\partial T} N \cdot \ln \left[\frac{\exp(-\frac{h\nu}{2k_B T})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} \right] \quad (2.9)$$

$$= N \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{h\nu}{2k_B T} - \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) \right) \right] \quad (2.10)$$

Die Ableitung des 2. Terms der Klammer erfolgt mittels Kettenregel mit $u(T) = 1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})$.

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{h\nu}{k_B T} \right) \right) = \frac{d \ln(u)}{du} \cdot \frac{du}{dT} = -\frac{1}{u} \cdot \frac{h\nu \cdot \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})}{k_B T^2} \quad (2.11)$$

$$= -\frac{h\nu}{k_B T^2} \cdot \frac{\exp(-\frac{h\nu}{k_B T})}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} = -\frac{h\nu}{k_B T^2 \cdot (\exp(\frac{h\nu}{k_B T}) - 1)} \quad (2.12)$$

Einsetzen des Ergebnisses aus Gleichung (2.12) in (2.10) und anschließend (2.8):

$$U_{\text{vib}} = k_{\text{B}} T^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} = \frac{N h \nu}{2} - \frac{N h \nu}{\exp(\frac{h \nu}{k_{\text{B}} T}) - 1} = R \Theta_{\text{vib}} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}) - 1} \right] \quad (2.13)$$

Dabei gilt $\Theta_{\text{vib}} = \frac{h \nu}{k_{\text{B}}}$ und $R = N \cdot k_{\text{B}}$.

Die Ableitung der molaren inneren Energie ergibt die molare Wärmekapazität. Auch hier muss die Ableitung mittels Kettenregel gebildet werden:

$$c_v = \left. \frac{\partial U_{\text{m}}}{\partial T} \right|_{\text{v}} = R \cdot \Theta_{\text{vib}} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}) - 1} \right] \quad (2.14)$$

$$= \frac{R \Theta_{\text{vib}}^2}{T^2} \cdot \frac{\exp(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T})}{(\exp(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}) - 1)^2} = R \cdot (h \nu \beta)^2 \frac{\exp(h \nu \beta)}{\exp(h \nu \beta - 1)^2} = c_v^{\text{vib}} \quad (2.15)$$

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.

$$p V_{\text{m}} = R T + B(T) \cdot p \quad (2.16)$$

Wie in Gleichung (2.17) gut zu sehen ist, bildet der 2. Virialkoeffizient einen linearen Korrekturterm für den Druck im Bezug zum idealen Gasgesetz. Der Joule-Thomson-Koeffizient kann in Abhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\mu_{\text{JT}} = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{\partial B(T)}{\partial T} \Big|_p - B(T) \right) \quad (2.17)$$

Hier wird mit der reduzierten Temperatur gerechnet (Gleichung 2.19).

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon} \quad (2.18)$$

ε ist dabei die Lennard-Jones- Potentialtiefe in der Einheit Kelvin. $B(T)$ hängt mit $B^*(T)$ zusammen (Gleichung 2.20).

Tabelle 2.3: Schwingungsfrequenzen.

	$\nu_1 [10^{13} \cdot \text{s}^{-1}]$	$\nu_{2/3} [10^{13} \cdot \text{s}^{-1}]$	$\nu_4 [10^{13} \cdot \text{s}^{-1}]$
N ₂	7,086	-	-
CO ₂	4,026	2,001	7,043

Tabelle 2.4: c_v^{vib} und c_v

	$T[\text{K}]$	ν_1	$c_v^{\text{vib}} [\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}]$ $\nu_2 = \nu_3$	ν_4	$c_v^{\text{vib}} [\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}]$ gesamt	$c_v [\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}]$
N ₂	273,3	0,005206	-	-	0,005206	20,79
	295,9	0,01146	-	-	0,01146	20,80
	324,0	0,02585	-	-	0,02585	20,81
CO ₂	273,3	0,3538	3,248	0,005399	6,856	27,64
	296,0	0,5194	3,696	0,01189	7,922	28,71
	324,0	0,7638	4,192	0,02663	9,174	29,96

$$B(T) = b_0 \cdot B^*(T^*) = \frac{2}{3} \cdot \pi N_L \sigma^3 \cdot B^*(T^*) \quad (2.19)$$

Somit wird μ_{JT} letztendlich folgendermaßen berechnet:

$$\mu_{\text{JT}} = \frac{1}{c_p} \left(b_0 \cdot T^* \frac{\partial B^*(T^*)}{\partial T^*} \Big|_p - b_0 \cdot B^*(T^*) \right) \quad (2.20)$$

Die Rechnung liefert die theoretischen Werte der Joule-Thomson-Koeffizienten zu den gemessenen Temperaturen. Alle anderen Größen der Rechnung wurden dem Praktikumsskript entnommen, auch $B^*(T^*)$ und $T^* \frac{dB^*(T^*)}{dT^*}$ pro T^{*1} . Für die Rechnung müssen die Kreisfrequenzen ω aus dem Praktikumsskript in Schwingungsfrequenzen ν umgerechnet werden (Gleichung (2.22)). Die Werte sind in Tabelle (2.3) dargestellt.

$$\nu = \omega \cdot c \quad (2.21)$$

Da CO₂ 4 Schwingungsfreiheitsgrade besitzt, wurde c_v^{vib} für jede Schwingung berechnet und die Werte summiert. Einsetzen in Gleichung (2.6) und (2.3) liefert die Ergebnisse aus Tabelle (2.4).

¹Hirschfelder, Curtiss, Bird, New York 1954

Durch Einsetzen in Gleichung (2.2) und (2.21) ergeben sich für c_p und $\langle \mu_{\text{JT, th.}} \rangle$ folgende Werte :

Tabelle 2.5: Theoretisch bestimmte Joule-Thomson-Koeffizienten $\langle \mu_{\text{JT, th.}} \rangle$ für N_2 und CO_2 .

	T [K]	c_p [$\frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$]	$\langle \mu_{\text{JT}}^{\text{th.}} \rangle$ [$\frac{\text{K}}{\text{bar}}$]
N_2	273.25	29,11	0,0396
	295.95	29,11	0,0345
	323.95	29,13	0,0272
CO_2	273.25	35,96	0,106
	295.95	37,02	0,0926
	323.95	38,28	0,0771

Kapitel 3

Diskussion

Die Auswertungsergebnisse und die Literaturwerte sind in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.1: Werte des Joule-Thomson-Koeffizienten für N₂.

Temperatur/ °C	$\mu_{\text{N}_2,\text{exp.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{N}_2,\text{th.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{N}_2,\text{Lit.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
0,1	$0,18 \pm 0,02$	0,252	$0,26^1$ (für 0° C)
22,7	$0,18 \pm 0,02$	0,220	$0,25^2$ (für 25° C)
50,8	$0,12 \pm 0,01$	0,173	$0,19^1$ (für 50° C)

Tabelle 3.2: Werte des Joule-Thomson-Koeffizienten für CO₂.

Temperatur/ °C	$\mu_{\text{CO}_2,\text{exp.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{CO}_2,\text{th.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$\mu_{\text{CO}_2,\text{Lit.}} / \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
0,1	$1,20 \pm 0,04$	1,21	$1,31^1$ (für 0° C)
22,8	$1,01 \pm 0,06$	1,05	$1,12^2$ (für 25° C)
50,8	$0,71 \pm 0,05$	0,88	$0,91^1$ (für 50° C)

Ein Vergleich mit den Literaturwerten ist schwierig, da diese für leicht andere Temperaturen gelten. Jedoch ist erkennbar, dass die theoretischen ermittelten Werte für den Joule-Thomson-Koeffizienten deutlich weniger vom Literaturwert abweichen als die experimentellen Werte. Die experimentellen Werte sind systematisch zu klein. **Gründe hierfür sind**
Die theoretisch ermittelten Joule-Thomson-Koeffizienten für N₂ liegen nicht innerhalb der Fehlergrenzen der experimentell ermittelten Werte.

————— Die Abweichung der Literaturwerte zu den theoretischen Werten dagegen ist ebenfalls positiv, aber nicht ganz so groß.

⁰¹Zemansky: *Heat and Thermodynamics*, Mc Graw-Hill, New York, **1990**.

⁰²Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

Für CO_2 ist die Messung anscheinend deutlich genauer verlaufen; die theoretischen Werte liegen bis auf den letzten Wert innerhalb der Fehlergrenzen und auch die Abweichung zu den Literaturwerten ist deutlich geringer. Allerdings muss der Vergleich auch mit Vorsicht erfolgen, da die Temperaturen nicht ganz übereinstimmen.

Für N_2 sind die Fehlergrenzen auf jeden Fall zu klein bzw. die Messung zu ungenau. Ein zu geringer Wert bedeutet, dass die gemessene Temperaturänderung zu klein oder die Druckänderung zu groß war. Das kann auf schlechte Isolierung zurückzuführen sein. Undichtigkeit der Apparatur ist eher unwahrscheinlich; sonst wären die Werte zu groß. Auffällig ist dennoch bei den Auftragungen die starke Streuung der Werte und der dennoch kleine Fehler. Bei N_2 ist die Streuung deutlich größer. Durch die schwankenden Temperaturwerte und die abnehmende Druckdifferenz war die Messung außerdem sehr ungenau.

Die Abweichung der theoretischen Joule-Thomson-Koeffizienten von den Literaturwerten ist weniger stark. Hier wurde auch lediglich mit einer fehlerbehafteten Größe gerechnet, der Temperatur. Der Fehler war relativ gering, wurde jedoch durch das tabellarische Ablesen der zu T^* zugehörigen B^* und $T^* \cdot \frac{\partial B^*(T^*)}{\partial T^*}$ -Werte deutlich verfälscht. Am Schluss wurde das Ergebnis auf 3 signifikante Stellen angegeben, allerdings konnte nur mit Werten gerechnet werden, die T^* ungefähr entsprechen. An dieser Stelle wäre es sinnvoller, eine Formel zur Berechnung der zugehörigen B^* und $T^* \cdot \frac{\partial B^*(T^*)}{\partial T^*}$ -Werte zu verwenden.

Der Joule-Thomson-Koeffizient ist für ideale Gase $= 0$ und demnach leichter zu bestimmen, je mehr die Gase vom idealen Verhalten abweichen. Wahrscheinlich sind die Werte von N_2 so unterschiedlich, da es sich aufgrund der geringeren Masse und unpolaren Bindung im Gegensatz zu CO_2 eher ideal verhält und die Messung sehr sensibel ist; dh. sich Störfaktoren viel stärker auswirken als bei CO_2 . Dies ist auch daran erkennbar, dass μ_{JT} für N_2 viel kleiner, d.h. viel näher am idealen Verhalten ist als μ_{JT} für CO_2 .

Bei beiden Gasen sinkt μ_{JT} auch mit steigender Temperatur, d.h. durch die ohnehin schon schnellere Bewegung der Teilchen ist die Abweichung vom idealen Verhalten geringer und auch die Temperaturabsinkung bei Expandieren geringer.

Außerdem kann auch infrage gestellt werden, inwieweit diese Messmethode sinnvoll ist. Dadurch, dass der Differenzialquotient zu einem Differenzenquotienten integriert wird, wird zur Berechnung angenommen, dass μ_{JT} nur temperaturabhängig ist, dh. die Temperaturänderung pro Druckänderung immer

dieselbe. Besonders bei den N_2 -Auftragungen wird deutlich, dass diese Näherung zu groß ist.

Kapitel 4

Anhang

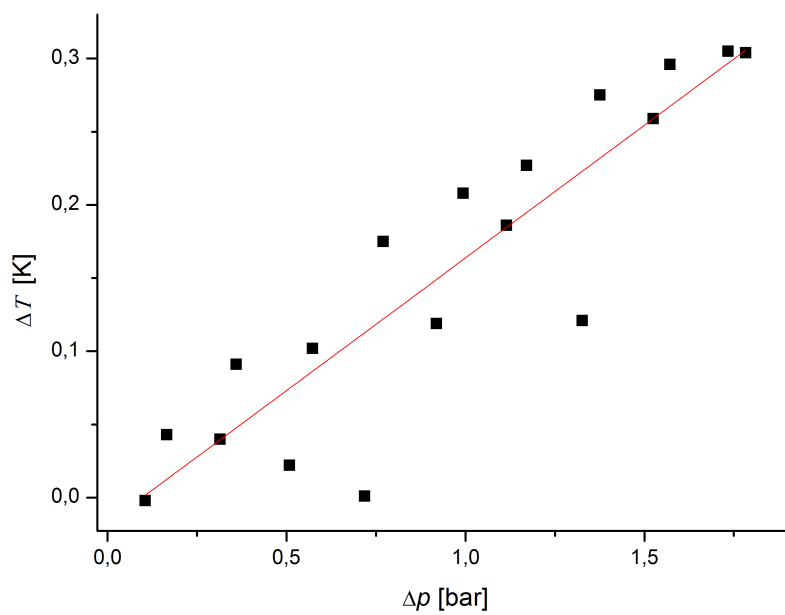


Abbildung 4.1: N₂ bei 0,1 °C.

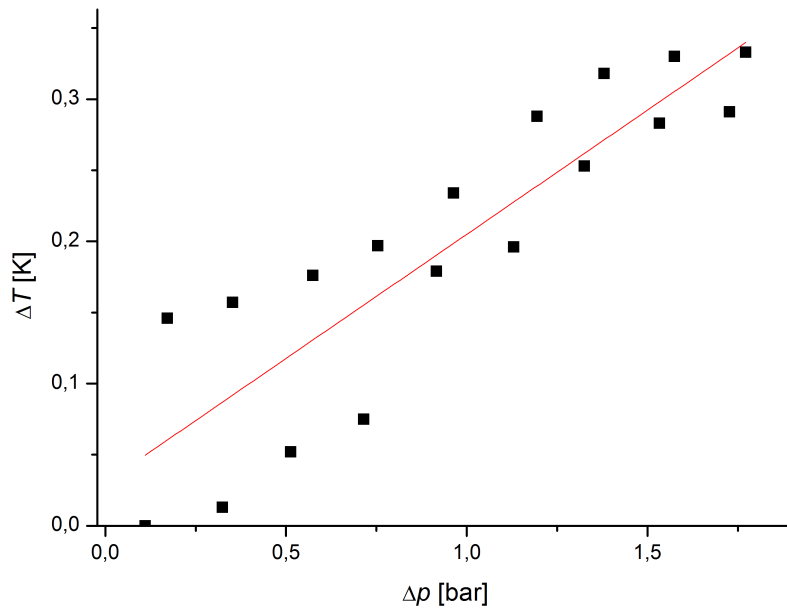


Abbildung 4.2: N_2 bei 22,7 °C.

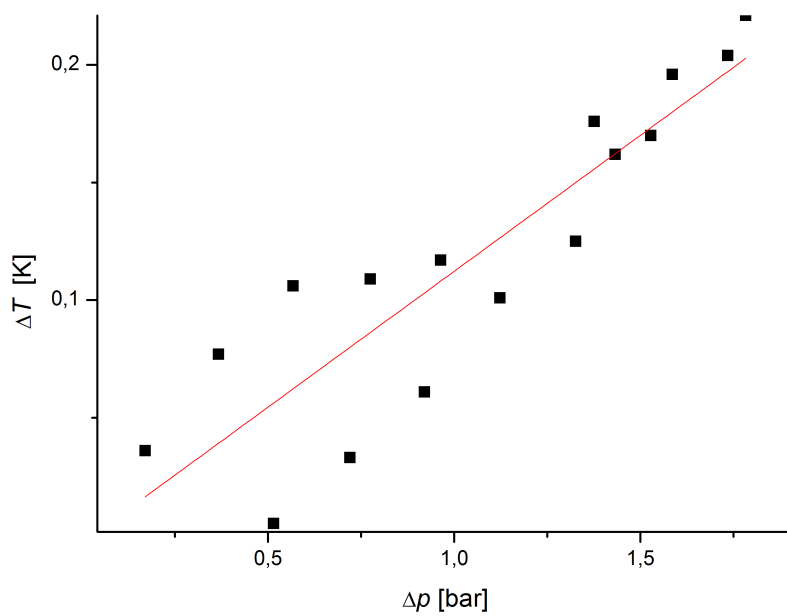


Abbildung 4.3: N_2 bei $50,8\text{ °C}$.

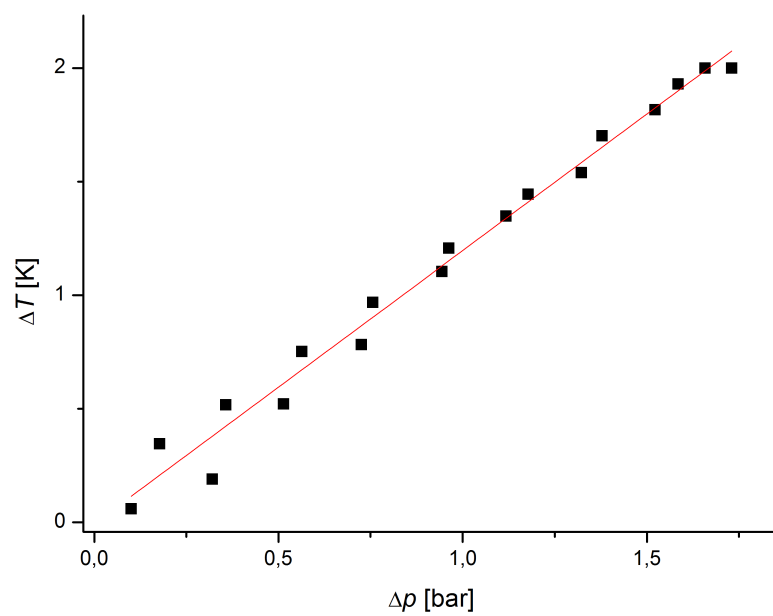


Abbildung 4.4: CO₂ bei 0,1 °C.

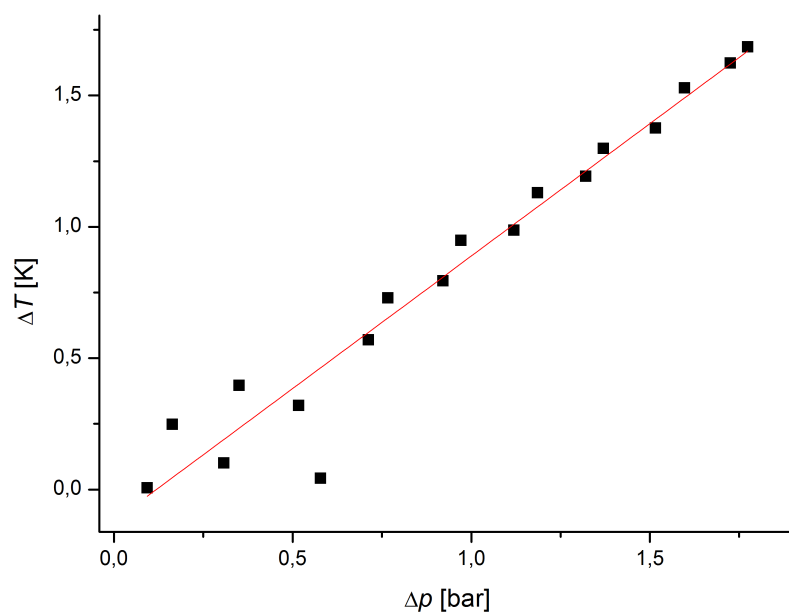


Abbildung 4.5: CO₂ bei 22,8 °C.

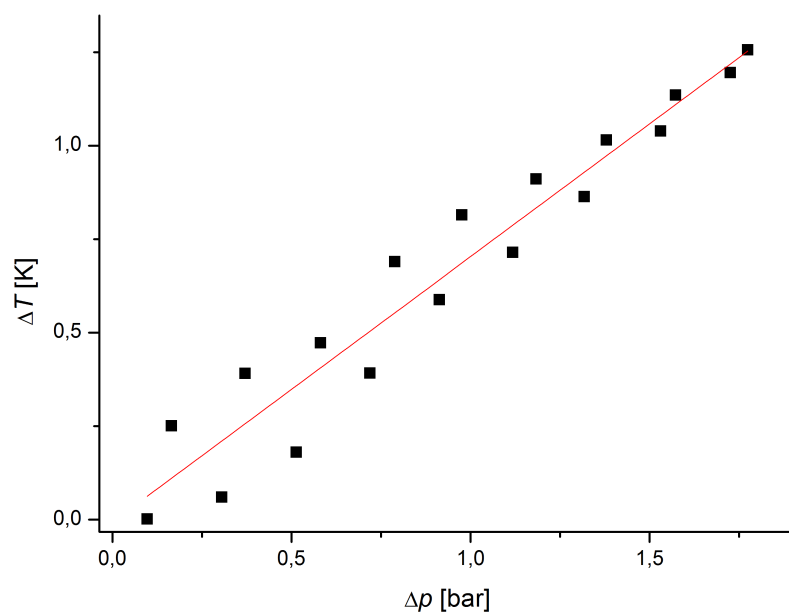


Abbildung 4.6: CO₂ bei 50,8 °C.

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**.