

Versuch 12: Joule-Thomson-Effekt

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

TestGithub

Messwerte:

Literaturwerte:

$$M_{\text{Campher}} = 152,23 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{KCl}} = 74,55 \text{ g mol}^{-1}$$

²Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/Campher>, aufgerufen am 31.12.16

²Quelle: <http://www.chemie.de/lexikon/Kaliumchlorid.html>, aufgerufen am 31.12.16

Inhaltsverzeichnis

1	Experimenteller Aufbau	3
2	Auswertung	4
2.1	Berechnung des mittleren Joule-Thomson-Koeffizienten	4
2.2	Herleitung c_v^{vib}	4
2.3	Berechnung von μ_{JT} aus der Virialgleichung	6
2.4	Fehlerrechnung	7
2.5	Vergleich mit den Literaturwerten	7
3	Diskussion	7
4	Anhang	7
4.1	Literaturverzeichnis	8

1 Experimenteller Aufbau

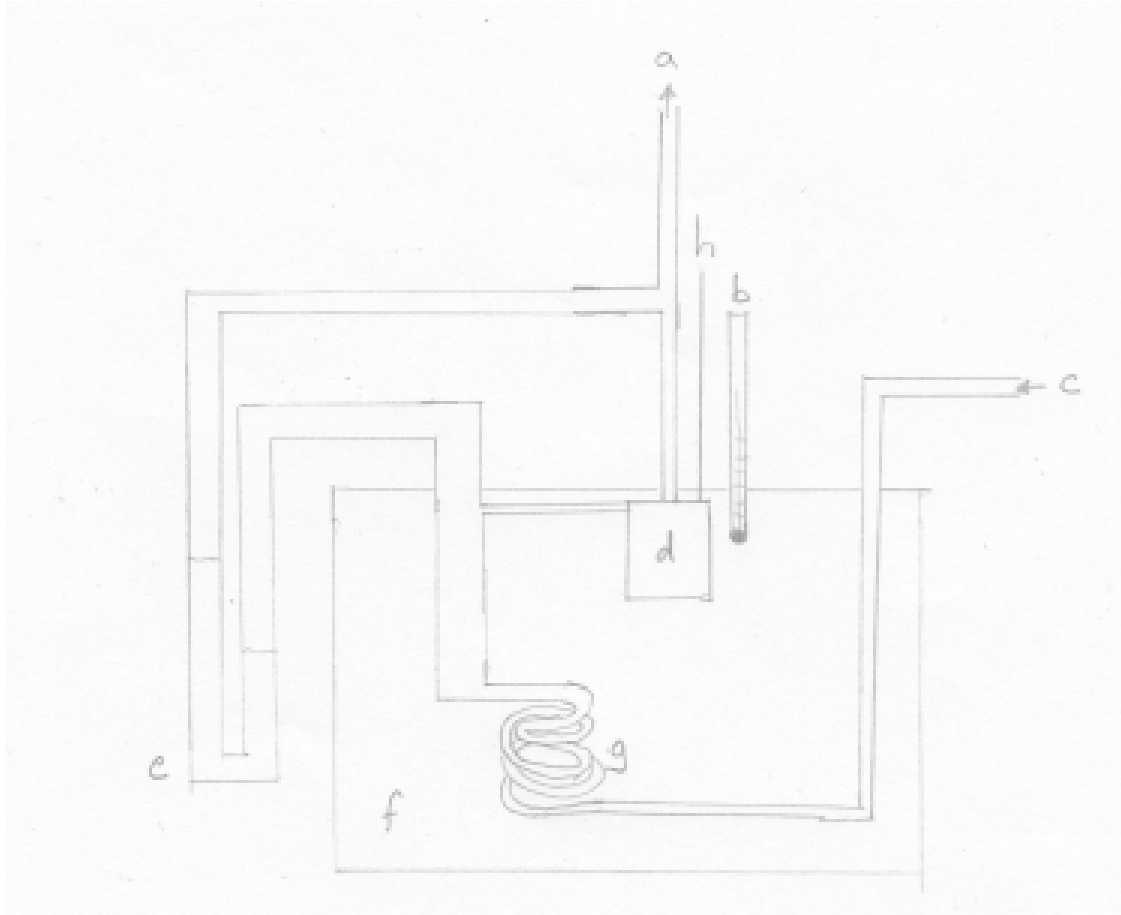


Abbildung 1: Versuchsaufbau.

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

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.

$$T_1 - T_2 = \langle \mu_{JT} \rangle \cdot (p_1 - p_2) \quad (1)$$

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.

	T [K]	$\langle \mu_{JT} \rangle [10^{-5} \cdot \frac{\text{K}}{\text{bar}}]$	$\Delta \langle \mu_{JT} \rangle [10^{-7} \cdot \frac{\text{K}}{\text{bar}}]$
CO_2	273,25	1,20	3,80
	295,95	1,01	5,97
	323,95	0,710	4,67
N_2	273,25	0,181	2,20
	295,95	0,175	2,35
	323,95	0,120	1,30

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 :

$$c_p = c_v + R \quad (2)$$

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):

$$c_v = c_v^{\text{vib}} + c_v^{\text{rot}} + c_v^{\text{trans}} \quad (3)$$

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

	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	$4k_B T$	$k_B T$	$\frac{3}{2} k_B T$

beide linear und haben daher ähnliche Werte:

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

$$c_v^{\text{vib}} = R \cdot (hv\beta)^2 \frac{\exp(hv\beta)}{\exp(hv\beta - 1)^2} \quad (4)$$

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

Grundlage bildet die Vibrationszustandssumme des Systems:

$$Z_{\text{vib}} = \left[\frac{\exp(-\frac{hv}{2k_B T})}{1 - \exp(-\frac{hv}{k_B T})} \right]^N \quad (5)$$

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

$$U_{\text{vib}} = -k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} = N \frac{hv}{2} + \frac{N hv}{\exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right) - 1} = U_m^{\text{vib}} = R \Theta \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} - 1)} \right] \quad (6)$$

Mit

$$\Theta_{\text{vib}} = \frac{hv}{k_B} \quad (7)$$

Die Ableitung der molaren inneren Energie ergibt die molare Wärmekapazität:

$$c_v = \left. \frac{\partial U_m}{\partial T} \right|_v \quad (8)$$

Analog gilt:

$$c_v^{\text{vib}} = \left. \frac{\delta U_m^{\text{vib}}}{\delta T} \right|_V \quad (9)$$

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.

$$pV_m = RT + B(T) \cdot p \quad (10)$$

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:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T \left. \frac{\delta B}{\delta T} \right|_p - B \right) \quad (11)$$

Hier wird mit der reduzierten Temperatur gerechnet. dh.:

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon} \quad (12)$$

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:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(T^* \left. \frac{\partial B^*(T^*)}{\partial T^*} \right|_p - B^*(T^*) \right) \quad (13)$$

Die Werte für $B^*(T^*)$ und $T^* \frac{dB^*(T^*)}{dT^*}$ pro T^* wurden einer Tabelle am Ende des Praktikums skriptes entnommen.³

Folgende Größen ergeben sich:

Da

³Hirschfelder, Curtiss, Bird, New York 1954

	T [K]	$c_p \left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$	$< \mu_{JT} > \left[\frac{\text{K}}{\text{bar}} \right]$
N_2	273,25	37,4	
	295,95	37,4	
	323,95	37,4	
CO_2	273,25	24,9	
	295,95	24,9	
	323,95	24,9	

2.4 Fehlerrechnung

Nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung

$$\Delta f = \sqrt{\sum_i \left(\frac{d}{dx_i} \right)^2 \cdot \Delta x_i^2} \quad (14)$$

ergibt sich für μ_{JT} folgender Fehler:

2.5 Vergleich mit den Literaturwerten

3 Diskussion

Diskussion vom Endergebnis und seiner Genauigkeit Vergleich mit Literaturwerten kritische Analyse des Experiments

4 Anhang

4.1 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**.