

Versuch W3: Der Joule-Thomson-Effekt

Aufgaben:

Bestimmen Sie den Joule-Thomson Koeffizienten für N_2 und CO_2 !

Grundlagen:

- Zustandsgleichung idealer und realer Gase, van-der-Waals Gas
- Innere Energie, adiabatische Zustandsänderung
- Kalorische Zustandsgleichung des idealen und realen Gases

Bei idealen Gasen ist die innere Energie allein von der Temperatur abhängig. Reale Gase gewinnen auch durch Volumenänderung (ohne Aufnahme oder Abgabe von Arbeit) innere Energie. Man bezeichnet diese Erscheinung als Joule-Thomson-Effekt.

Das Gay-Lussacsche Theorem sagt aus, dass ein ideales Gas durch Änderung des Volumens V keine Änderung der inneren Energie erfährt, sofern die Temperatur T konstant bleibt:

$$\boxed{\frac{\Delta U}{\Delta V} = 0 \quad (T = \text{const.})} \quad (1)$$

Dieses Gesetz gilt für reale Gase nicht, da zwischen den Molekülen Kohäsionskräfte existieren, die entfernungs- und damit volumenabhängig sind. So gilt etwa für ein **van-der-Waals Gas**:

$$\boxed{\frac{\Delta U}{\Delta V} = \frac{a}{V^2}} \quad (2)$$

Dabei ist $a/V^2 \cdot \Delta V$ die Änderung der potentiellen Energie der Kohäsionskräfte (a – erster van-der-Waals Koeffizient). Diese potentielle Energie ist negativ und strebt mit zunehmender Expansion gegen Null. Bei realen Gasen muss also die innere Energie U bei zunehmendem Volumen V wachsen. Erfolgt die Expansion adiabatisch ($Q = 0$), also bei unveränderter Gesamtenergie (Enthalpie) H und ohne äußere Arbeit zu verrichten ($\Delta V_{ges} = 0$), so bleibt die innere Energie insgesamt unverändert. Dies hat zur Folge, dass die Zunahme an potentieller Energie auf Kosten der thermokinetischen Energie erfolgt, was damit zur Abkühlung des Gases führt.

Experimentell wird das dadurch realisiert, dass ein poröser Stopfen durchströmt wird (**Drosselung**, s. Abb. 1).

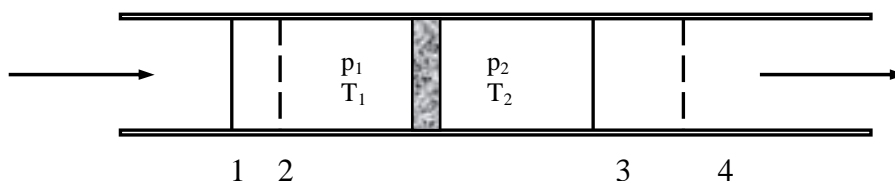


Abb. 1: Drosselung und Joule-Thomson Effekt

An dem Stopfen stellt sich ein stationäres Druckgefälle $p_2 - p_1$ ein. Schließt man Wärmeverluste nach außen ebenso aus wie Reibung bei der Gasströmung, so gilt für die Gesamtenergie (Enthalpie) H , die aus innerer Energie U und Verdrängungsarbeit pV besteht:

$$\boxed{H_1 = U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 = H_2} \quad (3)$$

Dabei ist $p_1 V_1$ bzw. $p_2 V_2$ die Arbeit, die ein gedachter Kolben bei der Strömung einer kleinen Gasmenge durch die Positionsänderung von Stellung 1 nach 2 bzw. Stellung 3 nach 4 (s. Abb. 1) leistet. Bei realen Gasen ist die Verdrängungsarbeit $p_1 V_1$ verändert gegenüber der Verdrängungsarbeit $p_2 V_2$. Hier gilt: $p_1 V_1 < p_2 V_2$. Das bedeutet, dass permanent Verdrängungsarbeit geleistet und abgeführt wird: $U_1 > U_2$. Die Energiequelle dieser Arbeit ist das molekulare Wechselwirkungspotential. Durch die Volumenvergrößerung steigt der potentielle Anteil der inneren Energie auf Kosten des thermokinetischen Anteils. Das hat zur Folge, dass das Gas die Drosselstelle abgekühlt verlässt:

$$T_2 < T_1 \quad .$$

Man bezeichnet diesen Zusammenhang als Joule-Thomson Effekt und nennt den Koeffizienten

$$\boxed{\mu = \frac{T_1 - T_2}{p_1 - p_2}} \quad (4)$$

Joule-Thomson Koeffizienten. Dieser Koeffizient ist in der Regel druck- und temperaturabhängig. Für ein van-der-Waals Gas beträgt der Koeffizient

$$\boxed{\mu_{\text{vdW}} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}} \quad (5)$$

dabei ist c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck und R die molare Gaskonstante. Im Experiment werden die Joule-Thomson Koeffizienten von CO_2 und N_2 mit dem beschriebenen Drosselversuch ermittelt.

Literatur:

Stroppe, Physik:

- 20.1 Die van-der-Waalssche Zustandsgleichung. Gasverflüssigung
- 20.2 Joule-Thomson-Effekt. Erzeugung tiefer Temperaturen

Recknagel, Physik - Wärmelehre:

- 4.2, 5.1 – 5.7
- 5.12 Gedrosselte Entspannung und Joule-Thomson-Effekt

Grimsehl, Lehrbuch der Physik – Band 1:

- 12.1, 12.8, 14.1

Testfragen:

1. Was verstehen Sie unter dem Modell des idealen Gases? Unter welchen Bedingungen sind Korrekturen des Modells erforderlich?
2. Erläutern Sie die thermische Zustandsgleichung idealer Gase! Welche Korrekturen werden bei Verwendung des allgemeineren Modells des VAN-DER-WAALS-Gases vorgenommen?
3. Vergleichen Sie die kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases mit der des VAN-DER-WAALS-Gases! Woher genau kommen die Unterschiede?
4. Beschreiben Sie auf 3. aufbauend das Grundprinzip des JOULE-THOMSON-Effektes!

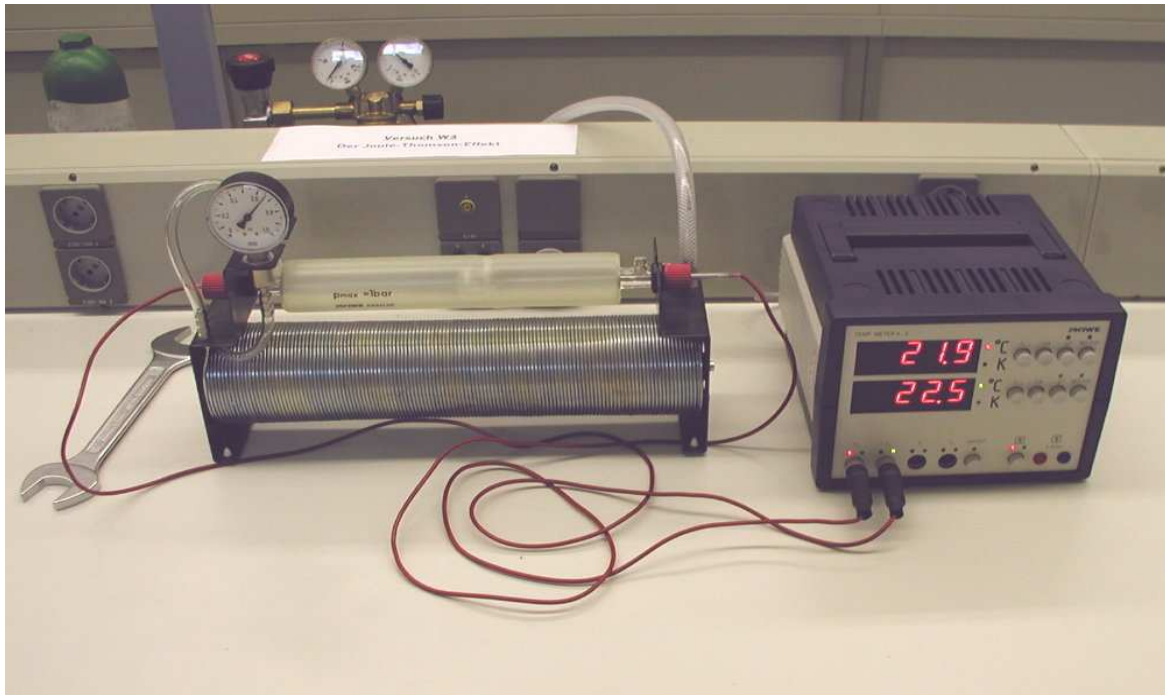
Hinweise zur experimentellen Durchführung:

Abb. 2 Versuchsaufbau

Schalten Sie zu Beginn das **Temperaturmessgerät** ein.

Studieren Sie die Betriebsanleitung für die **Joule-Thomson-Apparatur**, das **Temperaturmessgerät** und das **Druckminderventil**.

Der Versuchsaufbau erfolgt entsprechend Abb. 2. Schließen Sie die Stahlflaschen immer nur **in Anwesenheit des Assistenten** an! Verfahren Sie dabei genau nach der **Betriebsanleitung**! Auf jeder Seite des Glaszylinders ist ein Thermofühler in das Gerät zum Joule-Thomson Effekt eingeführt und durch Andrehen der Überwurfmutter so fixiert worden, dass sich die Spitze wenige Millimeter vor der Fritte (Stopfen) befindet. Der Thermofühler auf der Druckseite wird an den Eingang 1 und den Thermofühler auf der drucklosen Seite an Eingang 2 des Temperaturmessgerätes angeschlossen. **Kontrollieren** Sie den richtigen Sitz der **Messfühler**.

Stellen Sie das Temperaturmessgerät auf **Differenztemperaturmessung** ein. Beginnen Sie mit einer **Anfangsdruckdifferenz** von **100 kPa**. Kontrollieren Sie nochmals, ob alle Anschlussstellen dicht sind (fast **geräuschloser Betrieb**!). Ziehen Sie ansonsten die Schlauchschellen nach. Beachten Sie dabei, dass sich bei Änderung des Druckes am Druckminderventil die Druckdifferenz am Manometer der Apparatur mit zeitlicher Verzögerung einstellt! Warten Sie ca. 3 min, bis das Gas die gesamte Apparatur durchströmt hat.

Korrigieren Sie zwischendurch bei Notwendigkeit die Druckdifferenz!

Beobachten Sie den Wert der **Temperaturdifferenz** zwischen den beiden Messstellen und protokollieren Sie diesen Wert **10x im Abstand von 5s** (**Vorzeichen** der Temperaturdifferenz beachten!).

Verringern Sie anschließend die **Druckdifferenz schrittweise um 20 kPa** bis auf **20 kPa** und wiederholen die Prozedur der **Temperaturdifferenzmessung** für jeden Druckwert. Warten Sie dabei nach jeder Druckänderung bis zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes ca. 2 min. Schließen Sie die Ventile gemäß **Punkt 5 der Betriebsanleitung**.

Wiederholen Sie den Versuch mit **Kohlendioxid**! Warten Sie beim Wechsel des Gases wiederum ca. 3 min, bis das Gas die gesamte Apparatur durchströmt hat.

Lesen Sie die **Raumtemperatur** ab.

Hinweise zur Auswertung der Messergebnisse:

Stellen Sie die Messwerte **tabellarisch** und **graphisch** dar. Tragen Sie dazu die **mittlere Temperaturdifferenz** $T_1 - T_2$ über der **Druckdifferenz** $p_1 - p_2$ ab. Ermitteln Sie den **Anstieg der Regressionsgeraden** zur Bestimmung von μ .

Vergleichen Sie

- mit den **Literaturwerten** für μ ($0.23 \cdot 10^{-5}$ K/Pa (N_2) und $1.16 \cdot 10^{-5}$ K/Pa (CO_2) bei $20^\circ C$ und 100 kPa) und
- mit den Werten μ_{vdW} (vgl. Gleichung 5), die sich aus den Parametern für ein **van-der-Waals Gas** ergeben:

Parameter	N_2	CO_2
a in kPa m ⁶ / kmol ²	136	365
b in m ³ / kmol	0.0385	0.0425
c_p in J / mol K	29.09	36.12

Vergleichen Sie die aus den **Messresultaten** ermittelten **Joule-Thomson-Koeffizienten** mit den **Tabellenwerten** und den Werten, die Sie unter Verwendung der **van-der-Waals Parameter** berechnet haben!

Diskutieren Sie die **Messunsicherheiten** für die **Temperatur-** und die **Druckmessung!**

Versuchszubehör:

- Joule-Thomson-Apparatur
- Temperaturmessgerät mit 2 Temperatur-Tauchsonden (Pt 100)
- 2 Stahlflaschen CO_2 und N_2 auf Stahlflaschenwagen
- Druckminderventile für CO_2 und N_2
- Maulschlüssel für Stahlflaschenarmaturen
- Druckschlauch, 2 Schlauchschellen
- Stoppuhr

Nordhausen, den 01.03.11