

T2 – Joule-Thomson-Effekt

1. Problemstellung

Bei diesem Versuch wird der Joule-Thomson-Koeffizient eines realen Gases bei verschiedenen Ausgangsdrücken bestimmt. Dazu wird das Gas über eine Drossel isenthalpisch entspannt und die dabei auftretende Temperaturänderung gemessen.

Der experimentell ermittelte Joule-Thomson-Koeffizient wird anschließend mit dem aus der vereinfachten Van-der-Waals-Gleichung berechneten Wert verglichen.

2. Auswertung

Der Joule-Thomson-Koeffizient δ gibt die Temperaturänderung in Abhängigkeit vom Druck bei konstanter Enthalpie an.

$$\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{\Delta T}{\Delta p}$$

Aus den gemessenen Druck- und Temperaturdifferenzen ergeben sich vier Werte für den Joule-Thomson-Koeffizienten, aus denen man einen Mittelwert bestimmt:

$\Delta p/\text{bar}$	$\Delta T/\text{K}$	$\delta/(\text{K}/\text{bar})$
1,48	0,25	0,169
1,98	0,54	0,273
2,46	0,66	0,268
2,975	0,86	0,289

Mittelwert des experimentell ermittelten Joule-Thomson-Koeffizienten:

$$\delta = 0,249\text{K}/\text{bar} \pm 0,0473 \text{ K}/\text{bar} = 2,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}/\text{Pa} \pm 0,473 \cdot 10^{-6} \text{ K}/\text{Pa}$$

Zur Bestimmung der Werte musste zwischen Druckerhöhung und Temperaturmessung immer etwa 30 Minuten gewartet werden bis die Temperatur vor der Fritte annähernd konstant war.

An das Protokoll sind eine Messwerttabelle und zwei Diagramme beigefügt, aus denen man den Versuchsablauf nachvollziehen kann.

In Diagramm 1 sind die Temperaturen T_1 und T_2 in Abhängigkeit gegen die Zeit aufgetragen, wobei T_1 die Temperatur vor der Fritte und T_2 die Temperatur hinter der Fritte angibt. T_1 sollte im Idealfall konstant bleiben, während T_2 bei Erhöhung des Drucks absinkt. Die Differenz beider Temperaturen ($T_2 - T_1$) benötigt man, um den Joule-Thomson-Koeffizienten zu berechnen. Die Druckdifferenzen konnte man direkt dem Druckmessgerät ablesen.

Diagramm 2 zeigt die lineare Abhängigkeit der Temperaturänderung von der Druckänderung. Die Steigung der Ausgleichsgeraden des Graphen gibt in Näherung ebenso den Joule-Thomson-Effekt wieder, wie der oben errechnete Mittelwert. Die

Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt 0,393K/bar, wobei dieser Wert mit einem erheblich größeren Fehler behaftet ist, als der Mittelwert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Gerade jeden Punkt mit einbezieht, obwohl manche doch sehr stark abweichen (Punkt 1). Würde dieser Punkt nicht im Graph berücksichtigt werden, so käme man auf eine Steigung von 0,322. Dieser Wert läge wesentlich näher an dem theoretisch zu erwartenden Wert als die erste Steigung.

Die Werte im Anhang gehören nicht zu den oben erwähnten Druck- und Temperaturdifferenzen. Durch Rechnerprobleme gingen die Originalwerte verloren, so dass wir den Versuch wiederholen mussten. Dabei haben wir jedoch nur kurz gewartet und somit sind die Messwerte wahrscheinlich mit einem größeren Fehler behaftet. Zur Bestimmung von δ wurden die Werte der ersten Messreihe verwendet.

Zum Vergleich des ermittelten Wertes, wird die Definitionsgleichung für δ folgendermaßen aufgestellt:

$$\delta = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}$$

Durch Auflösen der vereinfachten Van-der-Waals-Gleichung ergibt sich für V_m :

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT} \right) p \Leftrightarrow V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

Dadurch ergibt sich für δ :

$$\delta = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

Die Parameterwerte für a, b und C_p werden zur Berechnung von δ aus dem „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“ von Gerd Wedler (4. Auflage, Wiley-VCH) entnommen. Als Näherung zu den Werten für Luft, werden die des Lufthauptbestandteils Stickstoff verwendet:

$$a(\text{N}_2) = 1,408 \text{ L}^2 \cdot \text{bar} / \text{mol}^2$$

$$b(\text{N}_2) = 0,03913 \text{ L} / \text{mol}$$

$$C_p(\text{N}_2) = 29,1 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

Somit beträgt der theoretisch zu erwartende Wert für δ :

$$\delta = 0,256 \text{ K} / \text{bar} = 2,56 \cdot 10^{-6} \text{ K} / \text{Pa}$$

Wenn man nun berücksichtigt, dass die Luft etwa zu 78% aus Stickstoff und zu etwa 22% aus Sauerstoff besteht, ergibt sich für den Theoriewert ein etwas höherer Zahlenwert (ca. $2,6 \cdot 10^{-6}$ K/Pa), da a und b für Sauerstoff niedriger und für C_p etwas höher sind.

Vergleicht man nun den theoretisch errechneten Wert mit unserem experimentell ermittelten Wert des Joule-Thomson-Koeffizienten, erkennt man, dass dieser eine gute Näherung des errechneten Wertes darstellt.

$$\delta_{\text{experimentell}} = 0,249 \text{ K/bar} \pm 0,0473 \text{ K/bar}$$

$$\delta_{\text{theoretisch}} = 0,256 \text{ K/bar}$$

3. Fehlerbetrachtung

Als mögliche Fehlerursachen dürften folgende Aspekte eine Rolle spielen:

- Die angegebene Versuchstemperatur von 22°C konnte nicht genau eingestellt bzw. gehalten werden. Wie man Diagramm 1 entnehmen kann, fällt der Wert für T_1 leicht ab. Da δ temperaturabhängig ist ergibt sich also eine Abweichung vom idealen Wert.
- Der eingestellte Druck sinkt im Laufe der Messungen etwas ab (um etwa 0,005 bar). Außerdem zeigt das Druckmessgerät, welches bereits die Druckdifferenz vor und hinter der Fritte anzeigt, schon ohne Einwirkung von Druckluft eine Druckdifferenz von 0,015 bar an. Dabei dürfte es sich also um einen Gerätefehler handeln. Bei der Berechnung des experimentell bestimmten Joule-Thomson-Koeffizienten haben wir diesen Betrag deshalb jeweils von der eingestellten Druckdifferenz subtrahiert.
- Weitere Bestandteile der Luft werden bei der Berechnung des theoretischen Joule-Thomson-Koeffizienten außer Acht gelassen. Wie man an dem Wert für das Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch erkennen kann, wird sich der Wert dadurch jedoch nicht wesentlich ändern, so dass dies hier durchaus vernachlässigt werden kann.