

# Joule-Thomson-Effekt

Wintersemester 2024/2025

18. Oktober 2024

## Inhaltsverzeichnis

1	Notation . . . . .	1
2	Theoretische Grundlagen . . . . .	1
2.1	Ideale Gase . . . . .	1
2.2	Reale Gase – Die Van-der-Waals-Gleichung . . . . .	1
2.3	Die vereinfachte Van-der-Waals-Gleichung . . . . .	2
2.4	Joule-Thomson-Effekt . . . . .	3
3	Versuchsaufbau . . . . .	5
4	Platzausstattung . . . . .	5
4.1	Arbeitsplatz . . . . .	5
5	Durchführung [Laborversuch] . . . . .	5
5.1	Messung . . . . .	5
5.2	Versuchsende . . . . .	7
6	Durchführung [digitaler Versuch] . . . . .	7
7	Auswertung . . . . .	7
8	Vorbereitung auf das Kolloquium . . . . .	7
9	Literaturverzeichnis . . . . .	7
A	Vorlage für die Wertetabelle . . . . .	8
A.1	Kohlenstoffdioxid . . . . .	8
A.2	Stickstoff . . . . .	8

## 1 Notation

In der Thermodynamik wird zwischen Zustands- und Prozessgrößen unterschieden. Zustandsgrößen lassen sich aus einer Zustandsfunktion bestimmen und gelten unabhängig davon, wie dieser Zustand erreicht wurde. Bei Prozessgrößen dagegen ist es relevant, auf welche Weise ein Zustand erreicht wird. Damit hängt diese Größe nicht mehr ausschließlich vom Zustand ab und kann nicht durch eine Zustandsfunktion beschrieben werden.

Infinitesimale Änderungen von Zustandsgrößen lassen sich aus dem totalen Differential einer Zustandsfunktion bestimmen. Da dies bei Prozessgrößen nicht möglich ist, bedient man sich anderer Symbole, um zu zeigen, dass es sich bei Änderungen dieser Größen nicht um den Teil eines totalen Differentials handeln kann. Die Unterscheidung wird für makroskopische Änderungen fortgeführt.

Änderung	Zustandsgröße $Z$	Prozessgröße $P$
infinitesimal	$dZ$	$\delta P$
makroskopisch	$\Delta Z$	$P$

Die Symbole sind nicht mit dem geschwungenen  $d$  für partielle Ableitungen  $\partial$  zu verwechseln.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Ideale Gase

Ein ideales Gas liegt unter den Voraussetzungen vor, dass die Gasteilchen kein Eigenvolumen besitzen und neben elastischen Stößen keine weiteren Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen vorliegen. Es wird durch die ideale Gasgleichung beschrieben.

$$pV_m = RT \quad (1)$$

Das Produkt aus Druck  $p$  und molarem Volumen  $V_m$  ist proportional zur Temperatur  $T$ . Die Proportionalitätskonstante  $R$  wird universelle Gaskonstante genannt, mit  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [Lid00]. Wie jede molare Größe ist auch das molare Volumen  $V_m$  als Quotient aus Volumen  $V$  und Stoffmenge  $n$  definiert.

### 2.2 Reale Gase – Die Van-der-Waals-Gleichung

Bei einem realen Gas werden sowohl das Eigenvolumen der Teilchen (Repulsion), als auch Wechselwirkungen zwischen den Teilchen (Attraktion) berücksichtigt. Eine mögliche mathematische Beschreibung dieser Gase liefert die Van-der-Waals-Gleichung.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (2)$$

Im Vergleich zur idealen Gasgleichung wurde hier der Druck- und Volumenterm verändert.

- Der Van-der-Waals-Koeffizient  $a$  beschreibt attraktive Wechselwirkungen der Gasteilchen, die den Impulsübertrag auf die Gefäßwand reduzieren. Der Druck des Gases wird folglich reduziert.

$$p = p_{\text{ideal}} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3)$$

$$\Leftrightarrow p_{\text{ideal}} = p + \frac{a}{V_m^2} \quad (4)$$

Der Term skaliert mit dem Faktor  $V_m^{-2}$ , da die Wechselwirkungen proportional zur Teilchendichte im Gas *und* proportional zur Anzahl der Teilchen ist, die an die Wand stoßen [Dem08]. Dies liefert die quadratische Abhängigkeit vom reziproken molaren Volumen.

- Der Van-der-Waals-Koeffizient  $b$  beschreibt das Eigenvolumen der Teilchen und muss vom Volumen abgezogen werden, da das gemessene reale Volumen durch das Eigenvolumen der Teilchen vergrößert wird.

$$V_m = V_{m,\text{ideal}} + b \quad (5)$$

$$\Leftrightarrow V_{m,\text{ideal}} = V_m - b \quad (6)$$

Bei sehr kleinem Druck oder sehr großer Temperatur verhält sich ein reales Gas ideal, da bei kleinem Druck die Teilchendichte so gering ist, dass das Eigenvolumen vernachlässigt werden kann. Bei

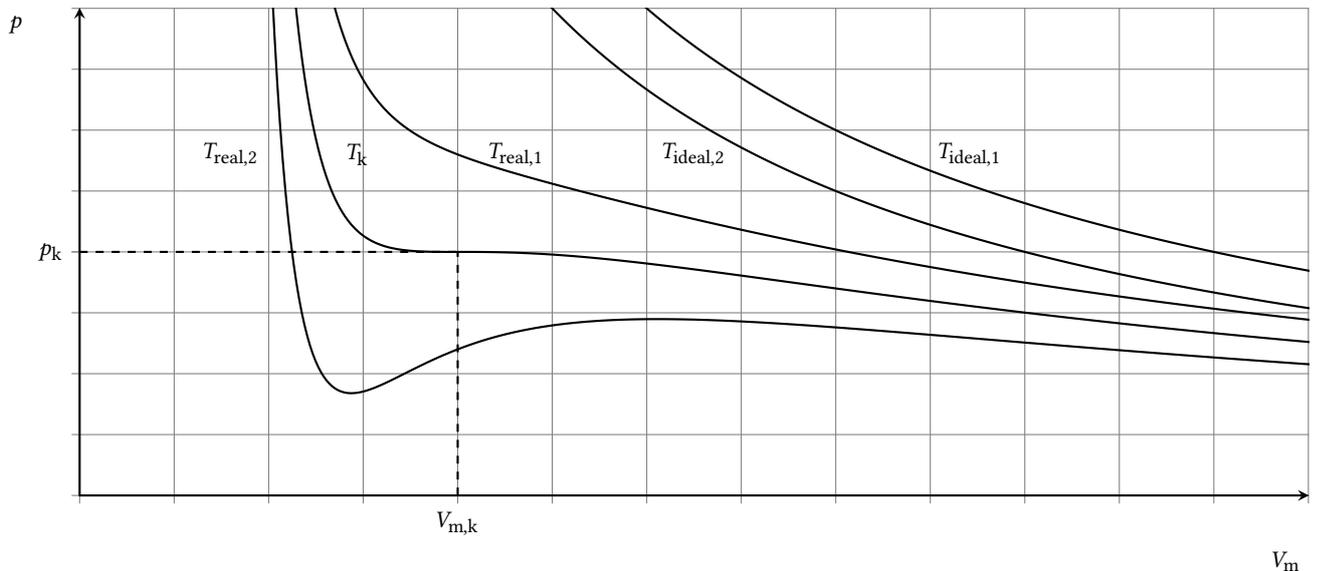


Abbildung 1: Isothermen eines realen und eines idealen Gases bei verschiedenen Temperaturen. Es gilt  $T_{\text{ideal},1} > T_{\text{ideal},2}$  und  $T_{\text{real},1} > T_k > T_{\text{real},2}$ .

großer Temperatur ist die kinetische Energie der Gasteilchen wesentlich größer als die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, so dass auch hier ein nahezu ideales Verhalten zu beobachten ist.

### 2.2.1 Der kritische Punkt

In Abbildung 1 sind Isothermen eines idealen und eines realen Gases bei verschiedenen Temperaturen in einem  $p$ - $V$ -Diagramm eingezeichnet. An den Isothermen des idealen Gases ist der hyperbolische Verlauf des Funktionsgraphen zu erkennen. Die Temperatur  $T_{\text{ideal},1}$  ist dabei höher als die Temperatur  $T_{\text{ideal},2}$ . Der Druck eines Gases ist bei hohem Volumen gering. Betrachtet man das Volumen im Grenzwert gegen Null, geht der Druck gegen unendlich. Zu jedem Druck ist genau ein Volumen zugeordnet.

Ein reales Gas zeigt bei einer hohen Temperatur  $T_{\text{real},1}$  erwartungsgemäß einen sehr ähnlichen Verlauf im  $p$ - $V$ -Diagramm wie ein ideales Gas. Betrachtet man ein reales Gas jedoch bei geringeren Temperaturen, erkennt man eine Verformung, die das reale Verhalten des Gases modelliert. Ab einer bestimmten Temperatur  $T_k$  ist die Verformung so groß, dass ein Wendepunkt vorliegt. Dieser Punkt wird kritischer Punkt genannt und eindeutig durch einen kritischen Druck  $p_k$ , ein kritisches Volumen  $V_k$  und eine kritische Temperatur  $T_k$  beschrieben. Für die Berechnung der kritischen Größen wird verwendet, dass der kritische Punkt ein Wendepunkt ist und damit folgende drei Gleichungen gelten müssen.

$$p_k = \frac{RT}{V_{m,k} - b} - \frac{a}{V_{m,k}^2} \quad (7)$$

$$\frac{\partial p_k}{\partial V_{m,k}} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 p_k}{\partial V_{m,k}^2} = 0 \quad (9)$$

Daraus können die kritischen Größen in Abhängigkeit der Van-der-Waals-Parameter  $a$  und  $b$  bestimmt werden:

$$p_k = \frac{a}{27b^2} \quad (10)$$

$$V_{m,k} = 3b \quad (11)$$

$$T_k = \frac{8a}{27bR} \quad (12)$$

### 2.2.2 Die Maxwell-Konstruktion

Bei Temperaturen, die kleiner als die kritische Temperatur  $T_k$  sind, nimmt die Isotherme eines Van-der-Waals-Gases im  $p$ - $V$ -Diagramm die in Abbildung 1 bei der Temperatur  $T_{\text{real},2}$  dargestellte Form an. Aus dem Verlauf ist zu erkennen, dass es in bestimmten Volumen- und Druckintervallen möglich ist, den Druck bei Erhöhung des Volumens zu vergrößern. Auch sind einem bestimmten Druck drei mögliche Volumina zugeordnet. In diesem Bereich kann die Van-der-Waals Gleichung also keine Gültigkeit besitzen.

Eine Lösung, die das Verhalten des Gases besser beschreibt, lässt sich mithilfe einer Maxwell-Konstruktion erhalten. Durch den physikalisch nicht sinnvollen Bereich wird eine waagerechte Linie gezogen, so dass die Flächeninhalte des Bereiches zwischen Isotherme und der waagerechten Linie gleich sind. Das Gas kondensiert in diesem Bereich und steht dabei mit der Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht. Nur die Gleichheit der in Abbildung 2 dargestellten Flächeninhalte ermöglicht, dass chemisches Potential von Flüssigkeit und Gasphase im Kondensationsbereich gleich sind.

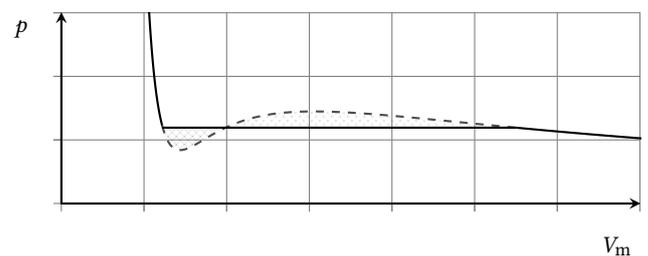


Abbildung 2: Van-der-Waals Gas mit Maxwell-Konstruktion

### 2.3 Die vereinfachte Van-der-Waals-Gleichung

Die Van-der-Waals-Gleichung kann für einen kleinen Druck (bis ungefähr 10 hPa) vereinfacht werden [Egg60]. In der Regel lassen sich Rechnungen mit der normalen Van-der-Waals-Gleichung ausführen, manchmal wird der mathematische Aufwand jedoch zu hoch, so dass die vereinfachte Form verwendet werden kann. In

diesem Skript wird explizit gekennzeichnet, wenn die vereinfachte Van-der-Waals-Gleichung verwendet wird.

Betrachtet man die ausmultiplizierte Form von Gleichung 2,

$$pV_m + \frac{a}{V_m} - pb - \frac{ab}{V_m^2} = RT \quad (13)$$

so erkennt man sofort, dass der letzte Term auf der linken Seite für ein großes molares Volumen  $V_m$  – also bei kleinem Druck – vernachlässigbar klein ist. Außerdem kann das molare Volumen im zweiten Term auf der linken Seite durch die ideale Gasgleichung (Gleichung 1) ausgedrückt werden. Somit erhält man die vereinfachte Van-der-Waals Gleichung

$$V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \quad (14)$$

Das selbe Ergebnis wird erhalten, wenn die Van-der-Waals-Gleichung in einer Virialentwicklung nach  $V_m^{-1}$  entwickelt wird, nach dem linearen Term abgebrochen wird und eine weitere Näherung durchgeführt wird.

## 2.4 Joule-Thomson-Effekt

Gase verhalten sich ideal, wenn die Gasmoleküle miteinander nicht wechselwirken. Daher hängt die innere Energie  $U$  solcher Gase nur von der Temperatur, nicht aber vom Volumen oder vom Druck ab. Bei realen Gasen sind die Wechselwirkungsenergien der Teilchen untereinander nicht vernachlässigbar. Sie führen dazu, dass eine Temperaturänderung eintritt, wenn sie komprimiert oder expandiert werden. Genau diese Expansion ist Gegenstand des Joule-Thomson-Experiments.

Der Joule-Thomson-Koeffizient  $\mu$  beschreibt die Änderung der Temperatur eines realen Gases bei Änderung des Druckes.

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (15)$$

Überwiegen attraktive Wechselwirkungen zwischen den Teilchen kühlt das Gas bei Expansion ab, da Energie benötigt wird um die Teilchen auf das größere Volumen zu verteilen. Damit ist der Joule-Thomson-Koeffizient positiv. Dominieren hingegen repulsive Wechselwirkungen, erwärmt sich das Gas bei Expansion, somit ist der Joule-Thomson-Koeffizient negativ. Für ein ideales Gas ist  $\mu = 0$ , da die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur und nicht von dem Druck oder von dem Volumen abhängt.

### 2.4.1 Experimenteller Versuchsaufbau

Experimentell kann dieser Effekt mit der folgenden Apparatur gemessen werden.

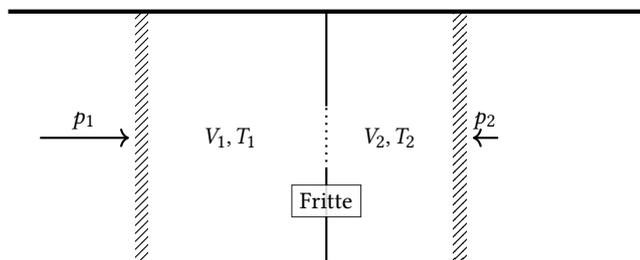


Abbildung 3: Schematischer Versuchsaufbau der Joule-Thomson-Apparatur.

Ein Gas wird mithilfe zweier Kolben über eine Fritte (poröse Wand) von einem konstanten Druck  $p_1$  auf einen konstanten

Druck  $p_2$  entspannt. Durch Wärmeisolation der Gaskammern findet der Prozess adiabatisch statt, also  $\delta Q = 0$ . Natürlich ist der Druck  $p_1$  größer als der Druck  $p_2$ , denn sonst würde das Gas nicht expandieren.

### 2.4.2 Energiebilanz

Wir betrachten nun die Summe der Volumenarbeit  $W$  in den beiden Kolben

$$W = W_1 + W_2 = \int_{V_1}^0 -p_1 dV + \int_0^{V_2} -p_2 dV \quad (16)$$

Da die Drücke konstant sind, können sie vor das Integral gezogen werden. Vertauschen der Integrationsgrenzen ändert das Vorzeichen vor dem Integral. Integration liefert

$$W = p_1 \int_0^{V_1} dV - p_2 \int_0^{V_2} dV = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (17)$$

Der Prozess wird adiabatisch durchgeführt. Da demnach keine Wärme ab- oder aufgenommen wird, ist die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  gleich der Volumenarbeit  $W$ .

$$dU = \delta W \quad (18)$$

$$\Rightarrow \Delta U = W \quad (19)$$

Einsetzen der im Joule-Thomson-Versuch geleisteten Arbeit  $W$  (Gleichung 17) in Gleichung 19 liefert den Ausdruck

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (20)$$

Umstellen liefert

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (21)$$

Der Ausdruck auf der rechten und auf der linken Seite der letzten Gleichung entspricht der Definition der Enthalpie  $H = U + pV$ , so dass gilt

$$H_1 = H_2 \Leftrightarrow \Delta H = 0 \Leftrightarrow H = \text{konst.} \quad (22)$$

Damit wurde gezeigt, dass der Joule-Thomson-Versuch isenthalp, also unter Erhalt der Enthalpie abläuft. Diese Beziehung wird genutzt, um den Joule-Thomson-Koeffizienten für Van-der-Waals-Gase zu berechnen.

### 2.4.3 Berechnung des Joule-Thomson-Koeffizienten

Die Definition des Joule-Thomson-Koeffizienten in Gleichung 15 lässt zwar eine einfache experimentelle Bestimmung zu, ermöglicht es jedoch in dieser Form noch nicht, den Joule-Thomson-Koeffizient für ein Gas eines bestimmten Modells zu berechnen. Deshalb wird der Ausdruck im folgenden Absatz mithilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichungen umgeformt.

Für das vollständige Differential der Enthalpie folgt aus  $dH = 0$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = 0 \quad (23)$$

Dieser Ausdruck lässt sich direkt zu  $\frac{dT}{dp}$  umstellen und damit in die Definition des Joule-Thomson-Koeffizienten einsetzen.

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \quad (24)$$

Der Nenner entspricht der Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$ .

Der Term im Zähler kann ebenfalls umgeschrieben werden. Aus der Gibbsschen Fundamentalgleichung für die Enthalpie

$$dH = TdS + Vdp \quad (25)$$

folgt für die partielle Ableitung der Enthalpie nach dem Druck bei konstanter Temperatur

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (26)$$

Für den Joule-Thomson-Koeffizient  $\mu$  folgt dann aus Gleichung 24 und 26

$$\mu = \frac{-T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - V}{C_p} \quad (27)$$

Die partielle Ableitung der Entropie  $S$  nach dem Druck  $p$  bei konstanter Temperatur kann mithilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung für die freie Enthalpie

$$dG = Vdp - SdT \quad (28)$$

umgeschrieben werden. Dafür werden die partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach der Temperatur und dem Druck gebildet.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (29)$$

Diese Ableitungen werden ein weiteres Mal abgeleitet, so dass die gemischten Ableitungen der freien Enthalpie nach Druck und Temperatur erhalten werden.

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (30)$$

Da die partiellen Ableitungen aufgrund des Satz von Schwarz vertauschbar sind, gilt demnach

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (31)$$

Für den Joule-Thomson Koeffizient  $\mu$  folgt dann aus Gleichung 27 und 31

$$\mu = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - V_m}{C_{m,p}} \quad (32)$$

Da die Thermodynamik kein Modell liefert, die Wärmekapazität  $C_p$  zu bestimmen, ist an dieser Stelle ersichtlich, dass es unmöglich ist, nur mit den Mitteln der Thermodynamik den Joule-Thomson-Koeffizient für beliebige Temperaturen und Drücke zu bestimmen. In Tabelle 1 befinden sich experimentell bestimmte Joule-Thomson-Koeffizienten für verschiedener Gase.

Tabelle 1: Experimentell bestimmte Joule-Thomson-Koeffizienten verschiedener Gase bei Normalbedingungen ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $p = 101\,325 \text{ Pa}$ ). [Atk87]

Gas	$\mu / (\text{K Pa}^{-1})$
H <sub>2</sub>	$-0,03 \cdot 10^{-5}$
He	$-0,06 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$0,25 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	$1,10 \cdot 10^{-5}$

#### 2.4.4 Inversionskurve für ein Van-der-Waals Gas

Es ist jedoch möglich zu bestimmen, wann der Joule-Thomson-Koeffizient sein Vorzeichen wechselt. Gesucht ist also ein Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur, der angibt, wann der Joule-Thomson-Koeffizient null wird. Dieser Zusammenhang wird Inversionskurve genannt, da der Joule-Thomson-Koeffizient hier sein Vorzeichen ändert. Dafür muss der Term im Zähler in Gleichung 32 verschwinden.

$$\mu = 0 \Rightarrow T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0 \quad (33)$$

Weiteres Umstellen liefert die Bedingung für die Inversionskurve

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{V_m}{T} \quad (34)$$

Die partielle Ableitung des Volumens nach der Temperatur bei konstantem Druck kann aus der Van-der-Waals-Gleichung erhalten werden, indem zunächst beachtet wird, dass das molare Volumen  $V_m$  in der Van-der-Waals-Gleichung ebenfalls eine Funktion der Temperatur ist

$$p = p(T, V_m(T)) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (35)$$

Das Bilden der *totalen* Ableitung des Druckes nach der Temperatur bei *konstantem Druck* liefert dann gemäß der Kettenregel

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_p \stackrel{!}{=} 0 = \underbrace{\frac{R}{V_m - b}}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p} + \underbrace{\left(-\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}\right)}_{\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_p} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \quad (36)$$

Umstellen und weiteres Umformen liefert dann die gesuchte Größe

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{\frac{R}{V_m - b}}{\frac{-RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}} = \frac{V_m - b}{T - \frac{2a(V_m - b)^2}{RV_m^3}} \quad (37)$$

Dieser Ausdruck lässt sich dann direkt in die Bedingung für die Inversionskurve, Gleichung 34, einsetzen. Damit erhält man nach einigem Umstellen

$$\frac{V_m - b}{T - \frac{2a(V_m - b)^2}{RV_m^3}} = \frac{V_m}{T} \quad (38)$$

$$\Leftrightarrow \frac{V_m - b}{V_m} = \sqrt{\frac{bRT}{2a}} \quad (39)$$

Die einfachen Umformungen von Gleichung 39

$$V_m - b = \sqrt{\frac{bRT}{2a}} V_m \quad (40)$$

$$\frac{1}{V_m} = \frac{1}{b} - \frac{\sqrt{\frac{bRT}{2a}}}{b} \quad (41)$$

lassen sich dann direkt in die Van-der-Waals-Gleichung 35 einsetzen, so dass man mit Gleichung 40 zunächst

$$p_{\text{inv}} = \frac{RT}{\sqrt{\frac{bRT}{2a}} V_m} - \frac{a}{V_m^2} \quad (42)$$

und mit Gleichung 41 als Ergebnis

$$p_{\text{inv}} = p_{\text{inv}}(T) = -\frac{a}{b^2} + \sqrt{\frac{8aRT}{b^3}} - \frac{3RT}{2b} \quad (43)$$

erhält. Der Druck wird Inversionsdruck  $p_{\text{inv}}$  genannt und ist eine Funktion der Temperatur.

Durch Nullsetzen von Gleichung 43 und Auflösen nach der Temperatur werden die obere und untere Inversionstemperatur  $T_{\text{inv,u}}$  und  $T_{\text{inv,o}}$  erhalten.

$$T_{\text{inv,u}} = \frac{2a}{9Rb} \quad T_{\text{inv,o}} = \frac{2a}{Rb} \quad (44)$$

Der Druck  $p_{\text{max}}$  ist der maximale Druck, bei dem ein Gas noch einen Joule-Thomson-Koeffizienten von null aufweisen kann. Bei jedem größeren Druck als  $p_{\text{max}}$  erwärmt sich das Gas bei Expansion. Die zu  $p_{\text{max}}$  gehörige Temperatur wird  $T_{p_{\text{max}}}$  bezeichnet. Die beiden Maximalgrößen werden durch Nullsetzen der ersten Ableitung nach dem Druck von Gleichung 43 bestimmt.

$$p_{\text{max}} = \frac{a}{3b^2} \quad T_{p_{\text{max}}} = \frac{8a}{9Rb} \quad (45)$$

In Abbildung 4 ist die Inversionskurve eines Van-der-Waals-Gases dargestellt. Unterhalb der Inversionskurve ist der Joule-Thomson-Koeffizient positiv und das Gas kühlt beim Entspannen ab. Auf der Kurve selbst ist der Joule-Thomson-Koeffizient null, oberhalb der Kurve negativ. Zusätzlich sind die obere und untere Inversionstemperatur, sowie Maximaldruck und die zugehörige Temperatur eingezeichnet. Die obere Inversionstemperatur bildet die Grenze, ab der die attraktiven Wechselwirkungen eines realen Gases in Relation zu dessen thermischer Energie zu schwach sind, um es durch isenthalpe Expansion abkühlen zu können. Unterhalb der unteren Inversionstemperatur liegt das System hingegen im flüssigen Zustand vor. (Bitte beachten Sie, dass ab der Verflüssigung die van-der-Waals-Gleichung streng genommen nicht mehr gültig ist (s. a. Maxwell-Konstruktion und van-der-Waals-Schleife).) In Tabelle 2 befinden sich experimentell bestimmte Van-der-Waals-Koeffizienten und molare Wärmekapazitäten für verschiedener Gase.

Tabelle 2: Van-der-Waals-Koeffizienten und molare Wärmekapazität verschiedener Gase bei Normalbedingungen ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $p = 101325 \text{ Pa}$ ). [SS67]

Gas	$a/(\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1})$	$C_{m,p}/(\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
H <sub>2</sub>	$196,7 \cdot 10^{-3}$	$21,9 \cdot 10^{-6}$	28,83
He	$34,6 \cdot 10^{-3}$	$23,7 \cdot 10^{-6}$	20,79
N <sub>2</sub>	$136,5 \cdot 10^{-3}$	$38,5 \cdot 10^{-6}$	29,12
CO <sub>2</sub>	$364,9 \cdot 10^{-3}$	$42,7 \cdot 10^{-6}$	37,13

#### 2.4.5 Joule-Thomson-Koeffizient eines Van-der-Waals-Gases

Prinzipiell lässt sich der Joule-Thomson-Koeffizient mithilfe von Gleichung 32 und der Van-der-Waals-Gleichung (Gleichung 2) bestimmen. Da die Rechnung sehr aufwendig ist, wird in der folgenden Betrachtung die vereinfachte Van-der-Waals-Gleichung (Gleichung 14) verwendet. Die partielle Ableitung des Volumens nach der Temperatur lautet dann

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \quad (46)$$

Einsetzen dieser Ableitung und der vereinfachten Van-der-Waals-Gleichung in Gleichung 32 liefert für den Joule-Thomson-Koeffizienten

$$\mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_{m,p}} \quad (47)$$

#### 2.4.6 Anwendung des Joule-Thomson-Effektes

Der Joule-Thomson-Effekt findet Anwendung in der Kühltechnik. Durch Kompression eines Gases wird dieses verflüssigt. Dabei freier Wärme wird abgeführt. Das Gas kann dann wieder expandiert werden. Wenn diese Expansion in einem Druck- und Temperaturbereich durchgeführt wird, in dem das Gas einen positiven Joule-Thomson-Koeffizienten aufweist, kühlt es sich ab und verflüssigt sich dabei. Das kalte, verflüssigte Gas kann in einem Gegenstromverfahren zur Kühlung des einströmenden Gases genutzt werden.

In Abbildung 5 sind die Inversionskurven verschiedener Gase gezeichnet. Durch die Expansion von Stickstoff kann Wasserstoff auf eine Temperatur von weniger als ungefähr 210 K vorgekühlt werden. Die Expansion von Wasserstoff kann erst bei dieser Temperatur genutzt werden, um Helium auf eine Temperatur von ungefähr 30 K vorzukühlen. Die Expansion von Helium führt anschließend zum Erreichen von einer sehr kleinen Temperatur.

### 3 Versuchsaufbau

Der verwendete experimentelle Versuchsaufbau unterscheidet sich von dem in Abbildung 3 gezeigten Aufbau. Anstelle von Kolben wird ein Druckminderer verwendet, um das Gas aus einer Gasflasche von einem konstanten Druck gegen den ebenfalls konstanten Umgebungsdruck zu entspannen. Eine feinporige Fritte sorgt für eine langsame Expansion. Mithilfe zweier Thermometer wird die Temperatur vor und unmittelbar hinter der Fritte gemessen. Da das Gas aus Gasflaschen entnommen wird, die unter sehr hohem Druck stehen, tritt wegen der starken Druckminderung über die Zuleitungen aufgrund des Joule-Thomson-Effektes eine Temperaturänderung auf. Um alle Gase bei Raumtemperatur expandieren zu lassen, durchläuft das Gas deshalb einen Wärmetauscher. Dieser besteht aus einem dünnen, zylindrisch aufgewickelten Metallrohr.

### 4 Platzausstattung

Bitte melden Sie defekte oder nicht vorhandene Geräte und Materialien der Saalaufsicht.

#### 4.1 Arbeitsplatz

Anzahl	Gerät
2	Digitalthermometer GMH 3710
1	Joule-Thomson-Apparatur
2	Pt100-Thermofühler
1	Stoppuhr

### 5 Durchführung [Laborversuch]

Mithilfe von zwei Thermometern wird die Temperaturdifferenz in Abhängigkeit einer eingestellten Druckdifferenz für die Gase Kohlenstoffdioxid und Stickstoff gemessen.

#### 5.1 Messung

Führen Sie die Messung zunächst für Kohlenstoffdioxid durch und wiederholen Sie dieselben Schritte für Stickstoff.

1. Stellen sie den Dreiwegehahn auf das zu untersuchende Gas.
2. Öffnen Sie das (obere) Hauptventil durch Drehen gegen den Uhrzeigersinn, bis die rote Markierung durch die grüne Markierung ersetzt wird.

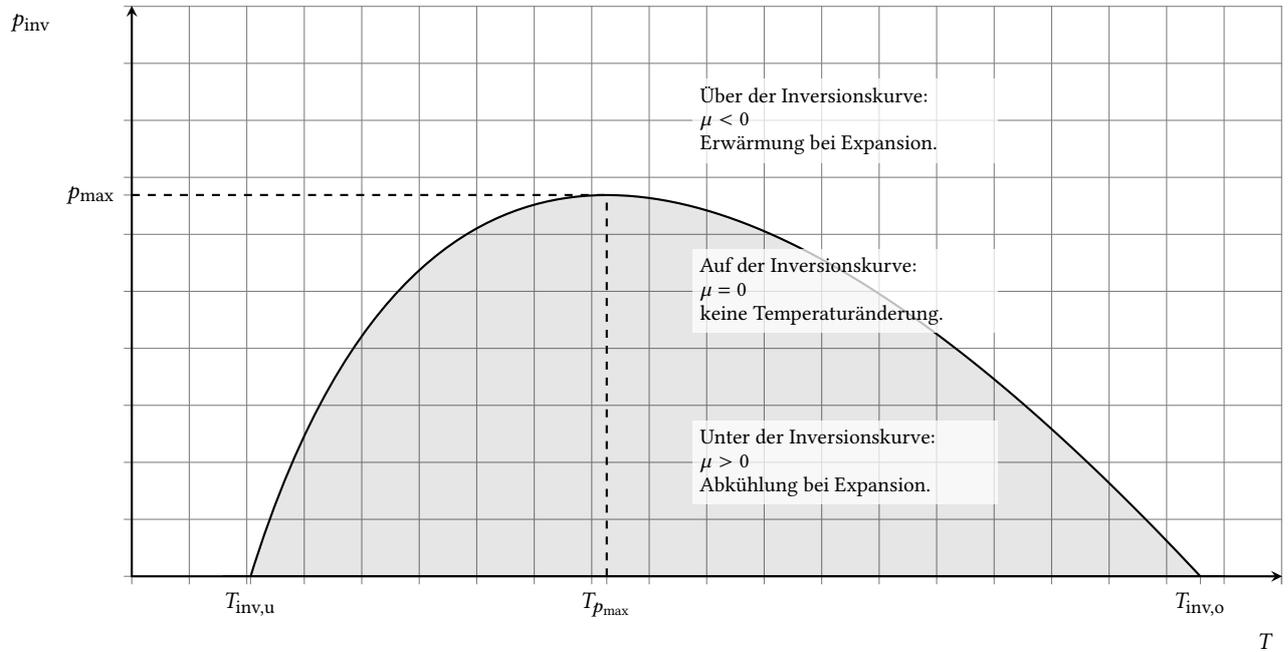


Abbildung 4: Inversionskurve eines Van-der-Waals-Gases mit eingezeichneter unterer und oberer Inversionstemperatur. Der Maximaldruck  $p_{\max}$  mit zugehöriger Temperatur  $T_{p_{\max}}$ , bei dem der Joule-Thomson-Koeffizient sein Vorzeichen ändert, ist ebenfalls eingezeichnet.

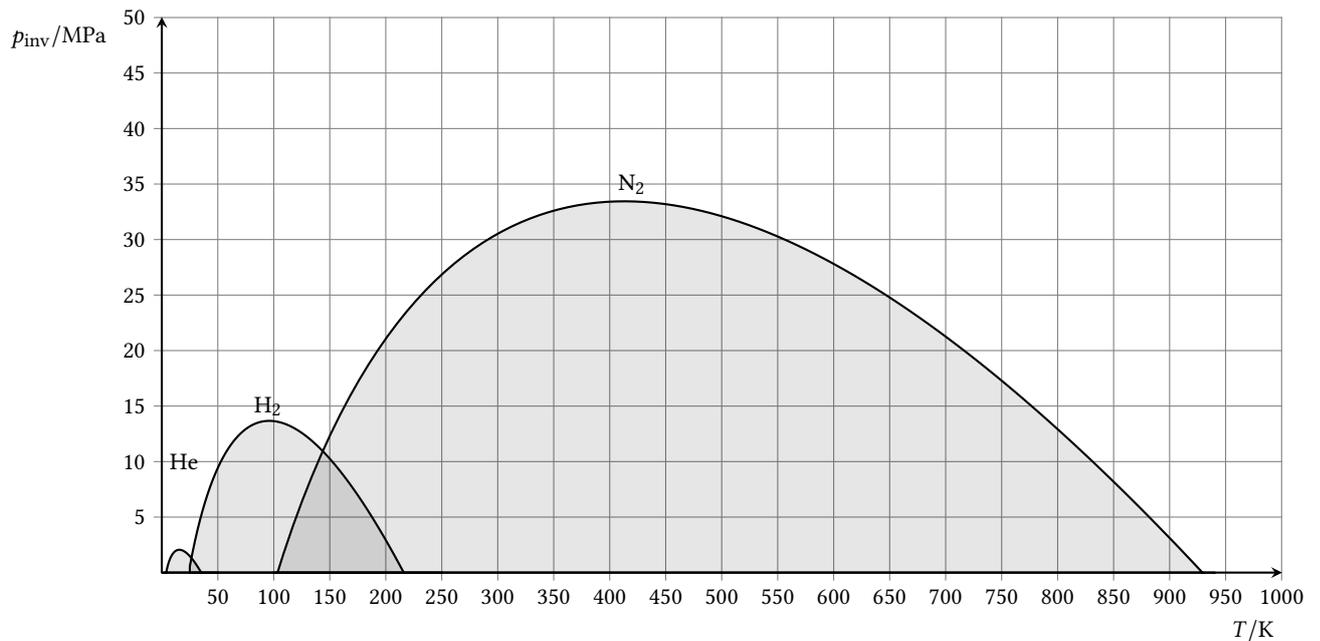


Abbildung 5: Mithilfe von Gleichung 43 und den Parametern aus Tabelle 2 berechnete Inversionskurven von Stickstoff, Wasserstoff und Helium. In dieser Skalierung ist die Temperaturachse nicht von der Linie, die dem Normaldruck entsprechen würde, zu unterscheiden.

3. Öffnen Sie nun *langsam* das (untere) Feinventil durch Drehen im Uhrzeigersinn, bis eine Druckdifferenz von ungefähr 1,00 bar eingestellt ist. Achten Sie darauf, dass die Druckdifferenz zeitlich konstant ist.
4. Warten Sie ungefähr vier Minuten, bis sich die Temperaturdifferenz auf einen konstanten Wert eingestellt hat. Notieren Sie den Druck und die Celsius-temperatur an beiden Thermometern.
5. Reduzieren Sie den Druck am (unteren) Feinventil *langsam* um ungefähr 0,15 bar. Warten Sie auch hier ungefähr vier Minuten, und notieren Sie den Druck und die Celsius-temperatur an beiden Thermometern.
6. Wiederholen Sie den letzten Schritt, bis Sie eine Druckdifferenz von ungefähr 0,25 bar erreicht haben. Die Messung für das verwendete Gas ist damit beendet.
7. Schließen Sie zunächst das (obere) Hauptventil, bis die rote

Markierung erscheint. Warten Sie, bis sich der in der Apparatur vorherrschende Überdruck abgebaut hat und schließen Sie dann das (untere) Feinventil. Jetzt können Sie den Dreiweghahn auf das nächste Gas umschalten.

## 5.2 Versuchsende

Achten Sie am Ende des Versuches darauf, dass alle Ventile geschlossen sind. An allen Ventilen muss die rote Markierung sichtbar sein.

## 6 Durchführung [digitaler Versuch]

Stellen Sie den Innendruck von ca. 125 kPa bis ca. 250 kPa je ca. 25 kPa. Warten Sie ungefähr 10 Sekunden, bis sich die Temperaturen jeweils auf einen konstanten Wert eingestellt haben und zeichnen Sie die Werte auf. Führen Sie die Messung für Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Helium durch.

## 7 Auswertung

- Bestimmen Sie die Temperaturdifferenz  $T_{\text{diff}}$  aus Differenz der beiden aufgenommenen Celsiustemperaturen  $\vartheta_1 - \vartheta_2$ . Bestimmen Sie beim digitalen Versuch als auch die Druckdifferenz  $p_{\text{diff}}$  als Differenz der beiden aufgenommenen Drücke  $p_1 - p_2$ .
- Tragen Sie die Temperaturdifferenz  $T_{\text{diff}}$  für jedes der Gase gegen die eingestellte Druckdifferenz  $p_{\text{diff}}$  in je einem eigenen Diagramm auf. Bestimmen Sie mithilfe eines linearen Fits aus der Steigung den Joule-Thomson-Koeffizienten  $\mu$ . Stellen Sie nachvollziehbar dar, ob und warum Sie den Fit durch den Nullpunkt zwingen. Diskutieren Sie, was ein Achsenabschnitt ungleich Null bedeuten würde.
- Berechnen Sie den Joule-Thomson-Koeffizienten mithilfe der vereinfachten Van-der-Waals-Gleichung (Gleichung 47) und den Literaturwerten aus Tabelle 2. Nehmen Sie dabei an, dass die Temperatur  $T = 298,15 \text{ K}$  beträgt.

- Diskutieren Sie für jedes Gas, ob bei Raumtemperatur repulsive oder attraktive Wechselwirkungen überwiegen.

## 8 Vorbereitung auf das Kolloquium

Das Kolloquium beinhaltet zwei Themen. In beiden Themen wird vorausgesetzt, dass von den besprochenen Größen die physikalische Bedeutung, die Einheit und die Berechnung des zugehörigen Fehlers bekannt sind.

Erstes Thema:

- Erläutern Sie Versuchsziele, Versuchsdurchführung, verwendete Apparaturen und gemessene Größen.

Zweites Thema:

- Erläutern Sie wie die Temperatur  $T$ , Temperaturdifferenz  $T_{\text{diff}}$ , sowie die Fehler dieser Größen berechnet werden.
- Geben Sie an, wie der Joule-Thomson-Koeffizient  $\mu$  aus den experimentell gewonnenen Daten und mit Hilfe der Van-der-Waals-Koeffizienten bestimmt wird.

## 9 Literaturverzeichnis

- [Atk87] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. 1. Auflage. VCH, 1987.
- [Dem08] W. Demtröder. *Experimentalphysik 1*. 5. Auflage. Springer, 2008.
- [Egg60] J. Eggert. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 8. Auflage. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1960.
- [Lid00] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 80. Edition. CRC PRESS, 2000.
- [SS67] Klaus Schäfer und Claudia Synowietz. *D'Ans-Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker: 1 - Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*. 3. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer, 1967.

**A Vorlage für die Wertetabelle****A.1 Kohlenstoffdioxid**

$p_{\text{diff}}/\text{bar}$	$p_{\text{diff,max}}^{\text{CO}_2}/\text{bar}$	$p_{\text{diff,min}}^{\text{CO}_2}/\text{bar}$	$\vartheta_{1,\text{max}}^{\text{CO}_2}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{1,\text{min}}^{\text{CO}_2}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{2,\text{max}}^{\text{CO}_2}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{2,\text{min}}^{\text{CO}_2}/^\circ\text{C}$
$\approx 1,00$						
$\approx 0,85$						
$\approx 0,70$						
$\approx 0,55$						
$\approx 0,40$						
$\approx 0,25$						

**A.2 Stickstoff**

$p_{\text{diff}}/\text{bar}$	$p_{\text{diff,max}}^{\text{N}_2}/\text{bar}$	$p_{\text{diff,min}}^{\text{N}_2}/\text{bar}$	$\vartheta_{1,\text{max}}^{\text{N}_2}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{1,\text{min}}^{\text{N}_2}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{2,\text{max}}^{\text{N}_2}/^\circ\text{C}$	$\vartheta_{2,\text{min}}^{\text{N}_2}/^\circ\text{C}$
$\approx 1,00$						
$\approx 0,85$						
$\approx 0,70$						
$\approx 0,55$						
$\approx 0,40$						
$\approx 0,25$						

Namen, Datum:

Platzabnahme durch Betreuer: