

Thermodynamik der Gase

Joule-Thomson-Prozeß (PHYWE)

Ziel des Versuches ist es, den Joule-Thomson-Koeffizienten μ_{JT} für zwei verschiedene Gase zu bestimmen.

Vorbereitung:

- Thermodynamik idealer/ realer Gase
- Hauptsätze der Thermodynamik
- Gibbssche Fundamentalgleichungen
- Van der Waals/ Virialgleichung
- Technische Bedeutung des Joule-Thomson-Effektes
- Bewegungsfreiheitsgrade von Molekülen/ Gleichverteilungssatz

Literatur:

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1996, Seiten 23 – 46, 91 – 102, 153 – 161, 664 – 669.

G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 1997, Seiten 13 – 22, 23 – 33, 59 – 75, 80 – 88, 232 – 243, 248 – 252, 744 – 753.

Theoretische Grundlagen:

1) Prinzip der Messung:

Man betrachtet einen Prozess, der darin besteht, dass ein Gas, das sich unter dem Druck p_1 befindet, auf stationäre Weise in ein Gefäß übergeht, in dem dann sein Druck p_2 beträgt (siehe Abb.1). Die Stationarität des Prozesses bedeutet, dass im Verlauf des gesamten Prozesses die Drücke p_1 und p_2 konstant bleiben. Einen solchen Prozess kann man schematisch als Übergang des Gases durch eine poröse Scheidewand darstellen, wobei die Konstanz der Drücke auf beiden Seiten der Scheidewand durch hinein geschobene und herausgezogene Kolben erhalten bleiben soll. Sind die Poren der Trennwand hinreichend klein, so kann man die Geschwindigkeit der makroskopischen Strömung des Gases vernachlässigen und sich auf die Diskussion der Thermodynamik beschränken. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Gas von der Umgebung thermisch isoliert ist.

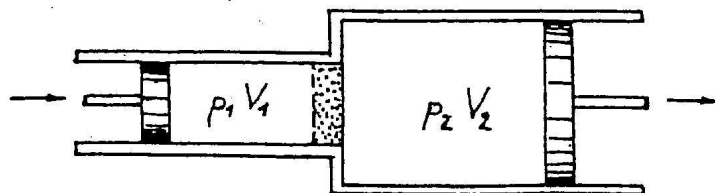


Abb. 1: Schematische Darstellung des Joule-Thomson-Prozesses

Es möge nun eine gewisse Gasmenge, die bei dem Druck p_1 das Volumen v_1 einnimmt, in das Volumen V_2 übergehen, in dem der Druck gleich p_2 ist. Die Energieänderung $U_2 - U_1$ des Gases wird bei diesem thermisch isolierten, d.h. adiabatischen, Prozess gleich der Arbeit sein, die an dem Gas geleistet werden muss, um es aus dem Volumen V_1 zu verdrängen (diese Arbeit ist gleich $p_1 V_1$), minus der Arbeit, die an dem Gas geleistet

werden muss, damit es bei dem Druck p_2 das Volumen V_2 einnehmen kann (diese Arbeit ist gleich $p_2 V_2$). Damit erhält man

$$\begin{aligned}U_2 - U_1 &= p_1 V_1 - p_2 V_2 \\U_1 + p_1 V_1 &= U_2 + p_2 V_2 \\H_1 &= H_2.\end{aligned}$$

Beim Joule-Thomson-Prozess bleibt also die Enthalpie H des Gases erhalten.

Für einen solchen isenthalpischen Prozess ($dH = 0$) kann man aus dem vollständigen Differential der Enthalpie

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \varepsilon_T dp \quad (1)$$

die Änderung der Temperatur T mit dem Druck p , d.h. den sogenannten Joule-Thomson-Koeffizienten μ_{JT}

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = -\frac{\varepsilon_T}{C_p} \quad (2)$$

bestimmen. Dabei ist C_p die Wärmekapazität einer beliebigen Menge bei konstantem Druck und ε_T der sogenannte isotherme Drossелеffekt. Berücksichtigt man, dass die Temperatur $T = T(s, p)$ als Funktion der Entropie S und des Druckes p geschrieben werden kann, dann lässt sich ε_T mit Hilfe der Kettenregel umformulieren

$$\varepsilon_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T=T(s,p)} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = v + T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T. \quad (3)$$

Mit Hilfe der bekannten Maxwell-Relation

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

lässt sich somit der isotherme Drossелеffekt gemäß

$$\varepsilon_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (5)$$

aus der thermischen Zustandsgleichung berechnen. Bezieht man die Volumina und Wärmekapazitäten auf 1 mol, dann erhält man den Joule-Thomson-Koeffizienten.

$$\mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{c_p} \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung liest man ab, dass der Joule-Thomson-Koeffizient für ideale Gase verschwindet. Bei realen Gasen kann μ_{JT} je nach Temperatur und Druck verschiedene

Vorzeichen besitzen. Das Vorzeichen von μ_{JT} wird dabei ausschließlich durch das Vorzeichen von ε_T bestimmt. Ist ε_T negativ, so kühlt sich das Gas bei der Entspannung ab ($p_1 > p_2$), für positive ε_T -Werte erwärmt es sich. Um diese Effekte quantitativ zu erfassen, bietet es sich an, das reale Verhalten der Gase mit einer vereinfachten Virialgleichung (vgl. van der Waals-Gleichung)

$$pV = RT + Bp \quad (7)$$

zu beschreiben, wobei der zweite Virialkoeffizient $B = b - a/RT$ von den van der Waals-Parametern a und b abhängt. Mit diesem vereinfachten Ansatz kann man Gleichung (6) auswerten und erhält μ_{JT} in Abhängigkeit der van der Waals-Parameter und der molaren Wärmekapazität

$$\mu_{JT} = \frac{\left(\frac{2a}{RT}\right) - b}{c_p} \quad (8)$$

2) Gleichverteilungssatz und angeregte Freiheitsgrade:

Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik kann man Wärmekapazitäten von idealen Gasen berechnen. Die Berechnungen zeigen, dass man oftmals die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_V mittels einer einfachen Faustregel recht gut abschätzen kann, indem man die thermisch angeregten Freiheitsgrade des betrachteten Moleküls abzählt. Dazu ordnet man bei Raumtemperatur jedem Translations- und Rotationsfreiheitsgrad einen Beitrag von $R/2$, jedem Schwingungsfreiheitsgrad den Beitrag von R zu (Gleichverteilungssatz).

Allerdings sind bei vielen herkömmlichen 2-atomigen Molekülen (im Gegensatz zu vielen Festkörpern) die Schwingungen bei Raumtemperatur noch nicht angeregt, so dass man für eine grobe Abschätzung die Schwingungsfreiheitsgrade vernachlässigen kann. Die nachfolgende Tabelle gibt die maximal mögliche Anzahl angeregter Freiheitsgrade an. Dabei trägt jeder Freiheitsgrad mit $R/2$ zu c_V bei.

Freiheitsgrade der					
Anzahl der Atome	Translation	Rotation	Schwingung	c_V/R	Beispiel
1	3	-	-	1,5	He, Ar
2	3	2	1	3,5	N ₂ , O ₂
3, gestreckt	3	2	4	6,5	CO ₂
3, gewinkelt	3	3	3	6,0	H ₂ O
N, gewinkelt	3	3	3N-6	(3N-3)	CH ₄

3) Berechnung von c_p für reale Gase:

Um die Druckabhängigkeit der Wärmekapazität zu erfassen, geht man von Gleichung aus. Da es sich bei dH um ein totales Differential handelt, ist der Satz von Schwarz erfüllt, d.h., es muß

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon_T}{\partial T}\right)_p \quad (9)$$

gelten. Mit Hilfe der vereinfachten van der Waals-Gleichung (7) kann man nun die Temperaturabhängigkeit von c_p berechnen. Einsetzen in (9) und anschließende Integration liefern

$$C_p = C_p^{id} + \frac{2a}{RT^2} p, \quad (10)$$

wobei die Integrationsgrenzen so gewählt wurden, dass man für $p \rightarrow 0$ die Wärmekapazität des idealen Gases erhält.

Aufgaben:

- 1) Ermittlung der Joule-Thomson-Koeffizienten aus den Messdaten Δp mit den dazugehörigen ΔT -Werten auf grafischem Wege bzw. durch lineare Regression.
- 2) Man vergleiche die experimentell bestimmten Werte mit Literaturdaten. Außerdem diskutiere man die in den unterschiedlichen Werten für μ_{JT} zum Ausdruck kommenden nicht-idealen Eigenschaften der Gase im Vergleich zueinander.
- 3) Man berechne μ_{JT} für die untersuchten Gase mit Hilfe der vereinfachten van der Waals-Gleichung, in dem man aus der Literatur Werte für a , b und c_p (Virialkonstanten und Messtemperatur = Raumtemperatur) verwendet. Anschließend diskutiere man die berechneten μ_{JT} -Werte zusammen mit den Literaturwerten.
- 4) Für ideale Gase kann man mit Hilfe einer einfachen Faustregel, die vom Gleichverteilungssatz und dem Abzählen von angeregten Freiheitsgraden Gebrauch macht, die Werte von c_V und c_p abschätzen. Wie groß sind die entsprechenden Werte der molaren Wärmekapazitäten bei den untersuchten Gasen? Berechnen Sie mit Hilfe der vereinfachten van der Waals-Gleichung die Abweichung vom idealen Verhalten von c_p beim Stickstoff (N_2). Diskutieren Sie diese Werte im Zusammenhang mit dem Literaturwert.

Versuchsbeschreibung , Durchführung und Auswertung:

Es werden die Gase Sauerstoff und Stickstoff vermessen. Sauerstoff wird aus einer Gasflasche entnommen, Stickstoff aus der zentralen Stickstoffleitung am Arbeitsplatz. Die Gasflasche ist im Transportwagen gegen Umfallen zu sichern. Soweit nicht schon geschehen, sind die Druckminderer an den Stahlflaschen anzuschrauben und die Verbindung auf Dichtheit zu überprüfen. Dann ist die Versuchsanordnung entsprechend Abb. 2 zusammenzustellen. Die Gasentnahmestelle ist über einen Druckschlauch mit der rechten Schlaucholive der Joule-Thomson-Apparatur mit Hilfe einer Schnellkopplung zu verbinden. An jeder Seite des Glaszylinders wird ein Pt 100-Temperaturfühler bis auf wenige mm an die in der Mitte befindliche Glasfritte herangeführt (Fühler 1 links auf der Druckseite, Fühler 3 rechts auf der drucklosen Seite) und mit den Plastkappen durch Festschrauben gehalten. Der Stecker des Messfühlers 1 wird in die Buchse T_2 und der des Messfühlers 3 in die Buchse T_3 des Temperaturmessgerätes 1 eingeführt (Geräte, Kanäle und Pt 100 in der Anzeige unter sich nicht identisch, es wurde die bestmögliche Übereinstimmung ausgewählt).

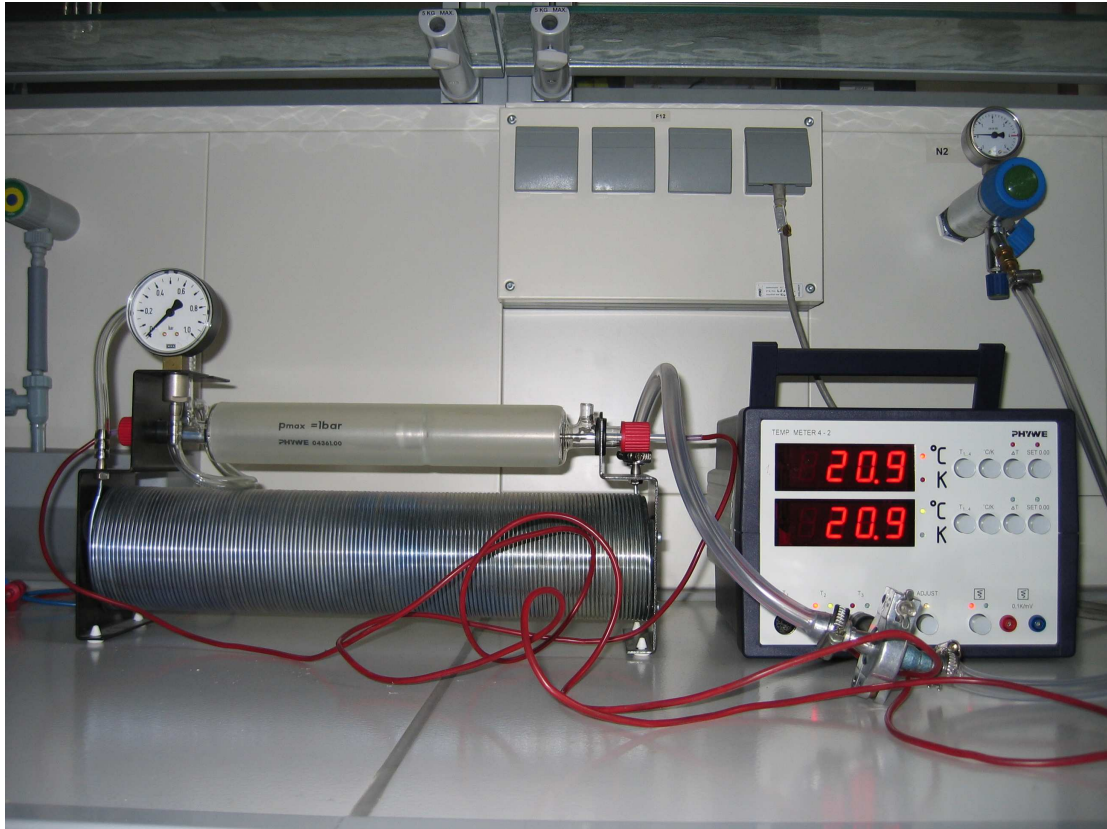


Abb. 2: Aufbau der Versuchsanordnung

Mit Hilfe der Temperaturfühler-Auswahltasten $T_{1...4}$ wird ein Pt 100 auf die obere (rote Leuchtdiode) und der andere auf die untere Anzeige (grüne Leuchtdiode) geschaltet, danach eine auf Temperaturdifferenzanzeige (ΔT -Taste) umgeschaltet. Das Labor und die Versuchsanordnung müssen sich zum Beginn des Versuches im thermischen Gleichgewicht befinden, d.h. auch die Anzeigen für die linke und die rechte Diffusionskammer müssen zunächst gleich sein. Es darf außerdem kein direktes Sonnenlicht auf die Apparatur fallen und auch keine anderen Wärme- oder Kühlungsquellen direkten Einfluss auf die Apparatur ausüben. Dann wird zunächst das Flaschenventil geöffnet, danach das Auslassventil des Druckminderers zum Schlauch.

Nun wird durch Hineindreihen das Reduzierventil langsam geöffnet, so dass am Manometer der Joule-Thomson-Apparatur ein Höchstdruck von 0,9 bar angezeigt wird.

Das durch das Entspannen am Druckminderer etwas abgekühlte (erwärmte) Gas fließt durch die lange Metallschlange des Luftwärmetauschers, so dass es vor Eintritt in die Messzelle wieder Raumtemperatur angenommen hat. Da dabei auch ein erheblicher Druckabfall erfolgt, muss die Anzeige am Hinterdruckmanometer des Druckminderers einige bar anzeigen, um die 0,9 bar Überdruck zu erreichen. Die Gasaustrittsöffnung rechts an der Apparatur muss deshalb immer offen sein. Wenn die ΔT -Anzeige konstant ist (etwa nach 1 bis 2 Minuten), notiere man in einer Tabelle Δp und ΔT (Vorzeichen beachten!!) und reduziere so nacheinander den Überdruck in 0,1 bar-Stufen bis auf Null durch Herausdrehen des Reduzierventils jeweils mit den gleichen Ablesbedingungen. Danach werden das Flaschen- und das Auslassventil geschlossen und der Schlauch von der Auslassolive entfernt. Dann ist in jedem Fall noch der Druckminderer durch Gasablassen vom Restdruck zu entlasten. Entsprechend wird beim Vermessen der übrigen Gase verfahren. Im Falle der Untersuchung des Stickstoffs hat an der

Arbeitsplatz- Gasversorgung das schräge seitliche Ventil die Funktion des Flaschenventils, das untere die des Auslassventils und das vordere große Ventil die des Reduzierventils.

Außer der tabellarischen Zusammenstellung der Messwerte für Δp und ΔT sind noch die Raumtemperatur und der Luftdruck zu notieren.

Hinweis zur Regression:

Die Ausgleichsgerade schneidet die ΔT -Ordinate normalerweise nicht, wie theoretisch zu erwarten, bei $\Delta T = 0$. Der Schnittpunkt kann bei jeder durchgeführten Messreihe verschieden sein. Ursache ist, dass der Differenz-Nullabgleich bei ruhendem Gas erfolgt; das sind keine günstigen Bedingungen für einen Temperatúrausgleich zwischen den Messstellen, was zur Folge hat, dass die Messstellen bei $\Delta p = 0$ für die Anzeige $\Delta T = 0$ in der Regel etwas verschiedene Temperaturen aufweisen. Dieser Fehler bewirkt eine Parallelverschiebung in y-Richtung, ist damit aber ohne Einfluss auf deren Anstieg.