

TU Ilmenau	Physikalisches Grundpraktikum	Versuch W6
Institut für Physik	Joule-Thomson-Effekt	Seite 1

1. Aufgabenstellung

- 1.1.** Der Joule-Thomson-Koeffizient μ ist herzuleiten. Im Rahmen der üblichen Näherungen sind μ und die Inversionstemperatur T_i für Stickstoff und Kohlendioxid zu berechnen. Die Ergebnisse sind bei Versuchsbeginn vorzulegen.
- 1.2.** Für Druckluft und Kohlendioxid sind bis zu einer Druckdifferenz von $\Delta p = -1,0 \text{ bar}$ die Abhängigkeiten $\Delta T(\Delta p)$ als Folge adiabatischer Entspannung durch ein Drosselventil aufzunehmen und grafisch darzustellen. Für beide Gase ist der experimentell gefundene Wert des Joule-Thomson-Koeffizienten anzugeben.

2. Grundlagen

Gase lassen sich verflüssigen, indem man ihre Temperatur unter die Siedetemperatur $T_s(p)$ bei gegebenem Druck p bringt. Zur Temperaturniedrigung nutzt man adiabatische Zustandsänderungen, bei denen im Idealfall kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet.

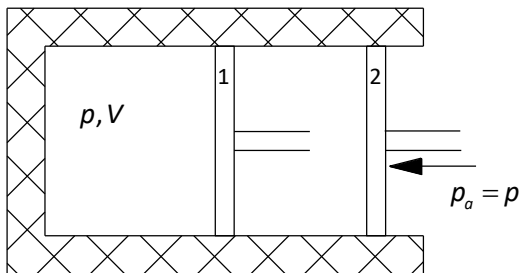


Abb. 1: Adiabatische Expansion ($W = -p_a \Delta V$)

Wird bei einer adiabatischen Expansion ($dQ = 0$) Arbeit gegen den äußeren Druck p_a geleistet (Abb. 1, Kolbenbewegung von 1 nach 2), dann ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre,

$$dU = dQ + dW, \quad (1)$$

die Änderung der inneren Energie des Gases zu

$$\Delta U = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p_a (V_2 - V_1) = W < 0. \quad (2)$$

Dieser Zusammenhang gilt sowohl für ideale als auch für reale Gase. Für ideale Gase stellt die innere Energie die Summe der kinetischen Energien aller Teilchen dar. Für eine gegebene Stoffmenge n folgt daraus mit f , der Anzahl der Bewegungsfreiheitsgrade:

$$\Delta U = n \frac{f}{2} N_A k \Delta T = n \frac{f}{2} R \Delta T = n C_V \Delta T. \quad (3)$$

Damit ergibt sich eine Temperaturniedrigung $\Delta T < 0$ bei diesem Vorgang, einfach als Folge der Umwandlung eines Teils der inneren Energie in nach außen geleisteter Arbeit.

Bei realen Gasen enthält die innere Energie außer der kinetischen Energie der Teilchen auch einen Anteil potentieller Energie, der aus den abstandsabhängigen Wechselwirkungskräften zwischen den

TU Ilmenau	Physikalisches Grundpraktikum	Versuch W6
Institut für Physik	Joule-Thomson-Effekt	Seite 2

Molekülen/Atomen resultiert. Die van-der-Waals-Gleichung (7) berücksichtigt diese Kräfte durch einen Binnendruck $p_i = -n^2 a/V^2$, für die potentielle Energie folgt daraus

$$E_{pot} = \int_{\infty}^{V_1} \frac{n^2 a}{V^2} dV = -\frac{n^2 a}{V_1}, \quad (4)$$

eine Vergrößerung des Volumens führt also zu einer Zunahme der potentiellen Energie der Teilchen. Im Gegensatz zu idealen Gasen, bei denen $a=0$ ist, muss daher bei einer Volumenvergrößerung nicht nur Arbeit gegen den äußeren Druck p_o , sondern zusätzlich innere Arbeit gegen den Binnendruck p_i geleistet werden.

Lässt man ein Gas vom Volumen V_1 bei einem konstanten Druck p_1 ohne Wärmeabgabe an die Umgebung durch ein Drosselventil (z. B. poröse Wand, Fritte) in ein Volumen V_2 expandieren, in dem der konstante Druck $p_2 < p_1$ herrscht, dann spricht man von einer *adiabatisch gedrosselten Entspannung* (Abb. 2).

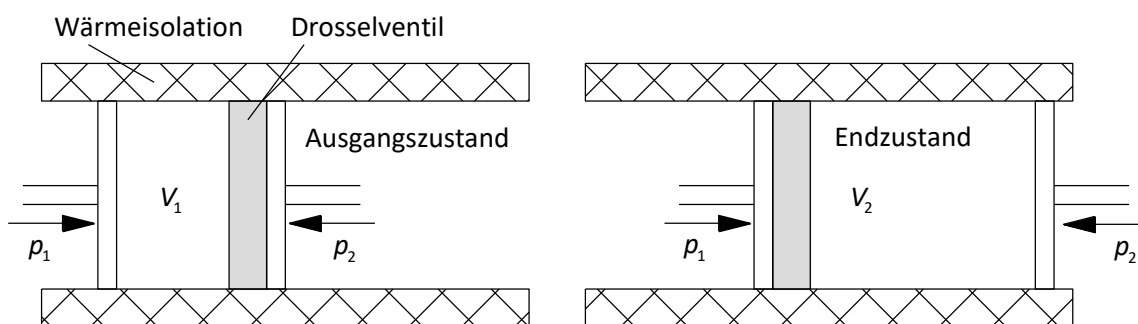


Abb. 2: Adiabatische Expansion durch ein Drosselventil ohne äußere Arbeitsleistung

Wegen $dQ=0$ gilt nach dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre wieder $\Delta U=W$. Damit wird

$$U_2 - U_1 = -p_2 V_2 + p_1 V_1 \quad \text{oder} \quad U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1. \quad (5)$$

Die Zustandsgröße *Enthalpie* $H=H(T, V)=U+pV$ bleibt also konstant. Für ein ideales Gas folgt hieraus sofort die Konstanz der Temperatur T :

$$H=const = nC_v T + nRT = nC_p T \Rightarrow T=const. \quad (6)$$

Reale Gase hingegen können ihre Temperatur durchaus ändern, obwohl keine äußere Arbeit geleistet oder Wärme an die Umgebung abgegeben wurde.

Ausgehend von der van-der-Waals-Gleichung für n Mole eines Gases

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (7)$$

sowie mit (3) und (4) erhält man für die Enthalpie

$$H(V, T) = U + pV = nRT \left(\frac{f}{2} + \frac{V}{V - nb} \right) - 2 \frac{n^2 a}{V}. \quad (8)$$

TU Ilmenau	Physikalisches Grundpraktikum	Versuch W6
Institut für Physik	Joule-Thomson-Effekt	Seite 3

Da diese bei dem betrachteten Prozess konstant bleibt, gilt

$$dH = \frac{\partial H}{\partial V} dV + \frac{\partial H}{\partial T} dT = 0, \quad (9)$$

woraus man

$$dT = - \frac{\frac{\partial H}{\partial V} dV}{\frac{\partial H}{\partial T}} = \frac{\frac{n b T}{(V - n b)^2} - \frac{2 n a}{R V^2}}{\frac{f}{2} + \frac{V}{V - n b}} dV \quad (10)$$

gewinnt. Man sieht, dass es eine Temperatur (die *Inversionstemperatur* T_i) gibt, oberhalb derer es zu einer Temperaturerhöhung bei gedrosselt adiabatischer Entspannung kommt:

$$T_i = \frac{2a(V - nb)^2}{bRV^2} \approx \frac{2a}{bR}. \quad (11)$$

Möchte man also ein reales Gas durch adiabatische Expansion abkühlen, muss man es u. U. zuerst unter die Inversionstemperatur vorkühlen.

Man definiert einen Joule-Thomson-Koeffizienten, der Richtung und Stärke der Temperaturänderung beschreibt,

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (12)$$

und erhält hierfür näherungsweise

$$\mu \approx \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right). \quad (13)$$

Die Konstante b als Maß für das Eigenvolumen der Gasteilchen wirkt dabei als abstoßender Term den durch a ausgedrückten Kohäsionskräften zwischen ihnen entgegen.

Hinweis zur Herleitung des Joule-Thomson-Koeffizienten

Machen Sie von der gerechtfertigten Näherung $V - nb \approx V$ und der Tatsache Gebrauch, dass der Joule-Thomson-Versuch weit oberhalb der kritischen Temperatur T_k erfolgen soll ($pV \approx nRT$).

3. Messanleitung und Auswertung

Der Joule-Thomson-Versuch wird in einer gläsernen Apparatur durchgeführt, deren Hochdruckteil durch eine Glasritze vom Niederdruckteil getrennt ist. Zwei Mantelthermoelemente sind so montiert, dass sie die Temperatur vor und unmittelbar nach dem Drosselventil messen können. Das von der Druckgasleitung kommende Gas passiert einen einstellbaren Druckminderer (Reduzierventil) und muss danach wegen der auftretenden Abkühlung wieder auf die Umgebungstemperatur T_u gebracht werden. Hierzu durchströmt es eine Wendel aus Kupferkapillarrohr als Wärmetauscher. Der Druck p_1 in der linken

TU Ilmenau	Physikalisches Grundpraktikum	Versuch W6
Institut für Physik	Joule-Thomson-Effekt	Seite 4

Messkammer wird von einem Manometer als Differenzdruck gegen den Umgebungsdruck $p_U \equiv p_a = p_2$, der auch in der rechten Messkammer herrscht, angezeigt.

Ein spezielles Temperaturmessgerät ist über ein USB-Kabel mit dem Computer verbunden und wird aktiviert, indem man nach Starten des Praktikumsprogramms *PhysPract* das Bearbeitungs- bzw. Messfenster für den Versuch W6 öffnet. Das Messrohr mit den beiden Temperaturfühlern ist von einer Wärmeisolation umgeben, so dass ein direktes Betrachten des Versuchsaufbaus nicht ohne weiteres möglich ist. Die Hilfedatei des Praktikumsprogramms bietet jedoch genügend Informationen und Bildmaterial zum Experiment.

Das Temperaturmessgerät kann empfindlich Temperaturdifferenzen im *mK*-Bereich zwischen den beiden Sensoren anzeigen. Eine detaillierte Anleitung zur Bedienung und Steuerung durch den PC findet sich ebenfalls in der Hilfedatei des Praktikumsprogramms bzw. im Anhang der Versuchsanleitung. Es ist zu beachten, dass die Messungen erst dann begonnen werden können, wenn die Kompensation einer verbliebenen Temperaturdifferenz zwischen den Anzeigewerten der Sensoren durchgeführt wurde.

Die Messung wird zuerst mit Druckluft (als Ersatz für N₂) durchgeführt, die einer Druckgasleitung entnommen wird. Bevor Sie die Schlauchverbindung zur Apparatur herstellen, vergewissern Sie sich, dass das Hauptventil noch geschlossen und das Einstellventil des Druckminderers ganz herausgedreht ist. Bei Fragen wenden Sie sich bitte an Ihren Versuchsbetreuer.

Nun wird das Hauptventil geöffnet und durch Hereindreuen des Reduzierventils ein Überdruck von 1,0 bar in der linken Messkammer eingeregelt. Die sich einstellende Temperaturdifferenz $\Delta T \equiv \Delta \vartheta$ des untersuchten Gases kann im Bedienfenster des Praktikumsprogramms zum Versuch W6 gut grafisch verfolgt und bei hinreichender Konstanz über einen wählbaren Zeitbereich gemittelt werden. Die Wertepaare $\Delta \vartheta$ und Δp sind zusätzlich auch im handschriftlich erstellten Messprotokoll zu notieren.

Druckdifferenz für beide Versuchsteile: $\Delta p = (-1,0 \dots -0,2) \text{ bar}$ in Schritten von 0,1 bar

Anschließend wird die analoge Messung mit CO₂ durchgeführt.

Zur Auswertung werden für jede Gassorte die gefundenen Temperaturänderungen über den Druckdifferenzen grafisch dargestellt und aus dem Anstieg des erwarteten linearen Zusammenhanges der Joule-Thomson-Koeffizient bestimmt. Die Ursachen möglicherweise auftretender Messabweichungen sind zu diskutieren, μ und T_i sind nach (13) bzw. (11) zu berechnen.

4. Kontrollfragen

1. Wie lautet der 1. Hauptsatz der Thermodynamik? Unter welcher Bedingung verläuft eine Zustandsänderung adiabatisch?
2. Wie funktioniert eine adiabatische Abkühlung? Was ist dabei der Unterschied man statt eines idealen Gases ein reales Gas betrachtet?
3. Was ist die Inversionstemperatur? Was gibt der Joule-Thomson-Koeffizient an?

TU Ilmenau	Physikalisches Grundpraktikum	Versuch W6
Institut für Physik	Joule-Thomson-Effekt	Anhang

1. Van-der-Waals-Konstanten a , b und spezifische Molwärmern C_p bei 20°C und 1,9 bar

$$\text{CO}_2: a = 0,36566 \frac{\text{N m}^4}{\text{mol}^2}$$

$$b = 42,846 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$C_p = 36,903 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\text{N}_2: a = 0,13677 \frac{\text{N m}^4}{\text{mol}^2}$$

$$b = 38,622 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$C_p = 29,215 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

(Quelle: <http://webbook.nist.gov/chemistry>, Berechnung von a und b aus kritischen Daten)

2. Kurzbeschreibung des Temperaturmessgerätes

Mit dem Temperaturmessgerät können absolute Temperaturen mit einer Genauigkeit von 0,01 K und Temperaturdifferenzen mit Auflösungen im mK-Bereich gemessen werden. Es wurde aus Sensor- und Controllerkomponenten der Fa. Tinkerforge zusammengesetzt und wird über die USB-Schnittstelle vom Praktikumsprogramm gesteuert. Als Temperatursensoren sind zwei Mantelthermoelemente vom J-Typ (Fe-CuNi) angeschlossen.

Softwaremäßig erfolgt zunächst eine Zwischenspeicherung der in regelmäßigen Abständen gesendeten Temperaturdaten jedes der beiden Sensormodule. Die in den Displays des Gerätes sowie in der Statuszeile des Messfensters angezeigten Temperaturen stellen somit Mittelungen über einen Zeitraum von etwa 30s dar. Die Bedienfunktionen lauten im Einzelnen:

- Auswahl der in den Displays angezeigten Temperaturen sowie der Displayhelligkeit; Optional können die Displays einschließlich der Status-LEDs auch ausgeschaltet werden.
- Auswahl der während der Temperaturoaufzeichnung verwendeten Integrationszeit pro angezeigtem Messpunkt (empfohlen: 1s oder 2s); Optional kann zwischen einer einfachen linearen oder einer exponentiell gewichteten Mittelung der zwischengespeicherten Temperaturwerte umgeschaltet werden. Voreingestellt ist die lineare Mittelung, zur Beobachtung z. B. des dynamischen Verhaltens nach einer Druckänderung empfiehlt sich die exponentielle Mittelung (Zeitkonstante etwa 10s)
- Kompensation einer verbliebenen angezeigten Temperaturdifferenz (Offset) vor Beginn der eigentlichen Messungen; Dies darf nur erfolgen, wenn längere Zeit kein Gas durch die Apparatur geströmt ist bzw. mittels eines geringen Luftstroms definierte Bedingungen zwischen den Sensoren eingestellt wurden (Druckdifferenz hierbei etwa $-0,05\text{bar}$).
- Start/Stopp der Temperaturoaufzeichnung; Nach Beendigung der Aufzeichnung ist es möglich, mit der linken Maustaste einen Zeitbereich in der Grafik zu ziehen, über den die Temperaturen noch einmal gemittelt werden. Das Ergebnis erscheint in der zweiten Grafikzeile und wird auch in die Windows[®]-Zwischenablage kopiert.

Für weitergehende Information zur Temperaturmessung kann die Kontexthilfe oder auch Hilfeübersicht des Praktikumsprogramms aufgerufen werden.