

## Der Joule-Thomson-Effekt

In diesem Versuch werden die Joule-Thomson-Koeffizienten von verschiedenen Gasen (He, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) bestimmt, indem die Temperaturänderung der Gase infolge einer Druckänderung untersucht wird. Außerdem wird aus den van-der-Waals-Parametern ein theoretischer Joule-Thomson-Koeffizient bestimmt.

### Stichworte

Ideale Gase, Reale Gase, innere Energie, Arbeit, isenthalpisch, adiabatisch, Zustandsgleichung, Joule-Thomson-Koeffizient, van-der-Waals-Gleichung, Virialgleichung, Lennard-Jones-Potential, Linde-Verfahren

### Theorie

#### Das ideale Gas

Gase werden als ideal bezeichnet, wenn für sie zum Einen das Gesetz von Boyle-Mariotte gilt,

$$pV = f(T) \quad (1)$$

wie in Abb. 1 veranschaulicht, und zum Anderen ihre innere Energie  $U$  unabhängig vom Volumen ist. Kombiniert man beide Bedingungen, so folgt, dass die innere Energie auch unabhängig vom Druck ist und nur von der Temperatur abhängt:

$$U = g(T) \quad (2)$$

Betrachtet man nun die Definitionsgleichung der Enthalpie  $H$ , so ergibt sich, dass diese ebenfalls eine Funktion der Temperatur ist:

$$H = U + pV = h(T) \quad (3)$$

Für eine definierte Menge eines idealen Gases gilt dann für jede Temperatur, dass die Ableitungen der inneren Energie und der Enthalpie nach Druck und Volumen verschwinden:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (4)$$

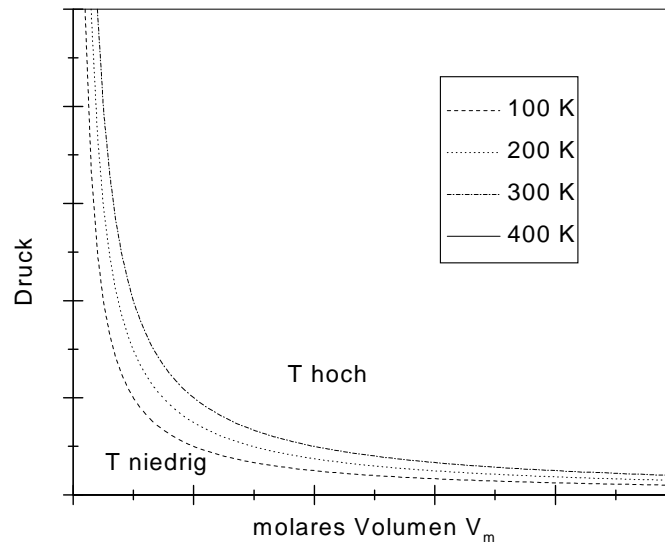


Abb. 1: pV-Diagramm eines idealen Gases

### Das reale Gas - Joule-Thomson-Koeffizient

Für reale Gase gelten die Aussagen des vorangegangenen Abschnitts nicht. Um deren Eigenschaften zu untersuchen, stelle man sich eine Apparatur wie in Abbildung 2 vor. Die Apparatur ist dabei so isoliert, dass sie adiabatisch arbeitet, also  $\delta q = 0$  ist. Nun stellt man einen konstanten Gasstrom ein, der von der Hochdruckseite durch eine Drossel zur Niederdruckseite führt. Nach einer gewissen Zeit befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht. Dann hat das Gas auf der Hochdruckseite den Druck  $p_1$  und die Temperatur  $T_1$  bzw. auf der Niederdruckseite den Druck  $p_2$  und die Temperatur  $T_2$ . Betrachtet man eine definierte Menge des Gases (z.B. 1 mol), so wird es auf der Hochdruckseite das Volumen  $V_1$  und auf der Niederdruckseite das Volumen  $V_2$  einnehmen. Dabei beträgt die innere Energie dieser Gasmenge zunächst  $U_1$  und ändert sich nach dem Durchströmen der Drossel auf  $U_2$ . Stellt man sich das nachströmende Gas als Kolben vor, so kann man die Arbeit  $w_1$  berechnen, die an dem System auf der linken Seite geleistet wird. Das Volumen ändert sich von  $V_1$  auf 0. Es gilt:

$$w_1 = -p_1(0 - V_1) = p_1 V_1 \quad (5)$$

Betrachtet man in analoger Weise das Umgebungsgas auf der Niederdruckseite als Kolben, so berechnet sich die geleistete Arbeit wie folgt, da sich das Volumen von 0 auf  $V_2$  ändert.

$$w_2 = -p_2(V_2 - 0) = -p_2 V_2 \quad (6)$$

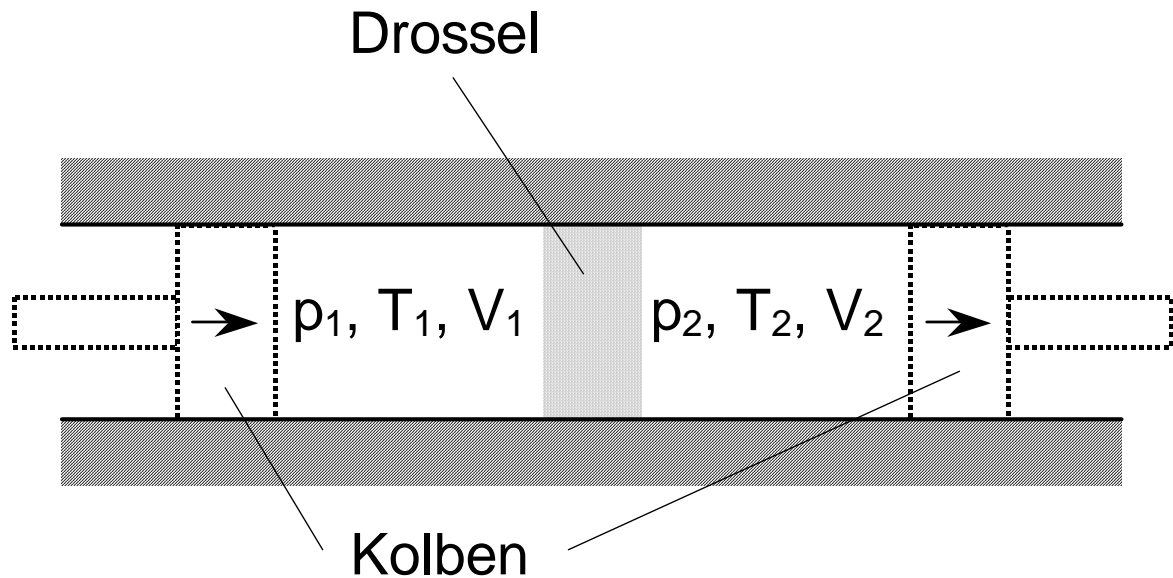


Abb. 2: schematische Darstellung des Joule-Thomson-Versuchs

Die insgesamt an dem System verrichtete Arbeit ergibt sich dann zu:

$$w = w_1 + w_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (7)$$

Die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  ist die Summe aus der am System geleisteten Arbeit  $w_{\text{ges}}$  und der Wärmemenge  $q$ , welche in das System hinein geflossen ist. Da das System adiabatisch arbeitet und somit  $q = 0$  ist, ergibt sich:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w = w \quad (8)$$

Formt man Gleichung 8 um, so erhält man die folgende Beziehung:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad (9)$$

Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass der Prozess isoenthalpisch abläuft, da  $H = U + p \cdot V$  ist. Die Aussage ist gleichbedeutend damit, dass das totale Differential von  $H$  verschwindet:  $dH = 0$ .

Betrachtet man infinitesimale Änderungen von Temperatur und Druck, so ergibt sich für  $dH$ :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (10)$$

Da der Prozess isoenthalpisch abläuft, also  $dH = 0$  ist, lässt sich Gl. 10 wie folgt umschreiben:

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} \quad (11)$$

Der Quotient  $\mu_{JT}$  wird als Joule-Thomson-Koeffizient bezeichnet. Es ist leicht ersichtlich, dass dieser Koeffizient für ideale Gase Null ist, da für diese der Zähler verschwindet (s. Gl. 4). Hingegen ist für reale Gase der Joule-Thomson-Koeffizient von Null verschieden und kann positive sowie negative Werte annehmen. Dabei bedeutet ein positives Vorzeichen, dass bei negativem  $\Delta p$  auch  $\Delta T$  negativ sein muss, sich das Gas also beim Ausdehnen abkühlt. Anschaulich ist der Joule-Thomson-Koeffizient ein Maß dafür, wie viel potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt wird (oder umgekehrt), wenn sich die Dichte des Gases ändert und sich somit auch der mittlere, intermolekulare Abstand ändert. Technisch wird der Joule-Thomson-Effekt im Linde-Verfahren genutzt, in welchem Luft verflüssigt wird.

Bestimmt man den Joule-Thomson-Koeffizient über einen ausgedehnten Druckbereich, so erkennt man, dass dieser nahezu konstant ist. Dieser experimentelle Befund lässt sich auch theoretisch bestätigen. Betrachtet man hierzu Gleichung 11 genauer, so stellt man fest, dass der Nenner der Wärmekapazität bei konstantem Druck, also  $c_p$ , entspricht. Benutzt man außerdem die allgemein gültige thermodynamische Beziehung<sup>1</sup>

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (12)$$

und kombiniert diese mit Gleichung 11, so ergibt sich für den Joule-Thomson-Koeffizienten:

$$\mu_{JT} = \frac{T(\partial V / \partial T)_p - V}{c_p} \quad (13)$$

### Zustandsgleichungen realer Gase

Für die weitere Bearbeitung benötigt man einen Ausdruck, der das Verhalten realer Gase beschreibt. Die allgemeinste Form zur Beschreibung ist die Virialgleichung. In ihr wird das Produkt  $p \cdot V_m$  als Funktion steigender Potenzen von  $p$  dargestellt.

---

<sup>1</sup> siehe Anhang

$$pV_m = R \cdot T + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + \dots \quad (14)$$

Die Parameter B, C, ... werden als Virialkoeffizienten bezeichnet. Sie sind abhängig von der Temperatur und der chemischen Natur des Gases.  $V_m$  steht in der Gleichung für das molare Volumen.

Beschränkt man sich auf einen Druckbereich von bis zu 10 bar, so kann die Potenzreihe bereits nach dem zweiten Glied (Näherung 1. Ordnung) abgebrochen werden. Die sich ergebende Gleichung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten und wird häufig in der folgenden Form geschrieben:

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} + B(T) \quad (15)$$

Diese verkürzte Virialgleichung kann in Gleichung 13 eingesetzt werden. Wird die Ableitung gebildet, so ergibt sich für den Joule-Thomson-Koeffizienten die Beziehung:

$$\mu_{JT} = \frac{T \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_p - B}{c_{p,m}} \quad (16)$$

Es stellt sich nun das Problem, einen Ausdruck für den Parameter B zu finden. Hierzu betrachtet man eine andere Zustandsgleichung, nämlich die van-der-Waals-Gleichung (das pV-Diagramm ist in Abbildung 3 zu sehen).

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (17)$$

Zunächst wird  $p \cdot V_m$  ausgeklammert.

$$pV_m \left( 1 + \frac{a}{pV_m^2} \right) \left( 1 - \frac{b}{V_m} \right) = RT \quad (18)$$

Beschränkt man sich nun auf kleine Drücke (also große molare Volumina), so erkennt man, dass die Ausdrücke  $a/(pV_m^2)$  und  $b/V_m$  klein gegenüber 1 sind. Somit kann die für  $x \ll 1$  geltende Beziehung  $1 - x \approx (1 + x)^{-1}$  angewendet werden und man erhält:

$$pV_m = \left( 1 - \frac{a}{pV_m^2} \right) \left( 1 + \frac{b}{V_m} \right) RT \quad (19)$$

a und b werden als van-der-Waals-Parameter bezeichnet und sind stoffabhängige Konstanten. Multipliziert man die beiden Klammerterme aus, so gelangt man zu einer Gleichung, die Virialform aufweist und analog Gleichung 14 aufgebaut ist. Gleichung 19 ist jedoch im Gegensatz zu Gleichung 14 in Potenzen von  $1/V_m$  entwickelt.

$$pV_m = \left( 1 + \frac{b}{V_m} - \frac{a}{pV_m^2} - \frac{ab}{pV_m^3} \right) RT \quad (20)$$

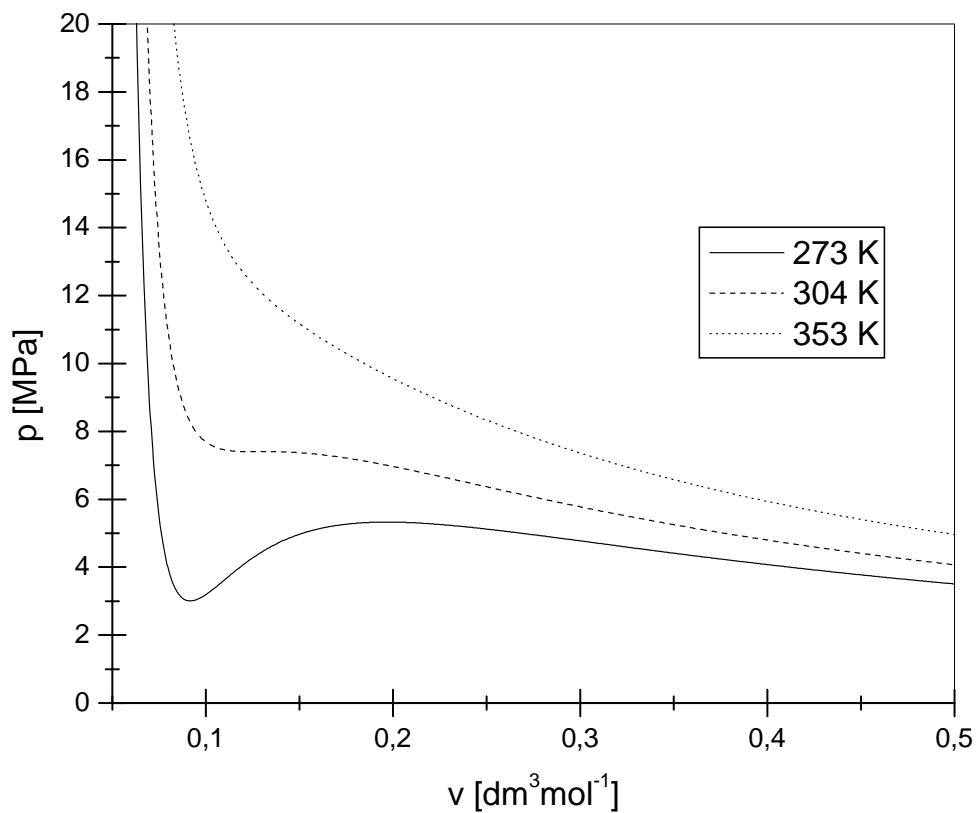


Abb. 3:  $pV$ -Diagramm nach van der Waals für  $\text{CO}_2$

Der Term in dem das Produkt  $a \cdot b$  auftritt ist sehr klein, da zum Einen a und b klein sind und zum Anderen  $V_m$  groß ist. Außerdem kann näherungsweise  $p \cdot V_m$  durch  $R \cdot T$  in den Korrekturgliedern ersetzt werden.

$$pV_m = \left( 1 + \frac{1}{V_m} \left( b - \frac{a}{RT} \right) \right) RT \quad (21)$$

Ausmultiplizieren und erneutes Substituieren von  $p \cdot V_m$  durch  $R \cdot T$  ergibt:

$$pV_m = RT + \left( b - \frac{a}{RT} \right) p \quad (22)$$

Ein Vergleich mit der verkürzten Virialgleichung (15) zeigt, dass der Virialkoeffizient  $B$  in dieser Näherung identisch ist mit

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (23)$$

Setzt man Gleichung 23 in Gleichung 16 ein und bestimmt die Ableitung, so lässt sich der Joule-Thomson-Koeffizient aus den van-der-Waals-Parametern berechnen.

$$\mu_{JT} = \frac{T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( b - \frac{a}{RT} \right) \right] - b + \frac{a}{RT}}{c_{p,m}} = \frac{T \left( \frac{a}{RT^2} \right) - b + \frac{a}{RT}}{c_{p,m}} = \frac{\left( \frac{2a}{RT} \right) - b}{c_{p,m}} \quad (24)$$

Die Konstante  $B$  lässt sich aber nicht nur aus der van-der-Waals-Gleichung ableiten, sondern auch aus der statistischen Thermodynamik. Sie steht in direkter Beziehung zu einer intermolekularen Potentialfunktion.  $B(T)$  ist dabei wie folgt definiert:

$$B(T) = N_0 \int_0^{\infty} \left( 1 - e^{-u(r)/kT} \right) 2\pi r^2 dr \quad (25)$$

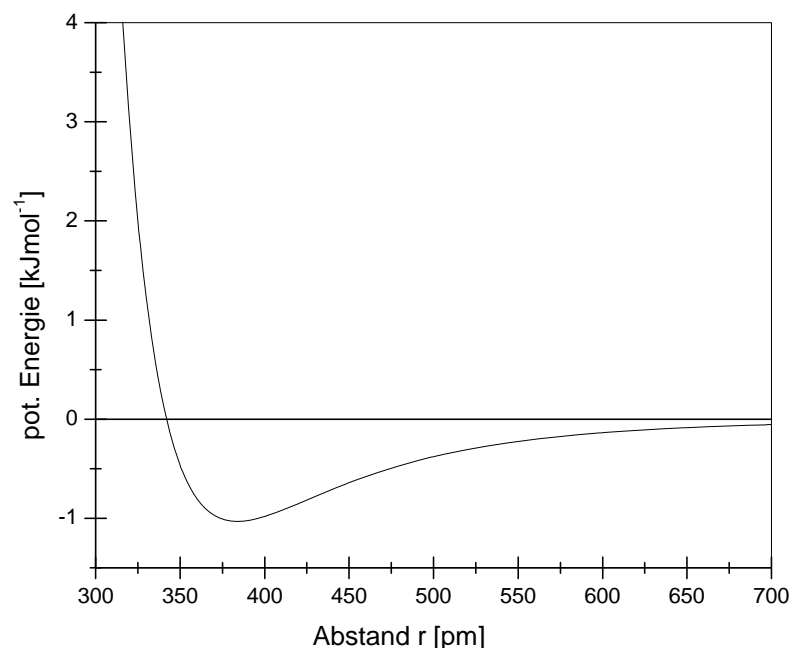


Abb. 4: Lennard-Jones-Potenzial für Ar-Ar

In dieser Gleichung ist  $u(r)$  die potentielle Energie als Funktion des Abstandes zwischen zwei Teilchen. Dabei nimmt man an, dass das Potential kugelsymmetrisch ist. Ein Beispiel für eine solche Potentialfunktion ist das Lennard-Jones-Potential (s. Abb. 4).

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (26)$$

Dabei ist  $\varepsilon$  gleichbedeutend mit der Potentialtiefe, und  $\sigma$  entspricht dem Abstand zwischen den beiden Molekülen, bei dem die potentielle Energie den Wert Null annimmt.

### Versuchsaufbau

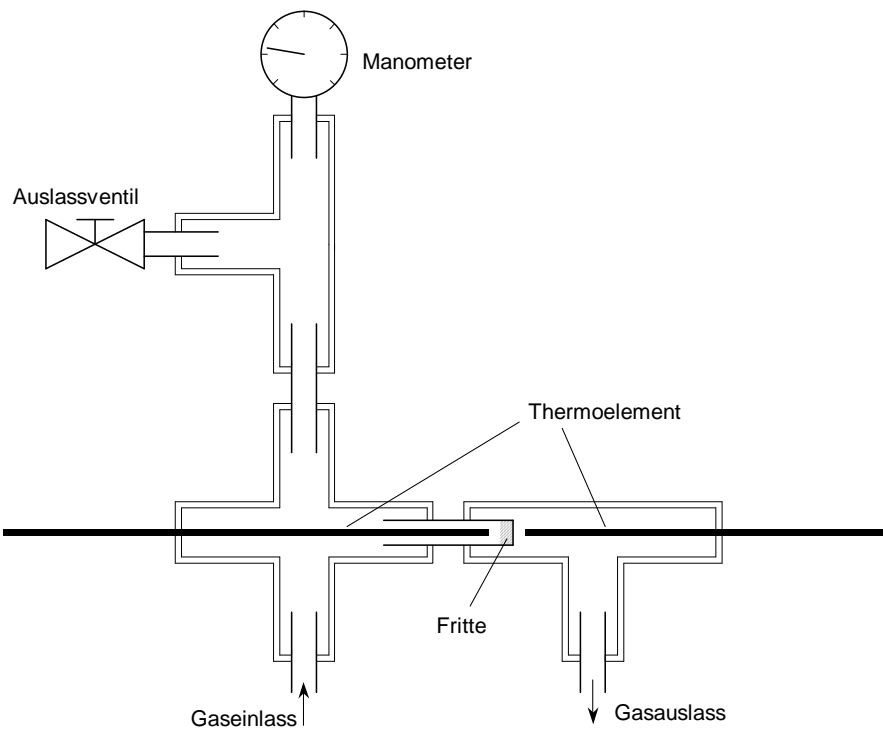


Abb. 5: Der experimentelle Aufbau

Der Aufbau entspricht dem in Abbildung 5 gezeigten. Die ganze Apparatur besteht aus Kunststoff und ist von einer Isolation umgeben, um adiabatische Bedingungen zu gewährleisten. Die Temperaturdifferenz, die zwischen der Hochdruck- und der Niederdruckseite des Systems besteht, wird mit Hilfe von zwei in Reihe geschalteten Thermoelementen bestimmt, die an ein sehr genaues Voltmeter (Auflösung  $1 \mu\text{V}$ ) angeschlossen sind. Auf der Hochdruckseite sind noch ein Manometer zur Druckbestimmung und ein Ventil zum Spülen der Apparatur angebracht. Über einen Vierwegehahn wird das zu messende Gas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  oder He) ge-

wählt. Der Eingangsdruck des Gases wird direkt an der Gasflasche geregelt. Die Zuleitung zu der Messapparatur führt durch ein Wasserbad, welches das Gas auf die gewünschte Eingangstemperatur bringt. Dies ist nötig, da schon im Regelventil der Gasflasche ein merklicher Temperaturgradient durch den Joule-Thomson-Effekt auftritt.

## Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Versuchstages wird das Wasserbad in Betrieb genommen und eine Temperatur von 25°C eingestellt. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine Temperaturdifferenz in der Apparatur auftreten sollte, wird nun die Offset-Spannung der Thermoelemente bestimmt. Bevor der Gasstrom eingeschaltet wird, ist darauf zu achten, dass das Auslassventil an der Messapparatur geschlossen ist. Dann wird mittels des Vierwegehahns das Messgas gewählt und die entsprechende Gasflasche geöffnet. Mit Hilfe des Regelventils an der Gasflasche wird ein Druck von ca. 1 bar eingestellt. Nun wird das Auslassventil geöffnet und die Apparatur für ca. 30 s mit dem Gas gespült. Danach wird das Auslassventil wieder geschlossen.

Jetzt wird die Spannung zwischen den beiden Thermoelementen bestimmt. Ist eine konstante Spannung erreicht (typischer Weise dauert dies einige Minuten), so wird dieser Wert notiert und der Gasdruck kann erniedrigt werden. Nun wird erneut solange gewartet, bis ein konstanter Spannungswert erreicht wird, dieser wird notiert und die Prozedur beginnt vom Neuen. Im Falle von CO<sub>2</sub> steigert man den Druck in Intervallen von 0,5 bar und endet bei 5 bar Überdruck gegenüber der Umgebung. Bei N<sub>2</sub> und He hingegen erhöht man den Druck in Intervallen von ca. 1 bar und endet bei 10 bar Überdruck.

Ist ein Gas über den gesamten zu untersuchenden Druckbereich vermessen worden, wird zunächst das Ventil an der Gasflasche geschlossen und dann mit dem Vierwegehahn das Gas gewechselt. Bevor nun die nächste Messreihe gestartet werden kann, muss zunächst abgewartet werden, bis sich die Offset-Spannung zwischen den Thermoelementen wieder eingestellt hat. Dies dauert typischerweise ca. eine halbe Stunde. Planen Sie für die Meßpause das Versuchskolloquium und die Mittagspause ein ! Dann muß die Apparatur zunächst mit dem neuen Gas wie oben beschrieben gespült werden. Zum Abschluss aller Messungen ist darauf zu achten, dass sämtliche Ventile geschlossen und das Wasserbad sowie das Voltmeter ausgeschaltet sind.

## Auswertung und Aufgabenstellung

Für jedes der drei vermessenen Gase soll ein Graph erstellt werden, in dem  $\Delta T$  (zu berechnen aus den Spannungswerten) gegen  $\Delta p$  aufgetragen wird. Die Empfindlichkeit der verwendeten Thermoelemente beträgt  $39 \mu\text{V/K}$ . Mittels einer linearen Regression ist die Steigung und deren Standardabweichung zu bestimmen. Aus den Steigungen wiederum sind die Joule-Thomson-Koeffizienten für die drei Gase zu errechnen (Einheit:  $\text{K}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ).

Aus den van-der-Waals-Konstanten  $a$  und  $b$ , sowie der molaren Wärmekapazität  $c_{p,m}$  ist der theoretische Joule-Thomson-Koeffizient bei  $298 \text{ K}$  zu berechnen. Die hierzu nötigen Literaturwerte finden sich z.B. in den Referenzen 2 oder 6.

## Anhang

In diesem Abschnitt wird die Herleitung der in Gleichung 12 angegebenen Beziehung dargestellt. Hierzu betrachtet man die Clausiussche Definition der Entropie<sup>2</sup>.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (27)$$

Da die Entropie eine Zustandsfunktion<sup>3</sup> ist, muss sie sich als totales Differential darstellen lassen. Man kann z.B. die Abhängigkeit von T und p betrachten.

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (28)$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik lässt sich die reversibel mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge durch die innere Energie und die Volumenarbeit ausdrücken.

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + pdV \quad (29)$$

Nun bildet man das totale Differential der Enthalpie H, die auch eine Zustandsfunktion ist.

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (30)$$

Werden die beiden letzten Gleichungen in Gleichung 27 eingesetzt, so ergibt sich:

$$dS = \frac{dH - V dp}{T} \quad (31)$$

Nun lässt sich das totale Differential der Entropie aus Gleichung 28 wie folgt umschreiben:

$$dS = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp - V dp \right] \quad (32)$$

Der erste Differentialquotient aus Gleichung 32 entspricht der Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$ , deshalb vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$dS = \frac{c_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \quad (33)$$

<sup>2</sup> An dieser Stelle sei erwähnt, dass dies eine thermodynamische Definition ist. Es gibt auch eine statistische Definition, die auf Ludwig Boltzmann zurückgeht:  $S = k \ln W$ .

<sup>3</sup> Ist eine thermodynamische Größe eine Zustandsfunktion, so bedeutet dies, dass ihr Wert nur vom augenblicklichen Zustand des Systems abhängt und nicht vom Weg wie dieser erreicht wurde. Mathematisch wird das am Beispiel der Entropie wie folgt ausgedrückt:  $\oint dS = 0$

Diese Gleichung lässt sich noch wesentlich vereinfachen, wenn man in Betracht zieht, dass die vor  $dT$  und  $dp$  stehenden Faktoren partielle Differentialquotienten sind und somit, nach nochmaligem ableiten den Satz von Schwarz<sup>4</sup> erfüllen müssen.

Hierzu vergleicht man zunächst Gleichung 33 mit Gleichung 28. Dadurch ergeben sich die folgenden Beziehungen:

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \quad (35)$$

Werden die entsprechenden Ableitungen gebildet, so ergibt sich:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial p} \frac{c_p}{T} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T \quad (36)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \quad (37)$$

Durch Gleichsetzen erhält man:

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \quad (38)$$

Das jeweils erste Glied auf der linken sowie auf der rechten Seite der Gleichung ist nach dem Satz von Schwarz identisch<sup>5</sup>, so dass sich durch einfaches Umformen ein Ausdruck für die partielle Ableitung der Enthalpie nach dem Druck bei konstanter Temperatur ergibt.

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (39)$$

Diese partielle Ableitung wird auch als isothermer Drosseloeffekt  $\varepsilon$  bezeichnet und ist die Größe, welche im Theorieteil substituiert wurde.

<sup>4</sup> Der Satz von Schwarz am Beispiel Entropie:  $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}$

<sup>5</sup>  $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$