

**Übungsblatt 8** (zu bearbeiten bis 17.01.2014)**Aufgabe 32: Joule Thomson-Koeffizient aus van der Waals-Gleichung**

In der Vorlesung wurde der Näherungsausdruck

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p} \left[ \frac{2a}{RT} - b \right]$$

für den Joule-Thomson-Koeffizienten eines realen Gases bei kleinen Drücken abgeleitet, indem in die allgemeine Gleichung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p} \left[ T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right]$$

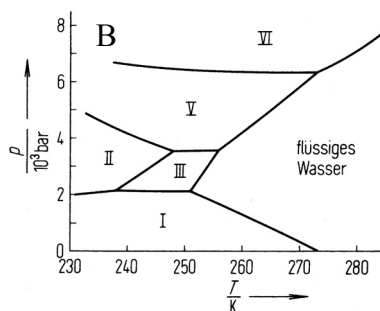
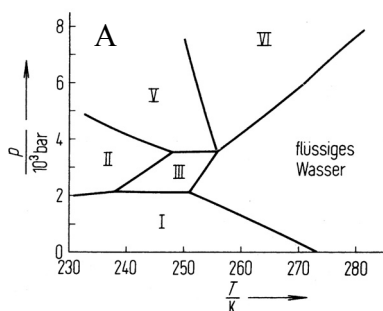
der Virialansatz eingesetzt wurde. Eine genauere Gleichung erhält man durch Einsetzen der van der Waals-Gleichung, wobei das Molvolumen  $v$  in den Korrekturtermen durch das ideale Gasgesetz substituiert werden kann. Damit ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p} \left( \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2 T^2} \right)$$

Welches sind die beiden entscheidenden Unterschiede zwischen diesem Ausdruck und der Gleichung aus der Vorlesung? Berechnen Sie den Joule-Thomson-Koeffizienten von Stickstoff bei 323 K und 50.65 bar nach beiden Gleichungen und vergleichen Sie mit dem experimentellen Wert von 0.149 K/bar! Die van der Waals-Konstanten sowie die Wärmekapazität von  $N_2$  entnehmen Sie der Tabelle in Aufgabe 28.

**Aufgabe 33: GIBBSsche Phasenregel**

a) Zeigen Sie anhand der Phasenregel, dass bei einem reinen Stoff nicht vier verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen können. Welches der beiden unten dargestellten Phasendiagramme von Wasser muss also falsch sein?



b) Betrachten Sie das chemische Gleichgewicht  $\text{CaCO}_3(\text{s}_1) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}_2) + \text{CO}_2$ , bei dem  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  jeweils reine feste Phasen konstanter Zusammensetzung ( $x_i = 1$ ) bilden. Wie viele Freiheiten besitzt dieses System, solange alle drei Phasen (2 feste und eine gasförmige) vorhanden sind?