

Übungsblatt 8 (zu bearbeiten bis 11.12.2015)

Aufgabe 31: Joule-Thomson-Koeffizient aus van der Waals-Gleichung

In der Vorlesung wurde der Näherungsausdruck

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] \quad (2)$$

der Virialansatz eingesetzt wurde. Eine genauere Gleichung erhält man durch Einsetzen der van der Waals-Gleichung in Gleichung 2, wobei das Molvolumen v in den Korrekturtermen durch das ideale Gasgesetz substituiert werden kann. Damit ergibt sich:

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

(a) Welches sind die beiden entscheidenden Unterschiede zwischen diesem Ausdruck und der Gleichung aus der Vorlesung? Betrachten Sie dabei insbesondere die Abhängigkeit von den Zustandsvariablen und die Inversionstemperatur! Berechnen Sie die beiden Inversionstemperaturen bei einem Druck von 10 MPa.

(b) Berechnen Sie den Joule-Thomson-Koeffizienten von Stickstoff bei 323 K und 50.65 bar nach den Gleichungen (1) und (3). Vergleichen Sie die erhaltenen Werte untereinander sowie mit dem experimentellen Wert von 0.149 K/bar!

Die benötigten van der Waals-Konstanten sowie die Wärmekapazität von N_2 entnehmen Sie der Tabelle in Aufgabe 30.

Aufgabe 32: Anwendung der van der Waals-Gleichung

(a) Für einen Hydrierungsversuch soll in einem 5-Liter-Autoklaven bei 327°C ein Partialdruck von Benzol von 4.05 MPa eingestellt werden. Welche Masse Benzol muss man dazu in den Autoklaven einfüllen? Führen Sie die Berechnung mit Hilfe der van der Waals-Gleichung aus ($a = 1.829 \cdot 10^6 \text{ l}^2 \cdot \text{Pa mol}^{-2}$, $b = 0.1154 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{Benzol}} = 78.108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

(b) Berechnen Sie das Volumen von 1 mol Wasserdampf bei 500°C und 20.27 MPa nach der idealen Gasgleichung und der van der Waals-Gleichung (kritische Größen: $T_k = 647.4 \text{ K}$, $p_k = 22.12 \text{ MPa}$).

Aufgabe 33: van der Waals-Radius

n-Pentan (C_5H_{12}) hat das kritische Molvolumen von 310.2 ml·mol⁻¹. Schätzen Sie daraus den van der Waals-Radius des Pentanmoleküls ab.

Aufgabe 34: Mischungsentropie

a) Berechnen Sie die Änderung der Entropie, die beim Mischen von 2 mol H_2 und 3 mol N_2 auftritt, wenn beide Gase zuvor die gleiche Temperatur und den gleichen Druck hatten. Welchen Wert hat die mittlere molare Mischungsentropie? Druck und Temperatur seien so gewählt, dass ideales Verhalten der Gase angenommen werden kann.

b) Untersuchen Sie die Abhängigkeit der mittleren molaren Mischungsentropie einer binären idealen Mischung vom Molenbruch einer der Komponenten! Zeigen Sie mit Hilfe einer Extremwertbetrachtung (1. und 2. Ableitung), dass die Mischungsentropie bei $x_1 = x_2 = 0.5$ maximal ist! Stellen Sie die Mischungsentropie in einem Diagramm $\overline{\Delta S_{id}}$ vs. x_1 dar. Begründen Sie die Lage des Maximums mit Hilfe der statistischen Thermodynamik.