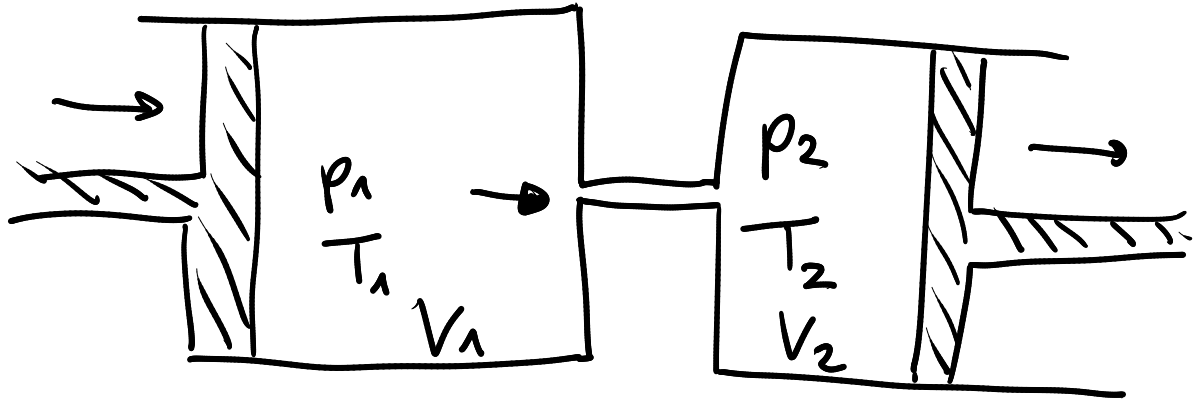


Real gas II: Joule-Thomson (Drossel) - Prozess



Drossel oder
poröses Stopfen

wegen thermischer Isohering gilt:

$$0 = \Delta Q = \Delta U - \Delta W \quad \int_0^{V_2} p_2 dV - \int_0^{V_1} p_1 dV$$

$$= (U_2 - U_1) + \int_0^{V_2} p_2 dV - \int_0^{V_1} p_1 dV$$

$dW = -p dV$

$$= (U_2 - U_1) + p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$p_{1,2} = \text{const}$

$$= H_2 - H_1$$

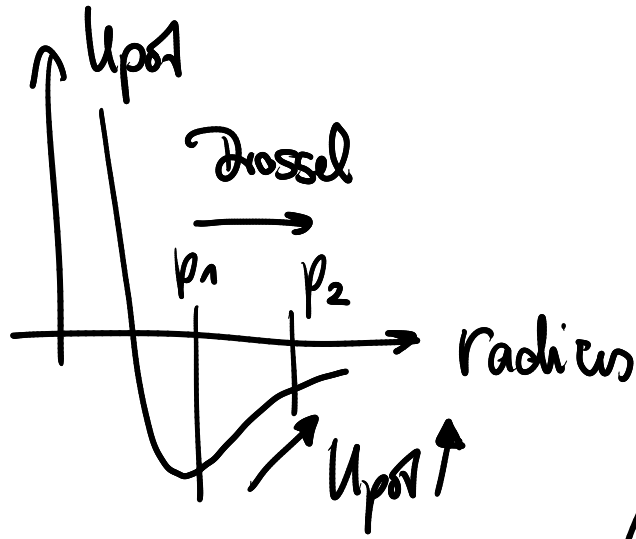
~ Enthalpie bleibt konstant beim Drosselprozess.

Man benutzt den Drosselprozess, um reale Gase abzukühlen.

Ideales Gas: $H = U + pV = \frac{f}{2} NkT + NkT = \frac{f+2}{2} NkT$

$H = \text{const} \leadsto T = \text{const} \leadsto T_1 = T_2$

Grund:



Größerer Abstand nach der Drossel
 $\leadsto U_{pot}$ steigt
 $\leadsto U_{kin}$ sinkt
 $\leadsto T$ sinkt.

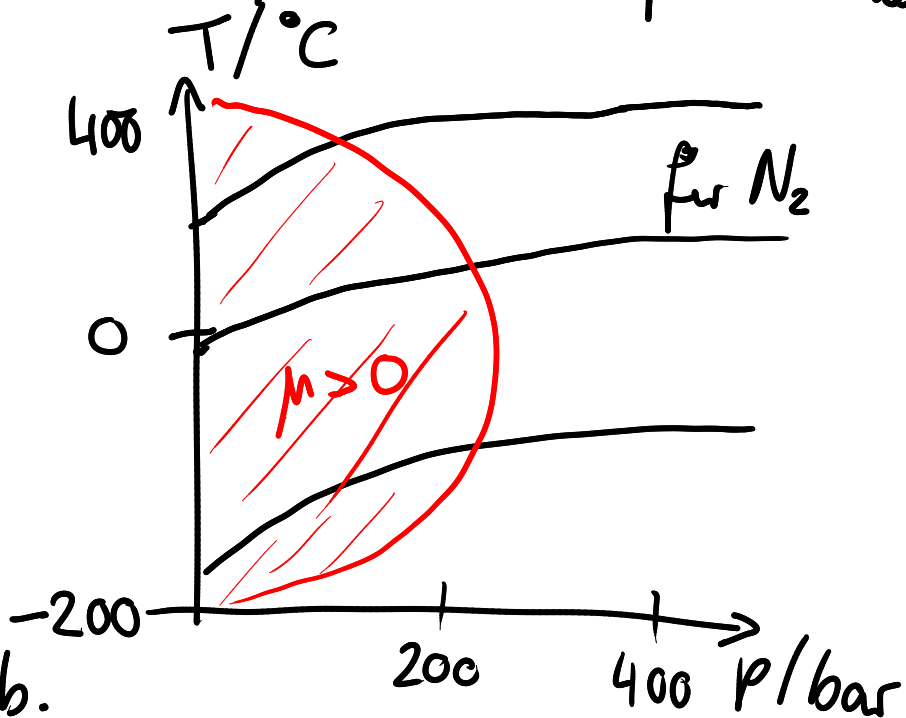
$S = \text{const}$ wg $\Delta Q = 0$

Quantitativ

Kurven konstanter Enthalpie H in der p - T -Ebene

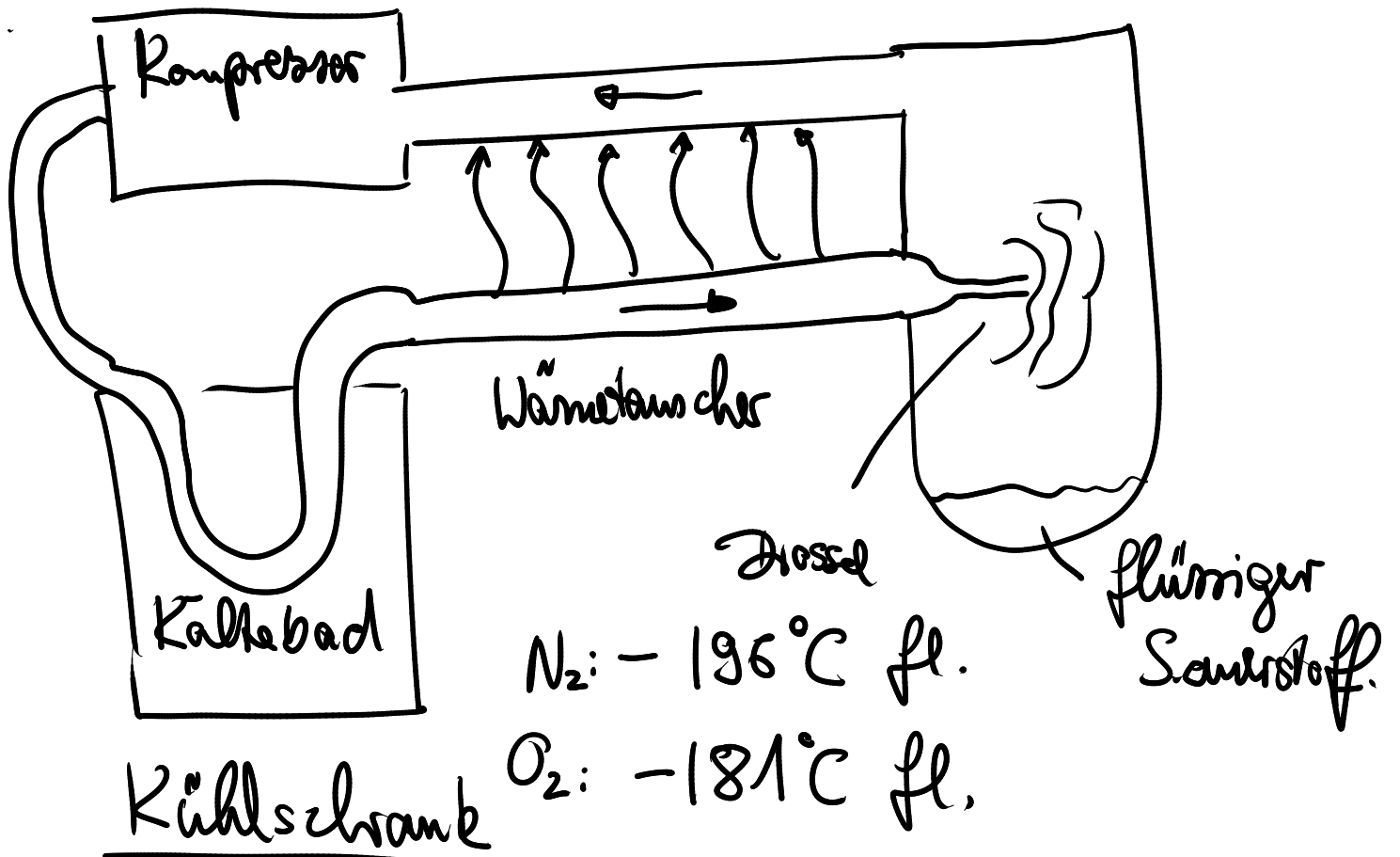
Joule-Thomson-Koeffizienten

$\mu = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{H=\text{const}}$

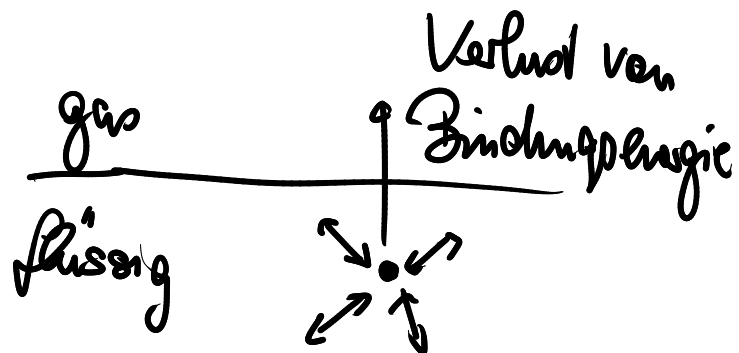


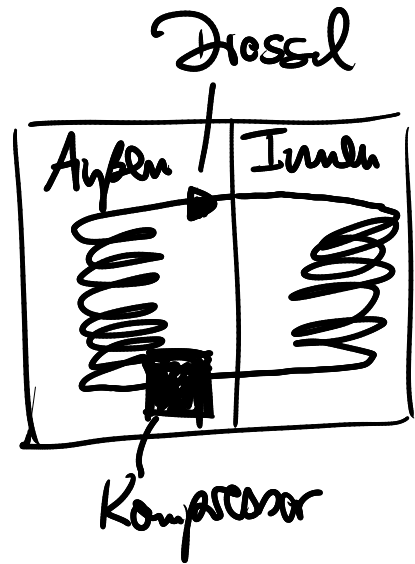
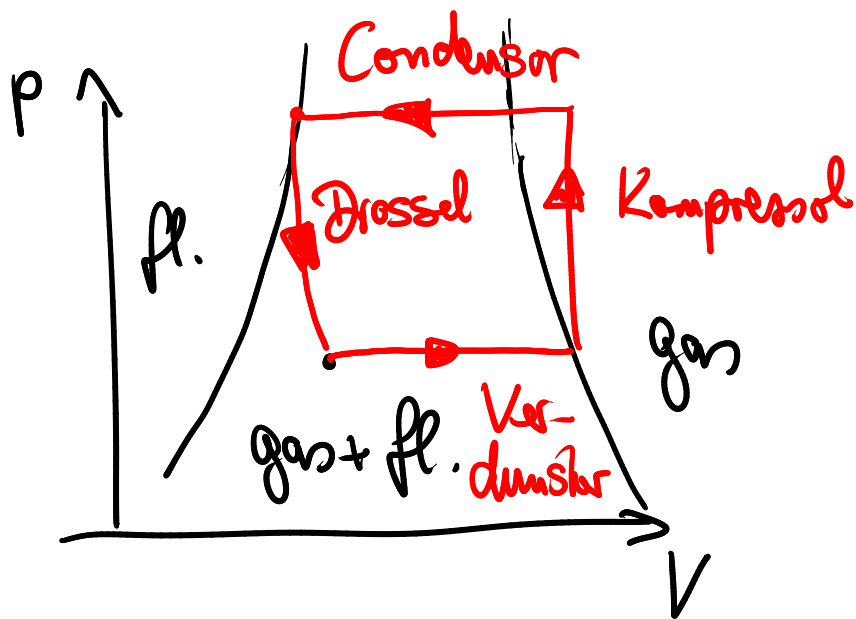
Für $\mu > 0$ kühlt sich das Gas beim Drosseln ab.

Verflüssigung von Gasen durch Selbstkühlung (Linde-Verfahren 1895)



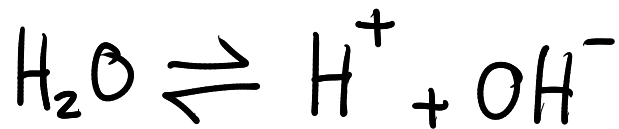
Analog zum Drosselprozess: Verdunstungskälte im Phasenübergang





Chemisches Gleichgewicht

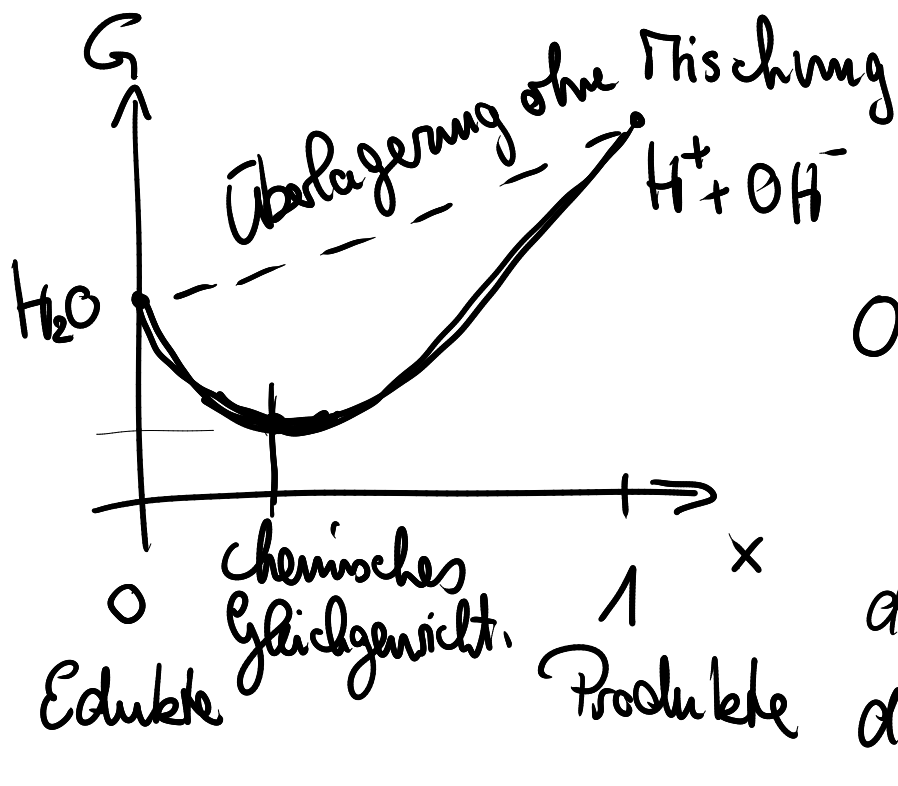
Dissociation von Wasser



Ionen existieren wegen starker Stöße

→ Ionen existieren, weil es mehr Partikel sind → höhere Entropie.

Minimiert $G = U - TS + pV$



$$0 = dG$$

$$= \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dN_{H_2O} = -1$$

$$dN_{H^+} = 1; dN_{OH^-} = 1$$

$$\sim \underline{\mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-}}$$

Gibb'sche freie Enthalpie

$$G = U + pV - TS = \mu N$$

$$dG = \underbrace{-SdT + Vdp + \mu dN}_{Nd\mu} = Nd\mu + \mu dN$$

angewandt auf eine chemische Reaktion,

Beispiel: Ammoniakfixierung.



Ziel:

Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Gleichgewicht, wenn $\sum_i \mu_i N_i = \sum_i G_i = 0 = \text{const.}$
Reaktanten

Mögliche Teilchenzahländerung bei der Reaktion

z.B. $dN_{N_2} = -1; dN_{H_2} = -3; dN_{NH_3} = +2$

aus $\sum_i \mu_i N_i = 0 \rightsquigarrow \boxed{\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3}} \quad (1)$

Nehmen ideale Gase an:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} \Big|_T = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial p} \Big|_T = \frac{V}{N} = \frac{kT}{p}$$

$$G = \mu N \quad dG = SdT + Vdp + \mu dN$$

Integration $\mu = \int_{p_0}^p \frac{\partial \mu}{\partial p} dp: \mu(T, p) - \mu^0(T, p_0) = kT \ln(p/p_0)$

[Analog in Lösungen: $\mu(T, c) - \mu^0(T, c_0) = kT \ln(c/c_0)$
Konzentration]

eingesetzt in (1):

$$\mu_{N_2}^\circ + 1kT \ln\left(\frac{P_{N_2}}{p_0}\right) + 3\mu_{H_2}^\circ + 3kT \ln\left(\frac{P_{H_2}}{p_0}\right) = 2\mu_{NH_3}^\circ + 2kT \ln\left(\frac{P_{NH_3}}{p_0}\right)$$

Setze: $\Delta G^\circ = N_A [2\mu_{NH_3}^\circ - \mu_{N_2}^\circ - 3\mu_{H_2}^\circ]$ "Energie pro mol"

$$\sim \frac{P_{NH_3}^2 \cdot (p^\circ)^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

= K Gleichgewichtskonstante
 Massenwirkungsgesetz. (abh. von T durch kT und $\mu^\circ(T)$ -Terme)

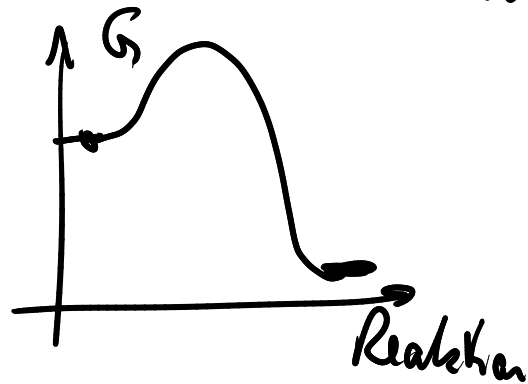
Aus Tabellen: $\Delta G^\circ = -32,9 \text{ kJ}$

$\sim K = 6 \cdot 10^5$

Das Reaktionsgleichgewicht ist deutlich in Richtung NH_3 verschoben. Die Reaktion ist aber kinetisch gehindert

→ schneller mit Katalysator (Haber-Bosch-Verfahren)

→ hoher Druck $\rightarrow NH_3$



Düngemittel & Sprengstoff.

$$dU = \underbrace{TdS - pdV + \mu dN}_{1.+2. NS}$$

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = +Vdp - SdT + \mu dN$$

$$= \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \mu dN + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{TdS} - SdT$$