

Übungsblatt 7 – Lösungen

A 7.1:

1 mol id Gas  $c_{p,m} = 5/2 R$

a)  $V_1 = 22.414 \text{ L}$   $p_1 = 2 \text{ bar}$   $p_2 = p_3 = 1 \text{ bar}$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 22.414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{K}}{1 \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 539.2 \text{ K}$$

$V_2$ : Isotherme  $pV = \text{const} \Rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$

$T_2 = T_1 = 539.2 \text{ K}$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{2 \cdot 22.414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1} = 44.828 \text{ L}$$

$V_3$ : Adiabate:  $pV^\gamma = \text{const}$   $\gamma = \frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} = \frac{5/2 R}{2 \cdot 3/2 R} = \frac{5}{3}$

$$\Rightarrow p_1 V_1^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$V_3^\gamma = \frac{p_1}{p_3} V_1^\gamma \quad |^{1/\gamma}$$

$$V_3 = \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^{1/\gamma} V_1 = \left(\frac{2}{1}\right)^{3/5} V_1 = 1.516 \cdot V_1 = 33.97 \text{ L}$$

$$nRT_1 V_1^{\gamma-1} = nRT_3 V_3^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow T_3 = \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} T_1 = \left(\frac{22.414}{33.97}\right)^{2/5} \cdot 539.2 \text{ K} = 0.758 \cdot 539.2 \text{ K} = 408.64$$

	$T/\text{K}$	$V/\text{L}$	$p/\text{bar}$
1	539.2	22.414	2
2	539.2	44.828	1
3	408.64	33.97	1

b)

(2)

	$\Delta U / \text{kJ}$	$q / \text{kJ}$	$w / \text{kJ}$	$\Delta H / \text{kJ}$	$\Delta S / \text{J K}^{-1}$
1→2	0	3.107	-3.107	0	5.84
2→3	-1.628	-2.719	1.091	-2.719	-5.84
3→1	1.628	0	1.628	2.719	0

1→2 : isotherme, rev. Exp.

$$\Delta U = 0 \quad q = -w = + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

$$= 1 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 539.2 \text{ K} \ln 2$$

$$= 3.107 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T = 0$$

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{3.107 \text{ kJ}}{539.2 \text{ K}} = 5.84$$

3→1: ~~isotherme~~ Adiabatische, rev. Kompression

$$\Delta U = w = n \cdot C_{V,m} \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 130.56 \text{ K} =$$

$$= 1.628 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = 1.628 \text{ kJ} + \underbrace{8.314 \cdot 130.56}_{1085.47} = 2.719$$

2→3: Zustandsfunktion  $\oint dU = 0 \Rightarrow \Delta U = -1.628 \text{ kJ}$   
 $\Delta H = -2.719 \text{ kJ}$   
 $\Delta S = -5.84 \text{ J K}^{-1}$

$$w = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V = \frac{1}{10^5} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 10^{-3} \cdot (33.97 - 44.82) \text{ m}^3 =$$

$$= -10^2 \cdot 10.91 \text{ J} = -1091 \text{ J} = -1.091 \text{ kJ}$$

$$q = n C_{p,m} \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (-130,56) \text{ K} =$$

$$= -2,714 \text{ kJ}$$

oder  $\Delta H = q_p$  liefert identische Resultate!

### A 7.2:

Weil die Entropie eine Zustandsfunktion ist, können wir  $\Delta S$  für den geeignetsten Weg berechnen; dies ist hier derjenige, bei dem bei konstantem Druck erwärmt und anschließend bei konstanter Temperatur komprimiert wird. Wir verwenden Gl. 4-14 a und Gl. 4-12:

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \left( \frac{T_E}{T_A} \right) + n R \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right)$$

Nach dem Boyleschen Gesetz sind Druck und Volumen umgekehrt proportional:  $\frac{V_E}{V_A} = \frac{p_A}{p_E}$  Also ist

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \left( \frac{T_E}{T_A} \right) - n R \ln \left( \frac{p_E}{p_A} \right)$$

$$= \left[ (3,00 \text{ mol}) \cdot \left( \frac{5}{2} \right) \cdot \ln \left( \frac{398 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) - (3,00 \text{ mol}) \cdot \ln \left( \frac{5,00 \text{ atm}}{1,00 \text{ atm}} \right) \right] \cdot (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

$$= (18,04 - 40,14) \text{ J K}^{-1} = \boxed{-22,1 \text{ J K}^{-1}}$$

Obwohl  $\Delta S(\text{System})$  negativ ist, kann der Prozeß ablaufen, wenn  $\Delta S(\text{ges})$  positiv ist.



(i) Chlorbenzol hat großes Dipolmoment.

⇒ hohe Ordnung im Molekülkristall

⇒ haben idealer Kristall mit einer Einbauart  
(Orientierung) pro Molekül

⇒ Zahl der realisierbaren Möglichkeiten  $\Omega = 1$

$$S = R \ln \Omega = R \ln 1 \approx 0$$

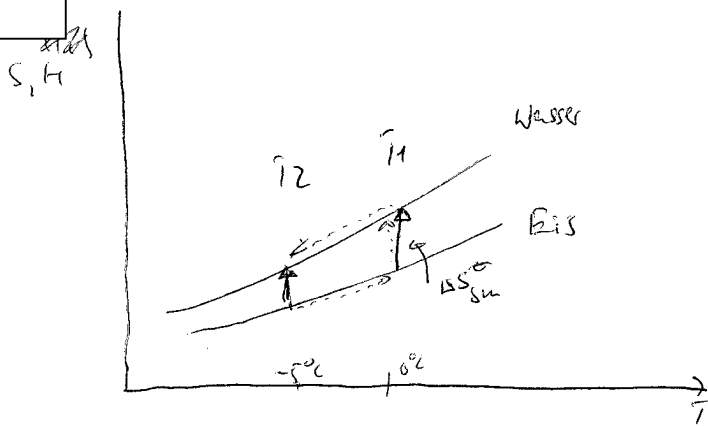
(ii) Toluol hat nur sehr schwaches Dipolmoment.

⇒ keine Vorzugsorientierung

⇒ hohe Unordnung durch Verteilung von  
6 Anordnungsmöglichkeiten pro Einbauart

$$S = R \ln \Omega = R \ln 6 = 14,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

A 7.4:



$$\Delta S_{sm,m}^{\theta} = S^{\theta}(\text{Wasser}) - S^{\theta}(\text{Eis})$$

$$\Delta S_{sm,m}^{\theta} = \frac{\Delta H_{sm,m}^{\theta}}{T_{sm}} \approx \frac{q_{rev}}{T} = \frac{6010 \text{ J mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} = 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Kreisprozess zur Berechnung von  $\Delta S_{f \rightarrow l}(-5^{\circ}\text{C})$

$$\Delta S(-5^{\circ}\text{C}) = \Delta S_{Eis,m}^{\theta}(-5^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}) + \Delta S_{sm,m}^{\theta} + \Delta S_{Wasser,m}^{\theta}(0^{\circ}\text{C} \rightarrow -5^{\circ}\text{C}) =$$

$$= \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_{p,m}(\text{Eis})}{T} dT + \Delta S_{sm,m}^{\theta} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(\text{Wasser})}{T} dT =$$

$$= \Delta S_{sm,m}^{\theta} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p,m}}{T} dT \approx \Delta S_{sm,m}^{\theta} + \Delta C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$= 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 37,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{268,15}{273,15} =$$

- 0,0185

$$= 22 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 0,689 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 21,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_u = - \frac{\Delta H}{T} = - \frac{\Delta H(\text{Wasser} - \text{Eis})}{T}$$

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_{p,m} \Delta T = 6010 \text{ J mol}^{-1} + 37,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 5 \text{ K} =$$

$$= 6010 \text{ J mol}^{-1} - 186.5 \text{ J mol}^{-1} = 5823 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_u(T=268.15 \text{ K}) = \frac{-5823}{268.15} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -21.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_s + \Delta S_u = (+21.3 - 21.7) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -0.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{ges}}(f \rightarrow \mu; -5^\circ\text{C}) < 0$$

$\Rightarrow$  der umgekehrte Prozess, d.h. das Einfrieren von Wasser  
läuft bei  $-5^\circ\text{C}$  freiwillig ab!