

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 5. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I
SS 2013
Prof. Dr. Bartsch

5.1 M

Leiten Sie einen allgemeinen Ausdruck für die Änderung der Enthalpie mit der Temperatur bei konstantem Volumen, $(\partial H/\partial T)_V$, ab. Drücken Sie dann die partiellen Ableitungen durch physikalische Größen aus. Geben Sie $(\partial H/\partial T)_V$ für ein ideales Gas an.

Lösung:

$$\text{Es gilt: } \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z.$$

Für $(\partial H/\partial T)_V$ ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \\ &= C_P - \mu C_P \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T} = C_P \left(1 - \frac{\mu\alpha}{\kappa_T}\right). \end{aligned}$$

Für ein ideales Gas gilt:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{P}\right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T}; \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial P} \cdot \frac{nRT}{P}\right)_T = \frac{1}{V} \cdot \frac{nRT}{P^2} = \frac{1}{P}; \\ \mu_{JT} &= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{V}{C_P} (T \cdot \alpha - 1) = 0. \end{aligned}$$

Damit erhält man

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_P \left(1 - \frac{\mu\alpha}{\kappa_T}\right) = C_P \left(1 - \frac{\mu P}{T}\right) = C_P \left(1 - \frac{\mu nR}{V}\right) = C_P \left(1 - \frac{\mu R}{V_m}\right) = C_P.$$

5.2 L

Infolge eines Stromflusses aus einer 12 V Quelle mit einer Stromstärke von 3 A stieg die Temperatur eines Kalorimeters bei konstantem Druck innerhalb von 25 s um 1.5 K.

a) Wie groß ist die Wärmekapazität des Kalorimeters?

In einem zweiten Schritt werden in diesem Kalorimeter 1.99 g Benzoesäure ($C_7H_6O_2$) bei einer Temperatur von 20°C verbrannt und ein Temperaturanstieg von 4.4 K registriert.

b) Wie groß ist die Verbrennungsenthalpie der Benzoesäure?

Lösung:

a) Elektrische Arbeit: $w_{\text{elektr}} = U \cdot I \cdot t = q$

$$\text{Wärmekapazität: } C = \frac{q}{\Delta T} = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} = \frac{12 \text{ V} \cdot 3.0 \text{ A} \cdot 25 \text{ s}}{1.5 \text{ K}} = 600 \text{ J K}^{-1} \quad \text{Hinweis: VAs = Ws = J}$$

b) Mit einem Kalorimeter (konstanter Druck) erhält man:

$$dH = dq_p$$

$$q_p = n \Delta_c H^\ominus \quad (\text{vgl. } q_v = n \Delta_c U^\ominus)$$

mit $n = \frac{m}{M}$ und $q = C \cdot \Delta T$ folgt:

$$|\Delta_c H^\ominus| = \frac{q_p}{n} = \frac{C \cdot \Delta T}{n} = \frac{M \cdot C \cdot \Delta T}{m}$$

$$|\Delta_c H^\ominus| = \frac{122.12 \text{ g mol}^{-1} \cdot 600 \text{ J K}^{-1} \cdot 4.4 \text{ K}}{1.99 \text{ g}} = 162 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Weil die Verbrennung exotherm verläuft, gilt:

$$\Delta_c H^\ominus = -162 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.3 L

2 mol H_2 werden reversibel von 1.5 L auf 0.25 L komprimiert. Berechnen Sie bei einer Temperatur von 20°C die Arbeit, die dazu erforderlich ist, wenn Sie bei H_2

a) von idealem Verhalten ausgehen.

b) von van-der-Waalsschem Verhalten ($a = 0.2453 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = 0.02651 \text{ L mol}^{-1}$) ausgehen.

Lösung:

a) Arbeit (w): $\int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$

Ideales Gasgesetz: $PV = nRT$

$$\int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V} dV$$

$$w = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$w = -2 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right) = \underline{\underline{8.7 \text{ kJ}}}$$

b) Van-der-Waals-Gleichung:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}, \text{ in } \int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -PdV$$

$$\rightarrow \int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV$$

$$w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V - nb} dV + an^2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^2} dV$$

$$w = -nRT \cdot \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$w = -2 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{0.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - (2 \text{ mol} \cdot 2.651 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - (2 \text{ mol} \cdot 2.651 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})} \right) \\ - 2.453 \cdot 10^{-2} \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \cdot (2 \text{ mol})^2 \left((0.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)^{-1} - (1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)^{-1} \right)$$

$$w = 9.720 \text{ kJ} - 0.327 \text{ kJ} = \underline{\underline{9.4 \text{ kJ}}}$$

5.4 L

a) Ein ideales, zweiatomiges Gas nimmt bei einer Temperatur von 100 K ein Volumen von 0.1 m³ ein. Berechnen Sie das Volumen des Gases, wenn es durch Kompression adiabatisch bis auf eine Temperatur von 200 K erwärmt wird.

b) Wasserdampf (ideales Verhalten) nimmt bei einem Druck von 0.8 · 10⁵ Pa ein Volumen von 0.04 m³ ein. Berechnen Sie den Druck des Gases in Pa, wenn es adiabatisch bis auf ein Volumen von 0.1 m³ expandiert wird.

Hinweis: Gehen Sie von der adiabatischen Gleichung aus (auch Poissongleichung genannt) und berechnen Sie hierfür den theoretischen Adiabatenexponenten.

Lösung:

a) isochore Wärmekapazität ($C_{V,m}$): ideales, zweiatomiges Gas mit $FG_T = 3$, $FG_R = 2$, $FG_S = 1$

$$C_{V,m} = 3 \cdot \frac{1}{2} R + 2 \cdot \frac{1}{2} R + 1 \cdot R = \frac{7}{2} R$$

für adiabatische Zustandsänderung, der Ausgangszustand hat den Index 0

Poissonsche Gleichung: $P_0 \cdot V_0^\kappa = P \cdot V^\kappa$ mit $\kappa = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} > 1$

mit dem idealen Gasgesetz $P = \frac{nRT}{V} \rightarrow \frac{T_0}{T} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\kappa-1} \rightarrow \frac{T_0}{T} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}}-1}$

$$\rightarrow \frac{T_0}{T} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{R}{C_{V,m}}} \rightarrow V = V_0 \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{C_{V,m}}{R}} = 0.1 \text{ m}^3 \cdot \left(\frac{100 \text{ K}}{200 \text{ K}}\right)^{\frac{7}{2}} = 8.8 \text{ dm}^3$$

b) Poissonsche Gleichung: $\frac{P_0}{P} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^\kappa$, $\kappa = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} > 1 \rightarrow P = P_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}}$

Wasserdampf mit idealem Verhalten = 3 atomiges, gewinkeltes Molekül:

$$FG_T = 3, FG_R = 3, FG_S = 3$$

isochore Wärmekapazität ($C_{V,m}$): $C_{V,m} = 3 \cdot \frac{1}{2} R + 3 \cdot \frac{1}{2} R + 3 \cdot R = 6R$

isobare Wärmekapazität ($C_{P,m}$): $C_{P,m} = C_{V,m} + R = 7R$

$$P = 0.8 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \left(\frac{0.04 \text{ m}^3}{0.10 \text{ m}^3}\right)^{\frac{7R}{6R}} = 2.75 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

5.5 M

Die enthalpische Drosselung bei adiabatischer Isolierung (Joule-Thomson-Effekt) stellt eine irreversible Zustandsänderung eines Gases vom Anfangszustand P_1, T_1, V_1 in den Endzustand P_2, T_2, V_2 dar. Es gilt $\Delta H = 0$. Berechnen Sie wie stark sich $\text{CO}_2(\text{g})$ bei einer Anfangstemperatur von 293 K abkühlt, wenn adiabatisch von 10^7 Pa auf $9 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ gedrosselt wird. Benutzen Sie die vereinfachte van-der-Waalssche Gleichung $PV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)P$

mit $a = 0.364 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 4.267 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Es gilt: $\left(\frac{\partial H_m}{\partial P}\right)_T = V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P$. Die molare Wärmekapazität $C_{P,m} = 37.11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ sei annähernd konstant. Vernachlässigen Sie an geeigneter Stelle die Temperaturabhängigkeit des Korrekturterms a/RT .

Lösung:

Der Joule-Thomson-Koeffizient (μ_{JT}) beschreibt die differentielle Temperaturänderung eines Gases bei isenthalpischer ($\Delta H = 0$) Drosselung:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_{P,m}} \left(\frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_T.$$

Um $(\partial H_m / \partial P)_T$ zu berechnen, verwenden wir die Gleichung

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_T = V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P$$

und bestimmen zuerst $(\partial V_m / \partial T)_P$ mittels der vereinfachten van der Waals Gleichung

$$V_m = \frac{RT}{P} + \left(b - \frac{a}{RT} \right).$$

Wir erhalten

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}.$$

Eingesetzt in den Ausdruck für $(\partial H_m / \partial P)_T$ ergibt dies:

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} \right) - T \left(\frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} \right) = b - \frac{2a}{RT}.$$

Damit erhalten wir für den Joule-Thomson-Koeffizienten den Ausdruck

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{1}{C_{P,m}} \left(b - \frac{2a}{RT} \right).$$

Die differentielle Temperaturänderung

$$dT = - \frac{1}{C_{P,m}} \left(b - \frac{2a}{RT} \right) dP$$

ergibt nach Integration unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des Korrekturterms $2a/RT$ und der Annahme $C_{P,m} = \text{konstant}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = - \frac{1}{C_{P,m}} \left(b - \frac{2a}{RT} \right) \int_{P_1}^{P_2} dP;$$

$$T_2 - T_1 = -\frac{1}{C_{p,m}} \left(b - \frac{2a}{RT} \right) (P_2 - P_1).$$

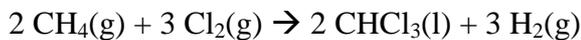
Mit diesem Ergebnis berechnen wir nun die Temperaturänderung ΔT des Gases:

$$\Delta T = - \left(37.11 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right)^{-1} \cdot \left(4.267 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} - \frac{2 \cdot 0.364 \cancel{\text{N}} \cancel{\text{m}^2} \text{m}^6 \text{mol}^{-2}}{8.314 \cancel{\text{N}} \cancel{\text{m}} \cancel{\text{K}^{-1}} \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 293 \cancel{\text{K}}} \right) \cdot \left(9 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} - 1 \cdot 10^7 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)$$

$$\Delta T = - \frac{1 \text{K mol}}{37.11 \cancel{\text{N}} \cancel{\text{m}}} \cdot \left(-2.562 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right) \cdot \left(-\frac{10^6 \cancel{\text{N}}}{\cancel{\text{m}^2}} \right) = \underline{\underline{-6.9 \text{K}}}$$

5.6 L

Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\ominus$ für die Synthese von CHCl_3 durch Umsetzung von CH_4 mit Cl_2 . Die Reaktionsgleichung lautet:



Gegeben sei die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Chloroform,



und die folgenden molaren Standard-Verbrennungsenthalpien: $\Delta_C H_m^\ominus (\text{CH}_4, \text{g}) = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_C H_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_C H_m^\ominus (\text{CHCl}_3, \text{l}) = -402 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Lösung:

Nummer	Reaktionsgleichung:	$\Delta_C H^\ominus / \text{kJ}$
(1)	$2 \text{CH}_4(\text{g}) + 4 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$2 \cdot (-890)$
(2)	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CHCl}_3(\text{l}) + 5/2 \text{O}_2(\text{g})$	$2 \cdot (+402)$
(3)	$3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 3 \text{H}_2(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$	$3 \cdot (+286)$
(4)	$2 \text{CH}_4(\text{g}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CHCl}_3(\text{l}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta_R H^\ominus = -118 \text{ kJ}$

Damit ergibt sich

$$\Delta_R H_m^\ominus (\text{CHCl}_3, \text{l}) = \frac{\Delta_R H^\ominus}{\nu_{\text{CHCl}_3}} = \frac{-118 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -59 \text{ kJ mol}^{-1}$$