

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 6. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I SS 2013 Prof. Dr. Bartsch

6.1 L

Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie pro Gramm Graphit für die Reaktion:

$C_{(\text{Graphit})} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$ bei einer Temperatur von a) 25°C und b) 75°C.

$\Delta_B H^\ominus (H_2O_{(g)}) = -241.82 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Delta_B H^\ominus (CO_{(g)}) = -110.53 \text{ kJmol}^{-1}$,

$C_{P,m} (C_{(\text{Graphit})}) = 8.53 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_{P,m} (H_2O_{(g)}) = 33.58 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$,

$C_{P,m} (CO_{(g)}) = 29.14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_{P,m} (H_{2(g)}) = 28.82 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Lösung:

a) Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R H^\ominus$):

$$\Delta_R H^\ominus_{(298 \text{ K})} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_B H^\ominus (i)$$

$$\Delta_R H^\ominus_{(298 \text{ K})} = 1 \cdot \Delta_B H^\ominus (CO_{(g)}) + 1 \cdot \Delta_B H^\ominus (H_{2(g)}) + -1 \cdot \Delta_B H^\ominus (C_{(\text{Graphit})}) + -1 \cdot \Delta_B H^\ominus (H_2O_{(g)})$$

$$\Delta_R H^\ominus_{(298 \text{ K})} = 1 \cdot (-110.53 \text{ kJmol}^{-1}) + 1 \cdot 0 + -1 \cdot 0 + -1 \cdot (-241.82 \text{ kJmol}^{-1}) = 131.29 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_R H^\ominus_{(298 \text{ K})} = 131.29 \text{ kJmol}^{-1} / M_{(\text{Graphit})} = 131.29 \text{ kJmol}^{-1} / 12.01 \text{ gmol}^{-1} = 10.93 \text{ kJg}^{-1}$$

b) Kirchhoffscher Satz: $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$

$$\Delta C_{P,m} = \sum_i \nu_i \cdot C_{P,m} (i)$$

$$\Delta C_{P,m} = 1 \cdot C_{P,m} (CO_{(g)}) + 1 \cdot C_{P,m} (H_{2(g)}) - 1 \cdot C_{P,m} (C_{(\text{Graphit})}) - 1 \cdot C_{P,m} (H_2O_{(g)})$$

$$\Delta C_{P,m} = 1 \cdot 29.14 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 1 \cdot 28.82 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + -1 \cdot 8.53 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + -1 \cdot 33.58 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{P,m} = 15.85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{348.15 \text{ K}} = \Delta H_{298.15 \text{ K}} + \int_{298.15 \text{ K}}^{348.15 \text{ K}} \Delta C_{P,m} dT = 131.29 \text{ kJmol}^{-1} + \int_{298.15 \text{ K}}^{348.15 \text{ K}} 15.85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot dT$$

$$\Delta H_{348.15 \text{ K}} = 131.29 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1} + 15.85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (348.15 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) = 132.16 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{348.15 \text{ K}} = 132162 \text{ Jmol}^{-1} / M_{(\text{Graphit})} = 132.16 \text{ kJmol}^{-1} / 12.01 \text{ gmol}^{-1} = 11 \text{ kJg}^{-1}$$

6.2 M

Wir betrachten einen carnotschen Kreisprozess (alle Schritte sind reversibel) mit 1.00 mol eines einatomigen, idealen Gases als Arbeitsmedium. Der Anfangszustand des Gases sei bestimmt durch $P = 10.0 \text{ atm}$ und $T = 600 \text{ K}$ (Punkt 1). Das Gas entspannt sich isotherm bis auf einen Druck von 1.00 atm (Schritt 1), weiter adiabatisch, bis die Temperatur 300 K erreicht (Schritt 2). Anschließend findet eine isotherme Kompression statt (Schritt 3), gefolgt von einer adiabatischen Kompression (Schritt 4) zurück zum Ausgangszustand.

a) Berechnen Sie für alle 4 Punkte des Prozesses P (in 10^5 Pa), V (in L) und T (in K). Tragen Sie die Werte in eine Tabelle ein und zeichnen Sie ein PV-Diagramm des Prozesses. Was entspricht in dem Diagramm der im gesamten Kreisprozess geleisteten Arbeit w ?

b) Bestimmen Sie für jeden Einzelschritt sowie für den gesamten Kreisprozess q (in J) und w (in J). Stellen Sie Ihre Ergebnisse in einer Tabelle zusammen.

c) Berechnen Sie den Wirkungsgrad η des vorliegenden Kreisprozesses.

Lösung:

a) Bereits bekannt:

Punkt	$P [10^5 \text{ Pa}]$	$V [\text{L}]$	$T [\text{K}]$
1	10.13		600
2	1.013		600
3			300
4			300

Punkt 1:

$$\text{Ideales Gasgesetz: } PV = nRT \rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{P_1}$$

$$\text{Einsetzen: } V_1 = \frac{1.00 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 600 \text{ K}}{10.0 \text{ atm}} \cdot \frac{\text{atm}}{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 4.92 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4.92 \text{ L}$$

Punkt 2 (nach isothermer Expansion):

$$\text{Ideales Gasgesetz: } PV = nRT \rightarrow P_1 V_1 = nRT_1 = nRT_2 = P_2 V_2 \rightarrow V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2}$$

$$\text{Einsetzen: } V_2 = \frac{10.0 \text{ atm} \cdot 4.92 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1.0 \text{ atm}} = 49.2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 49.2 \text{ L}$$

Punkt 3 (nach adiabatischer Expansion):

Für reversible, adiabatische Prozesse gelten folgende Beziehungen:

$$(1) \frac{T_A}{T_E} = \left(\frac{V_E}{V_A} \right)^{\frac{R}{C_{V,m}}}$$

$$(2) \frac{P_A}{P_E} = \left(\frac{V_E}{V_A} \right)^{\frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}} \rightarrow \left(\frac{P_A}{P_E} \right)^{\frac{C_{V,m}}{C_{P,m}}} = \left(\frac{V_E}{V_A} \right)$$

Einsetzen von (2) in (1): $\frac{T_A}{T_E} = \left(\left(\frac{P_A}{P_E} \right)^{\frac{C_{V,m}}{C_{P,m}}} \right)^{\frac{R}{C_{V,m}}} = \left(\frac{P_A}{P_E} \right)^{\frac{C_{V,m}}{C_{P,m}} \cdot \frac{R}{C_{V,m}}} = \left(\frac{P_A}{P_E} \right)^{\frac{R}{C_{P,m}}}$

Es gilt somit: $\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{P_2}{P_3} \right)^{\frac{R}{C_{P,m}}} \rightarrow P_3 = P_2 \cdot \left(\frac{T_3}{T_2} \right)^{\frac{C_{P,m}}{R}}$

Für ein einatomiges, ideales Gas gilt: $C_{P,m} = \frac{5}{2} R$

Einsetzen: $P_3 = 1.00 \text{ atm} \cdot \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{\text{atm}} \cdot \left(\frac{300 \text{ K}}{600 \text{ K}} \right)^{\frac{5R}{2R}} = 0.179 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Ideales Gasgesetz: $PV = nRT \rightarrow V_3 = \frac{nRT_3}{P_3}$

Einsetzen: $V_3 = \frac{1.00 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{0.179 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 0.139 \text{ m}^3 = 139 \text{ L}$

Punkt 4 (nach isothermer Kompression, vor adiabatischer Kompression):

Es gilt: $\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{P_1}{P_4} \right)^{\frac{R}{C_{P,m}}} \rightarrow P_4 = P_1 \cdot \left(\frac{T_4}{T_1} \right)^{\frac{C_{P,m}}{R}}$

Für ein einatomiges, ideales Gas gilt: $C_{P,m} = \frac{5}{2} R$

Einsetzen: $P_4 = 10.0 \text{ atm} \cdot \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{\text{atm}} \cdot \left(\frac{300 \text{ K}}{600 \text{ K}} \right)^{\frac{5R}{2R}} = 1.79 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

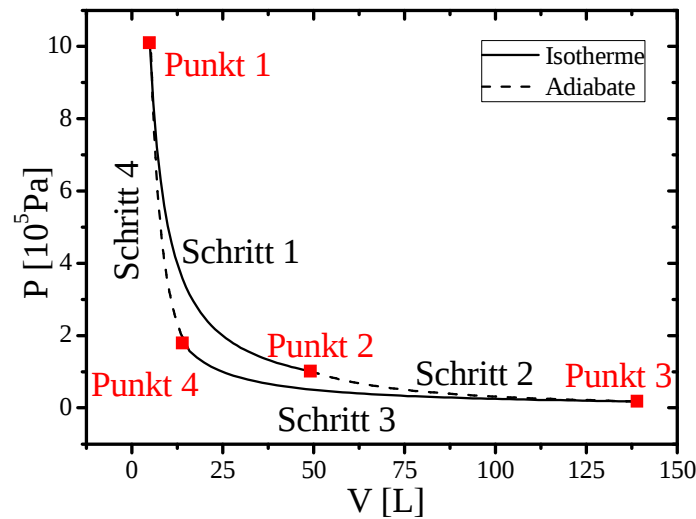
Ideales Gasgesetz: $PV = nRT \rightarrow P_3 V_3 = nRT_3 = nRT_4 = P_4 V_4 \rightarrow V_4 = \frac{P_3 V_3}{P_4}$

Einsetzen: $V_4 = \frac{0.179 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0.139 \text{ m}^3}{1.79 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 13.9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 13.9 \text{ L}$

Zusammenfassung:

Punkt	P [10^5 Pa]	V [L]	T [K]
1	10.1	4.92	600
2	1.01	49.2	600
3	0.179	139	300
4	1.79	13.9	300

PV-Diagramm:



Die im gesamten Kreisprozess geleistete Arbeit entspricht der eingeschlossenen Fläche.

b) Schritt 1:

$$\text{Arbeit: } w = -nRT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{reversible, isotherme Expansion eines idealen Gases})$$

$$\text{Einsetzen: } w = -1.00 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 600 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{49.2 \text{ L}}{4.92 \text{ L}} \right) = -11486.2 \text{ J}$$

$$\text{Wärmemenge: } \Delta U = q + w \rightarrow q = \Delta U - w, \text{ wobei für die Innere Energie gilt: } \Delta U = 0$$

$$\text{Einsetzen: } q = 0 - (-11486.2 \text{ J}) = 11486.2 \text{ J}$$

Schritt 2:

$$dU = dQ - PdV, \quad Q = 0 \quad (\text{adiabatisch}), \quad dU = -PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V, \quad C_V = nC_{V,m}$$

$$\text{Arbeit: } w = \int_{V_2}^{V_3} -PdV = \int_{T_2}^{T_3} nC_{V,m} dT \rightarrow w = nC_{V,m} (T_3 - T_2)$$

$$\text{Einatomes, ideales Gas: } C_{V,m} = 1.5 \cdot R = 12.471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Einsetzen: } w = 1.00 \text{ mol} \cdot 12.471 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (300 \text{ K} - 600 \text{ K}) = -3741.3 \text{ J}$$

Schritt 3:

$$\text{Arbeit: } w = -nRT_3 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (\text{reversible, isotherme Kompression eines idealen Gases})$$

Einsetzen: $w = -1.00 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{13.9 \text{ L}}{139 \text{ L}}\right) = 5743.1 \text{ J}$

Wärmemenge: $\Delta U = q + w \rightarrow q = \Delta U - w$, wobei für die Innere Energie gilt: $\Delta U = 0$

Einsetzen: $q = 0 - 5743.1 \text{ J} = -5743.1 \text{ J}$

Schritt 4:

$$dU = dQ - PdV, Q = 0 \text{ (adiabatisch)}, dU = -PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v, C_v = n c_{v,m}$$

$$\text{Arbeit: } w = \int_{V_4}^{V_1} -PdV = \int_{T_4}^{T_1} n C_{v,m} dT \rightarrow w = n C_{v,m} (T_1 - T_4)$$

Einsetzen: $w = 1.00 \text{ mol} \cdot 12.471 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (600 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 3741.3 \text{ J}$

Zusammenfassung:

Die Werte für den Zyklus ergeben sich durch Summation über alle Schritte.

Schritt	1	2	3	4	Zyklus
q [J]	11486.2	0	-5743.1	0	5743.1
w [J]	-11486.2	-3741.3	5743.1	3741.3	-5743.1

c) Wirkungsgrad: $\eta_{\text{rev}} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{|w_{\text{Zyklus}}|}{|q_{\text{Schritt 1}}|} = \frac{|-5743.1 \text{ J}|}{|11486.2 \text{ J}|} = 0.5 = 50\%$

Oder: $\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_{\text{niedrig}}}{T_{\text{hoch}}} = 1 - \frac{300 \text{ K}}{600 \text{ K}} = 0.5 = 50\%$

6.3 L Stellen Sie jeweils eine Gleichung für den theoretischen Wirkungsgrad (maximaler Wirkungsgrad bei vollständig reversiblen Prozessen) auf und zeichnen Sie jeweils ein Schema für die Funktionsweise

a) einer Wärmekraftmaschine, die zwischen 600°C und 50°C arbeitet.

b) einer Wärmepumpe, die zwischen 70°C und 10°C arbeitet.

c) eines Kühlschranks, der zwischen 25°C und 4°C arbeitet.

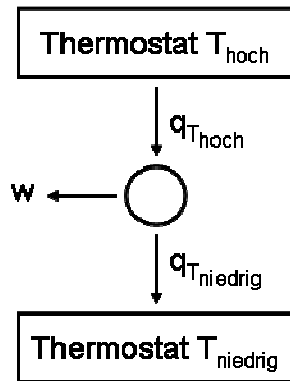
Tragen Sie in diesen drei Schemata die übertragenen Wärmemengen und Arbeiten auf, die zwischen den Thermostaten mit hoher und niedriger Temperatur ausgetauscht werden.

(Hinweis: siehe Prof. Gräbers Skript Kap. 8.9, S.95 ff.)

Lösung:

a) Wärmekraftmaschine:

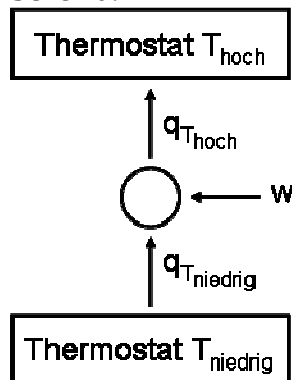
Schema:



$$\text{Wirkungsgrad: } \eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{w}{q_{T_{hoch}}} = \frac{T_{hoch} - T_{niedrig}}{T_{hoch}} = \frac{873\text{K} - 323\text{K}}{873\text{K}} = 0.63$$

b) Wärmepumpe:

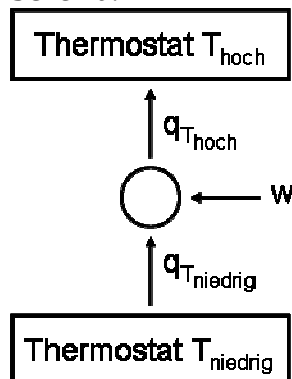
Schema:



$$\text{Wirkungsgrad: } \eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{q_{T_{hoch}}}{w} = \frac{T_{hoch}}{T_{hoch} - T_{niedrig}} = \frac{343\text{K}}{343\text{K} - 283\text{K}} = 5.72$$

c) Kühlschrank:

Schema:



$$\text{Wirkungsgrad: } \eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{q_{T_{niedrig}}}{w} = \frac{T_{niedrig}}{T_{hoch} - T_{niedrig}} = \frac{277\text{K}}{298\text{K} - 277\text{K}} = 13.2$$

6.4 L

Eine Wärmekraftmaschine arbeite zwischen 1000 K und 500 K.

a) Wie groß ist ihr maximaler thermodynamischer Wirkungsgrad?

b) Berechnen Sie die maximale Arbeit, die man pro $Q = a$ kJ zugeführter Wärme gewinnen kann.

c) Wie viel Wärme wird pro a kJ an das kalte Reservoir abgegeben, wenn aus dem warmen Reservoir die Wärme $Q = a$ kJ entnommen wird?

(Hinweis: a sei eine beliebige Zahl).

Lösung:

$$\text{a) } \eta = 1 - \frac{T_{\text{niedrig}}}{T_{\text{hoch}}} = 1 - \frac{500\text{K}}{1000\text{K}} = 0.5 = 50\%$$

$$\text{b) } |w_{\text{max}}| = \eta \cdot q_{T_{\text{hoch}}} = 0.5 \cdot a \text{ kJ} = \frac{a}{2} \text{ kJ}$$

$$\text{c) } |q_{T_{\text{niedrig}}, \text{min}}| = |q_{T_{\text{hoch}}}| - |w_{\text{max}}| = a \text{ kJ} - \frac{a}{2} \text{ kJ} = \frac{a}{2} \text{ kJ}$$