

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 7. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I SS 2013

Prof. Dr. Bartsch

7.1 L

Berechnen Sie aus der molaren Standardentropie des Neons bei 298 K die molare Entropie des Neons bei 500 K. Das Volumen sowie $C_{V,m}$ werden als konstant vorausgesetzt.

($S_{298,m}^\ominus(\text{Neon}) = 146.33 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_{V,m}(\text{Neon}) = 12.49 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Lösung:

Es gilt: $dU = dq + dw = dq - PdV$

Bei konstantem Volumen ist $dV = 0$, es folgt: $dq = dU$

Außerdem gilt: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, $dS = \frac{dq}{T}$

Einsetzen: $dS = \frac{dq}{T} = \left(\frac{dU}{T}\right)_V = \frac{C_V dT}{T} = \frac{nC_{V,m} dT}{T} \rightarrow dS_m = \frac{C_{V,m} dT}{T}$

Integration: $\int_{S_{298,m}^\ominus}^{S_{500,m}^\ominus} dS_m = C_{V,m} \int_{298\text{K}}^{500\text{K}} \frac{dT}{T}$

$$\rightarrow S_{500}^\ominus - S_{298}^\ominus = C_{V,m} \ln\left(\frac{500\text{K}}{298\text{K}}\right)$$

$$\rightarrow S_{500}^\ominus = S_{298}^\ominus + C_{V,m} \ln\left(\frac{500\text{K}}{298\text{K}}\right)$$

$$\rightarrow S_{500}^\ominus = 146.33 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 12.49 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{500}{298}\right) = 152.79 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

7.2 M

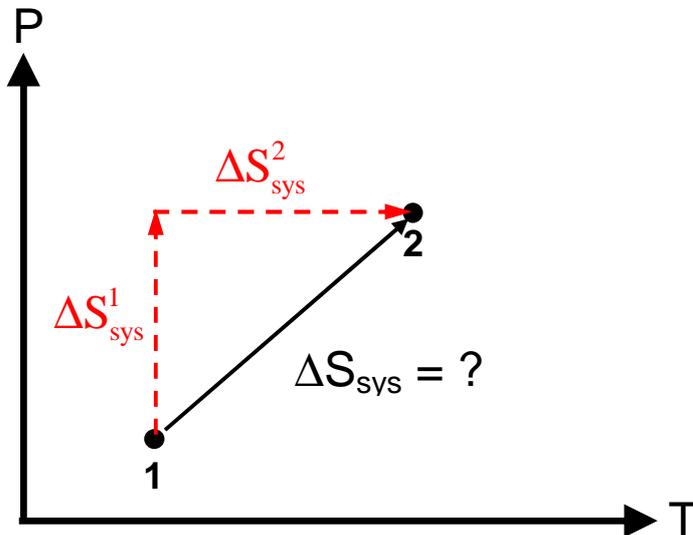
2.0 mol Methan CH_4 (ideales Gas) werden von 25°C auf 100°C erhitzt und gleichzeitig von 1.0 atm auf 20.0 atm komprimiert.

a) Berechnen Sie ΔS (für das System). Hinweis: Leiten Sie zunächst einen Ausdruck für die Änderung der Entropie mit dem Druck ausgehend vom 1. Hauptsatz und der Definition der Enthalpie her. Nutzen Sie dann die Tatsache, dass die Entropie eine Zustandfunktion ist.

b) Läuft dieser Prozess spontan ab? Begründen Sie Ihre Antwort mit einer Rechnung.

Lösung:

Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, ist der Endzustand vom Weg unabhängig. Das heißt, man kann den Vorgang aufteilen in eine isobare Temperaturerhöhung und eine isotherme Druckerhöhung.



Wir berechnen zunächst die Entropieänderung für die isotherme Kompression. Dazu lösen wir den 1. Hauptsatz nach der Wärme q auf,

$$dq = dU - dw = dU + PdV ,$$

und ersetzen dann dU durch

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(PV) = dU + PdV + VdP \\ \Rightarrow dU &= dH - PdV - VdP \end{aligned}$$

Wir erhalten aus dem ersten Hauptsatz für dq .

$$dq = dH - VdP .$$

Mit der Definition der Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

erhalten wir

$$dH = C_P dT = nC_{P,m} dT$$

Damit ergibt sich für die Entropieänderung der folgende Ausdruck:

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{dH - VdP}{T} = \frac{nC_{P,m} dT - VdP}{T}$$

$$\text{Integration: } \int_{S_A}^{S_E} dS = \int_{T_A}^{T_E} \frac{nC_{P,m}}{T} dT - \int_{P_A}^{P_E} \frac{V}{T} dP$$

$$\text{Ideales Gasgesetz: } PV = nRT \rightarrow \frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

$$\text{Einsetzen: } \Delta S = \int_{T_A}^{T_E} \frac{nC_{P,m}}{T} dT - \int_{P_A}^{P_E} \frac{nR}{P} dP \rightarrow \Delta S = nC_{P,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} - nR \cdot \ln \frac{P_E}{P_A}$$

$$\text{Alternative Herleitung: } \Delta S = nC_{V,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} + nR \cdot \ln \frac{V_E}{V_A}$$

Da der zweite Schritt als isotherme Druckerhöhung ablaufen soll, muss das Volumen in den Druck umgerechnet werden.

$$\text{Ideales Gasgesetz: } PV = nRT \rightarrow P_A V_A = nRT = P_E V_E \rightarrow \frac{P_A}{P_E} = \frac{V_E}{V_A}$$

Einsetzen:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{V,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} + nR \cdot \ln \frac{\cancel{nR} T_E / P_E}{\cancel{nR} T_A / P_A} = nC_{V,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} + nR \ln \frac{T_E}{T_A} - nR \cdot \ln \frac{P_E}{P_A} = \\ &= n(C_{V,m} + R) \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} - nR \cdot \ln \frac{P_E}{P_A} = nC_{P,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} - nR \cdot \ln \frac{P_E}{P_A} \end{aligned}$$

$C_{P,m}$ für ein ideales, gewinkeltes fünfatomiges Gas:

Zahl der Freiheitsgrade FG: $FG = 3 \cdot N = 3 \cdot 5 = 15$

→ Es sind 3 Translations- ($1/2 R$), 3 Rotations- ($1/2 R$) und 9 Schwingungsfreiheitsgrade ($1 R$) angeregt.

$$\text{Für } C_{V,m} \text{ folgt also: } C_{V,m} = 3 \cdot \frac{1}{2} R + 3 \cdot \frac{1}{2} R + 9 \cdot 1R = 12R$$

Außerdem gilt, dass für ein ideales Gas $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ ist, also folgt: $C_{P,m} = 13R$

Einsetzen:

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta S &= 2.00 \text{ mol} \cdot 13 \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln \frac{373 \text{ K}}{298 \text{ K}} - 2.00 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \ln \frac{20 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \\ \Delta S &= -1.29 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

b) Die Reaktion kann trotz des negativen Vorzeichens ablaufen, wenn die Gesamtentropieänderung (System und Umgebung) größer 0 ist.

Überprüfung durch Berechnung der Entropieänderung der Umgebung.

1) Isobare Temperaturerhöhung

$$q_{\text{sys}} = nC_{p,m}\Delta T = -q_u$$

Wir nehmen an, dass die Wärmekapazität der Umgebung unendlich groß ist, so dass bei der Aufnahme oder Abgabe einer Wärmemenge q_u sich die Umgebungstemperatur nicht ändert. Damit ergibt sich für die Entropieänderung der Umgebung beim Teilschritt 1).

$$\begin{aligned}\Delta S_u^1 &= \frac{q_u}{T_1} = \frac{-nC_{p,m} \cdot (T_2 - T_1)}{T_1} = \frac{-2.00 \cancel{\text{mol}} \cdot 13 \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot 75 \cancel{\text{K}}}{298 \text{ K}} = \\ &= -54.4 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

Für die isotherme Kompression (Teilschritt 2) gilt:

$$\Delta U = q - w = 0 \quad (\text{ideales Gas!})$$

$$\Rightarrow q_{\text{sys}} = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2},$$

wobei im letzten Schritt die ideale Gasgleichung verwendet wurde. Damit ergibt sich für die entsprechende Entropieänderung der Umgebung:

$$\begin{aligned}\Delta S_u^2 &= \frac{q_u}{T_1} = \frac{-nRT_2 \ln(P_1/P_2)}{T_1} = \frac{-2.00 \cancel{\text{mol}} \cdot 373 \cancel{\text{K}} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \cancel{\text{mol}^{-1}} \cdot \ln(1/20)}{298 \text{ K}} = \\ &= +62.35 \text{ JK}^{-1}\end{aligned}$$

Damit erhalten wir für die Änderung der Entropie der Umgebung:

$$\Delta S_u = \Delta S_u^1 + \Delta S_u^2 = +7.95 \text{ JK}^{-1}.$$

Für die Gesamtentropieänderung ergibt sich damit

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_u = -1.29 \text{ JK}^{-1} + 7.95 \text{ JK}^{-1} = 6.66 \text{ JK}^{-1} > 0.$$

Der Prozess läuft folglich freiwillig ab.

7.3 L

Zu 200 g Wasser von 90°C gibt man in einem isolierten Gefäß

a) 200 g Wasser von 0°C.

b) 200 g Eis von 0°C.

Berechnen Sie jeweils die Änderung der Entropie. Der Druck sei konstant ($P = 1 \text{ atm}$).

Verwenden Sie folgende Werte: $C_{p,m,\text{Wasser}} = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Eis}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$

Lösung:

a) Es ist $dP = 0$, woraus folgt: $dH = q_{dP=0}$

$$\text{Wärmemengen: Kaltes Wasser: } q_1 = n_1 C_{P,m,1} \cdot (T_M - T_1)$$

$$\text{Warmes Wasser: } q_2 = n_2 C_{P,m,2} \cdot (T_M - T_2)$$

Es gilt: $q_1 = -q_2$, $C_{P,m,1} = C_{P,m,2} = C_{P,m}$ und $n_1 = n_2 = n$

$$\text{Mischungstemperatur: } T_M = \frac{n_1 C_{P,m,1} T_1 + n_2 C_{P,m,2} T_2}{n_1 C_{P,m,1} + n_2 C_{P,m,2}} = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$$

$$\text{Einsetzen: } T_M = \frac{1}{2} (273.15\text{K} + 363.15\text{K}) = 318.15\text{K}$$

$$\text{Entropieänderung: } \Delta S = n C_{P,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} \quad (\text{vergleiche Aufgabe 7.2})$$

$$\rightarrow \Delta S = n_1 C_{P,m,1} \cdot \ln \frac{T_M}{T_1} + n_2 C_{P,m,2} \cdot \ln \frac{T_M}{T_2} = n C_{P,m} \cdot \ln \frac{T_M^2}{T_1 T_2}$$

$$\text{Stoffmenge: } n = \frac{m}{M} = \frac{200\text{g}}{18\text{g mol}^{-1}} = 11.1\text{ mol}$$

$$\text{Einsetzen: } \Delta S = 11.1\text{ mol} \cdot 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \ln \frac{(318.15\text{K})^2}{273.15\text{K} \cdot 363.15\text{K}} = +16.9\text{JK}^{-1}$$

b) Zum Schmelzen des Eises notwendige Wärmemenge: $q_{Sm} = n_1 \cdot \Delta_{fus} H_m^\ominus$

$$\text{Wärmemenge, die kaltes Wasser aufnimmt: } q_k = n_1 C_{P,m,1} \cdot (T_M - T_1)$$

$$\text{Gesamtwärmemenge, die das Eis aufnimmt: } q_1 = q_{Sm} + q_k = n_1 \cdot \Delta_{fus} H_m^\ominus + n_1 C_{P,m,1} \cdot (T_M - T_1)$$

$$\text{Wärmemenge, die warmes Wasser abgibt: } q_2 = n_2 C_{P,m,2} \cdot (T_M - T_2)$$

Es gilt: $q_1 = -q_2$, $C_{P,m,1} = C_{P,m,2} = C_{P,m}$ und $n_1 = n_2 = n$

$$\text{Mischungstemperatur: } T_M = \frac{n_1 C_{P,m,1} T_1 + n_2 C_{P,m,2} T_2 - n_1 \cdot \Delta_{fus} H_m^\ominus}{n_1 C_{P,m,1} + n_2 C_{P,m,2}}$$

$$\rightarrow T_M = \frac{C_{P,m} T_1 + C_{P,m} T_2 - \Delta_{fus} H_m^\ominus}{2 \cdot C_{P,m}}$$

$$\text{Einsetzen: } T_M = \frac{75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 273.15\text{K} + 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 363.15\text{K} - 6010\text{Jmol}^{-1}}{2 \cdot 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$$

$$\rightarrow T_M = 278.24\text{K}$$

$$\text{Entropieänderung beim Schmelzen: } \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{q_{\text{Sm}}}{T_{\text{Sm}}} = \frac{n_1 \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{T_1}$$

$$\text{Entropieänderung bei T-änderung und } dP = 0: \Delta S = n C_{P,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A}$$

$$\begin{aligned} \text{Entropieänderung: } \Delta S &= \frac{n_1 \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{T_1} + n_1 C_{P,m,1} \cdot \ln \frac{T_M}{T_1} + n_2 C_{P,m,2} \cdot \ln \frac{T_M}{T_2} \\ \rightarrow \Delta S &= \frac{n \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{T_1} + n C_{P,m} \cdot \ln \frac{T_M^2}{T_1 T_2} \end{aligned}$$

$$\text{Stoffmenge: } n = \frac{m}{M} = \frac{200\text{g}}{18\text{g mol}^{-1}} = 11.1\text{ mol}$$

$$\text{Einsetzen: } \Delta S = \frac{11.1\text{ mol} \cdot 6010\text{J mol}^{-1}}{273.15\text{K}} + 11.1\text{ mol} \cdot 75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot \ln \frac{(278.24\text{K})^2}{273.15\text{K} \cdot 363.15\text{K}}$$

$$\rightarrow \Delta S = +37.1\text{JK}^{-1}$$

7.4 M

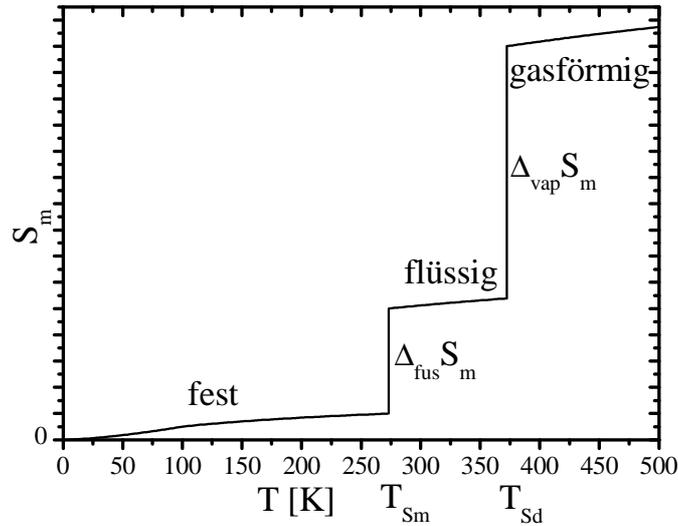
a) Tragen Sie die molare Entropie gegen die Temperatur von 0 bis 500 K für H₂O auf. Zeichnen Sie die Bereiche der festen, flüssigen und gasförmigen Phase sowie den Schmelzpunkt und den Siedepunkt ein.

b) Berechnen Sie die Differenz der molaren Entropien von flüssigem Wasser und Eis bei 1 atm und -5°C. Skizzieren Sie dazu zunächst ein Diagramm, in dem Sie den Verlauf der molaren Entropien für Wasser und Eis gegen die Temperatur (-6°C bis +1°C) darstellen. Gegeben sei die molare Schmelzenthalpie von Wasser bei 0°C und 1 atm, $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = 6.01\text{ kJ mol}^{-1}$ und die Differenz der molaren Wärmekapazität am Schmelzpunkt, $\Delta C_{P,m} = 37.3\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

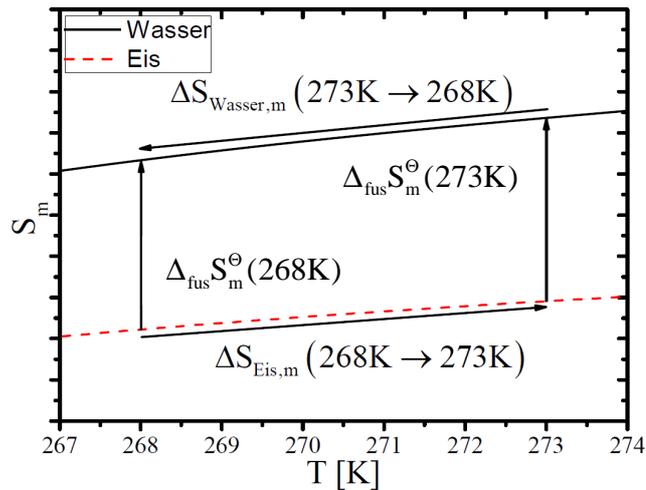
c) Berechnen Sie die Entropieänderung des Gesamtsystems und diskutieren Sie, welcher Übergang bei -5°C freiwillig abläuft.

Lösung:

a) Molare Entropie gegen Temperatur für H₂O:



b) Molare Entropie gegen Temperatur im Bereich von 267 K bis 274 K, wobei sowohl der Verlauf des Wassers als auch des Eises dargestellt ist:



Schmelzentropie bei 273 K: $\Delta_{\text{fus}} S_m^{\ominus}(273\text{K}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^{\ominus}(273\text{K})}{T_{\text{fus}}}$, weil $dH = dq_{\text{rev}, dP=0}$

$$\rightarrow \Delta_{\text{fus}} S_m^{\ominus}(273\text{K}) = \frac{6010 \text{ J mol}^{-1}}{273,15 \text{ K}} = 22,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Kreisprozess zur Berechnung von $\Delta_{\text{fus}} S_m^{\ominus}(268\text{K})$ für $dP = 0$:

$$\Delta_{\text{fus}} S_m^{\ominus}(268\text{K}) = \Delta S_{\text{Eis},m}(268\text{K} \rightarrow 273\text{K}) + \Delta_{\text{fus}} S_m^{\ominus}(273\text{K}) + \Delta S_{\text{Wasser},m}(273\text{K} \rightarrow 268\text{K})$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_m^{\ominus}(268\text{K}) = \int_{268\text{K}}^{273\text{K}} \frac{C_{P,\text{Eis},m}}{T} dT + \Delta_{\text{fus}} S_m^{\ominus}(273\text{K}) + \int_{273\text{K}}^{268\text{K}} \frac{C_{P,\text{Wasser},m}}{T} dT$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = \int_{268\text{K}}^{273\text{K}} \frac{C_{\text{P,Eis,m}} - C_{\text{P,Wasser,m}}}{T} dT + \Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(273\text{K})$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = - \int_{268\text{K}}^{273\text{K}} \frac{\Delta C_{\text{P,m}}}{T} dT + \Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(273\text{K})$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = -\Delta C_{\text{P,m}} \cdot \ln \frac{273\text{K}}{268\text{K}} + \Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(273\text{K})$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = -37.3\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot \ln \frac{273\text{K}}{268\text{K}} + 22.0\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = +21,3\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

c) Entropieänderung der Umgebung bei 268 K: $\Delta S_{\text{U}}(268\text{K}) = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K})}{T}$

Kirchhoffsches Gesetz: $\Delta_{\text{R}} H(T_2) = \Delta_{\text{R}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{R}} C_{\text{P,m}} dT$

Einsetzen: $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(273\text{K}) + \int_{273\text{K}}^{268\text{K}} \Delta C_{\text{P,m}} dT$

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = 6010\text{Jmol}^{-1} + 37.3\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} (268\text{K} - 273\text{K})$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) = 5824\text{Jmol}^{-1}$$

Einsetzen: $\Delta S_{\text{U}}(268\text{K}) = -\frac{5824\text{Jmol}^{-1}}{268\text{K}} = -21.7\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Gesamtentropieänderung: $\Delta S_{\text{ges}}(268\text{K}) = \Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}}^{\ominus}(268\text{K}) + \Delta S_{\text{U}}(268\text{K})$

$$\Delta S_{\text{ges}}(268\text{K}) = +21.3\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} - 21.7\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{ges}}(268\text{K}) = -0.4\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Die Gesamtentropieänderung $\Delta S_{\text{ges}}(268\text{K})$ ist für den Übergang von Eis nach Wasser negativ. Da freiwillige Prozesse immer unter Entropievergrößerung ablaufen, kann bei 268 K nur die umgekehrte Reaktion, also der Übergang von Wasser nach Eis freiwillig ablaufen.