

Institut für Physikalische Chemie Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Lösungen zum 8. Übungsblatt zur Vorlesung Physikalische Chemie I
SS 2013
Prof. Dr. Bartsch

8.1 M

Zeigen Sie ausgehend von der Definition der freien Enthalpie mithilfe der Definition für die Enthalpie sowie mit dem 1. und dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik, dass für die partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach der Temperatur bzw. nach dem Druck gilt:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

Lösung:

Die freie Enthalpie ist definiert als:

$$G = H - TS.$$

Für das vollständige Differential gilt somit:

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT.$$

Aus der Definition von H, $H = U + PV$, erhalten wir

$$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP.$$

Einsetzen in den Ausdruck für dG liefert:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT.$$

Mit dem ersten Hauptsatz,

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

und dem 2. Hauptsatz,

$$dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow dq = TdS,$$

erhalten wir für dG

$$dG = dq - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP - TdS - SdT = \cancel{TdS} + VdP - \cancel{TdS} - SdT;$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT.$$

Aus dem Koeffizientenvergleich mit dem allgemeinen Ausdruck für das vollständige Differential von

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

folgt dann:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{q.e.d.}$$

8.2 L

Das chemische Potential von $\text{H}_2\text{O}_{(\text{fl})}$ im Standardzustand ist μ^\ominus , sein molares Volumen (V_m) beträgt $18 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, die Entropie (S) ist $69.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Wie groß ist die Änderung des μ^\ominus bei folgenden Prozessen: a) Erhöhung des Druckes von $P_0 = 1 \text{ bar}$ auf $P = 100 \text{ bar}$. b) Erhöhung der Temperatur von $\theta_0 = 25^\circ\text{C}$ auf $\theta = 50^\circ\text{C}$. c) Zumischung (ideale Mischung) eines anderen Stoffes (z.B. Aceton), sodass der Stoffmengenanteil des Wassers $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7$ ist.

Lösung:

$$\text{a) } \left(\frac{d\mu}{dP} \right)_T = V_m \rightarrow \mu = \mu^\ominus + V_m (P - P^\ominus)$$

$$\mu - \mu^\ominus = V_m (p - p^\ominus) = 18 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} (100P^\ominus - P^\ominus) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{mol}^{-1} (99 \cdot 10^5 \text{ Pa}) = 178.2 \text{ Jmol}^{-1}$$

$$\text{b) } \left(\frac{d\mu}{dT} \right)_P = -S_m \rightarrow \mu = \mu^\ominus - S_m (T - T^\ominus)$$

$$\mu - \mu^\ominus = -S_m (T - T^\ominus) = -69.91 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} (323.15 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) = -1747.75 \text{ Jmol}^{-1}$$

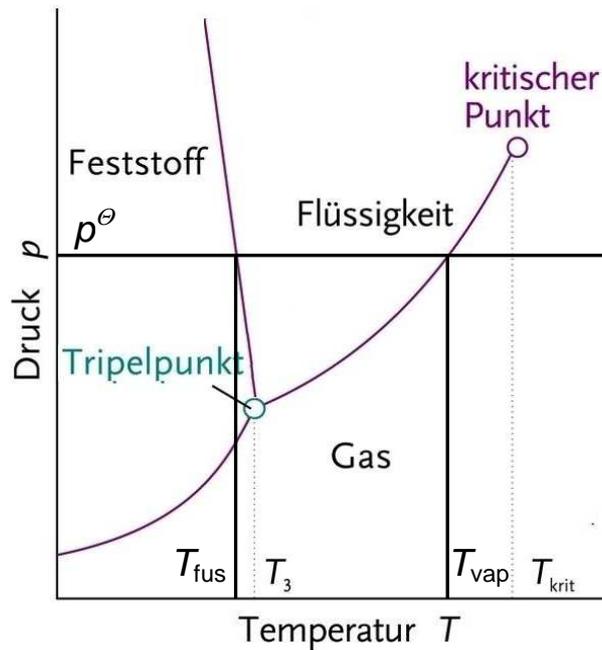
$$\text{c) } \mu - \mu^\ominus = RT \cdot \ln x = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \ln 0.7 = -884.133 \text{ Jmol}^{-1}$$

8.3 L

Skizzieren Sie das P,T-Phasendiagramm von Wasser und markieren Sie den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und den kritischen Punkt unter Standarddruck. Bezeichnen Sie die einzelnen Phasen des Phasendiagramms. Worin unterscheidet sich dieses Phasendiagramm von typischen Phasendiagrammen anderer Substanzen (bsp. CO_2)? Diskutieren Sie die Anomalie des Wassers anhand der Clapeyron-Gleichung.

Lösung:

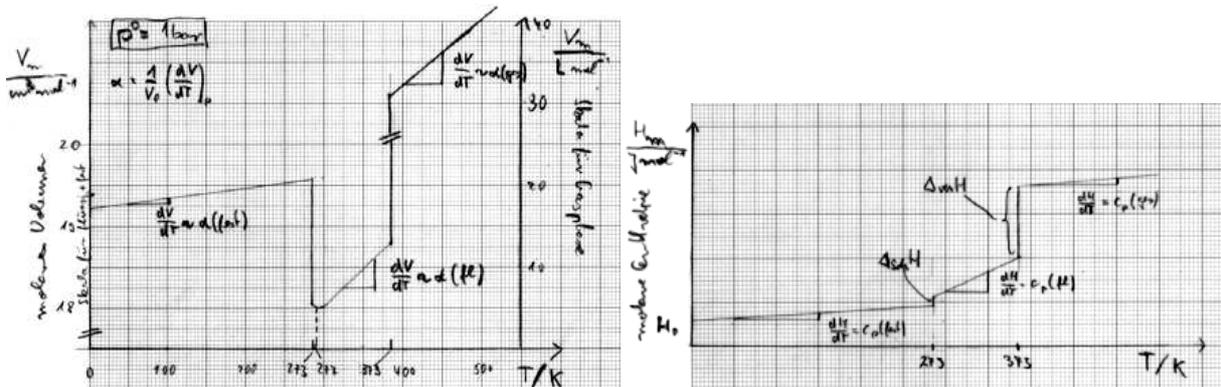
p,T-Diagramm von H₂O:



Das Phasendiagramm von Wasser unterscheidet sich von Phasendiagrammen anderer Substanzen in der Koexistenzlinie fest/flüssig. Diese hat beim Wasser eine negative Steigung, das heißt, Druckerhöhung führt zu Verflüssigung. Normalerweise ist die Steigung positiv und Druckerhöhung führt zur Erstarrung des Materials.

Die Clapeyron-Gleichung lautet:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m(s \rightarrow l)}{\Delta V_m(s \rightarrow l)} = \frac{\Delta H_m(s \rightarrow l)}{T \cdot \Delta V_m(s \rightarrow l)} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \cdot (V_m(l) - V_m(s))}$$



Da $V_m(s) > V_m(l)$ und $\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$ sind, muss dP / dT negativ sein.

8.4 L

a) Berechnen Sie mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung den Dampfdruck des Wassers bei 37°C. Die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}} H_m$ von Wasser beträgt $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Dampfdruck des Wassers am Siedepunkt ist bekannt. Gehen Sie davon aus, dass $\Delta_{\text{vap}} H_m$ im betrachteten Temperaturintervall konstant ist und dass Sie Wasserdampf als ideales Gas betrachten können.

b) Die Körpertemperatur eines Menschen liegt bei 37°C. Gehen Sie davon aus, dass ein Mensch pro Atemzug einen halben Liter trockene Luft einatmet und einen halben Liter feuchte Luft ausatmet. Welche Masse an Wasser verliert ein Mensch auf diese Weise an einem Tag, wenn man 14 Atemzüge pro Minute annimmt und den Wasserdampf als ideales Gas behandelt?

Lösung:

a) Clapeyron-Gleichung:
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m(1 \rightarrow g)}{\Delta V_m(1 \rightarrow g)}$$

Definition der Entropie:
$$\Delta S_m(1 \rightarrow g) = \frac{q_{\text{rev,vap}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T}$$

Ideales Gasgesetz:
$$PV_m = RT \rightarrow V_m = \frac{RT}{P} \rightarrow \Delta V_m = V_{g,m} - V_{l,m} \approx V_{g,m} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{P} dP = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT \rightarrow \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\rightarrow P_2 = P_1 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

$$P_2 = 10^5 \text{ Pa} \cdot \exp\left[-\frac{40660 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{310.15 \text{ K}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}}\right)\right] = 6979 \text{ Pa}$$

b) Die trockene Luft nimmt in der Lunge so lange Wasser auf, bis der Partialdruck des Wassers in der Luft mit dem Dampfdruck des Wassers übereinstimmt. Damit sind Temperatur, Volumen und Druck bei einem Atemzug bekannt.

Ideales Gasgesetz:
$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{6979 \text{ Pa} \cdot 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310.15 \text{ K}} = 1.353 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Masse:
$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n \cdot M$$

$$m = \frac{1.353 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\text{Atemzug}} \cdot \frac{\text{Atemzug}}{4.29 \text{ s}} \cdot \frac{86400 \text{ s}}{1 \text{ d}} \cdot 18.02 \text{ g mol}^{-1} = 491.64 \frac{\text{g}}{\text{d}}$$

8.5 L

Wasser siedet bei einem Druck von $P = 1$ bar (Meereshöhe) bei $T_0 = 373$ K. Bei welcher Temperatur siedet es auf dem Feldberg ($h = 1493$ m)? Verwenden Sie die barometrische Höhenformel ($M_{\text{Luft}} = 28.9 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 298$ K, $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$), um den Luftdruck auf dem Feldberg zu ermitteln. $\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O}) = 44 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Lösung:

Die barometrische Höhenformel gibt die Abhängigkeit des Luftdrucks von der Höhe an

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right), \quad P_0 = \text{Druck in Meereshöhe}$$

Luftdruck auf dem Feldberg:

$$P = 1.01325 \text{ bar} \exp\left(-\frac{28.9 \text{ g mol}^{-1} \cdot 9.81 \text{ m s}^{-2} \cdot 1493 \text{ m}}{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right)$$

$$p = 1.0132 \text{ bar} \cdot 0.8429 = 0.853 \text{ bar}$$

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur. Der Siedepunkt ist erreicht, wenn der Dampfdruck gleich dem Außendruck ist.

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2}$$

$$\int_{P_0}^{P_s} d \ln P = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \int_{T_0}^{T_s} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_0}\right)$$

$$\frac{1}{T_s} = \frac{\ln \frac{P_s}{P_0}}{-\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R}} + \frac{1}{T_0} = \frac{\ln \frac{0.853 \text{ bar}}{1.01325 \text{ bar}}}{-\frac{44 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}} + \frac{1}{373.15 \text{ K}}$$

$$= \frac{-0.1709}{-5292} \text{ K}^{-1} + 2.6798 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$= 2.712 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_s = 368.7 \text{ K} \quad (\vartheta = 95.6^\circ\text{C})$$

8.6 L

Benzol erstarrt unter 1 atm bei 5.5°C; dabei ändert sich die Dichte von 0.879 g cm⁻³ (flüssig) auf 0.891 g cm⁻³ (fest). Die Schmelzenthalpie der Verbindung beträgt 10.59 kJ mol⁻¹.

Bestimmen Sie den Gefrierpunkt von Benzol bei einem Druck von 1000 atm.

Lösung:

$$\text{Clapeyron-Gleichung: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m(s \rightarrow l)}{\Delta V_m(s \rightarrow l)}$$

$$\text{Definition der Entropie: } \Delta S_m(s \rightarrow l) = \frac{q_{\text{rev, fus}}}{T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T}$$

$$\text{Einsetzen: } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{T \cdot \Delta V_m(s \rightarrow l)} \rightarrow \frac{\Delta V_m(s \rightarrow l)}{\Delta_{\text{fus}} H_m} dP = \frac{1}{T} dT$$

$$\text{Integration: } \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\Delta V_m(s \rightarrow l)}{\Delta_{\text{fus}} H_m} dP$$

$$\rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V_m(s \rightarrow l)}{\Delta_{\text{fus}} H_m} (P_2 - P_1)$$

$$\rightarrow T_2 = T_1 \cdot \exp \left[\frac{\Delta V_m(s \rightarrow l)}{\Delta_{\text{fus}} H_m} (P_2 - P_1) \right]$$

$$\text{Molares Volumen: } V_m = \frac{M}{\rho} \rightarrow \Delta V_m(s \rightarrow l) = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s}$$

$$\text{Einsetzen: } T_2 = T_1 \cdot \exp \left[\frac{\frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_s}}{\Delta_{\text{fus}} H_m} (P_2 - P_1) \right]$$

$$\rightarrow T_2 = 278.65\text{K} \cdot \exp \left[\frac{\frac{78\text{g mol}^{-1}}{0.879\text{g cm}^{-3}} - \frac{78\text{g mol}^{-1}}{0.891\text{g cm}^{-3}}}{10590\text{J mol}^{-1}} \cdot (1000\text{atm} - 1\text{atm}) \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{Pa}}{\text{atm}} \right]$$

$$\rightarrow T_2 = 278.65\text{K} \cdot \exp \left[1.14 \cdot 10^4 \frac{\text{Pa cm}^{-3}}{\text{cm}^{-3} \text{J } 10^6 \text{m}^{-3}} \right]$$

$$\rightarrow T_2 = 281.85\text{K}$$

8.7 L

Der Schmelzpunkt einer festen Substanz bei einem Druck von 1 atm liegt bei 350.75 K. Das molare Volumen des Stoffes beträgt unter diesen Bedingungen $161.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, das Molvolumen der gebildeten flüssigen Phase $163.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Bei einem Druck von 100 atm schmilzt der Stoff erst bei 351.26 K. Wie groß sind die molare Schmelzenthalpie bzw. die molare Schmelzentropie des Stoffes? Geben Sie an, welche Näherungen Sie machen.

Lösung:

Aus der Clapeyron-Gleichung

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} S_{\text{M}}}{\Delta_{\text{fus}} V_{\text{M}}}$$

folgt

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{M}} = \Delta_{\text{fus}} V_{\text{M}} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) \approx \Delta_{\text{fus}} V_{\text{M}} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta T}$$

Dabei sind $\Delta_{\text{fus}} S_{\text{M}}$ und $\Delta_{\text{fus}} V_{\text{M}}$ als temperaturunabhängig angenommen. Einsetzen der Werte ergibt

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} S_{\text{M}} &= (163.3 - 161.0) \cancel{\text{cm}^3} \text{ mol}^{-1} \cdot \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{\cancel{\text{cm}^3}} \cdot \frac{(100 - 1) \cancel{\text{atm}}}{(351.26 - 350.75) \text{ K}} \cdot \frac{1.013 \cdot 10^5 \cancel{\text{Pa}}}{\cancel{\text{atm}}} \cdot \frac{\text{N m}^{-2}}{\cancel{\text{Pa}}} = \\ &= 45.23 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Für die molare Schmelzenthalpie ergibt sich somit

$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{M}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{M}}}{T_{\text{fus}}} \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} H_{\text{M}} = T_{\text{fus}} \cdot \Delta_{\text{fus}} S_{\text{M}} = 350.75 \cancel{\text{K}} \cdot 45.23 \text{ J } \cancel{\text{K}^{-1}} \text{ mol}^{-1} = 15.86 \text{ kJ mol}^{-1}.$$