

# Lösungen zum Übungsblatt 8

## zur Vorlesung Physikalische Chemie

WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

### 8.1 L (6 Punkte)

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 1 kJ zugeführter Wärme gewinnen kann.
- (c) Wieviel Wärme wird pro 1 kJ aus dem warmen Reservoir entnommener Wärme an das kalte Reservoir abgegeben, wenn der Prozess reversibel verläuft?

Lösung:

$$a) \eta = 1 - \frac{T_k}{T_w} = 1 - \frac{500K}{1000K} = 0,5 \quad (= 50\%)$$

$$b) |w_{\max}| = \eta \cdot q_w = 0,5 \cdot 1kJ = 0,5kJ$$

$$c) |q_{k,\min}| = |q_w| - |w_{\max}| = 1kJ - 0,5kJ = 0,5kJ$$

### 8.2 M (10 Punkte)

a) Wasser verdampft bei 25°C und 0.1 MPa; wie ändert sich dabei sein chemisches Potential? Welchen Rückschluss erlaubt dieses Ergebnis hinsichtlich der chemischen Reaktivität von Wasserdampf im Vergleich zu flüssigem Wasser? (5 Punkte)

b) Wie verändert sich das chemische Potential von Wasserdampf, wenn man den Druck auf 1 MPa erhöht?

Die molaren freien Bildungsenthalpien für flüssiges Wasser und Wasserdampf betragen  $\Delta G_B^\circ(H_2O,l) = -237.13 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta G_B^\circ(H_2O,g) = -228.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ . (5 Punkte)

Lösung:

$$a) H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \quad T = 25^\circ\text{C}; P = 10^5 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \Delta G_m = \Delta G_{B,m}^\theta(H_2O,g) - \Delta G_{B,m}^\theta(H_2O,l) \\ &= -228,57 \text{ kJ mol}^{-1} - (-237,13 \text{ kJ mol}^{-1}) = +8,56 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

→ H<sub>2</sub>O(g) hat ein höheres chemisches Potential als H<sub>2</sub>O(l).

→ Wasserdampf ist chemisch reaktiver als flüssiges Wasser.

$$b) \mu = \mu^\theta + RT \ln\left(\frac{P}{P^\theta}\right)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta\mu &= \mu - \mu^\theta = RT \ln\left(\frac{P}{P^\theta}\right) \\ &= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{1 \text{ MPa}}{0,1 \text{ MPa}}\right) = 5,71 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

→ Bei Druckerhöhung wird Wasserdampf noch reaktiver.

### 8.3 M (8 Punkte)

Ein mol Sauerstoff wird bei 1 bar und 0° C von 22.71 l auf 2.25 l komprimiert. Berechnen Sie für diesen Prozess  $\Delta G$  unter der Annahme, dass Sauerstoff sich wie ein ideales Gas verhält.

Lösung:

Ideales Gas:  $pV = nRT$

$$T = \text{konst.} \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

Einsetzen der idealen Gasgleichung und Lösen des Integrals ergibt:

$$\Delta G = nRT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) = -nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta G = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot \ln \left( \frac{2,25 \text{ L}}{22,71 \text{ L}} \right) = 5250 \text{ J}$$

### 8.4 M (14 Punkte)

Distickstofftetroxid,  $N_2O_4$ , kann gemäß  $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

dissoziieren. Die beteiligten Gase verhalten sich in guter Näherung ideal und haben bei 298 K folgende molare Standardentropien  $S^\theta$  und Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^\theta$ :

Substanz	$S^\theta (\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\theta (\text{kJ mol}^{-1})$
$NO_2(g)$	240,06	33,18
$N_2O_4(g)$	304,29	9,16

a) Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\theta$ , Reaktionsentropie  $\Delta_r S^\theta$  und freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G^\theta$  für die Dissoziation. Läuft die Reaktion spontan ab? (7 Punkte)

b) Wie groß sind  $\Delta_f H$  und  $S$  bei 298 K und einem Druck von 10 mbar? (Hinweis: Die Druckabhängigkeit der Entropie bei  $T=\text{konst.}$  lässt sich über  $\Delta S = R \ln(V_2/V_1)$  herleiten).

Welche Werte von  $\Delta_r H$ ,  $\Delta_r S$  und  $\Delta_r G$  ergeben sich daraus? Läuft die Reaktion unter diesen Bedingungen spontan ab? (7 Punkte)

Lösung:

a) Die Standardreaktionsenthalpie, -entropie und freie Standardreaktionsenthalpie sind:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\theta &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\theta = 2\Delta_f H^\theta(No_2(g)) - \Delta_f H^\theta(N_2O_4(g)) \\ &= (2 \cdot 33,18 - 9,16) \text{ kJ mol}^{-1} = 57,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\theta &= \sum_i \nu_i S_i^\theta = 2S^\theta(No_2(g)) - S^\theta(N_2O_4(g)) \\ &= (2 \cdot 240,06 - 304,29) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 175,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\theta = \Delta_r H^\theta - T\Delta_r S^\theta = 57,2 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 175,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 4,80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Wegen  $\Delta_r G^\theta > 0$  läuft die Reaktion unter Standardbedingungen nicht spontan ab.

b) Bei einem idealen Gas ist die Enthalpie nicht druckabhängig. Für die Entropie gilt bei  $T = \text{const}$

$$\Delta S = R \ln(V_2/V_1)$$

Für ideale Gase lässt sich  $V_2/V_1$  ersetzen:

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln\left(\frac{1 \text{ bar}}{10^{-2} \text{ bar}}\right) = 38,29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Somit erhalten wir bei  $T = 298 \text{ K}$  und 10 mbar:

Substanz	$S(p = 10 \text{ mbar}) / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$\Delta_f H(p = 10 \text{ mbar}) / (\text{kJ mol}^{-1})$
$NO_2(g)$	278,35	33,18
$N_2O_4(g)$	342,58	9,16

Es folgt

$$\Delta_r H(p = 10 \text{ mbar}) = \sum v_i \Delta_f H(i) = 57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S(p = 10 \text{ mbar}) = \sum v_i S(i) = 214,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G(p = 10 \text{ mbar}) &= \Delta_r H - T \Delta_r S = 57,2 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 214,12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -6,61 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

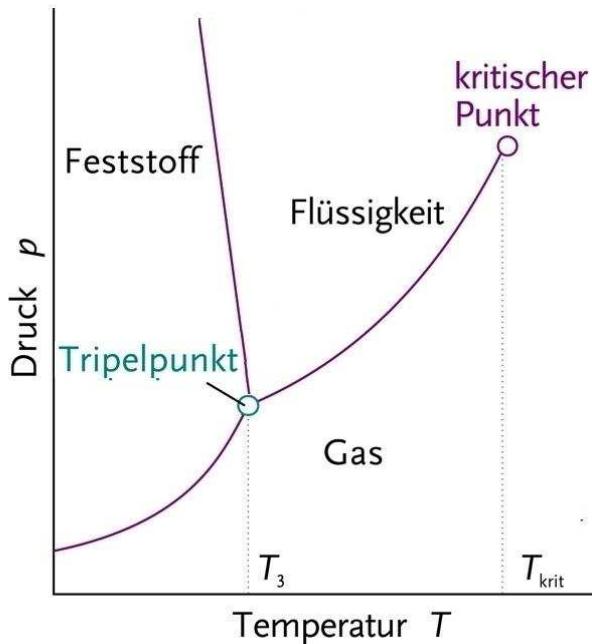
Die Reaktion läuft bei 10 mbar und 298K folglich spontan ab.

### 8.5 M (12 Punkte)

a) Skizzieren Sie das P,T-Phasendiagramm von Wasser (nur Niedrigdruckbereich). Bezeichnen Sie die einzelnen Phasen, Koexistenzlinien und ausgezeichneten Punkte im Phasendiagramm. Worin unterscheidet sich das Phasendiagramm von Wasser von typischen Phasendiagrammen anderer Substanzen (z.B.  $CO_2$ ). (6 Punkte)

b) Erläutern Sie die Ursache für die Anomalie des Wassers. Zeichnen Sie dazu für  $CO_2$  und  $H_2O$  jeweils ein schematisches Diagramm, welches die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials der koexistierenden Phasen beschreibt und tragen Sie darin die Veränderung ein, die durch Druckerhöhung erfolgt. Geben Sie an, mit welchen Zustandsfunktionen die Differentiale  $(\partial \mu / \partial T)_p$  und  $(\partial \mu / \partial p)_T$  verknüpft sind. (6 Punkte)

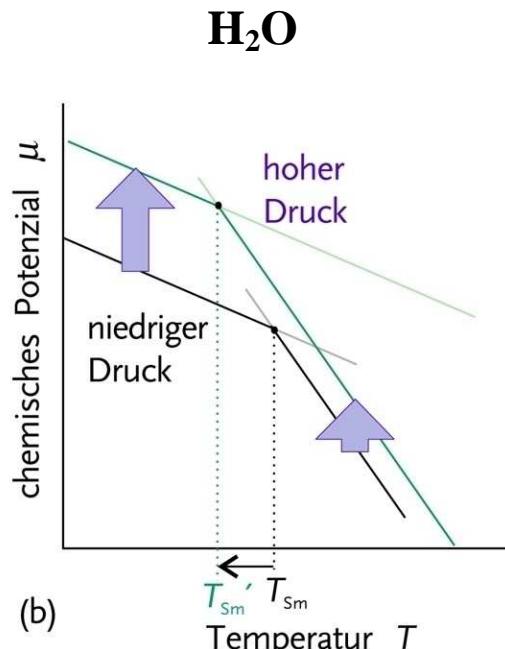
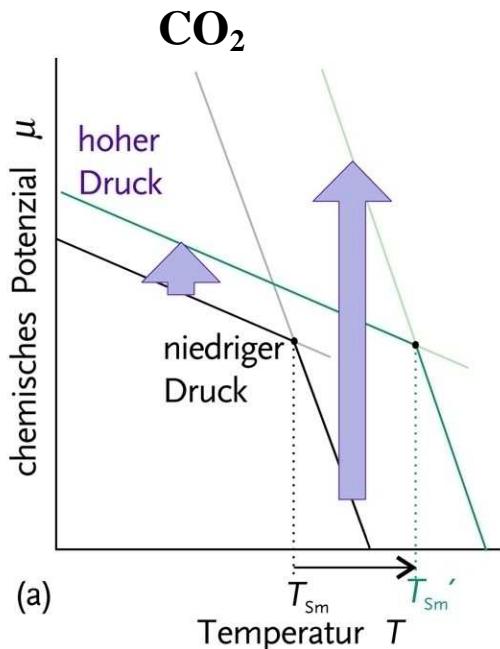
a) P,T-Diagramm von  $\text{H}_2\text{O}$ :



Das Phasendiagramm von Wasser unterscheidet sich von Phasendiagrammen anderer Substanzen in der Koexistenzlinie fest/flüssig. Diese hat beim Wasser eine negative Steigung, d.h. Druckerhöhung führt zu Verflüssigung.

Normalerweise ist die Steigung positiv und Druckerhöhung führt zur Erstarrung des Materials.

b) Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials



$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$

CO<sub>2</sub>: Normalfall:  $V_m(s) < V_m(l) \Rightarrow \mu_l$  steigt stärker mit p

H<sub>2</sub>O: Anomalie:  $V_m(s) > V_m(l) \Rightarrow \mu_s$  steigt stärker mit p