

Lösungen zum Übungsblatt 4

zur Vorlesung Physikalische Chemie

WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

4.1 L (8 Punkte)

Berechnen Sie den Druck, wenn man 100 kg Ethen bei 50 °C auf 0,5 m³ komprimiert.

a) ideale Gasgleichung (4 Punkte)

b) van-der-Waals Gleichung (a = 4,53 L² bar mol⁻², b = 0,057 L mol⁻¹) (4 Punkte)

Lösung:

Druck nach dem idealen Gasgesetz:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100\text{kg}}{28\text{gmol}^{-1} \cdot 10^{-3}\text{kg} \cdot \text{g}^{-1}} = 3565\text{mol}$$

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{3565\text{mol} \cdot 8,314\text{Pam}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 323\text{K}}{0,5\text{m}^3} = 191,5 \cdot 10^5 \text{Pa} = 191,5\text{bar}$$

Druck nach dem van der Waals Gesetz:

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

$$\Rightarrow p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$= \frac{3565\text{mol} \cdot 8,314\text{Pam}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 323\text{K}}{0,5\text{m}^3 - 3565\text{mol} \cdot 0,057 \cdot 10^{-3}\text{m}^3\text{mol}^{-1}} - \frac{4,53\text{L}^2 \cdot (10^{-6}\text{m}^6\text{L}^{-2}) \cdot 10^5\text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot (3565\text{mol})^2}{(0,5\text{m}^3)^2}$$

$$= 92,3 \cdot 10^5 \text{Pa} = 92,5\text{bar}$$

Durch die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen ist der Druck im realen Gas in diesem Fall niedriger als im idealen Gas.

4.2 L (4 Punkte)

In einem Behälter mit der Grundfläche von 100 cm², dessen obere Begrenzung ein lose aufgesetzter Kolben bildet, läuft eine chemische Reaktion ab, in deren Verlauf der Kolben um 10 cm gegen den äußeren Druck p = 1 atm angehoben wird. Welche Arbeit wird dabei vom System verrichtet?

Lösung:

$$dw = -p_{ex} dV \rightarrow \int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -p_{ex} dV \rightarrow \int_0^w dw = -p_{ex} \int_{V_1}^{V_2} dV \quad \text{da } p_{ex} \text{ konstant}$$

$$\rightarrow w = -p_{ex} \cdot \Delta V$$

$$= -1\text{atm} \cdot (1,013 \cdot 10^5 \text{Pa} \cdot \text{atm}^{-1}) \cdot 1000\text{cm}^3 \cdot (10^{-6}\text{m}^3\text{cm}^{-3}) = -101,3\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = -101,3\text{J}$$

4.3 L (12 Punkte)

1.00 mol Argongas (ideal) expandieren bei 0°C isotherm von 22.4 auf 44.8 L und zwar

a) reversibel (4 Punkte)

b) gegen einen konstanten äußeren Druck, dessen Wert gleich dem Enddruck des Gases sein soll (4 Punkte)

c) in ein Vakuum (4 Punkte)

Berechnen Sie für alle drei Prozesse die Änderung der inneren Energie (ΔU), die Änderung der Enthalpie (ΔH), die verrichtete Arbeit (w) und die übertragene Wärmemenge (q).

$$\Delta U = ? \quad \text{U eines idealen Gases ist: } U = \frac{3}{2} k_B T$$

→ bei isothermer Expansion: $\Delta U = 0$ für a), b) und c)!

$$\Delta H = ? \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT)$$

→ bei isothermer Expansion: $\Delta H = 0$ für a), b) und c)!

a)

$dw = -p_{ex} dV$ beim reversiblen Prozess ist der Druck des Gases zu jedem Zeitpunkt gleich dem äußeren Druck

$$\int_0^w dw = \int_{V_1}^{V_2} -p dV \quad \text{p ist nicht konstant!}$$

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

$$\int_0^w dw = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV$$

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

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K} \cdot \ln \left(\frac{44,8 \text{ L}}{22,4 \text{ L}} \right) = -1573,25 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w \rightarrow q = \Delta U - w$$

$$\rightarrow q = -w = +1573,25 \text{ J}$$

b)

$$dw = -p_{ex} dV$$

$$\rightarrow w = -p_{ex} \cdot \Delta V \quad p_{ex} = \frac{nRT}{V_E} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{44,8 \text{ L} \cdot (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1})} = 0,507 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$w = -p_{ex} \cdot (V_E - V_A) = -0,507 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 22,4 \text{ L} (10^{-3} \text{ m}^3 \text{ L}^{-1}) = -1135 \text{ J}$$

$$q = -w = +1135 \text{ J}$$

c)

$$p_{ex}=0 \rightarrow w = 0 \rightarrow q = 0$$

4.4 (16 Punkte)

Berechnen Sie die Arbeit, wenn 2 mol CO₂ bei 298 K von 100 L auf 25 L komprimiert werden. Benutzen Sie

- a) (L) (4 Punkte) die ideale Gasgleichung
b) (M) (6 Punkte) van-der-Waals-Gleichung ($a = 3,64 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$, $b = 0,043 \text{ L mol}^{-1}$)
c) (S) (6 Punkte) Leiten Sie eine Gleichung für den Zusammenhang W (van-der-Waals-Gas) und W (ideales Gas) her. (In der Form $W(\text{vdW})=W(\text{ideal})+\dots$)
Benutzen Sie dabei die Vereinfachung $\ln(V-nb) \approx \ln V - nb/V$. Warum gilt diese Näherung?

Lösung:

a) Ideales Gas

Arbeit: $dW = -pdV$

$$W(\text{id}) = - \int_{V_A}^{V_E} pdV = - \int_{V_A}^{V_E} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT \ln V \Big|_{V_A}^{V_E} = -nRT (\ln V_E - \ln V_A)$$

$$= -nRT \ln \frac{V_E}{V_A} = -2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \ln \frac{25 \text{ L}}{100 \text{ L}}$$

$$= 6,87 \text{ kJ}$$

b) van der Waals Gas

$$W (\text{van der Waals}) = - \int_{V_A}^{V_E} pdV$$

Auflösen der v.d.Waals-Gleichung nach p und Einsetzen ergibt:

$$W = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V-nb} + an^2 \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V^2}$$

$$= -nRT \ln (V-nb) \Big|_{V_A}^{V_E} + an^2 \left(-\frac{1}{V} \right) \Big|_{V_A}^{V_E}$$

$$= -nRT \left[\ln (V_E - nb) - \ln (V_A - nb) \right] - an^2 \left(\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right)$$

$$= -nRT \ln \frac{(V_E - nb)}{(V_A - nb)} - an^2 \left(\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right)$$

$$W = -2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \ln \frac{25 \text{ L} - 2 \text{ mol} \cdot 0,043 \text{ L mol}^{-1}}{100 \text{ L} - 2 \text{ mol} \cdot 0,043 \text{ L mol}^{-1}}$$

$$- 3,64 \text{ L}^2 \cdot 10^5 \text{ Pa mol}^{-2} \cdot 2^2 \text{ mol}^2 \left(\frac{1}{25 \text{ L}} - \frac{1}{100 \text{ L}} \right)$$

$$= -4,96 \cdot 10^3 \text{ J} \ln \frac{24,914}{99,914} - 14,6 \cdot 10^5 \text{ Pa L}^2 (0,04 - 0,01) \text{ L}^{-1}$$

$$= -4,96 \cdot 10^3 \text{ J} (-1,388) - 0,43 \cdot 10^5 \text{ Pa L} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$= + 6,889 \cdot 10^3 \text{ J} - 43 \text{ J} = 6,846 \text{ kJ}$$

c) Zusammenhang ideal – real

$$\ln(V - nb) = \ln V \left(1 - \frac{nb}{V}\right) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{nb}{V}\right)$$

Da $\frac{nb}{V} \ll 1$ ergibt sich (Näherung: $\ln(1 - x) \approx -x$):

$$\ln(V - nb) \approx \ln V - \frac{nb}{V}$$

$$\begin{aligned} W(\text{v.d. Waals}) &= -nRT \left[\ln V_E - \frac{nb}{V_E} - \ln V_A + \frac{nb}{V_A} \right] - an^2 \left[\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right] \\ &= -nRT \ln \frac{V_E}{V_A} - nRT(-nb) \left[\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right] - an^2 \left[\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right] \\ &= -nRT \ln \frac{V_E}{V_A} + \left(\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right) n^2 (RTb - a) \\ &= W(\text{ideal}) + n^2 \left(\frac{1}{V_E} - \frac{1}{V_A} \right) (RTb - a) \end{aligned}$$

4.5 L (10 Punkte)

- a) Berechnen Sie ΔH für die Phasenumwandlung von 1 mol Calcit (Dichte 2.71 g cm^{-3}) in Aragonit (Dichte 2.93 g cm^{-3}) bei Normaldruck (beides sind Modifikationen von Calciumcarbonat). Gegeben sei ferner $\Delta U(298 \text{ K}) = 210 \text{ J}$.
- b) Berechnen Sie ΔU , wenn 1.0 mol Zinn der grauen Modifikation (Dichte 5.75 g cm^{-3}) in die weiße Modifikation (Dichte 7.31 g cm^{-3}) umgewandelt werden. Der Druck betrage 1.0 Mpa . Gegeben sei ferner $\Delta H(298 \text{ K}) = +2.1 \text{ J}$.
- c) Man macht häufig die Näherung $\Delta U \approx \Delta H$. Wie groß ist der prozentuale Fehler, wenn man [für a) und b)] die Differenz $\Delta H - \Delta U$ ins Verhältnis zu ΔH setzt? Diskutieren Sie anhand dieser Ergebnisse kritisch, wann die Näherung gültig ist und wann nicht.

Lösung:

a)

Calcit \rightarrow Aragonit $\quad M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad \rightarrow \quad V_m(\text{Calcit}) = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{2,71 \text{ g cm}^{-3}} = 37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_m(\text{Aragonit}) = \frac{100 \text{ g mol}^{-1}}{2,93 \text{ g cm}^{-3}} = 34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V_m = \Delta U + p(V_m(\text{Aragonit}) - V_m(\text{Calcit}))$$

$$= 210 \text{ J} + (10^5 \text{ Pa}(34 - 37) \text{ cm}^3 (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3}) \text{ mol}^{-1}) = 210 \text{ J} - 0,3 \text{ J} = 209,7 \text{ J}$$

b)

$$M(\text{Sn}) = 118,71 \text{ g mol}^{-1}$$
$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad \rightarrow \quad V_m(\text{Sn, weiß}) = \frac{118,71 \text{ g mol}^{-1}}{7,31 \text{ g cm}^{-3}} = 16,24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$
$$V_m(\text{Sn, grau}) = \frac{118,71 \text{ g mol}^{-1}}{5,75 \text{ g cm}^{-3}} = 20,645 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V_m = \Delta H - p(V_m(\text{Sn, weiß}) - V_m(\text{Sn, grau}))$$

$$= 2,1 \text{ J} + (10^6 \text{ Pa}(16,24 - 20,645) \text{ cm}^3 (10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3}) \text{ mol}^{-1}) = 2,1 \text{ J} - 4,4 \text{ J} = -2,3 \text{ J}$$

c)

$$\text{für a) } \frac{\Delta H - \Delta U}{\Delta H} \cdot 100\% = \frac{|-0,3 \text{ J}|}{209,7 \text{ J}} \cdot 100\% = 0,14\%$$

$$\text{für b) } \frac{\Delta H - \Delta U}{\Delta H} \cdot 100\% = \frac{4,4 \text{ J}}{2,1 \text{ J}} \cdot 100\% = 210\%$$

→ Näherung nicht gültig für kleines ΔH und für hohen Druck.