

Lösungen zum Übungsblatt 5

zur Vorlesung Physikalische Chemie

WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

5.1 L (5 Punkte)

Geben Sie die Definition der Enthalpie an und zeigen Sie, dass die bei konstantem Druck zwischen System und Umgebung ausgetauschte Wärme gleich der Enthalpieänderung des Systems ist. Erläutern Sie anhand Ihrer Ergebnisse, warum die Enthalpie in der Chemie wichtiger ist als die innere Energie.

Lösung:

Definition $H = U + PV$

$\Delta H = q_p$; Beweis:

$$H = U + PV$$

$$\Rightarrow dH = dU + d(PV)$$

$$= dU + PdV + VdP$$

$$= q - PdV + PdV + VdP$$

$$= q + VdP$$

Für $P = \text{const} \rightarrow dH = q_p$

In der Chemie wird immer mit offenen Apparaturen gearbeitet, d.h. bei $P = \text{const}$. Daher wird eine zugeführte Wärmemenge niemals vollständig in innere Energie U umgewandelt, sondern ein Teil wird als Volumenarbeit (Bsp. Gase) wieder an die Umgebung abgegeben. Daher müsste zur Bestimmung von ΔU immer erst die abgebende Volumenarbeit bekannt sein. Um diesen Umstand zu vermeiden hat man H eingeführt, eine Systemgröße, welche den Effekt der Volumenarbeit automatisch mit erfasst, d.h. wegen $\Delta H = q_p$ führt eine bei $P = \text{const}$ zugeführte Wärmemenge ausschließlich zu einer Änderung einer Zustandsfunktion des Systems.

5.2 M (26 Punkte)

Zwischen 25 und 100° C beträgt die molare Wärmekapazität des Wassers $c_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

a) Wie viel Wärme muss man 1.0 kg Wasser mit einer Anfangstemperatur von 25° C zuführen, damit es seinen Siedepunkt bei Atmosphärendruck erreicht? Wie lange braucht ein Heizgerät mit einer Leistung von 2.0 kW dazu? (8 Punkte)

Der Kessel mit 1.0 kg kochendem Wasser wird weiter erhitzt, bis das Wasser vollständig verdampft ist. Berechnen Sie

b) w (4 Punkte)

c) q (4 Punkte)

d) $\Delta U, \Delta H$ (4 Punkte)

für diesen Prozess. Verwenden Sie $\Delta_v H = 40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 373 K, und behandeln Sie $\text{H}_2\text{O} (g)$ als ideales Gas.

e) Wie groß ist die Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 25° C? (6 Punkte)

($C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}; g) = 33.5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)?

Lösung:

a) Berechnung der Wärmezufuhr, bis Siedepunkt erreicht wird:

$dq = C_p dT$, C_p ist die Wärmekapazität des Systems bei $p = \text{konstant}$
 $C_p = n c_p$ c_p ist die molare Wärmekapazität
 $dq = n c_p dT$

Die Wärmekapazität c_p ist konstant und wir erhalten:

$$\int_0^q dq = n c_p \int_{T(A)}^{T(B)} dT$$

$$q = n c_p (T(E) - T(A))$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55,5 \text{ mol}$$

$$q = 55,5 \text{ mol} \cdot 75,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} (373 \text{ K} - 298 \text{ K})$$

$$= 314,6 \text{ kJ}$$

Die Leistung ist definiert als

$$P = \frac{dq}{dt} \quad \text{oder} \quad P = \frac{dw}{dt} \quad \text{wenn } \Delta U = 0$$

Die Leistung des Wassererhitzers ist konstant und wir erhalten

$$\int_0^q dq = P \int_0^t dt \Rightarrow q = Pt$$

$$t = \frac{q}{P} = \frac{314,6 \text{ kJ}}{2 \text{ kW}} = \frac{314,6 \text{ J}}{2 \text{ Js}^{-1}} = 157 \text{ s}$$

Der Wassererhitzer mit der üblichen Leistung von 2 kW benötigt dafür 2,6 min.

b) Wir verdampfen 1 kg Wasser bei 100°C. Volumenarbeit:

$$W = -P_{ex} (V(E) - V(A))$$

$$n(E) = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55,5 \text{ mol}$$

$$V(E) = \frac{nRT}{P} = \frac{55,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \text{ J}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 373 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} = 1,699 \text{ m}^3$$

$$V(A) = 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = -101325 \text{ Pa} (1,699 \text{ m}^3 - 10^{-3} \text{ m}^3) = -172112 \text{ Pa m}^3 = -172 \text{ kJ}$$

c) Zugeführte Wärme (über Heizplatte):

$$\int_0^q dq = \Delta_v H \int_0^{n(E)} dn \quad \text{bei } dP=0$$

$$q = \Delta_v H n(E) = 40,6 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 55,5 \text{ mol} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ J}$$

d) Wir verwenden den 1. Hauptsatz und integrieren:

$$dU = dq + dw$$

$$\Delta U = q + w$$

$$= 2,3 \cdot 10^6 \text{ J} - 172 \cdot 10^3 \text{ J} = 2,13 \cdot 10^6 \text{ J} = 2,13 \text{ MJ}$$

Wir verwenden den 1. Hauptsatz formuliert mit H

$$dH = dq + VdP \quad \text{oder } H = U + PV \rightarrow \Delta H = q$$

Wir erhalten für P = konstant nach Integration

$$\Delta H = q = 2,3 \cdot 10^6 \text{ J} = 2,3 \text{ MJ}$$

e) Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 25°C:

Wir wenden den Kirchhoff'schen Satz auf die Verdampfung an und erhalten für die molare Verdampfungsenthalpie

$$\Delta_{\text{vap}}H(298) = \Delta_{\text{vap}}H(373 \text{ K}) - \int_{298}^{373} \Delta c_p \, dT$$

$$= \Delta_{\text{vap}}H(373 \text{ K}) - \Delta c_p \Delta T$$

$$= 40,6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} - (33,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 75,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (373 - 298) \text{ K}$$

$$= 43,75 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H(\text{gesamt}) = n \Delta_{\text{vap}}H_m = 55,5 \text{ mol} \cdot 43,75 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 2,45 \text{ MJ}$$

5.3 M (10 Punkte)

Butan verbrennt zu CO₂ und H₂O.

a) Berechnen Sie die Verbrennungsenthalpie von Butan aus den Standardbildungsenthalpien:

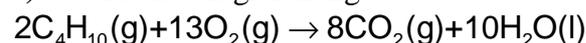
$$\Delta_f H(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -126,15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Wie viel g Butan muss man verbrennen, um 350 kJ Wärme zu erzeugen? (5 Punkte)

b) Die Leistung eines Butangasbrenners ist 1 kW. Welche Masse an Butan muss pro Zeit zugeführt werden und welches Volumen an gasförmigem Butan (ideales Gas, P = 1 bar, T = 298 K) muss pro Zeit zugeführt werden, um diese Leistung zu erhalten? (5 Punkte)

Lösung:

a) Reaktionsgleichung:



$$\Delta_r H^\theta = \sum_i \nu_i H_i = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i$$

$$\Delta_r H^\theta = 8\Delta_f H^\theta(\text{CO}_2) + 10\Delta_f H^\theta(\text{H}_2\text{O}) - 13\Delta_f H^\theta(\text{O}_2) - 2\Delta_f H^\theta(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$= [8 \cdot (-393,51) + 10 \cdot (-285,83) - 13 \cdot 0 - 2 \cdot (-126,15)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -5754,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$dq = \Delta_r H^\theta d\xi \quad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$dq = \Delta_r H^\theta \frac{dn_i}{\nu_i}$$

$$q = \Delta_r H^\theta \frac{n(C_4H_{10})}{\nu(C_4H_{10})}$$

$$n(C_4H_{10}) = \frac{q \cdot \nu(C_4H_{10})}{\Delta_r H^\theta}$$

$$m(C_4H_{10}) = \frac{q \cdot \nu(C_4H_{10})M}{\Delta_r H^\theta}, \quad M(C_4H_{10}) = 58,13 \text{ g mol}^{-1}$$

$$= \frac{350 \text{ kJ} \cdot (-2) \cdot 58 \text{ g mol}^{-1}}{-5754,1 \text{ kJ}} = 7,06 \text{ g}$$

b) Leistung:

$$P = \frac{dw}{dt} \text{ oder } \frac{dq}{dt}$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta_r H^\theta dn(C_4H_{10})}{dt \nu(C_4H_{10})}$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow dn = \frac{1}{M} dm$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta_r H^\theta dm(C_4H_{10})}{dt \nu(C_4H_{10})M(C_4H_{10})}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{P \nu(C_4H_{10})M(C_4H_{10})}{\Delta_r H^\theta}$$

$$= \frac{1 \text{ kJ s}^{-1} \cdot 2 \cdot 58 \text{ g mol}^{-1}}{5767 \text{ kJ mol}^{-1}} \left[\frac{\cancel{\text{kJ s}^{-1} \text{ g mol}^{-1}}}{\cancel{5767 \text{ kJ mol}^{-1}}} = 10^{-3} \text{ g s}^{-1} \right]$$

$$= 0,02 \text{ g s}^{-1}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{mRT}{MP}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{PM} \frac{dm}{dt}$$

$$= \frac{8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot 0,02 \text{ g s}^{-1}}{10^5 \text{ Pa} \cdot 58 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$= 0,854 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

5.4 M (9 Punkte)

Nasse Kleidung kann auf einer Bergtour sehr gefährlich sein. Nehmen wir an, die Kleidung eines Bergsteigers habe 1 kg Wasser absorbiert, und ein kalter Wind trocknet gerade seine Kleidung.

a) Welchen Wärmeverlust muss der Körper ausgleichen? (3 Punkte)

b) Wie viel g Glucose muss er dafür verbrennen? (3 Punkte)

c) Auf welche Temperatur würde die Körpertemperatur absinken, wenn der Körper die für die Verdunstung des Wassers verbrauchte Wärmemenge nicht aufbringt? (3 Punkte)

(Setzen Sie für die Wärmekapazität des Körpers den gleichen Wert wie für Wasser ein)

Lösung:

a) Wärmemenge, die zur Verdampfung von 1 kg Wasser benötigt wird:

$$q = n \Delta_{\text{vap}} H^\ominus, \quad n = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55,5 \text{ mol}$$

$$q = 55,5 \text{ mol} \cdot 44 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad (\Delta_{\text{v}}H \text{ aus Tabelle oder Aufgabe 5.2e})$$
$$= 2,5 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

b) Verbrennungsenthalpie Glucose:

$$\Delta_r H^\ominus = -2808 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die für die Verdampfung notwendige Wärme soll durch Verbrennung von Glucose aufgebracht werden:

$$q = n \Delta_r H^\ominus$$

$$n = \frac{q}{|\Delta_r H^\ominus|} = \frac{2,5 \cdot 10^3 \text{ kJ}}{|-2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}|} = 0,89 \text{ mol}$$

$$m = nM = 0,89 \text{ mol} \cdot 180 \text{ g mol}^{-1} = 160 \text{ g}$$

d.h. es müssen 160 g Glucose verbrannt werden, um die Kleidung zu trocknen.

c) Wenn diese Wärme nicht durch die chemische Reaktion erzeugt wird, wird sie aus der Inneren Energie bzw. Enthalpie des Körpers entnommen.

$$q = C \cdot \Delta T \quad C = \text{Wärmekapazität(System)}$$

$$\rightarrow \Delta T = \frac{q}{C}$$

$$q = 2,5 \cdot 10^3 \text{ kJ (aus a)}$$

$$C(\text{Körper}) = n \cdot c_{p,m}(H_2O) = \frac{m(\text{Körper})}{M(H_2O)} \cdot c_{p,m}(H_2O)$$

$$= \frac{70 \text{ kg}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \cdot 75,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 293,61 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta T = \frac{q}{C(\text{Körper})} = \frac{2,5 \cdot 10^3 \text{ kJ}}{293,61 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}} = 8,5 \text{ K}$$

Wenn der Körper vorher 37°C hatte, so sinkt die Temperatur auf 28,5°C ab. Wärmeentzug durch Verdampfung von Wasser ist der Prozess, mit dem der Körper seine Temperatur auf 37°C hält, wenn die Außentemperatur größer als 37°C ist („Schwitzen“).