

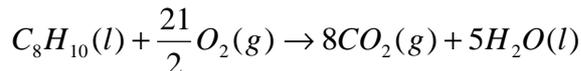
Lösungen zum Übungsblatt 6

zur Vorlesung Physikalische Chemie

WS 2009/2010 Prof. Dr. Bartsch

6.1 L (6 Punkte)

Berechnen Sie die Standardverbrennungsenthalpie von Ethylbenzol (C_8H_{10} , l) aus seiner Standardbildungsenthalpie von $\Delta H_B^\ominus = -12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Bildungsenthalpie von $CO_2(g)$ beträgt $-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$, diejenige von $H_2O(l)$ $-285.85 \text{ kJ mol}^{-1}$.



$$\begin{aligned} \Delta_c H^\theta &= 8\Delta_f H^\theta(CO_2, g) + 5\Delta_f H^\theta(H_2O, l) - \Delta_f H^\theta(C_8H_{10}, l) \\ &= [8 \cdot (-393,51) + 5 \cdot (-285,83) - (-12,5)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4564,7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

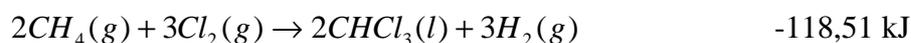
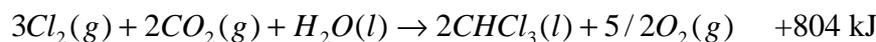
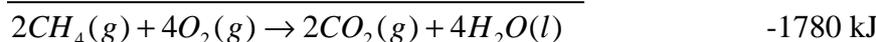
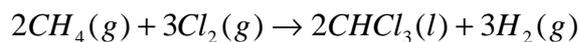
6.2 M (10 Punkte)

Gegeben: Die molaren Standard-Verbrennungsenthalpien $\Delta_c H^\theta$ von Methan (-890 kJ mol^{-1}), Wasserstoff ($-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Chloroform ($-401.95 \text{ kJ mol}^{-1}$), sowie die Reaktionsgleichung: $2 CHCl_3(l) + 5/2 O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(l) + 3 Cl_2(g)$ für die Verbrennung von Chloroform. Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\theta$ für die Synthese von Chloroform ($CHCl_3$) durch Umsetzung von Methan (CH_4) mit Chlorgas (Cl_2): Die Reaktionsgleichung lautet: $2 CH_4(g) + 3 Cl_2(g) \rightarrow 2 CHCl_3(l) + 3 H_2(g)$.

$$\Delta_c H(CH_4) = -890 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H(H_2) = -285,83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H(CHCl_3) = -401,95 \text{ kJ mol}^{-1}$$



für die Umsetzung von 1 mol CH_4 zu 1 mol $CHCl_3$:

$$\Delta_R H^\theta = \frac{1}{2} \cdot (-118,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -59,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.3 S (9 Punkte)

a) Gegeben sei die Zustandsfunktion $F=F(V,T)$ und die Zustandsgleichung $V=V(P,T)$. Geben Sie das totale Differential von F in Abhängigkeit von P , T , dP und dT an. (3 Punkte)

b) Gegeben sei die Änderung dB einer Zustandsgröße B : $dB=C(V,T)dV+D(V,T)dT$. Welchen Bedingungen sind die Funktionen C und D unterworfen, wenn dB ein totales Differential darstellt? (3 Punkte)

c) Zeigen Sie am Beispiel des idealen Gases ($PV_m=RT$), dass $V_m(P,T)$ eine Zustandsfunktion darstellt. (3 Punkte)

a) Wir haben die beiden Gleichungen:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad (1)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (2)$$

Wir setzen Gleichung (2) in Gleichung (1) ein und erhalten:

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \right] + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left[\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \right] dT \end{aligned}$$

b)

$$dB=C(V,T)dV+D(V,T)dT$$

Wenn dB ein totales Differential ist, gilt der Schwarz'sche Satz, d.h. die gemischten zweiten partiellen Ableitungen von B müssen gleich sein. Die Größen C und D sind die ersten Ableitungen von B , d.h.

$$C = \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_T \quad \text{und} \quad D = \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V$$

Die gemischten zweiten Ableitungen sind

$$\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_T\right)_V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_V\right)_T$$

Wenn diese beiden Größen gleich sind, ist B ein totales Differential, d.h. es muss gelten:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_T$$

c)

Totales Differential von V:

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

Die gemischten zweiten Ableitungen sind:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T \right)_P + \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right)_T$$

Wir überprüfen, ob diese Ableitungen für das ideale Gasgesetz gleich sind:

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

(1) Zuerst ableiten nach P, dann nach T:

1. Ableitung: $\left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2}$

2. Ableitung: $\left(\frac{d \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T}{dT} \right)_P = \left(\frac{d \left(-\frac{RT}{P^2} \right)}{dT} \right)_P = -\frac{R}{P^2}$

andere Schreibweise:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T = C = -\frac{RT}{P^2}, \quad \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_P = -\frac{R}{P^2}$$

(2) Zuerst ableiten nach T, dann nach P:

1. Ableitung: $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = +\frac{R}{P}$

2. Ableitung: $\left(\frac{d \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P}{dP} \right)_T = \left(\frac{d \left(\frac{R}{P} \right)}{dP} \right)_T = -\frac{R}{P^2}$

andere Schreibweise:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P = D = \frac{R}{P}, \quad \left(\frac{\partial D}{\partial P} \right)_T = -\frac{R}{P^2}$$

Die beiden gemischten Ableitungen sind gleich, daher ist dV ein totales Differential.

6.4 M (12 Punkte)

4,0 mol O₂ nehmen bei 270 K ein Volumen von 20 L ein. Das Gas soll adiabatisch gegen einen konstanten äußeren Druck von 600 Torr entspannt werden, bis sich sein Volumen verdreifacht hat. ($C_{V,m}(\text{O}_2) = 21,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) Berechnen Sie

a) q , w und ΔU (6 Punkte)

b) ΔT , ΔH und den Enddruck P_{Ende} (6 Punkte)

Lösung:

a)

$q = 0$ (adiabatischer Prozeß)

$$\int_0^w dw = -P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV$$

$$w = -P_{\text{ex}} (V_E - V_A) = (-600 \text{ Torr}) \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{760 \text{ Torr}} \right) \cdot (60 \text{ L} - 20 \text{ L}) \cdot \left(\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}} \right) = -3200 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$$

$$= -3,2 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = q + w = 0 + (-3,2 \text{ kJ}) = -3,2 \text{ kJ}$$

b)

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{mit } C_V = n C_{V,m} \quad \text{und } C_{V,m} = 21,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta T = \frac{\Delta U}{C_V} = \frac{\Delta U}{n \cdot C_{V,m}} = \frac{-3200 \text{ J}}{4 \text{ mol} \cdot 21,1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} = -38 \text{ K}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T$$

$$= -3200 \text{ J} + 4 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (-38 \text{ K}) = -4500 \text{ J} = -4,5 \text{ kJ}$$

$$P_{\text{Ende}} = \frac{nRT_{\text{Ende}}}{V_{\text{Ende}}} = \frac{4 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot (270 \text{ K} - 38 \text{ K})}{60 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 1,29 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

6.5 M (13 Punkte)

Berechnen Sie folgende Arbeiten (ideales Gas, $T = 298\text{ K}$, 2 mol , $C_V = 3/2 R$)

a) - Reversible, isotherme Expansion von 10 L auf 25 L (3 Punkte)

- Reversible, isotherme Kompression von 25 L auf 10 L .

b) - Irreversible, isotherme Expansion, ausgehend von 10 L wird im ersten Schritt der Außendruck schnell auf $3,5\text{ bar}$ erniedrigt, dann in einem zweiten Schritt auf $1,98\text{ bar}$ erniedrigt. (6 Punkte)

- Irreversible, isotherme Kompression, ausgehend von 25 L wird im ersten Schritt der Außendruck schnell auf $3,5\text{ bar}$ erhöht, dann in einem zweiten Schritt auf $4,94\text{ bar}$ erhöht.

c) - Reversible adiabatische Expansion von 298 K auf 288 K . (4 Punkte)

- Reversible adiabatische Kompression von 288 K auf 298 K .

Lösung:

a) Reversible, isotherme Expansion

$$\int_0^w dw = - \int_{V_A}^{V_E} P_{ex} dV = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} dV$$

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right) = -2\text{ mol} \cdot 8,314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \cdot 298\text{ K} \cdot \ln\left(\frac{25\text{ L}}{10\text{ L}}\right) = -4540,4\text{ J}$$

Reversible, isotherme Kompression

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right) = -2\text{ mol} \cdot 8,314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \cdot 298\text{ K} \cdot \ln\left(\frac{10\text{ L}}{25\text{ L}}\right) = +4540,4\text{ J}$$

b) Irreversible, isotherme Expansion

$$w = w_1 + w_2$$

$$\int_0^{w_1} dw = -P_{ex}(1.\text{Schritt}) \int_{V_{A1}}^{V_{E1}} dV$$

$$w_1 = -P_{ex}(1.\text{Schritt}) \cdot [V_E(1.\text{Schritt}) - V_A(1.\text{Schritt})]$$

$$V_A(1.\text{Schritt}) = 10\text{ L},$$

$$V_E(1.\text{Schritt}) = \frac{nRT}{P_{ex}(1.\text{Schritt})} = \frac{2\text{ mol} \cdot 8,314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \cdot 298\text{ K}}{3,5 \cdot 10^5\text{ Pa}} = 14,15 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$$

$$w_1 = -3,5 \cdot 10^5\text{ Pa} \cdot (14,15 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3 - 10 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3) = -1453\text{ J}$$

$$w_2 = -P_{ex}(2.\text{Schritt}) \cdot [V_E(2.\text{Schritt}) - V_A(2.\text{Schritt})]$$

$$V_A(2.\text{Schritt}) = 14,15 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$$

$$V_E(2.\text{Schritt}) = \frac{nRT}{P_{ex}(2.\text{Schritt})} = \frac{2\text{ mol} \cdot 8,314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1} \cdot 298\text{ K}}{1,98 \cdot 10^5\text{ Pa}} = 25 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$$

$$w_2 = -1,09 \cdot 10^5\text{ Pa} \cdot (25 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3 - 14,15 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3) = -2148\text{ J}$$

$$w = -1453\text{ J} + (-2148\text{ J}) = -3601\text{ J}$$

Irreversible, isotherme Kompression

$$w = w_1 + w_2$$

$$\int_0^{w_1} dw = -P_{ex}(1.Schritt) \int_{V_{A1}}^{V_{E1}} dV$$

$$w_1 = -P_{ex}(1.Schritt) \cdot [V_E(1.Schritt) - V_A(1.Schritt)]$$

$$V_A(1.Schritt) = 25L,$$

$$V_E(1.Schritt) = \frac{nRT}{P_{ex}(1.Schritt)} = \frac{2mol \cdot 8,314JK^{-1}mol^{-1} \cdot 298K}{3,5 \cdot 10^5 Pa} = 14,15 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$w_1 = -3,5 \cdot 10^5 Pa \cdot (14,15 \cdot 10^{-3} m^3 - 25 \cdot 10^{-3} m^3) = +3798J$$

$$w_2 = -P_{ex}(2.Schritt) \cdot [V_E(2.Schritt) - V_A(2.Schritt)]$$

$$V_A(2.Schritt) = 14,15 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$V_E(2.Schritt) = \frac{nRT}{P_{ex}(2.Schritt)} = \frac{2mol \cdot 8,314JK^{-1}mol^{-1} \cdot 298K}{4,94 \cdot 10^5 Pa} = 10 \cdot 10^{-3} m^3$$

$$w_2 = -4,94 \cdot 10^5 Pa \cdot (10 \cdot 10^{-3} m^3 - 14,15 \cdot 10^{-3} m^3) = +2050J$$

$$w = +3798J + 2050J = +5848J$$

Beim reversiblen Prozess wird bei Kompression und Expansion gleich viel Energie gewonnen bzw. aufgewendet, d.h. nur das Vorzeichen ändert sich. Beim irreversiblen Prozess ist die Arbeitsabgabe bei der Expansion geringer als beim reversiblen Prozess, bei der Kompression der Arbeitsaufwand größer als beim reversiblen Prozess. Dies gilt allgemein beim Vergleich reversibler und irreversibler Prozesse, die zwischen den gleichen Anfangs- und Endzuständen ablaufen.

c) Reversible adiabatische Expansion

$$\int_0^w dw = \int_{V_A}^{V_E} -PdV = \int_{T_A}^{T_E} C_V dT$$

$$w = nc_V(T_E - T_A) = 2mol \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314JK^{-1}mol^{-1} \cdot (288K - 298K) = -249,4J$$

Reversible adiabatische Kompression

$$w = nc_V(T_E - T_A) = 2mol \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314JK^{-1}mol^{-1} \cdot (298K - 288K) = +249,4J$$