

# Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting

Blatt 4

WS 2010/11

Hess'scher und Kirchhoff'scher Satz:

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  einer bestimmten Reaktion lässt sich aus den molaren Bildungsenthalpien  $\Delta_f H_{m,i}$  der einzelnen Komponenten über den Satz von Hess bestimmen:

$$\Delta_r H = \sum_i^k \nu_i \Delta_f H_{m,i}$$

wobei die stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  für Produkte positive, für Edukte dagegen negative Vorzeichen besitzen. Ist die Reaktionsenthalpie für eine bestimmte Temperatur bekannt, kann über den Kirchhoff'schen Satz

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

die Reaktionsenthalpie bei beliebiger Temperatur berechnet werden.

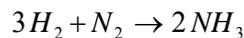
isotherme Kompressibilität und isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient:

Zur experimentellen Bestimmung von Energien und Enthalpien muss auf messbare Größen zurückgegriffen werden. Hierzu gehören die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  sowie der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$ , die die Volumenänderung als Folge von Druck- bzw. Temperaturänderungen angeben. Sie sind definiert als

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{bzw.} \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

## Aufgabe 17 (Tutorium)

Bei 273 K beträgt die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  für die Reaktion



-91,66 kJ mol<sup>-1</sup>. Wie groß ist die Reaktionsenthalpie bei 493 K, wenn in dem betrachteten Temperaturbereich gilt:

$$c_{p,m}(N_2) = \left( 27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3} \frac{T}{K} - 0,0042 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{K^2} \right) J K^{-1} mol^{-1}$$

$$c_{p,m}(H_2) = \left( 29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3} \frac{T}{K} + 2,01 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{K^2} \right) J K^{-1} mol^{-1}$$

$$c_{p,m}(NH_3) = \left( 25,87 + 32,55 \cdot 10^{-3} \frac{T}{K} - 3,04 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{K^2} \right) J K^{-1} mol^{-1}$$

## Aufgabe 18 (Tutorium)

Nasse Kleidung kann auf einer Bergtour sehr gefährlich sein. Nehmen Sie an, die Kleidung eines jetzt rastenden Bergsteigers habe 1 kg Wasser absorbiert und ein kalter Wind trockne sie gerade.

- Welchen Wärmeverlust muss der Körper hierbei ausgleichen ( $\Delta H_{m,verd} = 44$  kJ/mol)?
- Wieviel Glucose muss er dafür verbrennen ( $\Delta H_{m,Glucose} = 2808$  kJ/mol)?
- Wie stark würde die Körpertemperatur absinken, wenn der Körper die für die Verdunstung des Wassers verbrauchte Wärmemenge nicht aufbrächte? Nehmen Sie für die Wärmekapazität und die Molmasse des Körpers (65 kg) den Wert für Wasser ( $C_W = 75,5$  JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>).

Bitte wenden →

### Aufgabe 19 (Tutorium)

Gehen Sie von der van-der-Waals Gleichung für ein reales Gas aus. Berechnen Sie  $(\partial T/\partial p)_v$  und zeigen Sie, dass gilt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}$$

Leiten Sie ferner die Eulersche Kettenregel für diesen Fall ab, die allg. lautet

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

### Aufgabe 20 (Übung)

Betrachtet werden die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  sowie der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$ .

- a) Zeigen Sie ausgehend vom totalen Differential für  $dp$ , dass für die Druckänderung in Abhängigkeit der beiden Parameter gilt:

$$dp = \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dT - \frac{1}{\kappa_T V} dV$$

- b) Geben Sie die Ausdrücke für  $\kappa_T$  und  $\alpha_p$  eines van-der-Waals Gases an. Zeigen Sie außerdem, dass  $\kappa_T$  und  $\alpha_p$  über  $\kappa_T R = \alpha_p (V_m - b)$  zusammenhängen.
- c) Berechnen Sie die Druckerhöhung, die sich ergibt, wenn man ein konstantes Volumen Quecksilber um 1 K erwärmt ( $\kappa_T = 3,91 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$  und  $\alpha_p = 0,000181 \text{ K}^{-1}$ ). Welches Ergebnis erhalten Sie mit dem gleichen Experiment an einem idealen Gas (300 K, 1 bar)?

### Aufgabe 21 (Übung)

Sie sind versehentlich am Ende des Messbereichs eines mit Ethanol gefüllten Glasthermometers angekommen, so dass das gesamte Volumen der Glaskapillare gefüllt ist. Die isotherme Kompressibilität des Ethanols beträgt  $11 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ , der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient hat einen Wert von  $11,2 \cdot 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$  für Ethanol sowie  $2 \cdot 10^{-5} (\text{°C})^{-1}$  für das Thermometerglas.

- a) Um wie viel erhöht sich der Druck in der Kapillare, wenn die Temperatur um weitere  $10^\circ\text{C}$  steigt? Nehmen Sie hierfür  $\alpha_p$  und  $\kappa_T$  als näherungsweise konstant an und verwenden Sie den Zusammenhang  $V_2 = V_1 (1 + \alpha_{p, \text{Glas}} \Delta T)$ . Ferner gilt  $\ln(1+x) \approx x$ .
- b) Wird das Thermometer Ihrer Meinung nach das Experiment überstehen?

### Aufgabe 22 (Übung)

Ein Mol eines einatomigen idealen Gases durchläuft einen reversiblen Kreisprozess mit den folgenden drei Teilschritten:

1. adiabatische Kompression von  $p_1$  und  $T_1$  auf  $p_2$  und  $T_2$
  2. isotherme Expansion von  $p_2$  auf  $p_1$
  3. isobare Abkühlung auf  $T_1$
- a) Skizzieren Sie die drei Teilschritte in einem  $p$ - $V$ -Diagramm und kennzeichnen Sie im Diagramm die geleistete Arbeit für den ersten Schritt.
- b) Wie groß sind die dem Gas zugeführte Wärme  $q$ , die vom Gas verrichtete Arbeit  $w$ , die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  sowie die Enthalpieänderung  $\Delta H$  für einen Durchlauf des Kreisprozesses?