

Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting

Blatt 6

WS 2010/11

Freie Energie und freie Enthalpie:

Zur Beschreibung spontaner Prozesse in isolierten Systemen wird die Entropie als maßgebende Größe herangezogen. Ist das System hingegen nicht mehr isoliert, sondern befindet sich in thermischem Kontakt mit der Umgebung, muss auch die Entropieänderung in der Umgebung berücksichtigt werden, sodass nicht mehr zwingend die Entropie des Systems zunehmen muss, damit ein Prozess spontan abläuft. Daher finden hier zwei andere Größen Verwendung: die freie Energie A für isochore sowie die freie Enthalpie G für isobare Zustandsänderungen, definiert als

$$A = U - TS \quad \text{bzw.} \quad G = H - TS$$

Für spontan ablaufende Prozesse gilt $dA = 0$ bzw. $dG = 0$.

Für ein isotherm reversibel reagierendes System beschreibt A zudem die maximal nutzbare Arbeit, die maximale Nicht-Volumen-Arbeit ist in diesem Fall gegeben durch G .

Gibbs-Helmholtz-Beziehung:

Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G ist mit der Entropie über

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

verknüpft. Da diese jedoch keine experimentell leicht zugängliche Größe ist, wird meist auf die Verbindung zur Enthalpie H zurückgegriffen, gegeben durch die Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

Aufgabe 28 (Tutorium)

1 mol eines idealen Gases wird bei 300 K und einem Anfangsvolumen von 25 l isotherm komprimiert

- reversibel auf ein Volumen von 10 l.
- irreversibel auf 10 l durch einen konstanten äußeren Druck, der dem Enddruck von a) entspricht.

Die Temperatur des umgebenden Wasserbades sei während des gesamten Prozesses konstant. Berechnen Sie jeweils ΔS_{System} , $\Delta S_{\text{Umgebung}}$ und ΔS_{gesamt} .

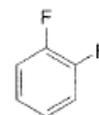
Aufgabe 29 (Tutorium)

Berechnen Sie für jeden Teilschritt des Otto-Zyklus aus Aufgabe 24, Blatt 5 die Entropieänderung sowie die Gesamtänderung der Entropie über den kompletten Kreisprozess.

Aufgabe 30 (Tutorium)

Betrachtet werden kristallines 1,2-Difluorbenzol (1), 1,4-Difluorbenzol (2) sowie Benzol (C_6H_6). Die Radien von H und F sind ähnlich, sodass sterische Effekte auf die Anordnung der Moleküle im Kristall minimal sind. Erwarten Sie gleiche Nullpunktentropien für beide Stoffe?

(Hinweis: Verwenden Sie $S = k_B \ln W$ und gehen Sie davon aus, dass die Benzolringe stets parallel ausgerichtet sind. Betrachten Sie lediglich die Möglichkeiten der Rotation senkrecht zur Ausrichtungsebene).



(1)

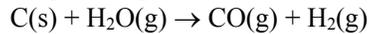
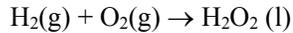
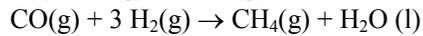
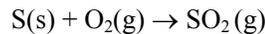


(2)

Bitte wenden →

Aufgabe 31 (Tutorium)

Ordnen Sie die folgenden vier Reaktionen nach steigendem $\Delta_r S^\circ$ (ohne eine Referenz zu Hilfe zu nehmen) an.

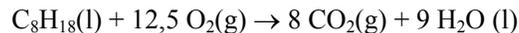


Aufgabe 32 (Übung)

Wie ändern sich G, S, H und U, wenn man den Druck von 1 mol Quecksilber bei 25°C isotherm von 1 bar auf 100 bar erhöht? Gehen Sie davon aus, dass sich das Volumen des Quecksilbers dabei nicht ändert. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α_p von Quecksilber beträgt $1,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, die Dichte bei 25°C ist $13,534 \text{ g cm}^{-3}$. Verwenden Sie zur Lösung geeignete Fundamentalgleichungen, Maxwell-Beziehungen bzw. thermodynamische Zustandsgleichungen.

Aufgabe 33 (Übung)

1 mol Oktan wird gemäß



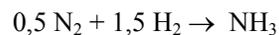
bei 298 K und 1 bar verbrannt. Die infolge der Reaktion auftretende Volumenänderung kann näherungsweise durch die Volumenänderung des Gases beschrieben werden. Berechnen Sie

- die maximale Arbeit bzw.
- die maximale Nicht-Volumenarbeit,

die durch diesen Prozess gewonnen werden kann. Verwenden Sie $\Delta H_{\text{verbr, m}}^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5471 \text{ kJ/mol}$ sowie $S^0(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = 361,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, die Werte der übrigen Stoffe finden sich in den gängigen Lehrbüchern.

Aufgabe 34 (Übung)

Die Reaktion



hat bei 298K eine Standard-Reaktionsenthalpie von $-46,11 \text{ kJ/mol}$ und eine freie Standard-Reaktionsenthalpie von $-16,45 \text{ kJ/mol}$.

- Wie groß ist die freie Reaktionsenthalpie bei 500 K bzw. 1000 K?
- Ist diese Reaktion bei Zimmertemperatur spontan?
- Wird die Ammoniakbildung durch eine Temperaturerhöhung begünstigt?

Nehmen Sie an, $\Delta_b H^\circ$ sei temperaturunabhängig.