

# Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Keltling

Blatt 7

WS 2010/11

## Chemisches Potential, Clapeyron- und Clausius-Clapeyron-Gleichung:

Das chemische Potential ist definiert als molare freie Enthalpie  $G_m$  für Reinstoffe bzw. als partielle molare freie Enthalpie für Mischungen über

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Über die chemischen Potentiale der beteiligten Phasen lassen sich die Phasengrenzlinien im p-T-Diagramm berechnen. Die Steigung der Grenzlinien wird allgemein durch die Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

beschrieben. Für das Verdampfen und Sublimieren wird jedoch meist die aus der Clapeyron-Gleichung über Näherungen ableitbare Clausius-Clapeyron-Gleichung herangezogen:

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

## Joule-Thomson-Koeffizient:

Analog zu  $\alpha_p$  und  $\kappa_T$  für die innere Energie stellt der Joule-Thomson-Koeffizient eine Verknüpfung der Enthalpie mit messbaren Größen dar. Er ist definiert als

$$\mu_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

und gibt demnach an, ob sich ein Gas bei isenthalpischer Druckänderung abkühlt oder erwärmt. Für ideale Gase gilt demnach  $\mu_{JT} = 0$ .

## Fugazität:

Für reale Gase weicht das tatsächliche Volumen vom idealen ab. Da die Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Druck über

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

mit dem Volumen verknüpft ist, wirkt sich die Abweichung des Volumens folglich auch auf die freie Enthalpie aus. Der Druck wird daher durch einen effektiven Druck, die Fugazität  $f$ , ersetzt, für den gilt

$$f = \Phi \cdot p$$

mit der Proportionalitätskonstanten  $\Phi$ , dem Fugazitätskoeffizienten. Der Zusammenhang zwischen  $\Phi$  und dem Kompressionsfaktor (Realgasfaktor)  $z$  ist gegeben durch

$$\ln \Phi = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp$$

## **Aufgabe 35 (Tutorium)**

Die Komprimierbarkeit für ein Gas bei einer gegebenen Temperatur werde durch die folgende empirische Gleichung beschrieben

$$z = 1 - 9 \cdot 10^{-3} \frac{p}{p^0} + 4 \cdot 10^{-5} \left( \frac{p}{p^0} \right)^2$$

mit  $p^0 = 1$  bar. Betrachten Sie  $p = 100, 200, 300, 400$  und  $500$  bar und berechnen Sie

- den Kompressionsfaktor  $z$
- den Fugazitätskoeffizienten  $\Phi$  sowie
- die Fugazität  $f$

für die einzelnen Drücke.

Bitte wenden  $\rightarrow$

### Aufgabe 36 (Tutorium)

- a) Zeigen Sie, dass für das Produkt aus dem Joule-Thompson-Koeffizienten und der isobaren Wärmekapazität eines Gases gilt:

$$\mu_{JT} C_p = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V$$

und dass man mit Hilfe des isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  dafür schreiben kann:

$$\mu_{JT} C_p = V(\alpha_p T - 1)$$

- b) Zeigen Sie ferner:  $\left( \frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}$

### Aufgabe 37 (Tutorium)

Das Phasendiagramm von  $\text{NH}_3$  kann durch folgende Informationen charakterisiert werden: Die Schmelz- und Siedetemperaturen betragen bei Normaldruck 195,2 bzw. 239,82 K, Tripelpunkt- und -temperatur liegen bei 6077 Pa bzw. 195,41 K. Für die Parameter des kritischen Punktes gilt 112,8 bar und 405,5 K. Fertigen Sie eine Skizze (nicht maßstabsgetreu) des p-T-Phasendiagramms für  $\text{NH}_3$  an. Kennzeichnen Sie darin folgende Bedingungen und geben Sie an, wie viele und welche Phasen jeweils vorliegen sowie die jeweilige Anzahl der Freiheitsgrade:

- 195,41 K, 1050 Pa
- 195,41 K, 6077 Pa
- 237,51 K, 101,325 kPa
- 420 K, 130 bar
- 190 K, 6077 Pa

### Aufgabe 38 (Übung)

2 mol eines idealen Gases werden von einem Anfangsvolumen von 10 l auf ein Endvolumen von 50 l expandiert.

- Berechnen Sie die Änderung der freien Energie und freien Enthalpie für einen isothermen reversiblen Weg ( $T = 298 \text{ K}$ ).
- Welches Ergebnis erhielten Sie für eine isotherme Ausdehnung gegen einen konstanten Außendruck von 0,75 bar?
- Welchen Wert hätte  $\Delta G$  für einen Feststoff, der einer analogen Druckänderung unterworfen wird?

### Aufgabe 39 (Übung)

Beim Schlittschuhlaufen nutzt man die Tatsache, dass der Gefrierpunkt von Wasser bei Druckerhöhung sinkt. Man kann diesen Effekt mit Hilfe der Druck- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale von Wasser und Eis erklären. Wo liegt der Gefrierpunkt von  $\text{H}_2\text{O}$  bei einem Druck von 1000 bar?

Hinweis: Betrachten Sie  $\Delta V_m$  und  $\Delta S_m$  für den Schmelzübergang als von Temperatur und Druck unabhängig. Die Dichten von Eis und Wasser sind  $0,917 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $1,000 \text{ g/cm}^3$ , die Schmelzenthalpie von Eis beträgt  $\Delta H_m(273 \text{ K}) = 6 \text{ kJ/mol}$ .

### Aufgabe 40 (Übung)

Die Siedetemperatur von Benzol bei Standarddruck beträgt 353,24 K, der Dampfdruck des flüssigen Benzols bei  $20^\circ\text{C}$   $10^4 \text{ Pa}$ . Die Schmelzenthalpie beträgt  $9,95 \text{ kJ/mol}$  und der Dampfdruck des festen Benzols  $88 \text{ Pa}$  bei  $-44,3^\circ\text{C}$ . Berechnen Sie daraus  $\Delta H_m^{\text{Verdampfung}}$ ,  $\Delta S_m^{\text{Verdampfung}}$  sowie die Tripunkttemperatur und den -druck.

### Aufgabe 41 (Übung)

Zeigen Sie, dass für ein Zweikomponentensystem gilt ( $V_m$  molares Volumen der Mischung,  $V_{1,2}$  partielle molare Volumina,  $x_{1,2}$  Molenbrüche):

$$V_2(x_2) = V_m(x_2) + x_1 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$

$$V_1(x_2) = V_m(x_2) - x_2 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$