

Lösungsblatt 4

Ausgleichsprozesse, Ersatzprozesse & Enthalpie

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2018/19

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

Aufgabe 1

Eine 6 kg schwere, 950 °C heiße Eisenkugel wird in einen See mit Wassertemperatur 13 °C geworfen.

- Was für ein Prozess wird hier ablaufen? Wie heißt der Zustand, den das System am Ende des Prozesses erreicht haben wird?
- Wie groß ist die Entropieänderung in der Eisenkugel, im See und insgesamt?
- Ist der Abkühlungsprozess spontan? Begründen Sie ihre Antwort.

Nehmen Sie an, dass der See so groß ist, dass er durch die Kugel nur vernachlässigbar erwärmt wird. Außerdem sei die spez. Wärmekapazität c_V von Eisen bei $460.24 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und temperaturunabhängig. **Tipp:** Berechnen Sie zunächst die Wärmekapazität C_V der Kugel.

Lösung:

- Der Temperaturunterschied zwischen Kugel und See wird ausgeglichen, d.h. Kugel wird auf 13 °C abgekühlt. Das Universum aus See und Kugel wird daraufhin im Gleichgewicht sein.
- Ersatzprozess: isochore Abkühlung (isochor, da keine Arbeit verrichtet wird).
Wärmekapazität der Eisenkugel: $C_V = m \cdot c_V = 6 \text{ kg} \cdot 460.24 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 2761.44 \text{ J K}^{-1}$.

Mit $\delta Q = C_V dT$, $dS = \frac{\delta Q}{T}$:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{Kugel}} &= \int_{T_{\text{Kugel}}}^{T_{\text{See}}} \frac{C_V}{T} dT = C_V \cdot \ln \left(\frac{T_{\text{See}}}{T_{\text{Kugel}}} \right) = 2761.44 \text{ J K}^{-1} \ln \left(\frac{286.15 \text{ K}}{1123.15 \text{ K}} \right) \\ &= -4011.46 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{See}} &= \frac{\Delta Q_{\text{See}}}{T_{\text{See}}} = -\frac{\Delta Q_{\text{Kugel}}}{T_{\text{See}}} = -\frac{C_V(T_{\text{See}} - T_{\text{Kugel}})}{T_{\text{See}}} = -\frac{2761.44 \text{ J K}^{-1} \cdot (-937 \text{ K})}{286 \text{ K}} \\ &= 9042.35 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{Insgesamt: } \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{Kugel}} + \Delta S_{\text{See}} = 5030.89 \text{ J K}^{-1}$$

- Der Abkühlungsprozess ist ein spontaner Ausgleichsprozess, da $\Delta S_{\text{gesamt}} > 0$.

Aufgabe 2

3 mol eines einatomigen idealen Gases werden gleichzeitig von 25 °C auf 125 °C erhitzt und von 1 bar auf 5 bar komprimiert. Betrachtet wird die Entropieänderung ΔS des Gases.

- Warum ist es hier zur Berechnung von ΔS möglich, die zwei Prozesse getrennt zu betrachten? Für welche Größen aus $\{\Delta U, \Delta W, \Delta Q, \Delta H\}$ wäre das nicht möglich und warum?
- Berechnen Sie ΔS für das Gas.

Lösung:

- Da S eine Zustandsfunktion ist, ist ΔS vom genauen Prozessweg unabhängig, solange der Prozess quasistatisch geführt wird (sonst sind die Variablen nicht definiert). Dadurch ist es möglich, für die Berechnung von ΔS einen Ersatzprozess zu nutzen, der uns über eine isobare Erwärmung und anschließende isotherme Kompression in denselben Endzustand bringt.
Bei anderen Zustandsgrößen (U, H, \dots) wäre das genauso möglich, für die Prozessgrößen ΔQ und ΔW allerdings nicht. Das bedeutet, dass für die gleichzeitige Kompression und Erwärmung die geleistete Arbeit und geflossene Wärme anders sein kann als beim Ersatzprozess.
- Teilprozess 1 - Isobare Erwärmung von $T_1 = 298.15 \text{ K}$ auf $T_2 = 398.15 \text{ K}$:

$$\delta Q = n \cdot c_p dT \Rightarrow dS = n \cdot \frac{c_p}{T} dT \Rightarrow \Delta S_{\text{isobar}} = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot \frac{c_p}{T} dT = n \frac{5}{2} R \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = 18.04 \text{ J K}^{-1}$$

Teilprozess 2 - Isotherme Kompression von $p_1 = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ auf $p_2 = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$:

$$\delta Q = -\delta W = p(V) dV = \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \Delta Q = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\text{Da } p_1 V_1 = p_2 V_2 = nRT \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}:$$

$$\Delta S_{\text{isotherm}} = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{nRT}{T} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = -40.14 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{Summe: } \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{isobar}} + \Delta S_{\text{isotherm}} = -22.1 \text{ J K}^{-1}$$

Aufgabe 3

Auf dem nullten Übungsblatt haben wir bereits den Satz von Schwarz kennengelernt. Für die gemischten zweiten Ableitungen einer Zustandsfunktion $A(X_i, X_j)$ gilt:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial X_i \partial X_j} = \frac{\partial^2 A}{\partial X_j \partial X_i}.$$

Für $A=U,H,F,G$ (thermodynamisches Potenzial), erhält man mit dieser Gleichung die Maxwell-Relationen.

- Was sind natürliche Variablen? Von welchen natürlichen Variablen hängen die thermodynamischen Potentiale U,H,F,G ab?
- Stellen Sie für die Enthalpie H und freie Enthalpie G die vollständigen Differenziale auf und identifizieren Sie, welche Zustandsfunktionen den ersten Ableitungen entsprechen.
- Finden Sie die Maxwell-Relationen durch Bilden der zweiten Ableitungen.

Lösung:

- Natürliche Variablen sind die Variablen einer Zustandsfunktion, für die die erste partielle Ableitung der Zustandsfunktion nach diesen Variablen wieder eine thermodynamische Variable ergeben (anstelle von einer Materialkonstanten). Z.B. kann man U als $U(T,V)$ schreiben oder als $U(S,V)$, aber nur für $U(S,V)$ ergibt die erste Ableitung nach S (oder V) wieder eine thermodynamische Variable.

$$dU = TdS - pdV, \text{ also } U(S,V);$$

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp, \text{ also } H(S,p);$$

$$dF = d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT, \text{ also } F(T,V);$$

$$dG = d(H - TS) = dH - SdT - TdS = TdS + Vdp - SdT - TdS = Vdp - SdT, \text{ also } G(p,T)$$

- $dH = TdS + Vdp$ und $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$

$$\text{d.h. } \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \text{ und } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\text{und } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\text{d.h. } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ und } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

- $\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}$, die ersten Ableitungen haben wir bereits unter b) berechnet. Jeweils die zweite Ableitung bilden und gleichsetzen ergibt die Maxwell-Relation:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p.$$

$$\text{Analog gilt für } G: \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

$$\text{Maxwell-Relation: } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Aufgabe 4

Bei der vollständigen Verbrennung von Glucose mit Sauerstoff entstehen CO₂ und Wasser.

- Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Glucose auf.
- Nutzen Sie die Tabelle unter der Aufgabe, um für diese Reaktion $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ und $\Delta_r G_m^\ominus$ zu berechnen.
- Verläuft die Reaktion spontan?
- Warum ist es trotzdem ohne akute Brandgefahr durch Selbstzündung möglich, ein Stück Traubenzucker bei Standardbedingungen aufzubewahren?

Stoff	$\Delta_f H^\ominus$	S_m^\ominus
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1271.5 kJ mol ⁻¹	209.20 J mol ⁻¹ K ⁻¹
O ₂ (g)	0 kJ mol ⁻¹	205.15 J mol ⁻¹ K ⁻¹
CO ₂ (g)	-393.5 kJ mol ⁻¹	213.79 J mol ⁻¹ K ⁻¹
H ₂ O (l)	-285.8 kJ mol ⁻¹	69.95 J mol ⁻¹ K ⁻¹

Lösung:

- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \longrightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$
- $$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 6 \cdot (-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6 \cdot (-285.8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-1271.5 \text{ kJ mol}^{-1}) - 6 \cdot 0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2804.3 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\ominus &= 6 \cdot 213.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 6 \cdot 69.95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 209.20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 6 \cdot 205.15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 262.34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T^\ominus \cdot \Delta_r S_m^\ominus = -2804.3 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \cdot 0.26234 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -2882.52 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$
- Die Reaktion verläuft spontan, wir erkennen das an $\Delta_r S_m^\ominus > 0$.
Exothermie ($\Delta_r H_m^\ominus < 0$) oder Endergonizität ($\Delta_r G_m^\ominus < 0$) haben damit erstmal nichts zu tun.
- Die Thermodynamik sagt nichts über Reaktionsbarrieren und die Geschwindigkeit einer Reaktion aus, die maßgeblich dafür sind, ob und wie schnell die Reaktion tatsächlich abläuft. Dass der Prozess spontan ist bedeutet nur, dass er irreversibel ist, $\Delta_r S$ sagt uns nur, in welche Richtung er möglich ist (Vorzeichen) und wie viel Energie dissipiert wird (durch $T \cdot \Delta S$).