

Lösungsblatt 5

Materialkonstanten, Zustandsgleichungen, Chemische Thermodynamik

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2018/19

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

Aufgabe 1

a) Leiten Sie den folgenden Ausdruck für die Differenz der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck (c_p) und konstantem Volumen (c_v) her:

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Hinweise:

- Beginnen Sie bei $\delta Q - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$.
- Gehen Sie für δQ von einem isobaren Prozess aus.
- $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ erhalten Sie, wenn Sie $dU = T dS - p dV$ durch dV teilen.
- Nutzen Sie die Maxwell-Relation $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$.

b) Berechnen Sie $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ und $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ für das ideale Gas. Was ergibt sich für $c_p - c_v$?

Aufgabe 2

Bestimmen Sie die Enthalpie $H = U + pV$ eines idealen Gases

- durch Einsetzen von U und der idealen Gasgleichung.
- mit Hilfe der Gleichung $dH = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$.
Zusatzaufgabe: Leiten Sie diese Formel aus dem vollständigen Differenzial mit Hilfe der Maxwell-Relationen her.
- Um wie viel nimmt die Enthalpie eines idealen Gases zu, wenn die Temperatur von 300 K auf 400 K erhöht wird ($p = \text{const.}$)?

Aufgabe 3

In der Vorlesung wurde folgender Ausdruck für die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Enthalpie hergeleitet:

$$H(p, T) = H^\ominus + \int_{T^\ominus}^T c_p(T) dT + \int_{p^\ominus}^p V (1 - T\alpha_p(p)) dp$$

Im Praktikum sollen Sie die Reaktionsenthalpie der Verbrennung von Methangas bei 500 K messen und müssen zur Berechnung eines Vergleichswerts die Standardbildungsenthalpie von Methan bei dieser Temperatur berechnen. Die tabellierten Literaturwerte aus dem NIST Chemistry WebBook ergeben folgende Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität:

$$c_p(T) = -0.7 + 108 \cdot \frac{T}{1000} - 43 \cdot \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + 5.9 \left(\frac{T}{1000}\right)^3 + 0.7 \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2}$$

Die Standardbildungsenthalpie beträgt $-74.87 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie von Methan bei 500 K und $p = p^\ominus$.