

Test 2 - Lösungsvorschlag

20.11.2018

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2018/19

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

Name, Vorname	
Martikel-NR	
Studiengang	
Tutorium	

Aufgabe	1	2	3	Σ
Mögl. Punkte	3	7	5	15
Erreicht				

Aufgabe 1

- Nennen Sie die thermodynamischen Potenziale und ihre natürlichen Variablen.
- Warum sollten Sie für die Beschreibung eines Ausgleichsprozesses $S(U, V)$ statt $S(T, V)$ verwenden?

Lösung:

- $U(S, V), H(S, p), F(T, V), G(p, T)$ (2 Punkte)
- Weil U, V die natürlichen Variablen von S sind und für $U, V = \text{const.}$ das Gleichgewicht bei einem Maximum von S liegt. Für $S(T, V)$ gilt kein solches Maximumsprinzip. (1 Punkt)

Aufgabe 2

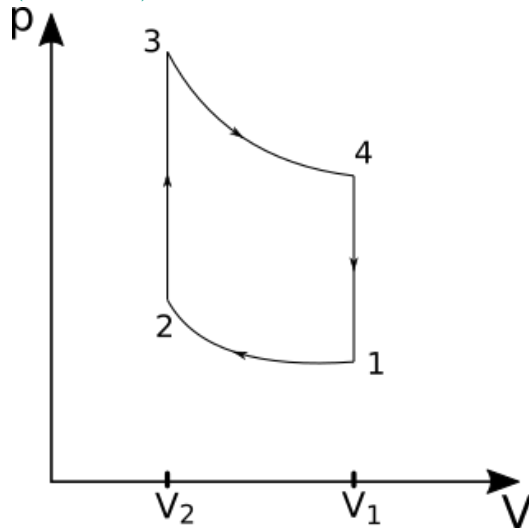
Im Otto-Motor wird ein Kreisprozess aus den folgenden Schritten verwendet:

- Adiabatische Kompression von V_1 auf V_2 ($V_1 > V_2$)
- Isochore Erwärmung bei V_2
- Adiabatische Expansion auf V_1
- Isochore Abkühlung bei V_1

- Zeichnen Sie für den Gesamtprozess ein p - V -Diagramm.
- Geben Sie für jeden Teilschritt die geleistete Arbeit und die Entropieänderung an.
- Warum kann der Wirkungsgrad des Ottomotors den einer Carnot-Maschine nicht erreichen?

Lösung:

- (2 Punkte)



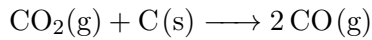
- Pro Schritt jew 0.5 Punkte für ΔW und ΔS

Schritt	ΔW	$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$
$1 \rightarrow 2$	$= \Delta U = c_V(T_2 - T_1)$	$= 0$ (adiabate)
$2 \rightarrow 3$	$= 0$ (isochore)	$= c_V \ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right)$
$3 \rightarrow 4$	$= \Delta U = c_V(T_4 - T_3)$	$= 0$
$4 \rightarrow 1$	$= 0$	$= c_V \ln \left(\frac{T_1}{T_4} \right)$

- Der Carnot-Wirkungsgrad ist nur für reversibel arbeitende Maschinen erreichbar
- die isochoren Prozesse im Ottomotor sind irreversibel, d.h. es wird nicht alle Wärme in Arbeit umgesetzt. (1 Punkt)

Aufgabe 3a

Die Synthese von CO aus CO₂ und Kohlenstoff ist ein wichtiger großtechnischer Prozess, der bei hohen Temperaturen durchgeführt wird.



Die relevanten thermodynamischen Größen finden Sie in der folgenden Tabelle:

Stoff	$\Delta_f H_m(700 \text{ K})$	$S_m(700 \text{ K})$
CO ₂	$-375.76 \text{ kJ mol}^{-1}$	$250.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
C(s)	4.56 kJ mol^{-1}	$15.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
CO	$-98.50 \text{ kJ mol}^{-1}$	$223.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

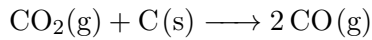
- Berechnen Sie für die Reaktion bei 700 K $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ und $\Delta_r G_m$.
- Welche der berechneten Größen ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur für die Einstellung des Gleichgewichts entscheidend? Was muss für sie gelten?
- Welche Größe müssten Sie berechnen, wenn Sie die Reaktion bei konstanter Temperatur im geschlossenen Kolben durchführen wollen?

Lösung:

- $$\begin{aligned}\Delta_r H_m(700 \text{ K}) &= 2 \cdot \Delta_f H_m(\text{CO}, 700 \text{ K}) - \Delta_f H_m(\text{CO}_2, 700 \text{ K}) - \Delta_f H_m(\text{C}, 700 \text{ K}) \\ &= 2 \cdot (-98.50 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-375.76 \text{ kJ mol}^{-1}) - 4.56 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 174.20 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1 Punkt)}\end{aligned}$$
$$\begin{aligned}\Delta_r S_m(700 \text{ K}) &= 2 \cdot S_m(\text{CO}, 700 \text{ K}) - S_m(\text{CO}_2, 700 \text{ K}) - S_m(\text{C}, 700 \text{ K}) \\ &= 2 \cdot 223.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 250.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 15.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 179.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (1 Punkt)}\end{aligned}$$
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(700 \text{ K}) &= \Delta_r H_m(700 \text{ K}) - T \Delta_r S_m(700 \text{ K}) = 174.20 \text{ kJ mol}^{-1} - 700 \text{ K} \cdot 179.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 48.54 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1 Punkt)}\end{aligned}$$
- p und T sind natürliche Variablen von G , d.h. bei konstantem p, T werden sich innere Freiheitsgrade so einstellen, dass G minimal wird (bzw. $dG \leq 0$). (1 Punkt)
- V und T sind die natürlichen Variablen zu F , d.h. bei konstantem T, V gilt für F ein Minimumsprinzip. (1 Punkt)

Aufgabe 3b

Die Synthese von CO aus CO₂ und Kohlenstoff ist ein wichtiger großtechnischer Prozess, der bei hohen Temperaturen durchgeführt wird.



Die relevanten thermodynamischen Größen finden Sie in der folgenden Tabelle:

Stoff	$\Delta_f H_m(1100 \text{ K})$	$S_m(1100 \text{ K})$
CO ₂	$-354.62 \text{ kJ mol}^{-1}$	$274.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
C(s)	8.83 kJ mol^{-1}	$20.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
CO	$-85.50 \text{ kJ mol}^{-1}$	$237.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- Berechnen Sie für die Reaktion bei 1100 K $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ und $\Delta_r G_m$.
- Welche der berechneten Größen ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur für die Einstellung des Gleichgewichts entscheidend? Was muss für sie gelten?
- Welche Größe müssten Sie berechnen, wenn Sie die Reaktion bei konstanter Temperatur im geschlossenen Kolben durchführen wollen?

Lösung:

- $$\begin{aligned}\Delta_r H_m(1100 \text{ K}) &= 2 \cdot \Delta_f H_m(\text{CO}, 1100 \text{ K}) - \Delta_f H_m(\text{CO}_2, 1100 \text{ K}) - \Delta_f H_m(\text{C}, 1100 \text{ K}) \\ &= 2 \cdot (-85.50 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-354.62 \text{ kJ mol}^{-1}) - 8.83 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 174.79 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1 Punkt)}\end{aligned}$$
$$\begin{aligned}\Delta_r S_m(1100 \text{ K}) &= 2 \cdot S_m(\text{CO}, 1100 \text{ K}) - S_m(\text{CO}_2, 1100 \text{ K}) - S_m(\text{C}, 1100 \text{ K}) \\ &= 2 \cdot 237.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 274.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 20.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 179.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (1 Punkt)}\end{aligned}$$
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(1100 \text{ K}) &= \Delta_r H_m(1100 \text{ K}) - T \Delta_r S_m(1100 \text{ K}) = 174.79 \text{ kJ mol}^{-1} - 1100 \text{ K} \cdot 179.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -22.10 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (1 Punkt)}\end{aligned}$$
- p und T sind natürliche Variablen von G , d.h. bei konstantem p, T werden sich innere Freiheitsgrade so einstellen, dass G minimal wird (bzw. $dG \leq 0$). (1 Punkt)
- V und T sind die natürlichen Variablen zu F , d.h. bei konstantem T, V gilt für F ein Minimumsprinzip. (1 Punkt)