Lösungsblatt
Temperatur und Zustandsgleichungen

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik **WS 2019/20**

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Krämer

Aufgabe 1

Ein ideales Gas nimmt bei einem Druck von 1,013 bar und einer Temperatur von 0 °C ein Volumen von 22,41 L ein. Wie ändert sich das Volumen, wenn der Druck auf 2 bar steigt und die Temperatur auf 25 °C erhöht wird?

a) Bilden Sie das vollständige Differential des Volumens und erhöhen Sie zuerst den Druck und dann die Temperatur.

b) Nehmen Sie das vollständige Differential des Volumens und erhöhen Sie zuerst die Temperatur und dann den Druck. Vergleichen Sie mit dem Ergebnis aus a)

c) Berechnen Sie das Volumen im Endzustand mit Hilfe der idealen Gasgleichung und bilden Sie die Differenz zum Volumen im Ausgangszustand.

Lösung:

a) Vollständiges Differential:

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,p} dT \\ &= -\frac{nRT}{p^2} dp + \frac{nR}{p} dT \end{aligned}$$

Berechnen der Volumenänderung:

$$\begin{aligned} \Delta V &= -nRT \int_{1{,}013 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}}^{2 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} \frac{1}{p^2} dp + \frac{nR}{p} \int_{273\,\mathrm{K}}^{298\,\mathrm{K}} dT \\ &= nRT \left[\frac{1}{p}\right]_{1{,}013 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}}^{2 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} + \frac{nR}{p} [T]_{273\,\mathrm{K}}^{298\,\mathrm{K}} \\ &= 1\,\mathrm{mol} \cdot 8,314 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}} \cdot 273\,\mathrm{K} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} - \frac{1}{1,013 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}}\right) \\ &\quad + \frac{1\,\mathrm{mol} \cdot 8,314 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot \mathrm{K}}}{2 \cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} (298\,\mathrm{K} - 273\,\mathrm{K}) \\ &= -10,01 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}^3 \\ &= -10,01\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

b) Berechnen der Volumenänderung:

$$
\begin{aligned}
\Delta V &= \frac{nR}{p}\int_{273\,\mathrm{K}}^{298\,\mathrm{K}} dT - nRT\int_{1{,}013\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}}^{2\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} \frac{1}{p^2}dp \\
&= \frac{nR}{p}\,[T]_{273\,\mathrm{K}}^{298\,\mathrm{K}} + nRT\left[\frac{1}{p}\right]_{1{,}013\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}}^{2\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} \\
&= \frac{1\,\mathrm{mol}\cdot 8,314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}}{1,013\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}}\,(298\,\mathrm{K} - 273\,\mathrm{K}) \\
&\quad + 1\,\mathrm{mol}\cdot 8,314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}\cdot\mathrm{K}}\cdot 298\,\mathrm{K}\cdot\left(\frac{1}{2\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} - \frac{1}{1,013\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}}\right) \\
&= -10,02\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}^3 \\
&= -10,02\,\mathrm{L}
\end{aligned}
$$

Die Ergebnisse sind im Rahmen der Rundungs(un)genauigkeit gleich. Das Volumen ist eine wegunabhängige Größe.

c) Volumen im Endzustand:
$V_{\mathrm{Ende}} = \frac{nRT}{p} = \frac{1\,\mathrm{mol}\cdot 8,314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}\cdot 298\,\mathrm{K}}{2\cdot 10^5\,\mathrm{Pa}} = 12,39\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}^3$
$V_{\mathrm{Anfang}} - V_{\mathrm{Ende}} = -10,02\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}^3 = -10,02\,\mathrm{L}$

Aufgabe 2

In einem Behälter mit einem Volumen von 5 L befinden sich 5 mol gasförmiges Ethan mit einer Temperatur von 27 °C. Berechnen Sie den Druck

a) mit Hilfe der idealen Gasgleichung,

b) mit Hilfe der Van-der-Waals-Gleichung ($a = 5,507\frac{atm\cdot L^2}{mol^2}, b = 0,0651\frac{L}{mol}$).

c) Wie groß ist der Kompressionsfaktor z?

Lösung:

a)

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{5\,\mathrm{mol}\cdot 8,314\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}\cdot 300\,\mathrm{K}}{0,005\mathrm{m}^3} = 24,94\cdot 10^5\,\mathrm{Pa} = 24,94\,\mathrm{bar}$$

b) Van-der-Waals-Gleichung:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\begin{aligned}
p &= \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \\
&= \frac{5\,\text{mol} \cdot 8,314\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300\,\text{K}}{0,005\,\text{m}^3 - 5\,\text{mol} \cdot 0,0000651\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} - 0,5507\frac{Pa \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2}\frac{(5\,\text{mol})^2}{(0,005\,\text{m}^3)^2} \\
&= 2117179\,\text{Pa} \\
&= 21,17\,\text{bar}
\end{aligned}$$

c) Kompressionsfaktor z:

$$\begin{aligned}
z &= \frac{pV}{nRT} \\
&= \frac{2117179\,\text{Pa} \cdot 0,005\,\text{m}^3}{5\,\text{mol} \cdot 8,314\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300\,\text{K}} \\
&= 0,849
\end{aligned}$$

Aufgabe 3

Zwischen den Materialkonstanten gibt es einen Zusammenhang.

a) Zeigen Sie, dass die folgende Formel (für x(y,z), y(x,z), z(x,y)) gilt:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

Tipp:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_c \left(\frac{\partial b}{\partial a}\right)_c = 1$$

b) Setzen Sie $z = p$, $y = T$ und $x = V$ ein und bestimmen Sie mit Hilfe der Beziehung von a) einen Ausdruck für den Spannungskoeffizienten $\beta_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ in Abhängikeit anderer Materialkonstanten.

Lösung:

a) Das vollständige Differential von z(x,y) lautet:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{1}$$

Analog ist das vollständige Differential von x(y,z):

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \tag{2}$$

Einsetzen von Gleichung (2) in Gleichung (1) ergibt

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz\right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \\ &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1$$

$$0 = \left(\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right) dy$$

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$-\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}$$

$$-1 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

b) Einsetzen in den Ausdruck von a) ergibt:

$$-1 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \cdot \alpha_p$$

α_p = thermischer Ausdehnungskoeffizient

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{p \cdot \beta_V}$$

β_V = Spannungskoeffizient

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{V \cdot \kappa_T}$$

κ_T = isotherme Kompressibilität

Es folgt:

$$-1 = -V \cdot \alpha_p \cdot \frac{1}{p \cdot \beta_V} \cdot \frac{1}{V \cdot \kappa_T}$$

$$\beta_V = \frac{1}{p} \frac{\alpha_p}{\kappa_T}$$