

Lösungsblatt 5

Materialkonstanten, Zustandsgleichungen, Chemische Thermodynamik

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2019/20

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 $\delta Q - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$.
- Gehen Sie für δQ von einem isobaren Prozess aus.
- $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ erhalten Sie, wenn Sie $dU = TdS - pdV$ 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 $c_p - c_v$?

Lösung:

a) Aus dem ersten Hauptsatz: $dU = TdS - pdV \Leftrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$

$$\delta Q - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$c_p dT - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + c_v dT$$

$$c_p dT - c_v dT = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV$$

$$(c_p - c_v) dT = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right) dV$$

$$(c_p - c_v) dT = \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p + p \right) dV$$

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

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

b) Ideale Gasgleichung: $pV = nRT$ bzw. $p = \frac{nRT}{V}$ oder $V = \frac{nRT}{p}$.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \Rightarrow c_p - c_V = T \cdot \underbrace{\frac{nR}{V}}_{=p} \cdot \frac{nR}{p} = nR$$

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 ($p = \text{const.}$)?

Lösung:

a)

$$H = U + pV = \underbrace{\frac{3}{2}nRT}_{=c_V} + nRT = (c_V + nR)T = c_p T$$

b)

$$\begin{aligned} dH &= c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \\ &= c_p dT + \left[V - T \frac{nR}{p} \right] dp \\ &= c_p dT + [V - V] dp \\ &= c_p dT \end{aligned}$$

Zusatzaufgabe:

Wir gehen aus von dem totalen Differenzial von $H(p,T)$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Wir wissen, dass $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = c_p$ ist. Wenn wir das totale Differenzial von $H(S,p)$ umstellen, erhalten wir auch einen Ausdruck für $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$:

$$dH = T dS + V dp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= c_p dT + \left[V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right] dp \end{aligned}$$

Jetzt verwenden wir die Maxwell-Relation: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ und erhalten:

$$dH = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

c) $\Delta H = H(400K) - H(300K) = \int_{300K}^{400K} c_p(T) dT$
 Für das ideale Gas gilt: $c_p = \frac{5}{2}R = 21 \frac{J}{molK}$
 $\Delta H = 21 \frac{J}{molK} \cdot 100K = 2100 \frac{J}{mol}$

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 Methan bei 500 K messen und müssen zur Berechnung eines Vergleichswerts die Bildungsenthalpie von Methan bei dieser Temperatur berechnen. Die tabellierten Literaturwerte aus dem NIST Chemistry WebBook ergeben folgende Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität:

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

Die Standardbildungsenthalpie beträgt $-74.87 \text{ kJ mol}^{-1}$. Berechnen Sie die Bildungsenthalpie von Methan bei 500 K und $p = p^\ominus$.

Lösung:

$$\begin{aligned} H(500K) &= H^\ominus + \int_{298.15}^{500} c_p(T) dT \\ &= -74.87 \text{ kJ mol}^{-1} + \int_{298.15}^{500} \left[-0.7 + 108 \cdot \frac{T}{1000} - 43 \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + 5.9 \left(\frac{T}{1000}\right)^3 + 0.7 \left(\frac{T}{1000}\right)^{-2} \right] dT \\ &= -74.87 \text{ kJ mol}^{-1} + \left[-0.7T + \frac{108}{2} \frac{T^2}{1000} - \frac{43}{3} \frac{T^3}{1000^2} + \frac{5.9}{4} \frac{T^4}{1000^3} - 0.7 \frac{1000^2}{T} \right]_{298.15}^{500} \\ &= -74.87 \text{ kJ mol}^{-1} + (10\,050.52 \text{ J mol}^{-1} - 1872 \text{ J mol}^{-1}) \\ &= -66.695 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(Die Koeffizienten haben jeweils so eine Einheit, dass am Ende J mol^{-1} erhalten wird.)