Lösungsblatt
Mathematische Grundlagen

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik **WS 2018/19**

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

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.
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:

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

b) Berechnen der Volumenänderung:

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

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°. 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:

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

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

c) Kompressionsfaktor z:

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

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:

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

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 β_V in Abhängigkeit der anderen 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:

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

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