

Lösungsblatt 2

Innere Energie, Kreisprozess, Enthalpie

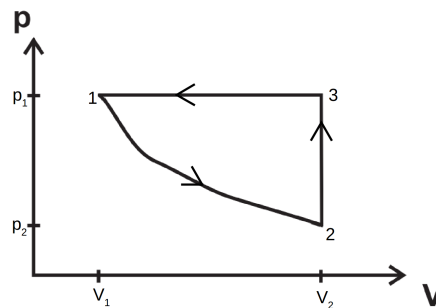
Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2018/19

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

Aufgabe 1

Es liegen 10 mol (ideales) Heliumgas bei 20 °C und 2 bar vor. Die molare spezifische Wärmekapazität $c_{p,m}$ beträgt 20.786 J mol⁻¹ K⁻¹. Das Helium wird zunächst isotherm auf das Doppelte seines Ausgangsvolumens expandiert, anschließend isochor erwärmt bis der Ausgangsdruck erreicht ist und schließlich isobar auf die Ausgangstemperatur abgekühlt (siehe Bild).



- Berechnen Sie die spezifische Wärmekapazität c_V für das Helium.
- Berechnen Sie für jeden der Zustände die jeweils unbekanntes Zustandsgrößen (V , p und T).
- Berechnen Sie für jeden Teilprozess die Änderung der inneren Energie.
- Um wie viel hat sich die innere Energie des Systems nach einem Prozessdurchlauf ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$) geändert? Erklären Sie, woran das liegt!

Lösung:

- $c_p - c_V = nR \Rightarrow c_V = c_p - nR = n \cdot c_{p,m} - nR$
 $\rightarrow c_V = 10 \text{ mol} \cdot 20.786 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 10 \text{ mol} \cdot 8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 124.72 \text{ J K}^{-1}$
- Zustand 1:** $T_1 = 293 \text{ K}$, $p_1 = 200\,000 \text{ Pa}$
 $\rightarrow V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = 0.122 \text{ m}^3$
Zustand 2: $T_2 = T_1$, $V_2 = 2V_1 = 0.244 \text{ m}^3$
 $\rightarrow p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = 99\,836 \text{ Pa}$
Zustand 3: $V_3 = V_2$, $p_3 = p_1$
 $\rightarrow T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = 587 \text{ K}$

- c) **Isotherme:** beim idealen Gas $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$
Isochore: $dU = \delta Q + \delta W$, $\delta W = 0$ da $dV = 0$.
 $\Delta U_{2 \rightarrow 3} = \delta Q = c_V(T_3 - T_2) = 124.72 \text{ J K}^{-1} \cdot 294 \text{ K} = 36.7 \text{ kJ}$
Isobare: $\Delta U_{3 \rightarrow 1} = \delta Q + \delta W = c_p \Delta T - p \Delta V = n \cdot c_{p,m}(T_1 - T_3) - p_1(V_1 - V_3) = -36.7 \text{ kJ}$
- d) $\sum \Delta U_i = 0$, da die innere Energie eine Zustandsfunktion ist ($\oint U = 0$); 1. HS.

Aufgabe 2

Ist es möglich, eine Maschine zu bauen, die kontinuierlich Arbeit verrichtet, ohne dass ihr Energie zugeführt wird? Warum bzw. warum nicht?

Lösung:

Nein, das ist nicht möglich. Durch den Ersten HS ist gegeben: $dU = \delta Q + \delta W$. Ohne Energiezufuhr von außen durch Wärme kann das System also nur so lange Arbeit verrichten, bis seine innere Energie erschöpft ist.

Einschub: Enthalpien

Die Enthalpie wird in der Thermodynamik verwendet, da sie bei isobaren Prozessen eine gut messbare Größe darstellt. Für chemische Reaktionen ist die Reaktionsenthalpie eine wichtige Größe:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus - \sum_{i \in \text{Edukte}} \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus$$

Dabei sind $\Delta_f H^\ominus$ die Bildungsenthalpien der Produkte bzw. Reaktanden bei Standardbedingungen. Die Bildungsenthalpien für Elemente in ihrem Referenzzustand werden zu null gesetzt.

Aufgabe 3

Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpien für folgende Reaktionen:

- a) $\text{SO}_2 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$
b) $2 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
c) $4 \text{HCl} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Nutzen sie:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{SO}_2, g) &= -296.83 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{S}, g) &= -20.63 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) &= -285.83 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, l) &= -238.4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2, g) &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\ominus(\text{HCl}, g) &= -92.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Lösung:

a) $\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{S}, g) + 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H^\ominus(\text{SO}_2, g) = -295.46 \text{ kJ mol}^{-1}$

b) $\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2, g) + 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) - 2\Delta_f H^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, l) = -726.76 \text{ kJ mol}^{-1}$

c) $\Delta_r H^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) - 4\Delta_f H^\ominus(\text{HCl}, g) = -202.46 \text{ kJ mol}^{-1}$