

# 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  $\delta Q$  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  $\text{J mol}^{-1}$  erhalten wird.)