

Übungsaufgaben zur Vorlesung Physikalische Chemie I – Thermodynamik

PD Dr. Patrick Weis, Rebecca Keltling

Blatt 7

WS 2010/11

Chemisches Potential, Clapeyron- und Clausius-Clapeyron-Gleichung:

Das chemische Potential ist definiert als molare freie Enthalpie G_m für Reinstoffe bzw. als partielle molare freie Enthalpie für Mischungen über

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Über die chemischen Potentiale der beteiligten Phasen lassen sich die Phasengrenzlinien im p-T-Diagramm berechnen. Die Steigung der Grenzlinien wird allgemein durch die Clapeyron-Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

beschrieben. Für das Verdampfen und Sublimieren wird jedoch meist die aus der Clapeyron-Gleichung über Näherungen ableitbare Clausius-Clapeyron-Gleichung herangezogen:

$$\ln p - \ln p_0 = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

Joule-Thomson-Koeffizient:

Analog zu α_p und κ_T für die innere Energie stellt der Joule-Thomson-Koeffizient eine Verknüpfung der Enthalpie mit messbaren Größen dar. Er ist definiert als

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

und gibt demnach an, ob sich ein Gas bei isenthalpischer Druckänderung abkühlt oder erwärmt. Für ideale Gase gilt demnach $\mu_{JT} = 0$.

Fugazität:

Für reale Gase weicht das tatsächliche Volumen vom idealen ab. Da die Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Druck über

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

mit dem Volumen verknüpft ist, wirkt sich die Abweichung des Volumens folglich auch auf die freie Enthalpie aus. Der Druck wird daher durch einen effektiven Druck, die Fugazität f , ersetzt, für den gilt

$$f = \Phi \cdot p$$

mit der Proportionalitätskonstanten Φ , dem Fugazitätskoeffizienten. Der Zusammenhang zwischen Φ und dem Kompressionsfaktor (Realgasfaktor) z ist gegeben durch

$$\ln \Phi = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp$$

Aufgabe 35 (Tutorium)

Die Komprimierbarkeit für ein Gas bei einer gegebenen Temperatur werde durch die folgende empirische Gleichung beschrieben

$$z = 1 - 9 \cdot 10^{-3} \frac{p}{p^0} + 4 \cdot 10^{-5} \left(\frac{p}{p^0} \right)^2$$

mit $p^0 = 1$ bar. Betrachten Sie $p = 100, 200, 300, 400$ und 500 bar und berechnen Sie

- den Kompressionsfaktor z
- den Fugazitätskoeffizienten Φ sowie
- die Fugazität f

für die einzelnen Drücke.

Bitte wenden \rightarrow

Aufgabe 36 (Tutorium)

- a) Zeigen Sie, dass für das Produkt aus dem Joule-Thompson-Koeffizienten und der isobaren Wärmekapazität eines Gases gilt:

$$\mu_{JT} C_p = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V$$

und dass man mit Hilfe des isobaren Ausdehnungskoeffizienten α_p dafür schreiben kann:

$$\mu_{JT} C_p = V(\alpha_p T - 1)$$

- b) Zeigen Sie ferner: $\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}$

Aufgabe 37 (Tutorium)

Das Phasendiagramm von NH_3 kann durch folgende Informationen charakterisiert werden: Die Schmelz- und Siedetemperaturen betragen bei Normaldruck 195,2 bzw. 239,82 K, Tripelpunkt- und -temperatur liegen bei 6077 Pa bzw. 195,41 K. Für die Parameter des kritischen Punktes gilt 112,8 bar und 405,5 K. Fertigen Sie eine Skizze (nicht maßstabsgetreu) des p-T-Phasendiagramms für NH_3 an. Kennzeichnen Sie darin folgende Bedingungen und geben Sie an, wie viele und welche Phasen jeweils vorliegen sowie die jeweilige Anzahl der Freiheitsgrade:

- 195,41 K, 1050 Pa
- 195,41 K, 6077 Pa
- 237,51 K, 101,325 kPa
- 420 K, 130 bar
- 190 K, 6077 Pa

Aufgabe 38 (Übung)

2 mol eines idealen Gases werden von einem Anfangsvolumen von 10 l auf ein Endvolumen von 50 l expandiert.

- Berechnen Sie die Änderung der freien Energie und freien Enthalpie für einen isothermen reversiblen Weg ($T = 298 \text{ K}$).
- Welches Ergebnis erhielten Sie für eine isotherme Ausdehnung gegen einen konstanten Außendruck von 0,75 bar?
- Welchen Wert hätte ΔG für einen Feststoff, der einer analogen Druckänderung unterworfen wird?

Aufgabe 39 (Übung)

Beim Schlittschuhlaufen nutzt man die Tatsache, dass der Gefrierpunkt von Wasser bei Druckerhöhung sinkt. Man kann diesen Effekt mit Hilfe der Druck- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale von Wasser und Eis erklären. Wo liegt der Gefrierpunkt von H_2O bei einem Druck von 1000 bar?

Hinweis: Betrachten Sie ΔV_m und ΔS_m für den Schmelzübergang als von Temperatur und Druck unabhängig. Die Dichten von Eis und Wasser sind $0,917 \text{ g/cm}^3$ bzw. $1,000 \text{ g/cm}^3$, die Schmelzenthalpie von Eis beträgt $\Delta H_m(273 \text{ K}) = 6 \text{ kJ/mol}$.

Aufgabe 40 (Übung)

Die Siedetemperatur von Benzol bei Standarddruck beträgt 353,24 K, der Dampfdruck des flüssigen Benzols bei 20°C 10^4 Pa . Die Schmelzenthalpie beträgt $9,95 \text{ kJ/mol}$ und der Dampfdruck des festen Benzols 88 Pa bei $-44,3^\circ\text{C}$. Berechnen Sie daraus $\Delta H_m^{\text{Verdampfung}}$, $\Delta S_m^{\text{Verdampfung}}$ sowie die Tripunkttemperatur und den -druck.

Aufgabe 41 (Übung)

Zeigen Sie, dass für ein Zweikomponentensystem gilt (V_m molares Volumen der Mischung, $V_{1,2}$ partielle molare Volumina, $x_{1,2}$ Molenbrüche):

$$V_2(x_2) = V_m(x_2) + x_1 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$

$$V_1(x_2) = V_m(x_2) - x_2 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$