

Musterlösung Übung 9

Aufgabe 1: Chemische Reaktion und Wärmekraftmaschinen

- a) Mit der Definition von $\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$ erhalten wir durch Umformen

$$\Delta_R S^\circ(T) = \frac{\Delta_R H^\circ(T) - \Delta_R G^\circ(T)}{T}. \quad (1.1)$$

Durch das Einsetzen der Tabellenwerte finden wir

$$\begin{aligned} \Delta_R S^\circ(400 \text{ K}) &= -94.725 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_R S^\circ(700 \text{ K}) &= -105.200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_R S^\circ(1500 \text{ K}) &= -114.519 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

- b) Mit Gleichung (2.1) auf dem Aufgabenblatt und $T_1 = 400 \text{ K}$ erhält man den Wirkungsgrad und ausserdem auch gleich die maximal verrichtbare Arbeit $|W| = \eta \cdot |Q|$. Die Wärme, die durch die Verbrennung entsteht, ist gegeben durch $\Delta_R H^\circ$. Allerdings ist dies die Wärmemenge pro Formelumsatz. Weil aber pro mol Formelumsatz zwei mol H_2 verbraucht werden, gilt

$$|Q| = \left| \frac{\Delta_R H^\circ}{\nu_{\text{H}_2}} \right| = \left| -\frac{1}{2} \Delta_R H^\circ \right|. \quad (1.2)$$

Wir erhalten für die drei Temperaturen folgende Werte:

T/K	η	$ Q /\text{kJ mol}^{-1}$	$ W /\text{kJ mol}^{-1}$
400	0	242.85	0
700	0.429	245.63	105.27
1500	0.733	250.27	183.53

- c) In einer elektrochemischen Zelle wird im Idealfall die gesamte freie Enthalpie in Arbeit umgewandelt, also

$$|W_{\text{el,max}}| = \left| \frac{\Delta_R G^\circ(400 \text{ K})}{\nu_{\text{H}_2}} \right| = \left| -\frac{1}{2} \Delta_R G^\circ(400 \text{ K}) \right| = 223.90 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (1.3)$$

Aufgabe 2: Entropie und freie Enthalpie bei Reaktionen

Die Reaktionsgleichung lautet



Die Stoffmenge einer Komponente n_i lässt sich mit der Reaktionslaufzahl ξ angeben:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi. \quad (2.2)$$

Da bei dieser Reaktion gleich viele Teilchen entstehen wie vernichtet werden, bleibt die gesamte Stoffmenge konstant:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i,0} + \sum_i \nu_i \xi = n_0 + 0 \xi = n_0 = \frac{p_0 V_0}{RT_0} = 20.2 \text{ mmol}. \quad (2.3)$$

Da sowohl T als auch V konstant bleiben, bleibt auch p konstant.

Die Gaszusammensetzung am Anfang ($\xi = 0$) und am Ende ($\xi = \xi_E$) der Reaktion ist

	Anfang	Ende
H ₂ , Cl ₂	$n_{i,0} - \xi$	$n_0/2$
HCl	$n_{i,0} + 2\xi$	n_0

Daraus folgt für vollständigen Umsatz

$$\xi_E = \frac{n_0}{2}. \quad (2.4)$$

- a) Die Entropiezunahmen, die bei einer vollständigen Reaktion stattfindet, ist gegeben durch die Reaktionsentropie mal die umgesetzte Stoffmenge

$$\Delta s = \xi_E \Delta_R S^\circ = \frac{n_0}{2} \sum_i \nu_i S_i^\circ = 0.202 \text{ J K}^{-1}. \quad (2.5)$$

Dies ist die Entropieänderung ausgehend von jeweils getrennten Gasen H₂ und Cl₂. Da aber von einer 1:1 Mischung ausgegangen wird ($x_{\text{H}_2} = x_{\text{Cl}_2} = 0.5$), muss davon die Mischungsentropie

$$\Delta s_{\text{mix}} = -R \sum_i n_i \ln x_i = -n_0 R \ln 0.5 = 0.116 \text{ J K}^{-1} \quad (2.6)$$

subtrahiert werden. (Läuft die Reaktion vollständig ab, so ist die Mischungsentropie S_{mix} am Ende null, da nur noch HCl vorhanden ist.) Damit beträgt die Entropieänderung bei der Reaktion

$$\Delta s' = \Delta s - \Delta s_{\text{mix}} = 0.0859 \text{ J K}^{-1}. \quad (2.7)$$

- b) Für die Entropie der Umgebung gilt

$$ds^U = -\frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (2.8)$$

Die ausgetauschte Wärme erhält man aus der Änderung der Enthalpie des Systems

$$dh = \delta q + V dp = \delta q. \quad (2.9)$$

Dies bedeutet, dass die Wärme, die das System verlässt, gerade $\Delta_R H^\circ$ entspricht. Mit $\Delta_R H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = -184.62 \text{ kJ mol}^{-1}$ gilt schliesslich

$$\Delta s^U = \int_0^{\xi_E} ds^U = - \int_0^{\xi_E} \frac{dh}{T} = -\frac{\Delta_R H^\circ}{T} \int_0^{\xi_E} d\xi = -\frac{\Delta_R H^\circ}{T} \frac{n_0}{2} = 6.245 \text{ J K}^{-1}. \quad (2.10)$$

Für die gesamte Entropie ergibt sich somit

$$ds^{\text{tot}} = ds + ds^U = \left(\Delta_R S^\circ - \frac{\Delta_R H^\circ}{T} \right) d\xi \quad (2.11)$$

respektive

$$\Delta s^{\text{tot}} = \left(\Delta_R S^\circ - \frac{\Delta_R H^\circ}{T} \right) \frac{n_0}{2} = 6.447 \text{ J K}^{-1} > 0. \quad (2.12)$$

Davon muss noch die Mischentropie des Systems abgezogen werden:

$$\Delta (s^{\text{tot}})' = \Delta s^{\text{tot}} - \Delta s_{\text{mix}} = 6.331 \text{ J K}^{-1} > 0. \quad (2.13)$$

Die Reaktion läuft spontan und irreversibel ab. Da für ideale Gase die Mischungsenthalpie $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ ist, ergibt sich keinen Einfluss auf die Entropieänderung der Umgebung

$$\Delta (s^U)' = \Delta s^U. \quad (2.14)$$

c) Für die freie Enthalpie $g = h - Ts$ des Systems gilt (mit $dT = 0$)

$$\begin{aligned} dg = dh - Tds &= \Delta_R H^\ominus d\xi - T \Delta_R S^\ominus d\xi \\ &= (\Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus) d\xi = \Delta_R G^\ominus d\xi. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (2.11) liefert

$$dg = -Tds^{\text{tot}}. \quad (2.16)$$

Für unser System beträgt die Änderung der freien Enthalpie

$$\begin{aligned} \Delta g = \Delta h - T \Delta s &= \Delta_R H^\ominus \frac{n_0}{2} - T \Delta_R S^\ominus \frac{n_0}{2} \\ &= -1.862 \text{ kJ} - 0.060 \text{ kJ} = -1.922 \text{ kJ}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Der grösste Beitrag zur freien Enthalpie ΔG stammt von der Enthalpie ΔH . Das heisst, dass die Reaktion hauptsächlich durch die Freisetzung von Wärme, welche die Entropie der Umgebung erhöht, angetrieben wird.

Wie in Teilaufgabe a) erklärt, muss die Änderung der freien Enthalpie bei der Reaktion um die freie Mischungsenthalpie

$$\Delta g_{\text{mix}} = \Delta h_{\text{mix}} - T \Delta s_{\text{mix}} = -T \Delta s_{\text{mix}} = nRT \ln \frac{1}{2} = -0.0347 \text{ kJ} \quad (2.18)$$

korrigiert werden:

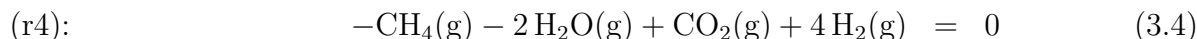
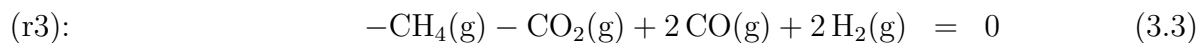
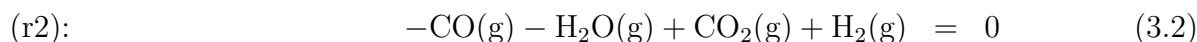
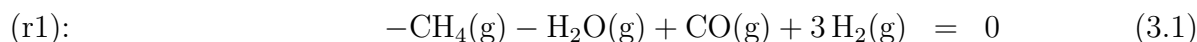
$$\Delta g' = \Delta g - \Delta g_{\text{mix}} = -1.887 \text{ kJ}. \quad (2.19)$$

Mit Gleichungen (2.16) (2.18) and (2.19) erhält man schlussendlich für die freie Enthalpie und die Entropie folgenden Zusammenhang:

$$dg' = -Tds^{\text{tot}} + Tds_{\text{mix}} = T(ds_{\text{mix}} - ds^{\text{tot}}) \quad (2.20)$$

Aufgabe 3: Erzeugung von Wasserstoff aus Methan und Wasserdampf

a) Das Reaktionssystem



besteht aus zwei linear unabhängigen Gleichungen, und die Reaktionen (r3) und (r4) lassen sich wie folgt als Linearkombinationen von (r1) und (r2) ausdrücken:

$$(r3) = (r1) - (r2) \quad (3.5)$$

$$(r4) = (r1) + (r2). \quad (3.6)$$

b) Der Satz von Hess erlaubt es, die thermodynamischen Grössen einer Reaktion aus tabellierten Werten für einzelne Stoffe zusammenzusetzen. Es ist

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\ominus \quad \text{und} \quad \Delta_R S^\ominus = \sum_i \nu_i S_i^\ominus. \quad (3.7)$$

Für die Reaktionen (r1) bis (r4) gilt demzufolge

Reaktion	$T = 700 \text{ K}$		$T = 900 \text{ K}$	
	$\Delta_R H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_R H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_R S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
(r1)	220.615	246.684	224.459	251.563
(r2)	-37.882	-35.449	-35.802	-32.837
(r3)	258.497	282.133	260.261	284.400
(r4)	182.733	211.235	188.657	218.726

Wegen der linearen Abhängigkeit der Gleichungen genügt es bereits, die Werte für (r1) und (r2) zu berechnen. Man findet dann mit Beziehungen (3.5) und (3.6)

$$\Delta_{r3} H^\circ = \Delta_{r1} H^\circ - \Delta_{r2} H^\circ \quad \text{und} \quad \Delta_{r4} H^\circ = \Delta_{r1} H^\circ + \Delta_{r2} H^\circ. \quad (3.8)$$

Dasselbe gilt natürlich auch für die Entropie $\Delta_R S^\circ$, sowie die freie Enthalpie $\Delta_R G^\circ$ in der nächsten Teilaufgabe.

- c) Die Werte für $\Delta_R G^\circ$ erhalten wir mit der Formel $\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$. Um ein $\Delta_R G^\circ$ für 800 K zu erhalten, benutzt man am besten den Mittelwert

$$\Delta_R G^\circ(T = 800 \text{ K}) = \frac{\Delta_R G^\circ(T = 700 \text{ K}) + \Delta_R G^\circ(T = 900 \text{ K})}{2} \quad (3.9)$$

und erhält dadurch

Reaktion	$\frac{\Delta_R G^\circ(T=700 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R G^\circ(T=900 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_R G^\circ(T=800 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$
(r1)	47.936	-1.948	22.994
(r2)	-13.068	-6.249	-9.658
(r3)	61.004	4.301	32.652
(r4)	34.869	-8.196	13.336

Aufgabe 4: Verdampfung von Benzol

$\Delta_v H$: Mit $\Delta_v H_{\text{spez}} = 395.2 \text{ J g}^{-1}$ und $M_{C_6H_6} = 78.11 \text{ g mol}^{-1}$ ergibt sich

$$\Delta_v H = \Delta_v H_{\text{spez}} \cdot M_{C_6H_6} = 30.87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

$\Delta_v G$: Es handelt sich um ein Gleichgewicht und deshalb gilt $\Delta_v G = 0$.

$\Delta_v S$: $\Delta_v G = \Delta_v H - T \Delta_v S - S \Delta_v T$. Für einen isothermen Prozess gilt $\Delta_v T = 0$ und daraus: $\Delta_v G = \Delta_v H - T \Delta_v S$. Mit $\Delta_v G = 0$ ergibt sich: $\Delta_v S = \frac{\Delta_v H}{T} = 87.39 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$.

$\Delta_v U$: Die innere Energie berechnet sich nach $\Delta_v U = \Delta_v H - \Delta_v(pV_m)$. Man kann annehmen, dass $V_{m(g)} \gg V_{m(l)}$. Ausserdem kann das Gas als ideal betrachtet werden. Daraus folgt $\Delta_v(pV_m) \approx pV_{m(g)}$, wobei pV_m durch RT_v ersetzt werden kann. Damit ist $\Delta_v U = 27.93 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

$\Delta_v F$: $\Delta_v F = \Delta_v U - T \Delta_v S - S \Delta_v T$. Hier gilt ebenfalls $\Delta_v T = 0$, und daher ist die freie Energie $\Delta_v F = \Delta_v U - T \Delta_v S = -2.94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Aufgabe 5: Phasendiagramme

- a) Wasser ist eine Substanz, die beim Schmelzen kontrahiert. Daher hat die Schmelzkurve im Phasendiagramm von Wasser eine negative Steigung. Die Schmelzkurve im Phasendiagramm von Ethanol hat, wie die praktisch aller Substanzen ausser Wasser, eine positive Steigung. Das Volumen vergrößert sich also beim Schmelzen.

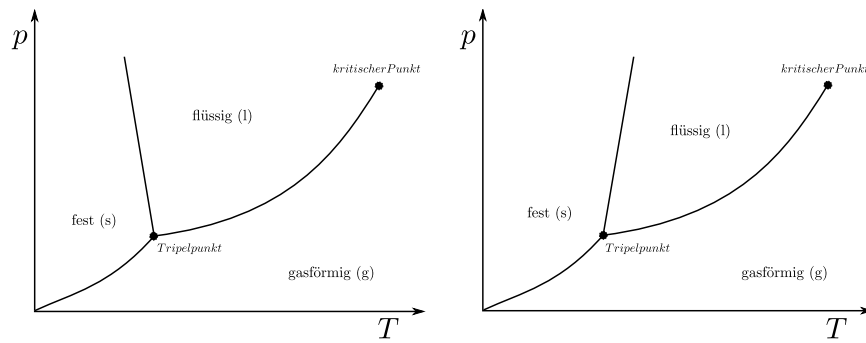


Abbildung 5-1: Skizzen der Phasendiagramme von Wasser (links) und Ethanol (rechts). Die Steigung der Schmelzkurven sind zur besseren Anschaulichkeit überzogen dargestellt.

- b) Für das chemische Potential zweier Phasen die im Gleichgewicht miteinander stehen, ist also $\mu' = \mu''$. Entlang der Gleichgewichtslinien (Schmelzkurve, Siedekurve und Sublimationskurve) stehen je zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Am Tripelpunkt stehen drei Phasen miteinander im Gleichgewicht.

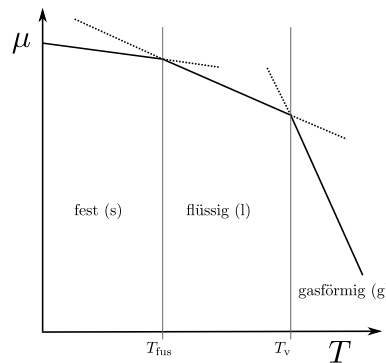


Abbildung 5-2: Das chemische Potential eines Einkomponentensystem im Zustand fest, flüssig und gasförmig, ist als Funktion der Temperatur skizziert für einen vorgegebenen Wert des Drucks.

- c) Das chemische Potential eines reinen Stoffes sinkt grundsätzlich mit steigender Temperatur. Die Kurve hat jeweils einen signifikanten “Knick” beim Übergang vom Festkörper zur Flüssigkeit und zur Gasphase. Die stabilste Phase in einem bestimmten T- oder p-Bereich ist jeweils diejenige mit dem kleinsten Wert für μ .

Aufgabe 6: Clausius-Clapeyron Gleichung

Die Clausius-Clapeyron Gleichung gibt die Beziehung zwischen der Gleichgewichtslinie im (p, T) -Diagramm und der molaren Enthalpie- und Volumenänderung beim Phasenübergang wieder, die wir wiederum als experimentell gefundene Beziehung akzeptieren wollen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_t H}{T \Delta_t V_m} = \frac{H_{(b)} - H_{(a)}}{T (V_{m,(b)} - V_{m,(a)})} \quad (6.1)$$

Die Indices (a) und (b) geben die beiden Phasen an. Die Steigung der Gleichgewichtskurve im (p, T) -Diagramm ist positiv, wenn

$$\left(\frac{H_{(b)} - H_{(a)}}{V_{m,(b)} - V_{m,(a)}} \right) > 0$$

da T immer positiv ist. Im umgekehrten Fall ist die Steigung negativ (siehe Phasendiagramm Eis-Wasser). Für den Verdampfungsprozess gilt in guter Näherung auch

$$\frac{d \ln(p/p^\circ)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_v H}{R} \quad (6.2)$$

- a) Um Gl. (6.1) in Gl. (6.2) zu überführen, macht man die folgenden zwei Annahmen: (i) Der Dampf verhalte sich wie ein ideales Gas und (ii) sein Molvolumen sei viel grösser als jenes der Flüssigkeit. Damit gilt

$$\Delta_v V_m = V_{m,(g)} - V_{m,(l)} \stackrel{(ii)}{=} V_{m,(g)} \stackrel{(i)}{=} \frac{RT}{p}, \quad (6.3)$$

was in Gl. (6.1) eingesetzt

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H}{T \Delta_v V_m} = \frac{p \Delta_v H}{RT^2} \quad (6.4)$$

ergibt, oder

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_v H}{R} \frac{dT}{T^2}. \quad (6.5)$$

Wir verwenden die folgenden Ableitungen

$$d \ln(p/p^\circ) = \frac{dp}{p} \quad (6.6)$$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{dT}{T^2} \quad (6.7)$$

was in Gl. (6.5) eingesetzt

$$d \ln(p/p^\circ) = -\frac{\Delta_v H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (6.8)$$

ergibt und sodann der Differentialquotienten in Gl. (6.2) gebildet werden. Demnach wenn wir den Gleichgewichtsdampfdruck über einer Flüssigkeit in einem Diagramm $\ln p$ gegen $1/T$ darstellen, so ist die Steigung näherungsweise $-\Delta_v H/R$, was eine Gerade ergibt, wenn $\Delta_v H$ nicht von der Temperatur abhängt. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Verdampfungswärmen $\Delta_v H$ aus Dampfdruckmessungen und zur Interpolation des Dampfdruckes zwischen Messpunkten (lineare Interpolation im Diagramm $\ln p$ als Funktion von $1/T$). Man muss aber daran denken, dass Gl. (6.2) nur eine Näherungsgleichung ist, während Gl. (6.1) thermodynamisch exakt gilt. Bei der Verwendung der Näherungsgleichung muss man die Gültigkeit der Bedingungen im Ansatz jeweils prüfen.

- b) Für die Bestimmung von $\Delta_v H$ verwendet man

$$-\frac{\Delta_v H}{R} = \frac{d \ln(p/p^\circ)}{d(1/T)} \approx \frac{\Delta \ln(p/p^\circ)}{\Delta(1/T)} = \frac{\ln(p_2/p_1)}{1/T_2 - 1/T_1}$$

und findet damit für $\Delta_v H$:

T/K	T_1/K	T_2/K	p_1/Pa	p_2/Pa	$\Delta_v H/\text{kJ mol}^{-1}$
300	293	303	2336	4240	44.003
600	573	623	$8.61 \cdot 10^6$	$1.65 \cdot 10^7$	38.611

- c) Die Integration von Gl. (6.4) ist bedeutend schwieriger, wenn das Volumen der Flüssigkeit nicht vernachlässigt werden darf, weil dann keine Variablenseparation mehr möglich ist:

$$\frac{\Delta_v H}{RT^2} dT = \left(\frac{1}{p} - \frac{V_{m,(l)}}{RT} \right) dp$$

Die linke Seite der Gleichung und der erste Term auf der rechten Seite können wir zwar analog zu oben integrieren und erhalten

$$-\frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \frac{p_2}{p_1} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{V_{m,(l)}}{RT(p)} dp \quad (6.9)$$

Es bleibt dabei aber ein Korrekturterm übrig zu dessen Integration wir weitere Näherungen machen müssen.

Im einfachsten Fall nehmen wir einfach an, dass die Temperatur im Integrationsbereich keine Funktion des Drucks ist, wodurch wir

$$\Delta_v H = \frac{\frac{V_{m,(l)}}{T}(p_2 - p_1) - R \ln(p_2/p_1)}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (6.10)$$

erhalten. Wenn wir für T die entsprechende Temperatur einsetzen, ergibt sich

T/K	T_1/K	T_2/K	p_1/Pa	p_2/Pa	$\Delta_v H/\text{kJ mol}^{-1}$
300	293	303	2336	4240	44.002
600	573	623	$8.61 \cdot 10^6$	$1.65 \cdot 10^7$	35.982

Wir sehen, dass $V_{m,(l)}$ bei 300 K ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Bei 600 K allerdings ist der Dampfdruck schon so hoch, dass $V_{m,(g)}$ und $V_{m,(l)}$ Werte von derselben Grössenordnung annehmen.

- d) Abbildung 6-1 zeigt die Dampfdruckkurven. Gemäss Gl. (6.2) entspricht $\Delta_v H$ der negativen Steigung im rechten Diagramm. Da die Punkte alle fast exakt auf einer Geraden liegen, ist die Steigung, und damit auch $\Delta_v H$, über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstant.

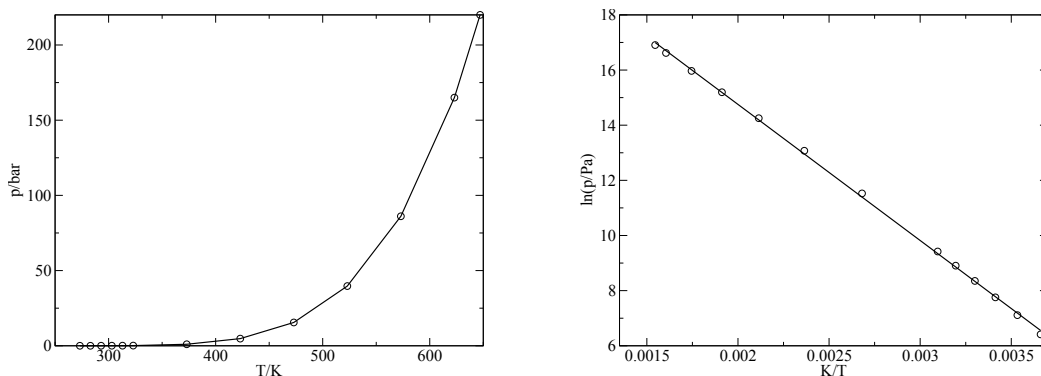


Abbildung 6-1: Dampfdruckkurven von Wasser. Links ist p gegen T aufgetragen, rechts $\ln(p/p_0)$ gegen $1/T$. Die Werte liegen bei geeigneter Darstellung (rechts) in der Tat sehr nahe bei einer Geraden.

- e) Mit der Annahme, dass $\Delta_t H$ und $\Delta_t V_m$ konstant sind, findet man für Gl. (6.1)

$$\frac{dp}{dT/T} = \frac{\Delta_t H}{\Delta_t V_m} = \frac{dp}{d \ln(T/K)} \quad (6.11)$$

Eine Auftragung von p als Funktion von $\ln(T/K)$ liefert also eine Gerade mit der Steigung $\Delta_t H/\Delta_t V_m$.