

Übung 5

Ausgabe: 23.10.2017

Abgabe: 31.10.2017

Aufgabe 1: Enthalpieänderungen bei Phasenübergängen

Der Tripelpunkt einer neuen Substanz (X) wurde bei 1 bar und 280 K bestimmt. Desweiteren wurde herausgefunden, dass diese Substanz dimerisiert ($2X \rightarrow X_2$) und der Siedepunkt von X_2 auch bei 280 K liegt. Die folgende Tabelle zeigt die thermodynamischen Werte, welche bei 1 bar und 280 K gemessen wurden.

Tripelpunkt von X	T_{tripel}	280 K
Siedepunkt von X_2	T_b	280 K
Schmelzenthalpie von X	$\Delta_{fus}H_X$	$30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sublimationsenthalpie von X	$\Delta_{sub}H_X$	$90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Flüssigkeits-Dimerisationsenthalpie	$\Delta_{dimer}H_{(l)}$	$-50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Verdampfungsenthalpie von X_2	$\Delta_v H_{X_2}$	$20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Verdampfungsenthalpie von X	$\Delta_v H_X$	
Gas-Dimerisationsenthalpie	$\Delta_{dimer}H_{(g)}$	

Ergänzen Sie die Tabelle. Was können Sie über die intermolekularen Kräfte von $X(l)$ und $X_2(l)$ aussagen? Anmerkung: $\Delta_{fus}H$ wird im Allgemeinen für die Schmelzenthalpie verwendet, wobei “fus” für das englische Wort “fusion” steht.

Hinweis: Stellen Sie die bekannten (und gesuchten) Daten in der Form eines Born-Haber Kreisprozesses dar.

Aufgabe 2: Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien

Zeichnen Sie einen thermodynamischen Zyklus, der den Reaktanden und das Produkt für die Reaktion $A \rightarrow B$ bei zwei verschiedenen Temperaturen (T_1 und T_2) verbindet und beschriften Sie die einzelnen Schritte. Beide Reaktionen finden bei Standarddruck statt und zwischen den beiden Reaktionstemperaturen findet weder für A noch für B ein Phasenübergang statt. Benutzen Sie diesen Kreis, um das Kirchhoff'sche Gesetz zu beweisen. In anderen Worten: zeigen Sie, dass (bei konstantem Druck) $\frac{\Delta \Delta_R H}{\Delta T} = \Delta_R C_p$ ist.

Aufgabe 3: Satz von Hess

Folgende Verbrennungsenthalpien sind gegeben (bezogen auf 1 mol verbrannte Substanz):

$$\begin{aligned}\Delta_R H_{298}^\circ(\text{Ethan}) &= -1560 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_R H_{298}^\circ(\text{Graphit, C}) &= -394 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_R H_{298}^\circ(\text{H}_2) &= -286 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Kombinieren Sie aus den entsprechenden Reaktionsgleichungen die Gleichung der Bildungsreaktion von Ethan und bestimmen Sie die Standardbildungsenthalpie des Ethans für 298 K.

Aufgabe 4: Enthalpie-Diagramme

Abbildung 4-1 zeigt die Temperatur von Quecksilber in Abhängigkeit seiner molaren Enthalpie bei 1 bar.

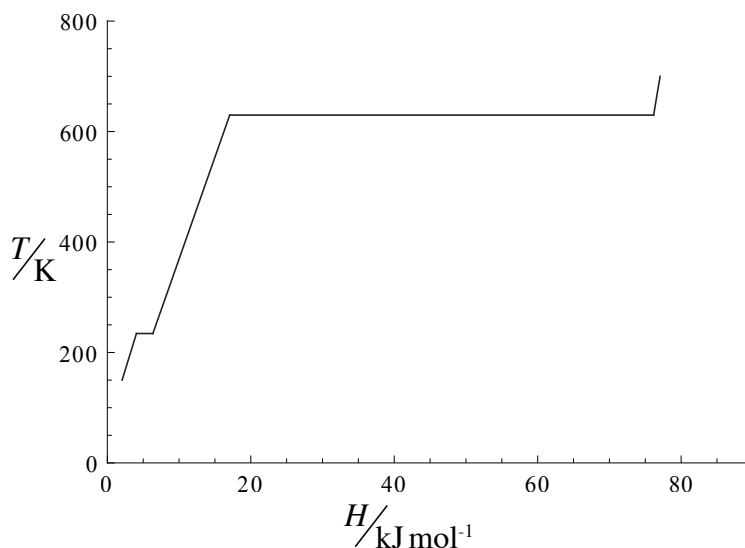


Abbildung 4-1: Temperatur von Quecksilber als Funktion der molaren Enthalpie.

- a) Bestimmen Sie mit Hilfe von Abbildung 4-1 die Werte der folgenden thermodynamischen Grössen:

- i $\Delta_{\text{fus}}H$ und $\Delta_{\text{v}}H$
- ii T_{m} und T_{v}
- iii Die Menge an Energie um flüssiges Quecksilber von T_{m} nach T_{v} zu erwärmen.

Kennzeichnen Sie die Orte im Diagramm, wo die Grössen abgelesen werden können.

- b) Berechnen Sie mit Hilfe der in Aufgabe a) bestimmten Werte die molare und die spezifische Wärmekapazität von flüssigem Quecksilber.
- c) Was passiert mit C_p an den beiden Phasenumwandlungspunkten?
- d) Erstellen Sie eine alternative Darstellung von Abbildung 4-1, indem Sie statt der Temperatur (T) die inverse Temperatur ($1/T$) als Funktion der Enthalpie des Quecksilbers aufzeichnen (nur Skizze).

- i Welche physikalische Grösse erhalten Sie, wenn Sie diese Funktion über dH integrieren?
- ii Welche Grösse erhalten Sie, wenn die für die untere und obere Integrationsgrenze die Enthalpie direkt vor und nach dem Verdampfungsprozess einsetzen?

Hinweis: Bestimmen Sie die Einheit der Fläche unter dem Graphen der Funktion:

$$\frac{1}{T}(H), \quad (4.1)$$

oder lassen Sie sich durch die Beziehung $dS = dH/T$ inspirieren (S steht für Entropie). Sehen Sie nun auch, weshalb die Auftragung der inversen Temperatur als Funktion der Enthalpie Sinn macht?

- e) Nach Anders Celcius (1701-1744) kann für die Temperaturmessung eine Skala erstellt werden, wenn man ein Glasrohr mit flüssigem Quecksilber füllt und bei Atmosphärendruck die Höhe der Quecksilbersäule im thermischen Gleichgewicht mit schmelzendem Eis und siedendem Wasser misst. Diese beiden Fixpunkte werden als 0 respektive 100 °C gesetzt, dazwischen werden 100 volumengleiche Intervalle markiert.
- i Welche Bedingung sollte für die flüssige Phase erfüllt sein, damit die oben beschriebene Celsius-Skala genau ist?
 - ii In welchem Temperaturbereich kann das Thermometer sinnvoll eingesetzt werden, wenn man die Markierungen auch über die Fixpunkte hinaus weiterführt?