

## Übung 9

Ausgabe: 27.11.2017

Abgabe: 05.12.2017

### Aufgabe 1: Chemische Reaktion und Wärmekraftmaschinen

Wärmekraftmaschinen werden in der Praxis meistens nicht mit idealen Gasen, sondern mit Kraftstoff (z.B. Benzin) betrieben, wodurch die Wärmemenge im System selbst erzeugt wird, statt sie von aussen zuzuführen. Für diese *Verbrennungsmotoren* gelten jedoch dieselben Gesetze wie für Carnot-Maschinen. Insbesondere gilt dies auch für den Wirkungsgrad eines reversibel arbeitenden Verbrennungsmotors

$$\eta = \frac{|W|}{|Q|} = 1 - \frac{T_1}{T_2}. \quad (1.1)$$

Im folgenden betrachten wir die Wasserstoffreaktion



für die man die folgenden Daten gemessen hat:

$T/\text{K}$	$\Delta_{\text{R}}H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{R}}G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
400	-485.692	-447.802
700	-491.264	-417.624
1500	-500.531	-328.752

- Berechnen Sie die Reaktionsentropie  $\Delta_{\text{R}}S^\circ$  bei den drei Temperaturen.
- Wie gross ist der Wirkungsgrad eines reversibel arbeitenden Verbrennungsmotors bei diesen drei Temperaturen, wenn das Kühlmittel eine Temperatur von 400 K besitzt? Wieviel mechanische Arbeit pro mol Wasserstoff kann dabei maximal verrichtet werden?
- Anstatt den Wasserstoff in einem Motor zu verbrennen, kann er auch elektrochemisch in Wasser umgewandelt werden, z.B. in einer Brennstoffzelle. Wieviel elektrische Arbeit kann man in einer solchen Zelle bei 400 K maximal erzeugen?

### Aufgabe 2: Entropie und freie Enthalpie bei Reaktionen

Ein stabiler 500 ml Kolben wird mit einer 1:1 Mischung von Chlor und Wasserstoff gefüllt und dicht verschlossen. Der Kolben wird mittels eines grossen Wärmebades auf einer konstanten Temperatur von 25°C gehalten, und der Druck im Innern beträgt 1 bar.

Wird das Gemisch zur Reaktion gebracht, so bildet sich Chlorwasserstoff HCl. Man nehme an, die Reaktion verlaufe isotherm und vollständig. Die Gase werden als ideal betrachtet.

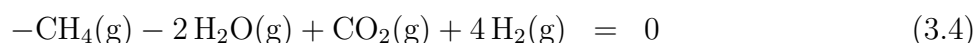
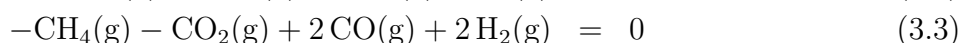
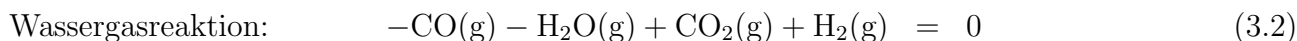
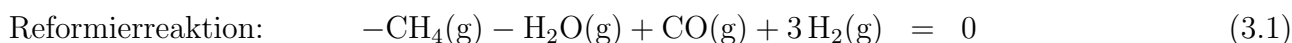
- Wie ändert sich die Entropie des Systems (Gasgemisch)?
- Wie ändert sich die Entropie der Umgebung und die gesamte Entropie?
- Welcher Zusammenhang besteht zwischen der freien Enthalpie  $G$  und den Entropien von System und Umgebung? Wie ändert sich die freie Enthalpie in der betrachteten Reaktion?

Thermodynamische Daten bei  $T = 298.15 \text{ K}$  und  $p = 1 \text{ bar}$ :

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2 (\text{g})$	0	130.680
$\text{Cl}_2 (\text{g})$	0	223.081
$\text{HCl} (\text{g})$	-92.31	186.903

### Aufgabe 3: Erzeugung von Wasserstoff aus Methan und Wasserdampf

Wir betrachten folgendes Reaktionssystem, bei dem Wasserstoff aus Methan und Wasserdampf gebildet wird:



In der Literatur finden sich folgende Werte für die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H^\circ$  und die absolute Entropie  $S^\circ$  der beteiligten Substanzen bei verschiedenen Temperaturen

Stoff	$T = 700 \text{ K}$		$T = 900 \text{ K}$	
	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4$	-85.452	224.461	-88.692	240.205
$\text{H}_2\text{O}$	-245.632	218.739	-247.185	228.459
$\text{CO}$	-110.469	223.066	-111.418	231.074
$\text{H}_2$	0	155.606	0	163.051
$\text{CO}_2$	-393.983	250.750	-394.405	263.645

- Nur zwei der vier Reaktionen sind linear unabhängig. Drücken Sie die Reaktionen (3.3) und (3.4) als Linearkombinationen der Reaktionen (3.1) und (3.2) aus. Sie können das mit Hilfe einer stöchiometrischen Matrix erreichen oder einfach nur durch Überlegen.
- Berechnen Sie mit obiger Tabelle die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\circ$  und  $\Delta_R S^\circ$  für die Reaktionen (3.1) bis (3.4) bei den Temperaturen  $T = 700 \text{ K}$  und  $T = 900 \text{ K}$ . Nutzen Sie dabei die lineare Abhängigkeit der Reaktionen aus, um Rechenaufwand zu sparen.
- Schätzen Sie mit Hilfe der Resultate aus 3b) die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\circ$  für (3.1) bis (3.4) bei  $800 \text{ K}$  ab.

### Aufgabe 4: Verdampfung von Benzol

Benzol wird bei dessen Siedetemperatur unter Atmosphärendruck verdampft ( $p = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $T_v = 353.25 \text{ K}$ ). Berechnen Sie die Änderung der molaren inneren Energie, Enthalpie, Entropie, freien Enthalpie und freien Energie für dieses Gleichgewicht. Die spezifische Verdampfungsenthalpie von Benzol beträgt bei diesen Bedingungen  $395.2 \text{ J g}^{-1}$ .

### Aufgabe 5: Phasendiagramme

- Zeichnen Sie schematisch ein Phasendiagramm für (reines) Wasser und (reines) Ethanol. Kennzeichnen Sie jeweils die Existenzbereiche der festen, flüssigen und gasförmigen Phase und zeichnen Sie den Tripelpunkt und den kritischen Punkt ein. Was ist der charakteristische Unterschied der beiden Phasendiagramme?

- b) Welche Bedingung gilt für das chemische Potential zweier Phasen, wenn diese miteinander im Gleichgewicht stehen? In welchen Bereichen des Phasendiagramms stehen zwei Phasen miteinander im Gleichgewicht und in welchen Bereichen drei?
- c) Skizzieren Sie den Verlauf des chemischen Potentials für ein Einkomponentensystem als Funktion der Temperatur. Das System durchläuft die Phasenumwandlungen fest-flüssig-gas. Welche Phase ist in einem bestimmten Temperatur- oder Druck-Bereich stabil?

*Hinweis: die Änderung des chemischen Potentials mit der Temperatur enthält folgenden Zusammenhang zur molaren Entropie  $(\partial\mu/\partial T)_p = -S$*

## Aufgabe 6: Clausius-Clapeyron Gleichung

In der folgenden Tabelle finden Sie den Dampfdruck von Wasser bei verschiedenen Temperaturen:

$T/K$	273.15	283	293	303	313	323	373
$p/\text{Pa}$	$6.10 \cdot 10^2$	$1.23 \cdot 10^3$	$2.34 \cdot 10^3$	$424 \cdot 10^3$	$7.37 \cdot 10^3$	$1.23 \cdot 10^4$	$1.01 \cdot 10^5$

$T/K$	423	473	523	573	623	647
$p/\text{Pa}$	$4.76 \cdot 10^5$	$1.55 \cdot 10^6$	$3.97 \cdot 10^6$	$8.61 \cdot 10^6$	$1.65 \cdot 10^7$	$2.20 \cdot 10^7$

Aus diesen Messungen können verschiedene thermodynamische Grössen bestimmt werden. Mit der Clausius-Clapeyron Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_t H}{T \Delta_t V_m} \quad (6.1)$$

wird eine Beziehung zwischen Druck und Temperatur im Phasengleichgewicht und den Umwandlungsgrössen  $\Delta_t H$  (= Schmelz- oder Verdampfungsenthalpie) und  $\Delta_t V$  (= molares Schmelz- oder Verdampfungsvolumen) hergestellt. 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) Zeigen Sie, wie man von Gl. (6.1) auf Gl. (6.2) kommt und welche Annahmen dafür erfüllt sein müssen.
- b) Bestimmen Sie  $\Delta_v H$  aus den Tabellenwerten näherungsweise bei 300 K und bei 600 K, indem Sie Gl. (6.2) verwenden.
- c) Bestimmen Sie  $\Delta_v H$  nun genauer bei 300 K und bei 600 K, indem Sie in Gl. (6.1) auch das Volumen von flüssigem Wasser berücksichtigen ( $V_{m,(l)}(300 \text{ K}) = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$  und  $V_{m,(l)}(600 \text{ K}) = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ).
- d) Fertigen Sie eine Graphik an, wo Sie  $\ln(p/p^\circ)$  gegen  $1/T$  auftragen. Wie kann man daraus  $\Delta_v H$  ablesen? Stimmt die Annahme, dass  $\Delta_v H$  nur schwach temperaturabhängig ist?
- e) Bei Phasenumwandlungen zwischen kondensierten Phasen kann man oft näherungsweise annehmen, dass  $\Delta_t H$  und  $\Delta_t V_m$  wenig von  $p$  und  $T$  abhängen. Welche Funktionen von  $p$  und  $T$  müsste man in diesem Fall auftragen, um eine näherungsweise lineare Darstellung für die Gleichgewichtskurve zu erhalten?