

Musterlösung Übung 5

Aufgabe 1: Enthalpieänderungen bei Phasenübergängen

Es ist hilfreich, zuerst ein Diagramm wie das folgende zu konstruieren: (Die gesuchten Werte sind in den umrandeten Boxen.)

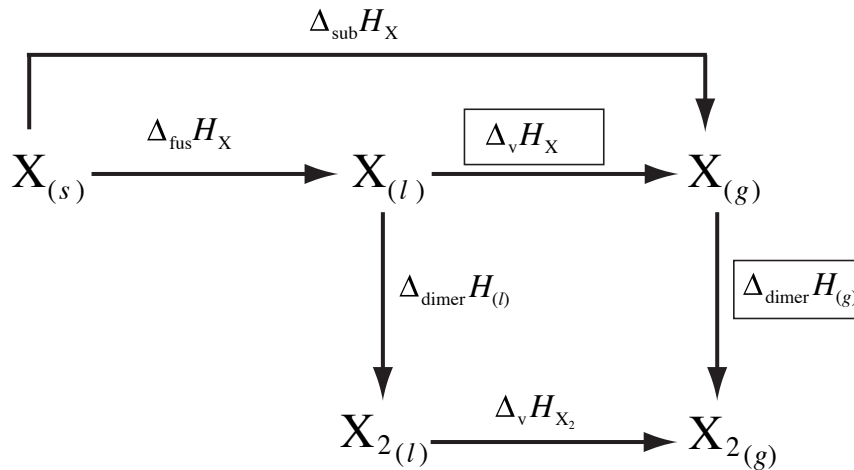


Abbildung 1-1: Schematisches Enthalpie-Diagramm.

Damit kann man die thermodynamischen Zyklen für die Berechnung der gesuchten Werte erkennen. Beachten Sie, dass das Vorzeichen von ΔH von der Richtung im Kreislauf abhängt. Für $\Delta_v H_X$ gilt

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} H_X + \Delta_v H_X - \Delta_{\text{sub}} H_X &= 0 \\ \Delta_v H_X &= \Delta_{\text{sub}} H_X - \Delta_{\text{fus}} H_X \\ &= 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Bei $\Delta_{\text{dimer}} H_{(g)}$ findet man:

$$\begin{aligned} \Delta_v H_X + \Delta_{\text{dimer}} H_{(g)} - \Delta_v H_{X_2} - \Delta_{\text{dimer}} H_{(l)} &= 0 \\ \Delta_{\text{dimer}} H_{(g)} &= \Delta_v H_{X_2} + \Delta_{\text{dimer}} H_{(l)} - \Delta_v H_X \\ &= 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Da $\Delta_v H_{X_2} < \Delta_v H_X$ ist, sind die intermolekularen (Anziehungs)-Kräfte zwischen den X_2 Molekülen kleiner als die zwischen X.

Aufgabe 2: Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien

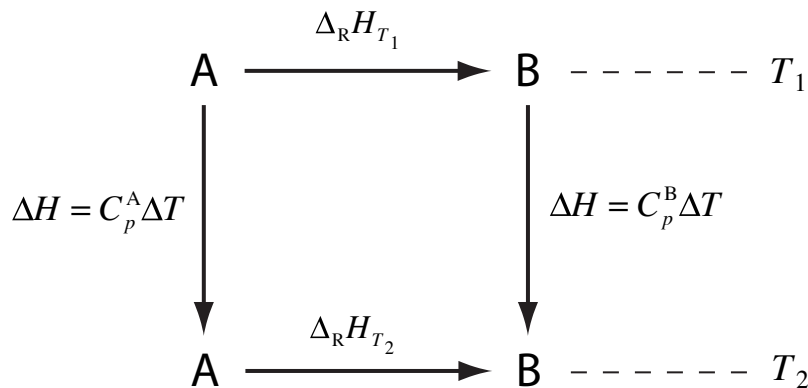


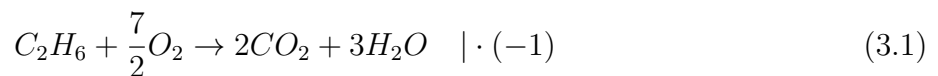
Abbildung 2-1: Kreisdiagramm der Enthalpie.

Die Summe der Änderung der Enthalpie im thermodynamischen Kreis ist 0, denn H ist eine Zustandsgrösse. Bedenken Sie, dass das Vorzeichen von ΔH von der Definition im Kreislauf abhängt. Somit ergibt sich:

$$\begin{aligned}\Delta_R H_{T_1} + C_p^B \Delta T - \Delta_R H_{T_2} - C_p^A \Delta T &= 0 \\ \Delta_R H_{T_1} - \Delta_R H_{T_2} &= \Delta T (C_p^A - C_p^B) \\ \Delta_R H_{T_2} - \Delta_R H_{T_1} &= \Delta T (C_p^B - C_p^A) \\ \frac{\Delta \Delta_R H}{\Delta T} &= \Delta_R C_p\end{aligned}$$

Aufgabe 3: Satz von Hess

Durch Kombination der entsprechenden Reaktionsgleichungen kann mit Hilfe des Satzes von Hess die Standardbildungsenthalpie von Ethan bei 298 K bestimmt werden. Die Teilreaktionen lauten:



Für die Kombination der Gleichungen zur Bestimmung der Standardbildungsenthalpie erhält man dann:



Die Standardbildungsenthalpie berechnet sich somit zu

$$\begin{aligned}\Delta_R H_{298}^\circ(\text{Ethan}) &= -1 \cdot (-1560 \text{ kJ/mol}) + 2 \cdot (-394 \text{ kJ/mol}) + 3 \cdot (-286 \text{ kJ/mol}) \\ &= -86 \text{ kJ/mol.}\end{aligned} \quad (3.6)$$

Aufgabe 4: Enthalpie-Diagramme

a) Die von der Abbildung abgelesenen Werte sind:

- i $\Delta_{\text{fus}}H \approx 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_{\text{v}}H \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$
- ii $T_{\text{m}} \approx 235 \text{ K}$ und $T_{\text{v}} \approx 630 \text{ K}$
- iii Die Menge an Energie um flüssiges Quecksilber von T_{m} nach T_{v} zu erwärmen ist $Q_{T_{\text{m}} \rightarrow T_{\text{v}}} \approx 11 \text{ kJ mol}^{-1}$. (Bei konstantem Druck gilt $Q = \Delta H$.)

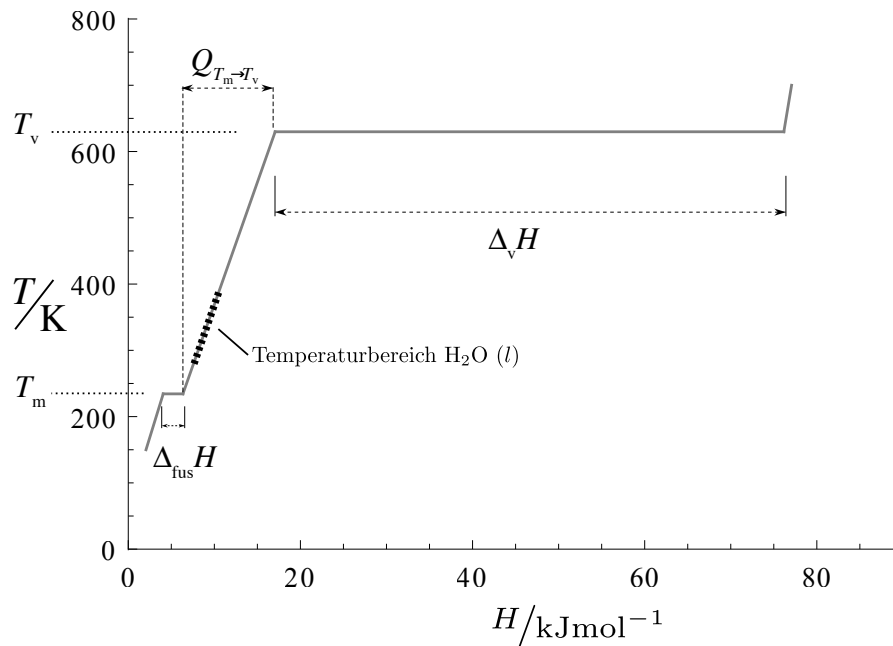


Abbildung 4-1: Enthalpie von Quecksilber als Funktion der Temperatur. Der Temperaturbereich von flüssigem Wasser ist für Aufgabe e) eingezeichnet.

b) Die molare Wärmekapazität C_p von Quecksilber kann ausgehend von seiner Definition $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$ berechnet werden. Separierung der Variablen und anschließende Integration über den gesamten flüssigen Bereich ergibt:

$$\int_{H(T_{\text{fus}})}^{H(T_{\text{v}})} dH = C_p(l) \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{v}}} dT \quad (4.1)$$

$$H(T_{\text{v}}) - H(T_{\text{fus}}) = (T_{\text{v}} - T_{\text{fus}})C_p(l) \quad (4.2)$$

$$C_p(l) = 27.8 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \quad (4.3)$$

Daraus kann man die spezifische Wärmekapazität errechnen:

$$c_p = \frac{C_p}{M_{\text{Hg}}} = \frac{27.8 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}{200.59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 138.8 \frac{\text{J}}{\text{K kg}} \quad (4.4)$$

c) An den Phasenübergängen macht die Enthalpie jeweils einen “Sprung” ohne Temperaturerhöhung. Die Ableitung der Funktion $H(T)$ ist dort unendlich $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \rightarrow \infty$ und

C_p ist somit nicht definiert. Man beachte, wie gross die Energieaufnahme bei den Phasenübergängen ist. Sie beruht auf einem gleichzeitigen Bruch vieler schwacher Bindungen im Kristall oder in der Flüssigkeit.

- d) Die inverse Temperatur ($1/T$) als Funktion der Enthalpie des Quecksilbers ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Umwandlungsenthalpien sind hier ebenfalls direkt ablesbar. Diese Darstellung erlaubt die Entropie aus der Graphik abzulesen. Beachte: In der Thermodynamik sind $\frac{1}{T}$ -Abhängigkeiten (inverse Proportionalität) sehr häufig.

- i) Die Fläche unter der Kurve entspricht dem Integral von $\frac{1}{T}(H)$ und somit gerade der Entropie

$$\int \frac{1}{T} dH = \int dS = S \quad (4.5)$$

Die integrierte Funktion steigt gemäss der Definition von S monoton mit H , da T stets positiv ist (abgesehen von $T = 0$ K).

- ii) Integration von Gl. (4.5) über die Enthalpie direkt vor und nach dem Schmelzprozess ergibt die molare Verdampfungsentropie:

$$\int_{H_1=17 \text{ kJ mol}^{-1}}^{H_2=77 \text{ kJ mol}^{-1}} \frac{1}{T} dH = \Delta_v S \quad (4.6)$$

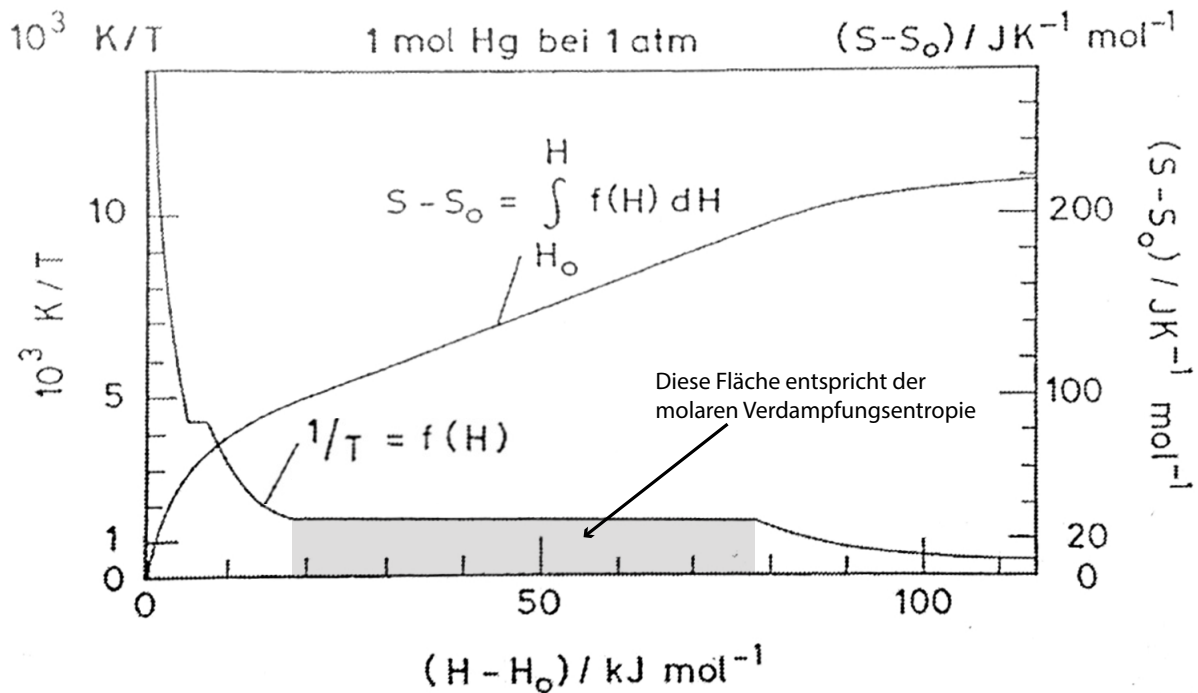


Abbildung 4-2: Temperatur-Enthalpie-Entropie-Diagramm

- e) i) Die Volumenänderung sollte im betrachteten Temperaturbereich linear mit der Temperatur erfolgen. Ausserdem sollte der thermische Ausdehnungskoeffizient (α) in der Praxis genügend gross sein, damit kleine Temperaturänderungen beobachtbare Volumenänderungen hervorrufen. Um die Temperatursensitivität des Quecksilberstandes zu erhöhen ist nur ein kleiner Teil des Quecksilbervolumens in der Glasröhre (in der

Regel eine Kapillare), das meiste Quecksilber befindet sich in einem Reservoir unterhalb der Kapillare, um das Gesamtvolumen zu vergrössern. Die Wärmekapazität von flüssigem Quecksilber ist zwar über den gesamten Bereich relativ konstant (wie man Abbildung 4-1 entnehmen kann), dies ist jedoch keine notwendige Bedingung für ein Thermometer, wie das in der Aufgabe beschriebene.

- ii) Solange die Änderung des Volumens mit der Temperatur linear ist, ist die einzige Einschränkung, dass das Quecksilber flüssig sein muss: Das Thermometer wird also voraussichtlich von 235 bis zu 630 K funktionieren. In der Praxis ist die Linearität nur für ein ideales Gas gegeben; da jedoch die Volumenänderung über den Temperaturbereich klein ist, ist auch ein Stoff mit annähernd konstantem α wie Quecksilber für ein Thermometer geeignet.