



Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie III Wintersemester 2013/2014

Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 11, Aufgaben 28–29

Seminartermin 27.01.2014

Aufgabe 28

In der Aufgabe 17 wurde gezeigt, daß für zwei Systeme, die sich im thermischen, diffusen und mechanischen Kontakt befinden, im thermodynamischen Gleichgewicht gilt: $T_1 = T_2$, $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ und $p_1 = p_2$. Diese Gleichungen gelten auch für ein Stoff, der sich in unterschiedlichen Aggregatzuständen befindet, die im Kontakt miteinander stehen. Die zweite Gleichung definiert eine Kurve $p = p(T)$, entlang derer zwei Phasen z.B. Gas-Flüssig, Gas-Fest koexistieren können. Daraus läßt sich z.B. die Clausius-Clapeyron-Gleichung ableiten.

Betrachten Sie ein ideales Gas, das sich im Gleichgewicht mit einem Festkörper befindet, der aus N eindimensionalen Oszillatoren besteht. Leiten Sie für dieses System die Koexistenzkurve $p = p(T)$ her.

Hinweis: Da das Volumen pro Atom im Festkörper viel kleiner als in der Gasphase ist, kann man annehmen, daß $\mu_g \approx F_g$ ist.

Aufgabe 29

- (a) Zeigen Sie, daß sich das Massenwirkungsgesetz für ideale Gase folgendermaßen schreiben läßt:

$$\prod_j p_j^{\nu_j} = K_p(T). \quad (1)$$

Dabei ist mit p_j der Partialdruck der chemischenkomponente j bezeichnet.

Wie hängt die Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$ mit der in der Vorlesung eingeführten Gleichgewichtskonstante $K_c(T)$ zusammen?

- (b) Zeigen Sie, daß die Reaktionswärme in der Form

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \frac{\partial G}{\partial \xi} - T \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial G}{\partial T} = -T \sum_j \nu_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

dargestellt werden kann.

(c) Zeigen Sie, daß die Reaktionswärme der Gleichung (das vant't Hoffsche Gesetz)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = T^2 \left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

genügt.

Dr. Josef Anton, 21.01.2014