



Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Sommersemester 2015

Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 4, Aufgaben 30-36

Seminartermine: Montag, 11. Mai, Dienstag, 12. Mai und Freitag, 15. Mai 2015

Aufgabe 30 – Reversible isotherme Expansion

Bei der reversiblen isothermen Expansion verrichtet ein Gas Arbeit an der Umgebung.

- Leiten Sie eine Gleichung für die Arbeit her, welche 1,000 mol eines Van-der-Waals-Gases bei der reversiblen isothermen Expansion leistet.
- Berechnen Sie die reversibel geleistete Arbeit für die Expansion von einem Mol Kohlendioxid mit $V_1 = 1,00$ L und $V_2 = 100,0$ L bei $T = 298,15$ K.

$$a = 0,3658 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \qquad b = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- Leistet $\text{CO}_{2(g)}$ mehr oder weniger Arbeit als ein ideales Gas unter denselben Bedingungen? Begründen Sie mithilfe einer Rechnung, einer Graphik und den entsprechenden Modellvorstellungen!
- Die Temperatur ist während der isothermen Expansion natürlich konstant. Wie viel Wärme tauscht das Gas mit der Umgebung aus (Rechnung nur für das ideale Gas)?

Aufgabe 31 – 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Geben Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik als Formel und in Worten an.

Welche der folgenden Formulierungen des 1. Hauptsatzes sind falsch?

- Die innere Energie entspricht der Summe aus Wärme und Arbeit.
- $U = W + Q$
- $dU = dW + dQ$
- Ändert sich die Wärme oder/und die Arbeit, ändert sich auch die innere Energie.
- In einem geschlossenen thermodynamischen System ist die innere Energie konstant.
- Wärme kann niemals von einem kalten zu einem warmen System fließen.
- Wärme kann nicht zu 100% in Arbeit umgewandelt werden.

Aufgabe 32 – Innere Energie und Verdampfungsenthalpie

Die innere Energie U eines idealen Gases ist in Translation, Rotation und Schwingung der Moleküle gespeichert. Diese Beiträge zur inneren Energie hängen nur von der Temperatur und nicht vom Volumen ab. Bei realen Gasen und Flüssigkeiten tragen außerdem zwischenmolekulare Wechselwirkungen zur inneren Energie bei. Ändert sich das Volumen eines realen Gases bei konstanter Temperatur, werden sich der mittlere Abstand zwischen den Molekülen und auch die Energie $U_{intermol}$ für die intermolekulare Wechselwirkung (Anziehung oder Abstoßung) verändern. Es gilt $U_{intermol}(T, V) = U(T, V) - U(T, \infty)$, d.h. $U_{intermol}$ ist Null für unendlich großes Volumen.

(a) Verifizieren Sie $U_{intermol}(T, V') = \int_{\infty}^{V'} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$.

(b) Berechnen Sie den Binnendruck $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$ aus der Van-der-Waals Gleichung

und daraus die molare Wechselwirkungsenergie $U_{intermol,m}$.

(c) Bei kleinen Molekülen liegt der Van-der Waals Parameter a im Bereich 10^6 bis $10^7 \text{ cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$. Berechnen Sie für ein reales Gas vom Druck 1 atm bzw. 40 atm typische Werte von $U_{intermol,m}$ bei 25°C .

(d) $U_{intermol,m} = -\frac{a}{V_m}$ gilt auch für Flüssigkeiten, die der Van-der-Waals Gleichung gehorchen.

Mit $U_{intermol,m} \approx 0$ für den Dampf und dem Ausdruck $-\frac{a}{V_{m,(l),nbp}}$ lässt sich ΔU_m für das

Verdampfen am Siedepunkt (normal boiling point, nbp) abschätzen. Schätzen Sie die Änderung der inneren Energie ΔU_m beim Verdampfen und die Verdampfungsenthalpie für N_2 , HCl und H_2O aus folgenden Daten ab. Vergleichen Sie die erhaltenen Verdampfungsenthalpien mit den in der Tabelle angegebenen experimentellen Werten.

Tabelle: Siedetemperatur, Dichte, Van-der-Waals-Parameter a und Verdampfungsenthalpie von Stickstoff, Chlorwasserstoff und Wasser.

	T_{nbp} / K	$\rho_{(l)} / \text{g cm}^{-3}$	$10^{-6} a / \text{cm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$	$\Delta H_{vap}(exp) / \text{kcal mol}^{-1}$
N₂	77,4	0,805	1.37	1,33
HCl	188,1	1,193	3.7	3,86
H₂O		0,96	5.537	9,7

Aufgabe 33 – Maxwell-Gerade

- Zeichnen Sie eine Isotherme in ein p - V -Diagramm für ein Van-der-Waals-Gas bei einer Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur und konstruieren Sie die entsprechende Maxwell-Gerade.
- Welchen Phasen entsprechen den beiden äußeren Schnittpunkten von Maxwell-Gerade und Van-der-Waals-Isotherme?
- Warum muss die Fläche unterhalb beider Linien identisch sein, obwohl Arbeit eine Wegfunktion und keine Zustandsfunktion ist?

Aufgabe 34 – Joule-Thomson-Koeffizient

- Zeigen Sie für ein Van-der-Waals-Gas: $\mu_{JT} = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_{p,m}}$
- Berechnen Sie mit (a) die Inversionstemperatur von Stickstoff.
- Wie lautet der Ausdruck für μ_{JT} , wenn man von der Virial-Gleichung ausgeht und nur den 2. Virialkoeffizienten berücksichtigt? Wie groß ist dann μ_{JT} von Stickstoff?

Aufgabe 35 – Kreisprozess

Bei einem bestimmten idealen Gas ist $c_{v,m} = 2,5 R$ für alle Temperaturen.

Berechnen Sie Q , W , ΔU und ΔH , wenn 2,00 mol dieses Gases folgende Prozesse durchlaufen:

- Reversible isobare Expansion von (1,0 atm; 20,0 dm³) bis (1,0 atm; 40,0 dm³).
- Reversible isochore Zustandsänderung von (1,0 atm; 40,0 dm³) nach (0,5 atm; 40,0 dm³).
- Reversible isotherme Kompression von (0,5 atm; 40,0 dm³) bis (1,0 atm; 20,0 dm³).
- Skizzieren Sie alle Teilprozesse in einem p - V Diagramm.
- Berechnen Sie Q , W , ΔU und ΔH für den kompletten Zyklus.

Aufgabe 36 – Atmen ist Arbeit

- Der Partialdruck von Sauerstoff ist 159 Torr beim Einatmen und 116 Torr beim Ausatmen. Wie viel Gramm Sauerstoff werden beim Luftdruck 1,000 atm pro Minute in unseren Lungenbläschen aufgenommen (15 Inhalationen à 0,5 L)?
- Wie viele Kalorien benötigt unser Körper täglich fürs Atmen?
- Sauerstoff dient der vollständigen Verbrennung von Saccharose. Welcher Anteil an Energie, die mithilfe des Sauerstoffs generiert wird, unterhält die Lungenfunktion?