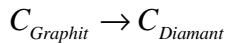


Lösungen zu Übungen zur Vorlesung WW III: Thermodynamik im WS 2006/2007

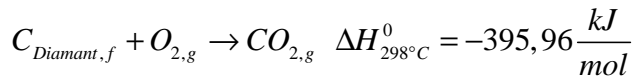
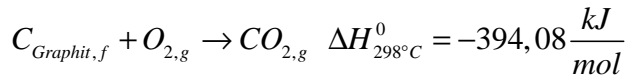
Übungstermin: Mittwoch, 08.11.2006, 15:00 – 16:30 Uhr, Heisenbergstr. 3, 2R4

Aufgabe 1

- a) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie für den Übergang



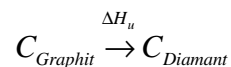
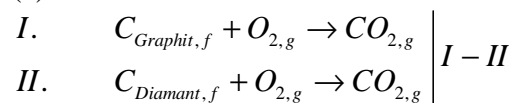
Diese Reaktion ist für eine direkte kalorimetrische Messung der Reaktionswärme ungeeignet. Die Verbrennung von Graphit zu Diamant kann hingegen sehr leicht untersucht werden. Die Messung der Reaktionsenthalpie liefert:



- b) Ist Diamant unter Standardbedingungen stabil oder metastabil? Erläutern Sie dies unter Zuhilfenahme des Ergebnisses aus Aufgabenteil a).

Lösung

(a)



$$\Delta H_u = \Delta H_I - \Delta H_{II} = +1,88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ endotherm}$$

(b)

metastabil unter Standardbedingungen

Diamanten entehen unter hohen Drücken im Erdinneren (ca. 60 km Tiefe) aus Graphit.
Langfristig existiert Diamant nur bei hohen T und p (physikochemische Bedingung)

Über Tektonik und Vulkanismus kommt Diamant an Oberfläche. Diamant wandelt wider erwarten nicht spontan in exothermer Reaktion in Graphit um, da hohe Aktivierungsenergie dafür nötig (kovalente Bindung!!!). Auslagerung bei z. B. 1500 °C führt Aktivierungsenergie zu und lässt ihn umwandeln.

Aufgabe 2

- a) Zeigen Sie, dass $dS = \left(\frac{c_V}{T}\right)dT + \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)dV$ gilt.
- b) Zeigen Sie, dass $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = c_p - pV\alpha$ (α : thermischer Ausdehnungskoeffizient) gilt

Lösung

(a)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \stackrel{!}{=} \frac{c_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\beta} dV$$

(i)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{T \partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{T \partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}$$

(ii)

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \stackrel{\text{Maxwell}}{=} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

q.e.d.

(b)

$$dU = TdS - pdV$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \\ &= T \left(\frac{\partial Q}{T \partial T}\right)_p - pV\alpha = c_p - pV\alpha \end{aligned}$$

q.e.d.

.....

Nachtrag zu Aufgabe 2

Frage: warum wird aus $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$ und woher kommt das “-“?

Grund:

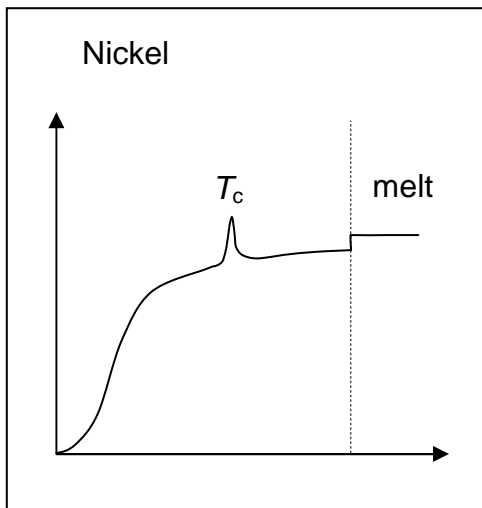
$$Z(x, y) = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial Z}\right)_x = -\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_Z}$$

Aufgabe 3

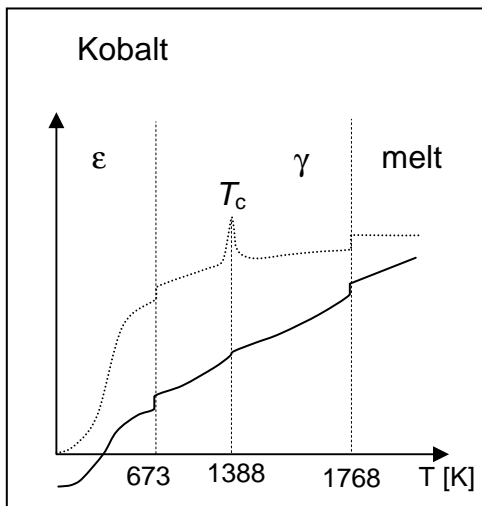
- a) Geben sie für Ni den schematischen Verlauf der $c_p(T)$ -Kurve von $T = 0\text{ K}$ bis 1800 K an, mit
 $T_c = 631\text{ K}$ (Curie-Temperatur)
 $T_m = 1726\text{ K}$ (Schmelzpunkt)
- b) Geben sie für Co den schematischen Verlauf der $c_p(T)$ - und $H(T)$ -Kurve von $T = 0\text{ K}$ bis 2000 K an, mit
 $T_{\varepsilon \rightarrow \gamma} = 673\text{ K}$ (hexagonal \rightarrow kub. flächenz.)
 $T_c = 1388\text{ K}$ (Curie-Temperatur)
 $T_m = 1768\text{ K}$ (Schmelzpunkt)

Lösung

(a)



(b)



Aufgabe 4

- a) Berechnen Sie die Änderungen der Enthalpie und Entropie von γ -Fe, wenn die Temperatur von 1250 K auf 1600 K und der Druck von 1 bar auf 10^4 bar erhöht werden. (Hinweis: im angegebenen Temperatur-Druck-Bereich findet keine Umwandlung statt).
- b) Berechnen Sie c_v bei 1250 K und 1 bar.

Hilfreiche Daten:

$$V_{Fe}^\gamma = 7,31 \frac{cm^3}{mol} \text{ bei } 1250K, \quad \alpha = 0,63 \cdot 10^{-4} \frac{1}{K}$$

$$\beta = 1,10 \cdot 10^{-6} \frac{1}{bar}, \quad c_p^\gamma = 24,2 + 8,28 \cdot 10^{-3} \cdot T \frac{J}{molK} \quad (c_p^\gamma \text{ für } T \geq 1250K)$$

Lösung

(a) ENTHALPIE

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp = TdS + Vdp$$

$$(i) \quad \frac{dH}{dp} = T \frac{dS}{dp} + V$$

$$\text{Maxwell: } \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -V\alpha \text{ in (i) einsetzen}$$

$$\frac{dH}{dp} = -TV\alpha + V = -V(T\alpha - 1)$$

$$(ii) \quad c_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \left(TdS = T \frac{dH}{T} = c_p dT \right)$$

$$dH = c_p dT + V(1 - T\alpha) dp$$

$$\Delta H = \int_{1250K}^{1600K} c_p dT \bigg|_{p_1=10^5 Pa} + \int_{10^5 Pa}^{10^9 Pa} V(1 - T_2\alpha) dp \bigg|_{T_2=1600K}$$

Nebenrechnung für V:

$$V_{Fe}^g \big|_{T_2=1600K} = V_{Fe}^g \big|_{T_1=1250K} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)$$

$$V = V(p) = V_{p_1} \cdot \left[1 - \beta(p - p_1) \right]$$

$$V(p) = V_{Fe}^\gamma \big|_{T_1=1250K, p_1=10^5 Pa} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \cdot \left[1 - \beta(p - p_1) \right]$$

$$\Delta H = \int_{1250 K}^{1600 K} (24,2 + 8,28 \cdot 10^{-3} \cdot T) dT \Big|_{p_1=10^5 Pa} +$$

$$+ \int_{10^5 Pa}^{10^9 Pa} V_{Fe}^\gamma \Big|_{T_1=1250 K, p_1=10^5 Pa} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \cdot [1 - \beta(p - p_1)] (1 - T\alpha) dp \Big|_{T_2=1600 K}$$

$$\Delta H = \left[24,2T + 4,14 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \right]_{1250 K}^{1600 K} +$$

$$+ V_{Fe}^\gamma \Big|_{T_2=1250 K, p_1=10^5 Pa} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \cdot (1 - T_2\alpha) \left[p - \frac{\beta p^2}{2} + \beta p_1 p \right] \Big|_{10^5 Pa}^{10^9 Pa}$$

$$\Delta H = 12599,65 + 6,718 \cdot 10^{-6} \cdot (994501100 - 100000,055) = 19280(,12609) \frac{J}{mol}$$

(a) ENTROPIE

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{c_p}{T} dT - V\alpha dp \quad (2. \text{Hauptsatz, Maxwell})$$

$$\Delta S = \int_{1250 K}^{1600 K} \frac{c_p}{T} dT \Big|_{p_1=10^5 Pa} - \int_{10^5 Pa}^{10^9 Pa} V\alpha dp \Big|_{T_2=1600 K}$$

$$\Delta S = \int_{1250 K}^{1600 K} \frac{c_p}{T} dT \Big|_{p_1=10^5 Pa} - \alpha \cdot V_{Fe}^\gamma \Big|_{T_1=1250 K, p_1=10^5 Pa} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \int_{10^5 Pa}^{10^9 Pa} [1 - \beta(p - p_1)] dp \Big|_{T_2=1600 K}$$

$$\Delta S = \left[24,2 \ln T + 8,28 \cdot 10^{-3} \cdot T \right]_{1250 K}^{1600 K} - \alpha \cdot V_{Fe}^\gamma \Big|_{T_1=1250 K, p_1=10^5 Pa} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \left[p - \frac{\beta p^2}{2} + \beta p_1 p \right] \Big|_{10^5 Pa}^{10^9 Pa}$$

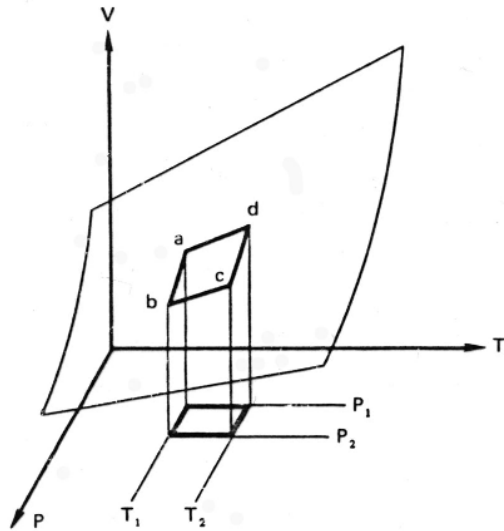
$$\Delta S = (191,79 - 182,92) - 4,5 \cdot 10^{-10} \cdot (994501100 - 100000,055) = 8,42 \frac{J}{mol \cdot K}$$

(b) Wärmekapazität c_v

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 VT}{\beta} = 3,297 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$c_v = c_p - 3,297 = 24,2 + 8,28 \cdot 10^{-3} \cdot 1250 K - 3,297 = 31,253 \frac{J}{mol \cdot K}$$

zu Aufgabe 4



Weg 1: $p_1, T_1 (a) \rightarrow p_1, T_2 (d) \rightarrow p_2, T_2 (c)$

Weg 2: $p_1, T_1 (a) \rightarrow p_2, T_1 (b) \rightarrow p_2, T_2 (c)$

Weg 1

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \Big|_{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} V_{Fe}^\gamma \Big|_{T_1, p_1} \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \cdot [1 - \beta(p - p_1)] (1 - T_2 \alpha) dp \Big|_{T_2}$$

Weg 2

Ich habe keine Möglichkeit der einfachen Berechnung über diesen Weg gefunden.

Da bei Weg 1 von (a) nach (d) die Temperaturabhängigkeit von V nicht einfließt, muss dies von (d) nach (c) berücksichtigt werden! Weiterhin muss V als $V(p)$ ausgedrückt werden. Rechnet man alles durch, bekomme ich für den ersten Summanden 12599,65 und für den zweiten Summanden $6,718 \cdot 10^{-6} \cdot 994401099,945$. Als Ergebnis erhalte ich 19280 J/mol für die Enthalpieänderung.

Nimmt man V nicht als $V(p, T)$ an, erhält man 12599,65 für den ersten Summanden und 6572,5 für den zweiten Summanden und 19172,14 J/mol als Ergebnis für ΔH .

Nimmt man V nicht als $V(p)$ an, erhält man 12599,65 für den ersten Summanden und 6717,4 für den zweiten Summanden und 19317,06 J/mol als Ergebnis für ΔH .

Aufgabe 5

Entwickeln Sie den Ausdruck für c_v für einen Stoff mit folgender Darstellung der freien Enthalpie:

$$G = a + b \cdot T + c \cdot T \cdot \ln T + d \cdot T^2 + e \cdot p^2 + f \cdot T \cdot p + g \cdot p^2$$

Lösung

$$c_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dS} \cdot \frac{dS}{dT} \right)_v = T \cdot \left(\frac{dS}{dT} \right)_v$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -b - c - c \cdot \ln T - 2d \cdot T - f \cdot p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = 2e \cdot p + f \cdot T + 2g \cdot p \quad (\text{nach } p \text{ auflösen und in } S \text{ einsetzen})$$

$$p = \frac{V - f \cdot T}{2e + 2g}$$

$$S = -b - c - c \cdot \ln T - 2d \cdot T - f \cdot \frac{V - f \cdot T}{2e + 2g}$$

$$\frac{dS}{dT} = -\frac{c}{T} - 2d + \frac{f^2}{2(e+g)}$$

$$\Rightarrow c_v = T \cdot \left(\frac{dS}{dT} \right)_v = -c - 2d \cdot T + \frac{f^2}{2(e+g)} \cdot T$$

Aufgabe 6

Überprüfen Sie, ob die Funktion $Z(x,y)$ eine Zustandsfunktion ist

$$Z(x,y) = -\frac{1}{2} \ln\left(\frac{y^2}{x^2 + y^4}\right) + 100$$

Lösung

Prüfung des Satzes von Schwartz (Kreuzableitung)

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = -\frac{y^4}{x \cdot (x^2 + y^4)}, \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = -\frac{4 \cdot x \cdot y^3}{(x^2 + y^4)^2}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial y} = \frac{2y^3}{x^2 + y^4}, \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = -\frac{4 \cdot x \cdot y^3}{(x^2 + y^4)^2}$$