

6. Übungsblatt (zu bearbeiten bis 15.06.2009)

29. Joule-Thomson-Effekt

- a) Geben Sie an, ob Erwärmung oder Abkühlung eintritt, wenn H_2 bzw. N_2 bei $T_0 = 298\text{ K}$ durch eine Drossel expandieren! Berechnen Sie explizit die entsprechenden differentiellen Joule-Thomson-Koeffizienten $(\partial T/\partial p)_H$ bei T_0 und benutzen Sie dazu die tabellierten van-der-Waals-Konstanten a und b und Wärmekapazitäten c_p .
- b) Erklären Sie durch anschauliche Interpretation der Konstanten a und b , warum sich die Gase unterschiedlich verhalten!
- c) Auf welche Temperatur müsste man Wasserstoff mindestens abkühlen, damit die Expansion zu einer Abkühlung führt?

	a in $\text{J}\cdot\text{m}^3/\text{mol}^2$	b in m^3/mol	c_p in $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
H_2	0.0247	$2.65\cdot 10^{-5}$	28.84
N_2	0.137	$3.86\cdot 10^{-5}$	28.87

d*) Zeigen Sie, dass sich mit einer *reversiblen* adiabatischen Expansion eine stärkere Abkühlung erreichen lässt als durch den Joule-Thomson-Effekt. Warum benutzt man trotzdem nicht die reversible Expansion zur Gasverflüssigung? *Hinweis:* Benutzen Sie die Tabellenwerte für c_p und berechnen Sie den zugehörigen differentiellen Temperaturkoeffizienten $(\partial T/\partial p)_{Q=0}$ für die reversible Expansion für $T_0 = 298\text{ K}$ und $p_0 = 1\text{ bar}$, indem Sie für diese Berechnung ideales Verhalten der Gase annehmen. Weshalb ist diese Näherung *hier* sinnvoll?

30. Mischungsentropie

- a) Berechnen Sie die Änderung der Entropie, die auftritt, wenn 2 mol H_2 und 3 mol N_2 , die zuvor gleiche Temperatur und gleichen Druck hatten, gemischt werden. Welchen Wert hat die mittlere molare Mischungsentropie? Die Bedingungen (p und T) seien so gewählt, dass ideales Verhalten der Gase angenommen werden kann.
- b*) Untersuchen Sie die Abhängigkeit der mittleren molaren Mischungsentropie einer binären idealen Mischung vom Molenbruch einer der Komponenten! Zeigen Sie mit Hilfe einer Extremwertbetrachtung (1. und 2. Ableitung), dass die Mischungsentropie bei $x_1 = x_2 = 0.5$ maximal ist! Stellen Sie die Mischungsentropie in einem Diagramm $\overline{\Delta S}_{id}$ vs. x_1 dar. Begründen Sie die Lage des Maximums mit Hilfe der Statistischen Thermodynamik.

31. Leiten Sie den allgemeinen Ausdruck für den Joule-Thomson-Koeffizienten

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \text{ aus der charakteristischen Funktion für die Enthalpie,}$$

$dH = TdS + Vdp$, her. Verwenden Sie dabei das totale Differential der Entropie $S = S(p, T)$ sowie eine geeignete Maxwellsche Gleichung.

32. Freie Enthalpie und chemisches Potential

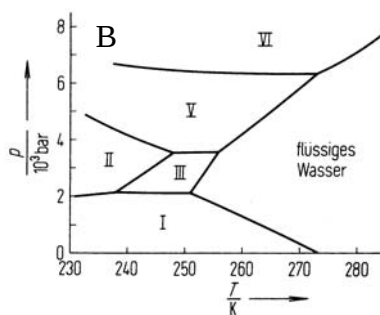
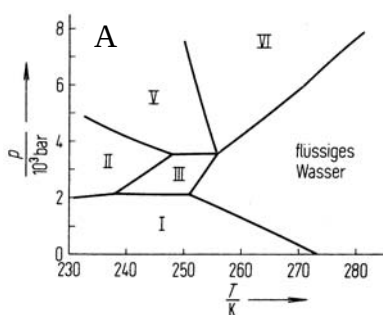
- a) Wie ändert sich jeweils das chemische Potential eines idealen monoatomaren Gases, wenn es (i) bei 298 K isotherm-reversibel von 1 bar auf 20 bar komprimiert wird bzw. (ii*) isobar von 298 K auf 398 K erwärmt wird?

b) Berechnen Sie die Änderung der Freien Enthalpie bei einer reversiblen isothermen Kompression von 14 g N₂ bei 300 K von 1.0 bar auf 3.0 bar! Nehmen Sie dazu an, dass sich das Gas ideal verhält und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem entropischen Beitrag zur Änderung von G, d.h. mit dem Produkt $T \cdot \Delta S$!

c) Bei 298 K und $p = 1.01$ bar beträgt die Freie Reaktionsenthalpie für die Umwandlung von rhombischen in monoklinen Schwefel 75.3 J mol⁻¹. Welche der beiden Modifikationen ist unter diesen Bedingungen stabil? Das molare Volumen des rhombischen Schwefels beträgt 16.31 cm³mol⁻¹, das des monoklinen 15.51 cm³mol⁻¹. Unter welchem Mindestdruck wird bei 298 K die andere Phase stabil?

33. GIBBSsche Phasenregel

a) Zeigen Sie anhand der Phasenregel, dass bei einem reinen Stoff nicht vier verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen können. Welches der beiden unten dargestellten Phasendiagramme von Wasser muss also falsch sein?



b*) Betrachten Sie das chemische Gleichgewicht $\text{CaCO}_3(\text{s}_1) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}_2) + \text{CO}_2$, bei dem CaCO₃ und CaO jeweils reine feste Phasen konstanter Zusammensetzung ($x_i = 1$) bilden. Wie viele Freiheiten besitzt dieses System, solange alle drei Phasen (2 feste und eine gasförmige) vorhanden sind?

34. Kolligative Eigenschaften

a) Liegt Benzoesäure (C₆H₅COOH) in Benzol als Monomer oder Dimer vor? Zur Klärung dieser Frage wurde gemessen, welche Gefrierpunktniedrigung 2.453g Benzoesäure in 250 g Benzol hervorrufen (0.2048 K). Bestimmen Sie unter Verwendung der Schmelztemperatur (278.69 K) und der Schmelzwärme (9.8663 kJ/mol) von Benzol die Molmasse der gelösten Teilchen. Erklären Sie das Ergebnis mit Hilfe eines Strukturvorschlags. Welches Ergebnis erwarten Sie für ein stärker polares Lösungsmittel?

b) Wie viele Atome enthält ein Schwefelmolekül? Werten Sie zur Beantwortung der Frage folgendes Experiment aus: Werden 0.563 g Schwefel in 40 g Schwefelkohlenstoff (CS₂) gelöst, so tritt eine Siedepunktserhöhung von 0.127 K ein. Die Siedetemperatur von CS₂ beträgt 319.2 K und die Verdampfungsenthalpie 27.7 kJ/mol.

c*) Die Molmasse einer Polyvinylchlorid-Probe soll bestimmt werden. Dazu werden 4.0 g des Polymers in 1000 ml Dioxan gelöst und der osmotische Druck der Lösung gemessen (66.52 Pa bei 300 K).

Bei den mit * gekennzeichneten Aufgabenteilen handelt es sich um freiwillige Zusatzaufgaben.