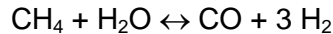


Übungsblatt 5

Aufgabe 5.1 (Gleichgewichtskonstante)

Die Herstellung von Synthesegas ist für eine Vielzahl von großtechnisch bedeutsamen Reaktionen (z.B. für die Ammoniaksynthese) essentiell:

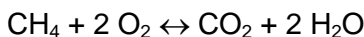


- Berechnen Sie mit statistischen Methoden die Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion bei 400 und 1000K.
- Welche Temperatur schlagen Sie im Hinblick auf die Gleichgewichtskonstante für einen solchen Prozess vor?
- Muss man für den Reaktor bei 400 K eine Heizung oder eine Kühlung vorsehen?
- Sollte man bei hohem oder niedrigem Druck arbeiten?
- Welche möglichen Nebenreaktionen erwarten Sie?

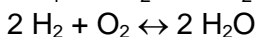
Die statistischen Berechnungen können in der Näherung des starren Rotators bzw. des harmonischen Oszillators durchgeführt werden, wobei die folgenden spektroskopischen Daten verwandt werden sollen:

	σ	$\theta_{\text{rot}} [\text{K}]$	$\tilde{\nu}_0 [\text{cm}^{-1}]$	$g_{e,0}$
H ₂	2	85.36	4400.4	1
CO	1	2.766	2163.5	1
CH ₄	12	$\theta_A = \theta_B = \theta_C = 7.6$	2917 1534 (2-fach entartet.) 3019 (3-fach entartet.) 1306 (3-fach entartet.)	1
H ₂ O	2	$\theta_A = 39.6$ $\theta_B = 21.1$ $\theta_C = 13.7$	3657 1595 3756	1

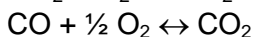
Die Verbrennungswärmen der folgenden Reaktionen sind bombenkalorimetrisch bestimmt bei 400 K bestimmt worden:



$$\Delta H_r = -801.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_r = -485.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H_r = -283.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Hieraus erhalten Sie $\Delta H_r^0(400 \text{ K})$ für die obige Reaktion. Für jede Komponente aus (1) gilt nun:

$$H^0(T) - U^0(T=0) = \frac{3}{2}RT + RT + \sum_{j=1}^{3N-5} \frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} + RT \quad \text{für ein lineares Molekül}$$

$$H^0(T) - U^0(T=0) = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + \sum_{j=1}^{3N-6} \frac{R\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1} + RT \quad \text{für ein nicht lineares Molekül}$$

hieraus kann die Innere Energie der Reaktion $\Delta_r U^0$ bei 0 K ausgerechnet werden, die den gemeinsamen Nullpunkt der benötigten Zustandssummen gewährleisten kann.

Aufgabe 5.2: Einstein Modell des Festkörpers

- Leiten Sie, ausgehend von der Zustandssumme des harmonischen Oszillators, die Beziehung für die Entropie eines einatomigen Festkörpers nach dem Einsteinmodell her.
- Zeigen Sie, dass für hohe Temperaturen die Entropie durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$S_{\text{vib}} = 3Nk_b \left\{ \ln \left(\frac{k_b T}{h\nu} \right) + 1 \right\}$$

- Liefert die Nullpunktsenergie einen Beitrag zur Entropie?
- Zeigen Sie, dass für hohe Temperaturen die Dulong-Petit'sche Regel ($c_{v,m} = 3R$) erfüllt ist.

Physikalische Chemie III (Statistik und Grundlagen der Spektroskopie)
WS 08/09 (Libuda/Gottfried)

Aufgabe 5.3

Bei 20 K hat Kupfer eine molare Wärmekapazität c_v von $0.48 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Berechnen Sie zunächst die Debye-Temperatur von Kupfer mit Hilfe der T^3 -Näherung für niedrige Temperaturen und bestimmen Sie dann den Wert von c_v bei 200 K. Wenden Sie analog zur Vorlesung eine geeignete Näherung auf den Integranden an!

Aufgabe 5.4

Die Wechselwirkungsenergie V zwischen den beiden CH_3 -Gruppen in Ethan hängt vom Drehwinkel φ ab. Die Abbildung zeigt $V(\varphi)$, wobei V_0 die Energie ist, welche bei einer Verdrehung der Gruppen gegeneinander um 120° zu überwinden ist. Er beträgt etwa 12 kJ/mol . Für $kT \ll V_0$ führen die CH_3 -Gruppen sog. Torsionsschwingungen gegeneinander aus, für $kT \gg V_0$ kommt es zur freien Rotation der Gruppen gegeneinander.

a) Geben Sie für beide Grenzfälle den maximalen Betrag dieser inneren Bewegung in Ethan zur Wärmekapazität nach dem Gleichverteilungssatz an.

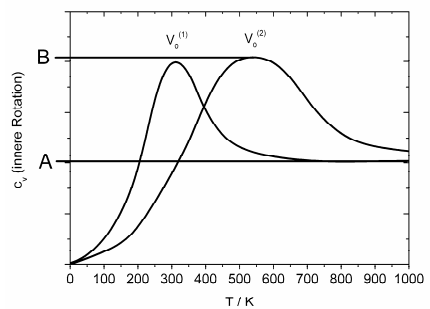
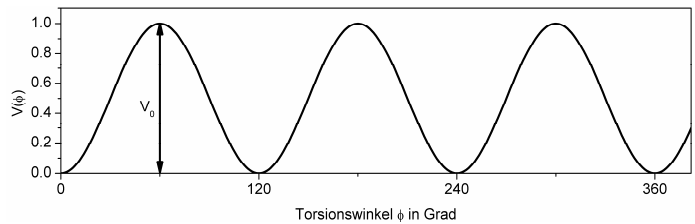
b) Die nebenstehende Abbildung zeigt qualitativ den Beitrag der beschriebenen inneren Bewegung zur Wärmekapazität

c_v als Funktion der Temperatur für zwei verschiedene Werte von V_0 . Geben Sie A und B als Vielfache von R an. Welches V_0 hat den größeren Betrag? Zeichnen Sie die Kurve für $V_0 = 0$ ein.

c) Diskutieren Sie die experimentell gefundenen Beiträge der molekularen Rotation einschließlich der beschriebenen inneren Rotation zur Wärmekapazität für $kT \gg V_0$:

$$c_v^{\text{rot}} = 3/2 R \text{ für } \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-H}$$

$$c_v^{\text{rot}} = 2 R \text{ für } \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3.$$



Geben Sie im Hochtemperaturlimit, d.h. bei $T \gg \Theta_{\text{vib}}^{(i)}$ für alle i , den Beitrag der Schwingungen zur Wärmekapazität für beide Moleküle an.