

Übungsaufgaben VIII, von 12.06.2001

Musterlösungen

1.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T$$

$$\Rightarrow p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; \quad \text{für ein reales Gas}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right)\right)_V = \frac{R}{V}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}; \quad \text{für ein ideales Gas}$$

da $b \geq 0$

$$\frac{R}{V} \geq \frac{R}{V - b}$$

größere Entropieänderung bei realen Gas

2.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}; \text{Definition}$$

Für eine reine Substanz ist $G = n \cdot G_m$

$$\rightarrow \mu = \left(\frac{\partial n G_m}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m$$

Es gilt: $dG = -S \cdot dT + V \cdot dp$

Für konstante Temperatur $\rightarrow dT=0$

$$\rightarrow \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V \cdot dp$$

$$\text{ideales Gas} \rightarrow \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \cdot dp = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\Delta G_m = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

\rightarrow Änderung von μ bei Druckerhöhung + konstante Temperatur

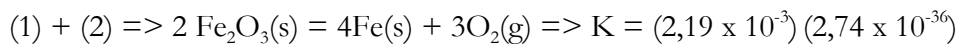
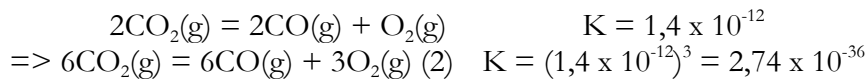
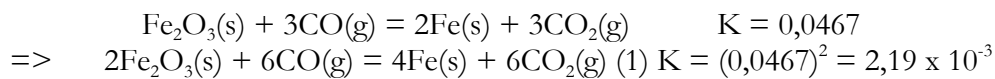
$$\Delta\mu = \Delta G_m = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta\mu = 8.314 \cdot \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 478.15 \cdot \text{K} \cdot \ln\left(\frac{85 \text{ kPa}}{45 \text{ kPa}}\right)$$

$$= 2.528 \text{ kJ/mol}$$

3.

Wenn Reaktionen addiert werden, werden die Gleichgewichtskonstanten multipliziert.



$$K = 6,01 \times 10^{-39} = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p}\right)^3 \Rightarrow p_{\text{O}_2} = 1,82 \times 10^{-13} \text{ bar}$$

4.

$$a) G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$G_A = 2\text{mol} \times (\mu_{\text{H}_2} + RT \ln 2) + 4\text{mol} \times (\mu_{\text{N}_2} + RT \ln 3)$$

$$G_E = 2\text{mol} \times \left(\mu_{\text{H}_2} + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p} \right) + 4\text{mol} \times \left(\mu_{\text{N}_2} + RT \ln \frac{p_{\text{N}_2}}{p} \right)$$

$$\text{Gesamtvolumen: } V = V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = \frac{2\text{mol} \times RT}{2\text{atm}} + \frac{4\text{mol} \times RT}{3\text{atm}} = \frac{7}{3} RT$$

$$\text{Partielle Drücke: } p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V} = \frac{2RT}{\frac{7}{3} RT} = 0,86 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} RT}{V} = \frac{4RT}{\frac{7}{3} RT} = 1,71 \text{ atm}$$

$$G_E - G_A = \Delta G_M = -3,94RT$$

$$b) \text{ Maxwell Relation: } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S \Rightarrow \Delta S_M = - \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial T} \right)_{p, n_{\text{H}_2}, n_{\text{N}_2}} = - \frac{\partial}{\partial T} (-3,94RT)$$

$$\Delta S_M = 3,94R = 32,7 \text{ JK}^{-1}$$

$$c) \Delta G_M = -3,94RT = -9,8 \text{ kJ}$$