

LÖSUNG 15 CHEMISCHES POTENTIAL, ARBEIT, WÄRME

1. Der Druck auf Meereshöhe durch die Atmosphäre ist eine allen bekannte Grösse, er kommt durch die gesamte Luftmasse über der Oberfläche zustande. Die ursprüngliche Definition des Standarddruckes basierte auf dieser natürlichen Kraft pro Fläche: $p^\circ(\text{alt}) = p(\text{Meereshöhe}) = 1 \text{ atm} = 101'325 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$. Nach Newton ist die Kraft eine Masse mal eine Beschleunigung, die Erdbeschleunigung g , welche für die geringe Höhe der Erdatmosphäre als konstant angesehen werden kann. Für den Druck, p , und daraus für die den Druck erzeugende Masse, m , ergeben sich:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A}, \quad m = \frac{p \cdot A}{g}$$

Werte für die Erdbeschleunigung, g , und für die Erdoberfläche, A , findet man vielerorts, z.B. in «Physikalische Konstanten», S. 10A-19 oder «Formeln und Tafeln»: $g = 9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$, $A_{\text{Erde}} = 5.10 \cdot 10^{14} \text{ m}^2$. Die Masse der gesamten Lufthülle ergibt:

$$m_{\text{Luft}} = \frac{1.01 \cdot 10^5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \cdot 5.10 \cdot 10^{14} \text{ m}^2}{9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}} = 5.25 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

Um daraus die Massenanteile, w_B , der 4 wichtigsten Luftkomponenten zu berechnen, benötigen wir deren molare Massen, M_B , und deren Stoffmengenanteile, y_B .

$$w_J = \frac{y_J \cdot M_J}{\sum_{J=A}^D y_J \cdot M_J}$$

Einsetzen der zugehörigen Werte für A = N₂, B = O₂, C = Ar, D = CO₂ ergibt:

$$w_{\text{N}_2} = \frac{0.78 \cdot 28.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{(0.78 \cdot 28.0 + 0.21 \cdot 32.0 + 0.01 \cdot 39.9 + 3.6 \cdot 10^{-4} \cdot 32) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.754$$

$$w_{\text{O}_2} = \frac{0.21 \cdot 32.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{29.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.232; \quad w_{\text{Ar}} = 0.0138; \quad w_{\text{CO}_2} = 5.47 \cdot 10^{-4}$$

Die Masse jeder Komponente B in der Luft berechnet sich aus ihrem Massenanteil, w_B , und der Gesamtmasse der Luft:

$$m_{\text{N}_2} = w_{\text{N}_2} \cdot m_{\text{Luft}} = 0.754 \cdot 5.25 \cdot 10^{18} \text{ kg} = 3.96 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

$$m_{\text{O}_2} = 0.232 \cdot 5.25 \cdot 10^{18} \text{ kg} = 1.22 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

$$m_{\text{Ar}} = 7.25 \cdot 10^{16} \text{ kg}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 2.87 \cdot 10^{15} \text{ kg}$$

2. Gleichsetzen der chemischen Potentiale des Gases und der reinen Flüssigkeit ergibt den Sättigungsdampfdruck bei $T = 298 \text{ K}$

$$\ln \frac{p^*}{p^\circ} = \frac{\mu_1^\circ - \mu_g^\circ}{R \cdot T} = \frac{(6.4 - 16.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = -3.92$$

$$\frac{p^*}{p^\circ} = 1.98 \cdot 10^{-2}$$

a) $p^*(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

b) $\frac{\rho_{\text{Oktan}}}{p^\circ} \propto \frac{n_{\text{Oktan, g}}}{n^\circ} \propto \frac{V_{\text{Oktan, g}}}{V^\circ} \Rightarrow V_{\text{Oktan, g}} = V^\circ \cdot \frac{\rho_{\text{Oktan}}}{p^\circ} = 1 \text{ m}^3 \cdot 0.02$

$$\text{vol\%}(\text{Oktan, g}) = \frac{V_{\text{Oktan, g}}}{V^\circ} \cdot 100\% = 2\% \quad \text{vol\%}(\text{Oktan, g}) = 2\%$$

c) Der erreichte Sättigungsdruck liegt innerhalb des Explosionsbereiches !

a) $\Delta n_{\text{Oktan, l}} = -\Delta n_{\text{Oktan, g}} = -\frac{\rho_{\text{Oktan}} \cdot V_{\text{Garage}}}{R \cdot T} = -\frac{1.98 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 75 \text{ m}^3}{2.5 \cdot 10^3 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1}} = -60 \text{ mol}_{\text{Oktan}}$

b) $\Delta V_{\text{Oktan, l}} = \frac{\Delta n_{\text{Oktan, l}} \cdot M_{\text{Oktan, l}}}{\rho_{\text{Oktan, l}}} = -\frac{60 \text{ mol} \cdot 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{703 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}} = -9.7 \text{ dm}^3_{\text{Oktan, l}}$

ca. 10 Liter hat er verloren!

3. Calcit, weil Calcit die *kleinere* Standard-Gibbsenergie (chemisches Standardpotential) hat, d.h. bei der Strukturumwandlung $\text{CaCO}_3(\text{Aragonit}) \Rightarrow \text{CaCO}_3(\text{Calcit})$ verringert sich der Energieinhalt des Systems, was ein spontaner Vorgang ist. Aus demselben Grund ist Graphit thermodynamisch stabiler als Diamant und hat auch den kleineren Sättigungsdampfdruck als Diamant.

Hinweis zu der Grösse von Zahlen: Eine Zahl a ist kleiner als b , wenn auf der Zahlengeraden a links von b liegt, und die Zahlengerade von $-\infty$ (links) über Null nach $+\infty$ (rechts) geht. Man verwechselt bei negativen Zahlen oft den Wert des Betrags der Zahl mit dem Wert der Zahl!

4. a) (i) $\Delta_r G^\circ = -1 \cdot (-237.13) + 1 \cdot (-157.24) + 0 = +79.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$

$$K = 10^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{5.708 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 10^{\frac{-79.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{5.708 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 10^{-14.00}$$

(ii) $\Delta_r G^\circ = -(-237.13) + 0 + 0 = +237.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$; $K = 10^{-41.54}$

b) (i) $K = \frac{a_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot a_{\text{OH}^-, \text{aq}}}{a_{\text{H}_2\text{O, l}}} = \frac{\frac{c_{\text{H}^+, \text{aq}}}{c^\circ} \cdot \gamma_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot \frac{c_{\text{OH}^-, \text{aq}}}{c^\circ} \cdot \gamma_{\text{OH}^-, \text{aq}}}{1} \quad \gamma_{\text{H}^+, \text{aq}} = \gamma_{\text{OH}^-, \text{aq}} = 1; \quad c_{\text{OH}^-, \text{aq}} = c_{\text{H}^+, \text{aq}}$

damit wird: $K = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})]^2}{(c^\circ)^2} = 10^{-14.00} \quad [\text{H}^+(\text{aq})] = [\text{OH}^-(\text{aq})] = 10^{-7.00} \cdot c^\circ$

$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 7.00 \quad \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = 7.00$

$$(ii) \quad K = \frac{a_{\text{H}_2, \text{g}} \cdot a_{\text{O}_2, \text{g}}}{a_{\text{H}_2\text{O}, \text{l}}} = \frac{\rho_{\text{H}_2}}{\rho^\circ} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{O}_2}}{\rho^\circ}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{mit } \rho_{\text{H}_2} = 2\rho_{\text{O}_2}$$

$$\text{wird: } K = \frac{2\rho_{\text{O}_2}}{\rho^\circ} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{O}_2}}{\rho^\circ}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\rho_{\text{O}_2}}{\rho^\circ}\right)^{\frac{3}{2}}; \quad \frac{\rho_{\text{O}_2}}{\rho^\circ} = \left(\frac{K}{2}\right)^{\frac{2}{3}} = 10^{-27.9}$$

$$\rho_{\text{O}_2} = 10^{-27.9} \text{ bar}; \quad \rho_{\text{H}_2} = 10^{-27.6} \text{ bar};$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}, \text{l}} = \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = 1$$

- c) Es gilt im Gleichgewicht mit flüssigem Wasser **immer**: $(\rho_{\text{H}_2}/\rho^\circ) \cdot (\rho_{\text{O}_2}/\rho^\circ)^{1/2} = K$; wird aber einer der Partialdrücke durch äussere Bedingungen (Atmosphäre) vorgegeben, so gilt nicht mehr $\rho_{\text{H}_2} = 2 \cdot \rho_{\text{O}_2}$, sondern in unserm Beispiel: $\rho_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ bar}$. Eingesetzt in den Gleichgewichtsausdruck wird:

$$\frac{\rho_{\text{H}_2}}{\rho^\circ} = \frac{K}{\left(\frac{\rho_{\text{O}_2}}{\rho^\circ}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{10^{-41.54}}{\sqrt{\frac{0.21 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}}} = 10^{-41.2} \quad \rho_{\text{H}_2} = 10^{-41.2} \text{ bar}$$

- d) Die 2 Gleichungen in der Aufgabenstellung lassen sich addieren zu:



Mit der Bedingung $[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = [\text{H}^+(\text{aq})]$ erhält man für die Protonenkonzentration:

$$\frac{[\text{H}^+(\text{aq})]}{c^\circ} = \left(K \cdot \frac{\rho_{\text{CO}_2}}{\rho^\circ} \cdot 1\right)^{\frac{1}{2}} = \left(10^{-7.83} \cdot 10^{-3.44}\right)^{\frac{1}{2}} = 10^{-5.64}$$

Der pH von Wasser, das mit sauberer Luft im Gleichgewicht steht, beträgt ca. 5.6.

Derselbe pH-Wert ergibt sich graphisch als Schnittpunkt der Geraden $\log[\text{H}^+]$ (Steigung = -1) und $\log[\text{HCO}_3^-]$ (Steigung = +1). Der pK-Wert obiger Reaktion von $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ mit $\text{CO}_2(\text{g})$ ist 7.83, der Logarithmus des Kohlendioxidpartialdruckes ist -3.44.

5. Luft kostet nichts und ist überall verfügbar, wäre deshalb ideal, aber Wasser ist sehr billig, leicht verfügbar und zeichnet sich aus durch eine ausserordentlich grosse *spezifische* Wärmekapazität, d.h. zwischen 0 °C und 100 °C kann es sehr viel Wärme aufnehmen pro kg (grosse molare Wärmekapazität *und* kleine Molmasse).

6. Die Arbeit gegen Vakuum ist null Joule s.Gl. (10-14).

7. a) Die Zustandsfunktion für das Volumen der idealen Gase ist: $V = V(T, p, n)$

- b) Die Funktionsgleichung des Volumens idealer Gase ist:

$$V = R \cdot \frac{T \cdot n}{p}$$

- c) Wir schreiben die Ableitung der Funktion nach 1 Variablen bei Konstanz aller anderen Variablen – diese Ableitung beschreibt die Empfindlichkeit der Funktionsgrösse (hier V) auf eine Änderung dieser Variablen – und multiplizieren diese mit der infinitesimal kleinen Variablenänderung. Die Dimension dieses Produktes ist immer gleich der der Funktionsgrösse. Dasselbe machen wir für alle Zustandsvariablen und addieren diese Summanden; jeder infinitesimal kleine Summand ändert die Funktionsgrösse (V) um einen infinitesimalen Wert, aber die Summe einer endlichen Anzahl infinitesimaler Änderungen ist immer noch infinitesimal klein (dV).

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

- d) Die oben stehende allgemeine Form des totalen Differentials lässt sich immer herstellen, auch dann, wenn keine Funktionsgleichung bekannt ist. Sie gilt für Festkörper, für Flüssigkeiten, für reale Gase wie für ideale Gase und ebenso für beliebige Mischungen. Ist aber eine explizite und ableitbare Funktionsgleichung bekannt (wie bei idealen Gasen), so lässt sich die partielle Ableitung nach jeder Variablen ausrechnen nach den Ableitungsregeln. Für jede einzelne Ableitung sind alle andern Variablen als Konstanten zu behandeln. Die 3 partiellen Ableitungen der Funktionsgleichung (s. b)) nach den 3 Variablen ergeben:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = R \cdot \frac{n}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} = -R \cdot \frac{T \cdot n}{p^2}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = R \cdot \frac{T}{p}$$

Einsetzen der erhaltenen Ausdrücke anstelle der Differentialquotienten in c) ergibt:

$$dV = R \cdot \left(\frac{n}{p} \cdot dT - \frac{T \cdot n}{p^2} \cdot dp + \frac{T}{p} \cdot dn \right)$$

- e) Das Bisherige, c) und d), war ein mathematisches Konstrukt (aber ein elegantes!), praktisch durchführbar sind nur *reale* Änderungen in den Zustandsvariablen. Der Übergang von der infinitesimalen zur realen Änderung erfolgt durch Integration der ganzen Gleichung; beide Seiten integrieren und die laut d) konstanten Variablen in jedem Term *vor* das Integral nehmen, ergibt mit den Integrationsgrenzen 1 bis 2 die Integralgleichung unten. Man beachte insbesondere die Werte der Konstanten T , p und n : Im 1. Integral sind p und n noch auf dem Wert 1, T geht von T_1 bis T_2 , im 2. Integral ist die bereits integrierte Variable, T (jetzt Konstante), auf dem Wert 2, die noch nicht integrierte, n , noch auf n_1 und die zu integrierende, p , geht von p_1 bis p_2 :

$$\int_{V_1(T_1, p_1, n_1)}^{V_2(T_2, p_2, n_2)} dV = R \cdot \left(\frac{n_1}{p_1} \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT - T_2 \cdot n_1 \cdot \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p^2} + \frac{T_2}{p_2} \cdot \int_{n_1}^{n_2} dn \right)$$

Obige Gleichung ist vollständig und korrekt, aber wir können die Integrale auch lösen:

$$V_2(T_2, p_2, n_2) - V_1(T_1, p_1, n_1) = R \cdot \left(\frac{n_1}{p_1} \cdot (T_2 - T_1) + T_2 \cdot n_1 \cdot \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) + \frac{T_2}{p_2} \cdot (n_2 - n_1) \right)$$

Nimmt man das bekannte Anfangsvolumen V_1 nach rechts und setzt dafür die Funktionsgleichung mit T_1, p_1 und n_1 ein und rechnet in der äusseren Klammer die Summen aus, erhält man

$$V_2(T_2, p_2, n_2) = R \cdot \left[\frac{T_1 \cdot n_1}{p_1} + \frac{T_2 \cdot n_1}{p_1} - \frac{T_1 \cdot n_1}{p_1} + \frac{T_2 \cdot n_1}{p_2} - \frac{T_2 \cdot n_1}{p_1} + \frac{T_2 \cdot n_2}{p_2} - \frac{T_2 \cdot n_1}{p_2} \right]$$

Nach Addition aller gleichen Terme bleibt das erwartete Resultat:

$$V_2 = R \cdot \frac{T_2 \cdot n_2}{p_2}$$

welches wir zwar gleich zu Beginn hätten aufschreiben können, das auf diesem Weg aber vielleicht anschaulich zeigt, dass der Umgang mit partiellen Differentialen, totalem Differential und Integrieren eine durchaus transparente Sache ist:

8. Abkürzungen:
- E Eis; EW: Eiswasser (das zu Wasser geschmolzene Eis);
 - W Whisky/Wasser
 - θ_1 Temperatur des Whiskys am Anfang $\theta_1 = 20 \text{ °C}$ (oder $T_1 = 293 \text{ K}$)
 - $\Delta\theta_F$ Eis von -18 °C auf 0 °C erwärmen
 - θ Temperatur der Mischung, gesuchte Grösse: $\theta = ?$ (oder $T = ?$)

Das System ist adiabatisch, also gilt: $q_p = \Delta H_{\text{tot}} = 0$: Die *Wärmeaufnahme* des Eises bis zu seiner Schmelztemperatur ($q > 0$) plus diese des Schmelzens ($q > 0$) plus das Erwärmen dieses Eiswassers auf die Endtemperatur ($q > 0$) plus die *Wärmeabgabe* ($q < 0$) des Whiskys ist null; dasselbe als Gleichung formuliert lautet:

$$\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_E + \Delta_{\text{fus}} H_E + \Delta H_{\text{EW}} + \Delta H_W = 0$$

Für die einzelnen Summanden können wir die Enthalpien (Enthalpieänderungen) als Produkt der Stoffmenge, der Wärmekapazität und der Temperaturänderung beschreiben:

$$\begin{aligned} \Delta H_E &= n_E \cdot C_{\rho, E}^\circ \cdot \Delta T_E = n_E \cdot M_E \cdot c_{\rho, E}^\circ \cdot \Delta T_E \\ \Delta_{\text{fus}} H_E &= n_E \cdot \Delta_{\text{fus}} H_E^\circ \\ \Delta H_{\text{EW}} &= n_E \cdot C_{\rho, W}^\circ \cdot (T - 273 \text{ K}) \\ \Delta H_W &= n_W \cdot C_{\rho, W}^\circ \cdot (T - T_1) \end{aligned}$$

Da wir nur *Temperaturdifferenzen* haben, können wir ebensogut mit der Celsiuskala in θ rechnen, wie mit der Kelvinskala, denn es gilt:

$$\frac{\Delta\theta}{\text{°C}} = \frac{\Delta T}{\text{K}}$$

weiter sind:

$$n_E = \frac{V_E \cdot \rho_E}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{und} \quad n_W = \frac{V_W \cdot \rho_W}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$n_E (C_{\rho, E}^\circ \cdot \Delta\theta_E + \Delta_{\text{fus}} H_{m, E}) + \theta \cdot C_{\rho, W}^\circ (n_E + n_W) - \theta_1 \cdot n_W \cdot C_{\rho, W}^\circ = 0$$

$$\theta = \frac{\theta_1 \cdot n_W \cdot C_{\rho, W}^\circ - n_E (C_{\rho, E}^\circ \cdot \Delta\theta_E + \Delta_{\text{fus}} H_{m, E})}{C_{\rho, W}^\circ (n_E + n_W)} = 6.11 \text{ °C}$$