

LÖSUNG 17 THERMODYNAMIK I UND II

1. Zu jeder Spezies der Reaktionsgleichung schreibe ich die zugehörigen Standardwerte der Gibbsenergie, $G_B^\circ(T_R)$, der Enthalpie, $H_B^\circ(T_R)$, der Entropie, $S_B^\circ(T_R)$ und, falls benötigt, der Wärmekapazität bei konstantem Druck, $C_{p,B}^\circ(T_R)$ und rechts davon die Standard-Reaktionswerte bei T_R :



$G_B^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1128.8	-394.36	-237.13	-553.58	-586.77	$\Delta_r G^\circ = +33.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$H_B^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-1206.9	-393.51	-285.83	-542.83	-691.99	$\Delta_r H^\circ = -40.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$S_B^\circ/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	92.9	213.74	69.91	-53.1	91.2	$\Delta_r S^\circ = -247.25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

a)
$$\Delta_r G^\circ = \sum_J \nu_J \cdot G_J^\circ \quad \text{siehe Gleichung (10-137)}$$

$$\Delta_r G^\circ = -1 \cdot (-1128.8) - 1 \cdot (-394.36) - 1 \cdot (-237.13) + (-553.58) + 2 \cdot (-586.77) = 33.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b)
$$\Delta_r H^\circ = \sum_J \nu_J \cdot H_J^\circ \quad \text{siehe Gleichung (10-46)}$$

$$\Delta_r H^\circ = -1 \cdot (-1206.9) - 1 \cdot (-393.51) - 1 \cdot (-285.83) + (-542.83) + 2 \cdot (-691.99) = -40.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

c)
$$\Delta_r S^\circ = \sum_J \nu_J \cdot S_J^\circ \quad \text{siehe Gleichung (10-77)}$$

$$\Delta_r S^\circ = -1 \cdot (92.9) - 1 \cdot (213.74) - 1 \cdot (69.91) + 1 \cdot (-53.1) + 2 \cdot (91.2) = -247.25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

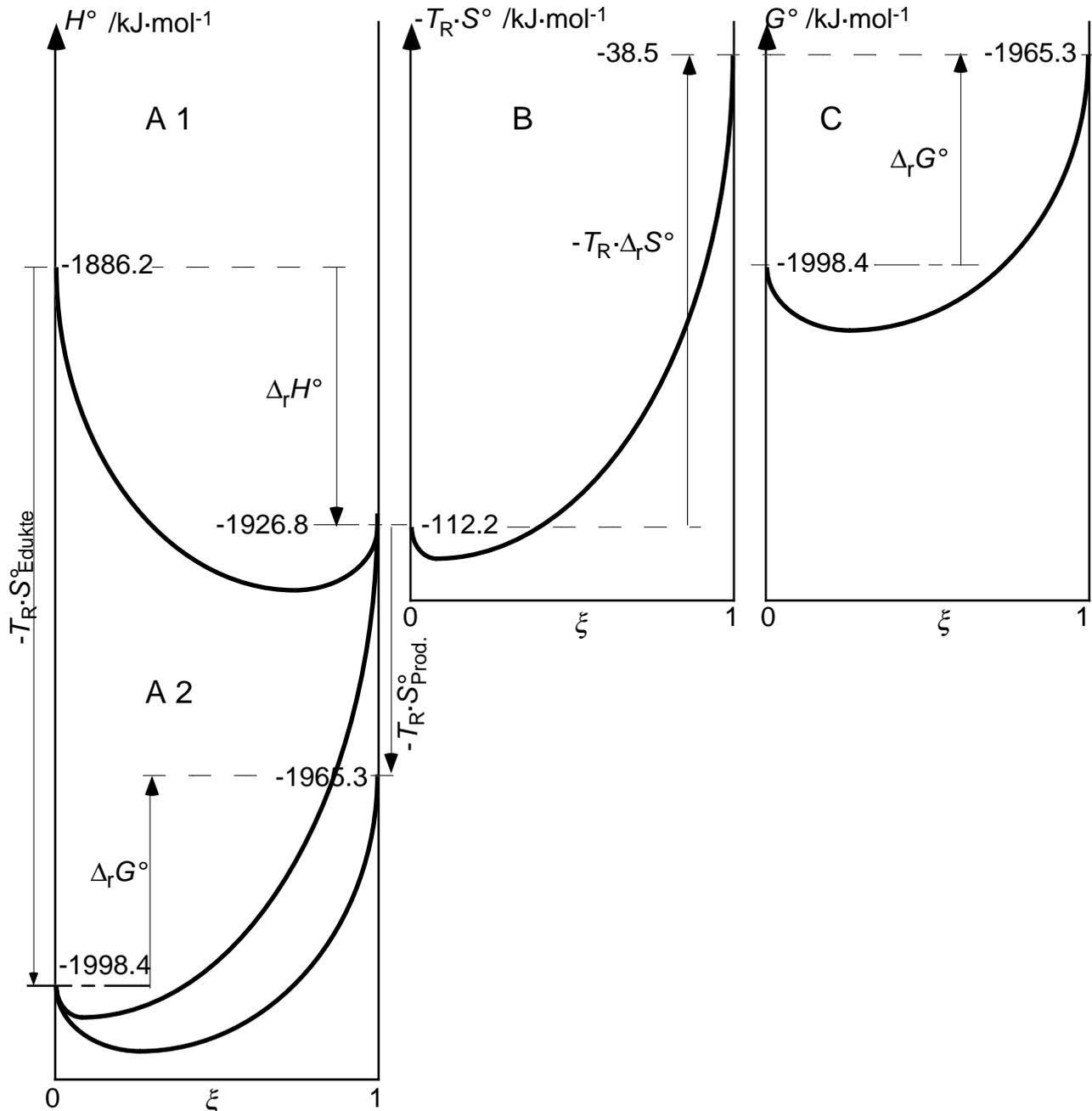
- d) • Der positive Wert der Standard-Reaktionsgibbsenergie sagt uns, dass die Reaktion *unmöglich* spontan von *nur reinen Edukten* zu *nur reinen Produkten* ablaufen wird. Dies schliesst nicht aus, dass es zwischen diesen Extremwerten Zwischenzustände (mit noch unreaktierten Edukten als auch entstandenen Produkten) gibt, deren Gibbsenergien tiefer liegen als einer der Standardzustände. Auf der Kurve a) in Figur L-14.1 ist dies der gesamte Bereich mit $G < G^\circ$ (Edukte), insbesondere ist es der energetisch tiefste Ort mit der horizontalen Tangente ($\Delta_r G = dG/d\xi = 0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$); dieser Ort entspricht der Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionssystems mit der Gleichgewichtskonstanten K . Die Reaktion ($\Delta_r G^\circ > 0$) heisst endergonisch.

- Das negative Vorzeichen der Reaktionsenthalpie (exotherme Reaktion) sagt, dass bei der Umwandlung von 1 Mol Calcit plus 1 Mol Kohlendioxid plus 1 Mol Wasser zu einer wässrigen Lösung mit 1-molarem Ca^{2+} und 2-molarem Hydrogencarbonat unter konstantem Druck die Enthalpiemenge (Wärmemenge) 40.57 Kilojoule an die Umgebung *abgegeben* werden. Die Wärmeentwicklung alleine betrachtet wäre spontan, da das System Enthalpie verliert durch Änderung der Zusammensetzung von reinen Edukten zu reinen Produkten.

- Das negative Vorzeichen der Reaktionsentropie sagt, dass *im* System eine Entropieabnahme stattfindet von den Edukten zu den Produkten. Weshalb? Aus 3 Spezies werden 3 Spezies, die Anzahl kann es nicht sein, allerdings werden aus 3 verschiedenen neu nur 2 verschiedene erzeugt, die Vielseitigkeit der Edukte ist grösser als die der Produkte, damit auch die Unordnung jener. Die Entropie von Ionen in wässriger Lösung ist im Mittel ähnlich der von Flüssigkeiten oder Festkörpern und wesentlich geringer als die der Gase.

Eine Beurteilung der Standard-Reaktionsgibbsenergie als Summe ihres Enthalpie- und ihres Entropietermes ($\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$) zeigt, dass der Nachteil der Entropieverminderung den

Vorteil der Enthalpieabnahme deutlich überwiegt: $|T \cdot \Delta_r S^\circ| > |\Delta_r H^\circ|$. Oder dasselbe anders formuliert: die negative Enthalpieänderung der Reaktion führt über die entsprechende Enthalpiezunahme der Umgebung (Gl. (10-81)) zwar zu einer Erhöhung der Entropie der Umgebung (Gl. (10-85)), die aber geringer ist als die Entropieabnahme im System, so dass die Gesamtentropie im Universum (Gl. (10-83)) abnimmt wenn bei Standardbedingungen von Edukten zu Produkten übergegangen würde.



Figur L-14.1 Energieverlauf von $\xi = 0$ (nur Edukte) bis $\xi = 1$ (nur Produkte) und Standard-Reaktionsenergien der Verwitterungsreaktion von Kalkstein. A1: Standard-Enthalpie, die Standard-Reaktionsenthalpie ist negativ ($-40.57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), das Enthalpieminimum liegt rechts der Mitte. B: Energiebeitrag der Standard-Entropie, der Standard-Reaktionsenergieterm ($T_R \cdot S^\circ$) der Standard-Reaktionsentropie ist stark positiv ($+73.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ihr Minimum liegt links. C: Standard-Gibbsenergie; die Standard-Reaktionsgibbsenergie ist positiv ($+33.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), das Gibbsenergie-minimum liegt links der Mitte; würden Enthalpie- und Entropieänderungen zeitlich hintereinander erfolgen, so könnte man die Diagramme $A1 + B = C$ lesen. A2: $H^\circ - T_R \cdot \Delta_r S^\circ$ der Edukte ist die Standard-Gibbsenergie der Edukte ($-1998.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\xi = 0$), $H^\circ - T_R \cdot \Delta_r S^\circ$ der Produkte ist die Standard-Gibbsenergie der Produkte ($-1965.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\xi = 1$). Die Kurve in A1 ist die Enthalpie, die obere in A2 der Energieterm der Entropie (identisch zur Kurve in B), und die untere in A2 ist die Superposition der beiden und liefert die Standard-Reaktionsgibbsenergie (identisch zur Kurve in C). Alle Kurvenformen sind Abschätzungen.

- e) Positive Standard-Reaktionsgibbsenergien liefern immer Gleichgewichtskonstanten zwischen 0 und 1 ($\Delta_r G^\circ > 0 \Rightarrow 0 < K < 1$). Der negative 10'er Logarithmus der Gleichgewichtskonstante (pK) ist gut $1/6$ der Standard-Reaktionsgibbsenergie in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, also $pK \approx 6$, $K \approx 10^{-6}$.
- f) Die Gleichung (7-55) liefert die Gleichgewichtskonstante, K , aus der Standard-Reaktionsgibbsenergie, $\Delta_r G^\circ$ bei der Referenztemperatur T_R :

$$\ln K = -\frac{33'170 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 298 \text{ K}} = -13.39; \quad K = 1.52 \cdot 10^{-6}; \quad \text{die Einheit von } K \text{ ist } 1.$$

- g) Gleichung (10-139) liefert uns die Abhängigkeit der Standard-Reaktionsgibbsenergie von der Temperatur: $\Delta_r G^\circ$ nimmt zu bei einer Temperaturerhöhung, weil die Standard-Reaktionsentropie negativ ist. Das partielle Differential der Standard-Reaktionsgibbsenergie nach der Temperatur ist gleich der *negativen* Standard-Reaktionsentropie und in unserem Beispiel ist das partielle Differential positiv:

$$\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r G^\circ = -\Delta_r S^\circ = -(-247.25) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

- h) Aufgrund der Gleichung (10-139) ergibt sich Gleichung (10-140), die uns die Standard-Reaktionsgibbsenergie bei einer anderen als der Referenztemperatur liefert: $\Delta_r G^\circ(65^\circ\text{C}) = \Delta_r G^\circ(25^\circ\text{C}) - \Delta_r S^\circ \cdot (T_2 - T_1)$.

$$\Delta_r G^\circ(65^\circ\text{C}) = 33.17 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} - (-247.25 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \cdot (40 \text{ K}) = 43.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- i) Gleichung (10-144) zeigt den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten bei einer beliebigen Temperatur (T), der Standard-Reaktionsgibbsenergie bei dieser Temperatur (T) und der Temperatur, T . Wir benützen den für $T = 338 \text{ K}$ berechneten Wert von $\Delta_r G^\circ$ der Lösung.

$$\ln K(338 \text{ K}) = \frac{-\Delta_r G^\circ(338 \text{ K})}{R \cdot T} = \frac{-43'060 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 338 \text{ K}} = -15.33 \quad K = 2.20 \cdot 10^{-7}$$

- k) Die Gleichgewichtskonstante bei einer anderen als der Referenztemperatur lässt sich auch direkt berechnen über die Standard-Reaktionsenthalpie, $\Delta_r H^\circ(T_R)$, unter der Annahme, diese sei konstant über das Temperaturintervall ($T - T_R$). Dieser Weg ist der üblichere. Wir verwenden Gleichung (10-147) mit $T_1 = T_R$ und $T_2 = 338 \text{ K}$:

$$\ln K(338) = \ln K(298) - \frac{-40'570 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{338 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = -15.33 \quad K = 2.19 \cdot 10^{-7}$$

Dass die Werte in i) und in k) nicht exakt gleich sind ist verständlich, denn sie basieren einerseits auf etwas unterschiedlichen Annahmen: einer über ΔT konstanten Standard-Reaktionsentropie in k) resp einer über ΔT konstanten Standard-Reaktionsenthalpie in i) und andererseits basieren beide auf Messwerten mit beschränkten Genauigkeiten. Es lässt sich daraus auch deutlichst ersehen, dass es *unsinnig* ist, auf mehr als 3 signifikante Stellen zu rechnen!

- l) Gleichung (10-141). Das partielle Differential der Standard-Reaktionsgibbsenergie nach dem Druck ist null! Die Standard-Reaktionsgibbsenergie ändert *nicht* bei einer Druckänderung, denn die Standardbedingungen gelten strikte beim Druck p° .

m) Wenn die Standard-Reaktionsgibbsenergie nicht ändert, so bleibt sie gleich:

$$\Delta_r G^\circ(1000 \text{ bar}, T_R) = \Delta_r G^\circ(1 \text{ bar}, T_R) = \Delta_r G^\circ(T_R) = 33.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

n) Die Gleichgewichtskonstante, K , einer Reaktion ist definiert aufgrund der *Standard*-Reaktionsgibbsenergie, welche druckunabhängig ist, damit ist auch sie druckunabhängig (Gl. (10-148): $K(1000 \text{ bar}, T_R) = K(1 \text{ bar}, T_R) = K(T_R) = 1.52 \cdot 10^{-6}$.

o) $\Delta_r G^\circ(1 \text{ kbar}, 338 \text{ K}) = \Delta_r G^\circ(338 \text{ K}) = 43.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

p) $K(1 \text{ kbar}, 338 \text{ K}) = K(338 \text{ K}) = 2.2 \cdot 10^{-7}$.

2. Gleichung (10-136) zeigt, dass sich die Reaktionsgibbsenergie ergibt aus der Reaktionsenthalpie, der Temperatur und der Reaktionsentropie und dasselbe gilt natürlich für die Standardbedingungen (Gl. (10-138)). Anwendbar sind diese Gleichungen auch für die Bildungsreaktionen irgendwelcher reiner Substanzen aus ihren elementaren Stoffen, für welche vielerorts (u.a. Tabellen Atkins) die Grösse $\Delta_b G^\circ$ steht (für uns identisch mit G_B° und mit μ_B°). Dies ergibt für die Standard-Bildungs-Gibbsenergie einer Substanz bei der Referenztemperatur den speziellen Ausdruck.

In den Symbolen der Atkins-Tabellen:

$$\Delta_b G^\circ(T_R) = \Delta_b H^\circ(T_R) - T_R \cdot \Delta_r S^\circ(T_R)$$

In den von uns bevorzugten Symbolen:

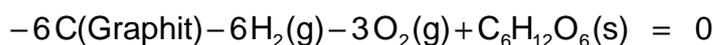
$$G_B^\circ(T_R) = H_B^\circ(T_R) - T_R \cdot \Delta_r S^\circ(T_R)$$

Hinweis: Eine *genaue* Interpretation dieser Gleichung ist wichtig: $H_B^\circ(T_R)$ ist die Standardenthalpie von B bei T_R : sie ist die Reaktionsenthalpie von B aus den elementaren Stoffen, deren Standard-Enthalpie null ist; $H_B^\circ(T_R)$ ist tabelliert und sie entspricht dem Enthalpie«gehalt» von B bei T_R . $\Delta_r S^\circ(T_R)$ hingegen ist *nicht* die Entropie von B (*nicht* S_B°), sondern die Entropiedifferenz der Entropie von B und den Entropien der elementaren Stoffe aus denen B besteht (und deren Standardentropien sind eben nicht null). Für alle Spezies und Stoffe, die nicht elementare Stoffe sind lässt sich nach obiger Gleichung die Standard-Gibbsenergie $G_B^\circ(T_R)$ berechnen; für elementare Substanzen hat sie p. Def. den Wert Null.

Für die Berechnung der Standard-Gibbsenergie bei T_R von Glucose aus den Daten ihrer Standard-Enthalpie und ihrer Standard-Entropie erhalten wir:

$$G_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^\circ(T_R) = H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^\circ(T_R) - T_R \cdot \Delta_r S^\circ(T_R)$$

$H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^\circ = -1268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Den Entropieterm $\Delta_r S^\circ(T_R)$ haben wir separat auszurechnen aus der Bildungsreaktion von Glucose aus den elementaren Stoffen Graphit, Wasserstoff und Sauerstoff:



$$S_B^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad 5.740 \quad 130.684 \quad 205.138 \quad 213.1 \quad \Delta_r S^\circ = -1'220.858 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Mit $T_R = 298 \text{ K}$ erhalten wir für die Standard-Gibbsenergie von Glucose bei T_R :

$$G_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^\circ(T_R) = -1268 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-1220.858 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -904 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. Das Missgeschick im Schlaf

Die maximale «Konzentration» gasförmigen Quecksilbers ist sein Sättigungspartialdruck (p^*_{Hg}). Grösser kann im GG die Konzentration nicht sein, sonst tropft flüssiges Quecksilber von den Wänden. Ob die Sättigung erreicht werden kann ist aber auch abhängig von der vorhandenen Gesamtmenge Hg(l) und der Raumgrösse.

Die Stoffmenge flüssiges Hg: $n_{\text{Hg,l}} = 1.69 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Hg,l}}$

a) Den Sättigungsdruck bei $\theta = 18^\circ\text{C}$ können wir auf 2 verschiedenen Wegen erhalten:

- Berechnen der chemischen Standard-Potentiale von Hg(l) und von Hg(g) je bei 18°C über die Standard-Entropien $S^\circ_{\text{Hg,l}}$ bzw. $S^\circ_{\text{Hg,g}}$ und dann Gleichsetzen der chemischen Standardpotentiale und daraus $\ln p^*/p^\circ$ berechnen;
- Berechnen des Sättigungsdruckes von Hg(g) bei T_R und dann über die Clausius-Clapeyronsche Gleichung dessen Umrechnung über die Standard-Reaktionsenthalpie auf die Temperatur $\theta = 18^\circ\text{C}$.

Der 1. Weg über die T -Abhängigkeit der beiden μ° :

$$\left(\frac{d\mu^\circ_{\text{Hg}}}{dT} \right) = \left(\frac{dG^\circ_{\text{Hg}}}{dT} \right) = -S^\circ_{\text{Hg}}$$

Und daraus: $\Delta\mu^\circ_{\text{Hg}} = -S^\circ_{\text{Hg}} \cdot \Delta T$ und $\mu^\circ_{\text{Hg}}(291\text{ K}) = \mu^\circ_{\text{Hg}}(298\text{ K}) - S^\circ_{\text{Hg}} \cdot (-7\text{ K})$



$\mu^\circ_{\text{Hg}}(298) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	31.82	
$S^\circ_{\text{Hg}}(298) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	76.02	-174.96	
$\mu^\circ_{\text{Hg}}(291) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.532	33.045	
$H^\circ_{\text{Hg}}(298) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	61.32	$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(298) = 61.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Das chemische Potential des flüssigen reinen Hg ist: $\mu^*_{\text{Hg,l}}(T) = \mu^\circ_{\text{Hg,l}}(T)$

Das chemische Potential des gasförmigen Hg ist: $\mu_{\text{Hg,g}}(T) = \mu^\circ_{\text{Hg,g}}(T) + R \cdot T \cdot \ln(p^*/p^\circ)$. Im Gleichgewicht gilt, dass die chemischen Potentiale des gasförmigen und des flüssigen Quecksilbers gleich sind (Gl. 9-21):

$$\mu_{\text{Hg,g}} = \mu_{\text{Hg,l}}$$

Obige Ausdrücke eingesetzt ergeben: $\mu^\circ_{\text{Hg,g}}(T) + R \cdot T \cdot \ln(p^*/p^\circ) = \mu^\circ_{\text{Hg,l}}(T)$. Aufgelöst nach dem gesuchten Sättigungsdruck p^*_{Hg} (Gl. 9-26):

$$\ln \frac{p^*_{\text{Hg}}(291)}{p^\circ} = \frac{530 - 33040 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31 \cdot 291 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}} = -13.4$$

$$p^*_{\text{Hg}}(18^\circ\text{C}) = 1.45 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$$

Der 2. Weg über die T -Abhängigkeit des Sättigungsdruckes p^* (Clausius-Clapeyron)

Bei der Referenztemperatur ist der Sättigungsdruck von Quecksilber (Gl. 9-26):

$$\ln \frac{p^*_{\text{Hg}}(298)}{p^\circ} = \frac{0 - 31820 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31 \cdot 298 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}} = -12.85$$

Der Sättigungsdruck bei 291 K wird (Gl. 10-166):

$$\ln \frac{p_{\text{Hg}}^*(291)}{p^\circ} = \ln \frac{p_{\text{Hg}}^*(298)}{p^\circ} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{Hg}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{291 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = -12.85 - 0.60 = -13.4$$

Daraus erhalten wir denselben Sättigungsdruck wie auf dem ersten Weg:

$$p_{\text{Hg}}^*(18 \text{ }^\circ\text{C}) = 1.45 \cdot 10^{-6} \text{ bar.}$$

- b) Mangels eines Wertes für die Entropie des $\text{Hg}(\text{aq})$ können wir dessen Löslichkeit bei $37 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht rechnen, aber abschätzen können wir sie: sie wird besser sein, denn die Entropie von metallischem $\text{Hg}(\text{aq})$ ist > 0 , viel besser wird sie bei nur $+12 \text{ }^\circ\text{C}$ Differenz aber nicht sein und die ionische Lösung Blut ist wegen der Ionen ein schlechteres Lösemittel als reines Wasser (aussalzen neutraler Stoffe), aber im Übrigen ist Blut ein extrem komplexes Lösemittel mit einer Unzahl organischer Stoffe darin, deren Verhalten gegenüber Hg nicht abschätzbar sind, es genügt deshalb vollauf, eine Überschlagsrechnung zu machen ohne Temperaturanpassung; damit gilt ca.:

$$\mu_{\text{Hg,Blut}}^\circ(37 \text{ }^\circ\text{C}) \approx \mu_{\text{Hg,aq}}^\circ(25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Und auch für eine wässrige Lösung von Hg bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gilt im Gleichgewicht die Gleichheit der chemischen Potentiale allüberall (Gl. 9-21):

$$\mu_{\text{Hg,aq}}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = \mu_{\text{Hg,g}}(25 \text{ }^\circ\text{C}) = \mu_{\text{Hg,l}}(25 \text{ }^\circ\text{C})$$

mit $\mu_{\text{Hg,aq}} = \mu_{\text{Hg,aq}}^\circ + R \cdot T \cdot \ln(c/c^\circ)$ (resp. c^* für Sättigungskonzentration)

$$\ln \frac{c_{\text{Hg,aq}}^*}{c^\circ} = \frac{0 - 39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.48} = -15.8$$

$$c_{\text{Hg,aq}}^* \approx 1.3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

- c) Können wir Sättigung haben, reicht das flüssige Hg ? Um den Raum mit Hg als ideales Gas mit dem Sättigungsdruck zu füllen braucht es: $n_{\text{Hg}} = p_{\text{Hg}}^* \cdot V / R \cdot T = 1.50 \text{ mmol}$. Das genügt ganz knapp, es bleiben noch ca. 0.2 mmol Hg(l) auf dem Boden zurück:

$$V = \frac{n \cdot M}{\rho} \quad \text{und} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}} \quad d \approx 1.8 \text{ mm}$$

4. Die molare Schmelzentropie von Eis ist $\Delta_{\text{fus}} S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 22.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (wir nehmen an, sie sei konstant über den Temperaturbereich ΔT); das molare Reaktionsvolumen $\Delta_{\text{fus}} V_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ (Volumenänderung beim Schmelzen) lässt sich aus den Dichten berechnen (wir nehmen wiederum Konstanz über den Druckbereich Δp an):

$$\Delta_{\text{fus}} V_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = M_{\text{H}_2\text{O}} (1/\rho(\text{l}) - 1/\rho(\text{s})) = 18.0 \text{ g mol}^{-1} \cdot (-9.035 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}) = -1.63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Der Druck aufs Eis beträgt:

$$\rho = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{100 \text{ kg} \cdot 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}}{2 \cdot 2.25 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot 0.2 \text{ m}} = 10^8 \text{ Pa} \quad \Delta p = 10^8 - 10^5 \approx 10^8 \text{ Pa}$$

Mit Gleichung (10-156): $\Delta_{\text{fus}} V_{\text{B}} \cdot \Delta p = \Delta_{\text{fus}} S_{\text{B}} \cdot \Delta T$ ergibt $\Delta T = -7.4 \text{ K}$, $\theta = -7.4 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Temperatur des Eises darf nicht kälter als $-7.4 \text{ }^\circ\text{C}$ sein!

5. a) Konstante Wärmekapazität über die Temperatur ergibt eine Gerade der Steigung 0. b) Der Graph der Funktion $dS_B^\circ/dT = C_p^\circ/T$ vs. T ergibt eine Kurve mit positiver, stetig abnehmender Steigung. c) Der Graph der Funktion $S_B^\circ(T)$ vs. T ergibt eine Kurve mit positiver, stetig abnehmender Steigung. d) Der Graph der Funktion $dG_B^\circ(T) = -S_B^\circ(T)$ vs. T ergibt eine Kurve mit negativer, stetig abnehmender Steigung. Zusatz) (nicht in der Aufgabenstellung enthalten) Die Standard partielle molare Gibbsenergie als Funktion der Temperatur ergibt eine Kurve mit negativer, stetig abnehmender Steigung. Kurven gerechnet mit $\Delta T = 1 \text{ K} \approx dT$, gerechnet und dargestellt mit dem Programm «Excel».
6. Warme Luft vermag mehr Wasserdampf aufzunehmen als kalte Luft. Bei der Abkühlung warmer Luft muss also Wasserdampf zu flüssigem Wasser auskondensieren; der Prozess der regen heisst. Mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (10-166) für die 2 Temperaturen 35°C und 5°C lassen sich je die maximale Menge Wasserdampf in der Luft berechnen (mit der Verdampfungswärme, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$, bei $\theta = 25^\circ\text{C} = \text{konstant}$) (Für $\ln(p_{\text{H}_2\text{O}}^*(298 \text{ K})/p^\circ) = -3.453$ s. Beispiel 15, S. 10-70).

$$\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(308)}{p^\circ} = -3.453 - \frac{44010}{R} \cdot \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = -2.88$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^*(25^\circ\text{C}) = 5.636 \text{ kPa}$$

Die analoge Rechnung für $T = 278 \text{ K}$ ergibt: $p_{\text{H}_2\text{O}}^*(5^\circ\text{C}) = 0.881 \text{ kPa}$

a) Die Stoffmengen, n , bei den 2 Temperaturen und je den Sättigungsdrücken $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ sind

$$n_{\text{H}_2\text{O},g}(278) = \frac{h \cdot A}{R} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(278)}{278} \quad n_{\text{H}_2\text{O},g}(308) = \frac{h \cdot A}{R} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(308)}{308}$$

Die Differenz pro Fläche A ist die Stoffmenge Wasserdampf, die pro Quadratmeter verlorengeht (negativ aus der "Sicht" des Systems Luftpaket mit Wasserdampf!)

$$\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O},g}}{A} = n_{\text{H}_2\text{O},g}(278) - n_{\text{H}_2\text{O},g}(308) = \frac{h}{R} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(278)}{278} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*(308)}{308} \right)$$

$$\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O},g}}{A} = \frac{1000 \text{ m}}{8.31 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{881 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}}{278 \text{ K}} - \frac{5636 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}}{308 \text{ K}} \right) = -1820 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O},g} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O},l}}{A} = -\frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O},g}}{A} = 1820 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O},l} \cdot \text{m}^{-2}$$

Die Masse flüssiges Wasser nimmt zu um: $3.28 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \approx 32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} = 0.032 \text{ m} = 32 \text{ mm Regen!}$

- b) Die wasserdampfgesättigte Luft erwärmt sich wegen der frei werdenden Kondensationswärme des Regenwassers, und auch etwas wegen dessen Abkühlung von 35°C auf 5°C , die Gesamtenthalpie bleibt konstant ($\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{Luft}} = 0$):

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O},l} = n_{\text{H}_2\text{O},l} \cdot (-\Delta_{\text{vap}}H_{\text{H}_2\text{O},l}^\circ + C_{p,\text{H}_2\text{O},l}^\circ \cdot \Delta T_{\text{H}_2\text{O},l})$$

und aus den Tabellen: $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O},\text{l}}^\circ(25^\circ\text{C}) = 44'010 \text{ J} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O},\text{l}}^{-1}$; $C_{\rho, \text{H}_2\text{O},\text{l}}^\circ = 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O},\text{l}}^{-1}$

Wir berechnen alles für eine Luftsäule von $A = 1 \text{ m}^2$ Fläche und $h = 1000 \text{ m}$ Höhe:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O},\text{l}}}{A} &= 1'820 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O},\text{l}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot [-44'010 \text{ J} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O},\text{l}}^{-1} + 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2\text{O},\text{l}}^{-1} \cdot (-30 \text{ K})] \\ &= -84.23 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

Die molare Wärmekapazität der Luft, $C_{\rho, \text{m}}(\text{Luft})$, ergibt sich aus den molaren Wärmekapazitäten ihrer Komponenten mal ihre Anteile:

$$C_{\rho, \text{m}}(\text{Luft}) = 0.78 \cdot 29.125 + 0.21 \cdot 29.355 + 0.01 \cdot 20.786 = 29.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Luft}}^{-1}$$

Die Stoffmenge Luft in der Luftsäule ist:

$$\frac{n_{\text{Luft}}}{A} = \frac{\rho \cdot h}{R \cdot T} = \frac{10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 10^3 \text{ m}}{8.31 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Luft}}^{-1} \cdot 278 \text{ K}} = 4.33 \cdot 10^4 \text{ mol}_{\text{Luft}} \cdot \text{m}^{-2}$$

Die Wärmekapazität der Luftmenge in der Säule ist:

$$\frac{C_{\rho}(\text{Luft})}{A} = \frac{n_{\text{Luft}}}{A} \cdot C_{\rho, \text{m}}(\text{Luft}) = 1.26 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

Die Gesamtenthalpie in der Luft(-säule) bleibt konstant:

$$\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{Luft}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\rho, \text{Luft}} \cdot \Delta T_{\text{Luft}} = 0$$

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} / A}{C_{\rho, \text{Luft}} / A} = \frac{84.23 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}}{1.26 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}} = 66.9 \text{ K}$$

Die Luft erwärmt sich um 67 °C, d.h. sie hat eine Endtemperatur von ca. 72 °C !

Ein solches Resultat sollte zu nachhaltiger Überlegung führen: auf 72 °C erwärmte Luft, da muss wohl falsch gerechnet sein! Nun – die Rechnung stimmt, und der Haupteffekt kommt von der freigesetzten Kondensationswärme, also müssen wir das Resultat interpretieren und mit der – scheinbar nicht übereinstimmenden – Erfahrung vergleichen.

- Zuallerst ist das Resultat ein harter Beweis, dass **das Wetter durch extreme Energieänderungen bestimmt wird**: Stürme, Wirbelstürme, schnelle und starke Wetterumschläge etc. entstehen durch derartige Ursachen.
- Temperaturdifferenzen führen (ideales Gasgesetz) zu Druckdifferenzen. Schon sehr kleine Druckgradienten erzeugen starke Winde (vergl. Wetterberichte), diese dissipieren die Wärme auf einen grösseren Raum.
- So kann ein Föhn(-sturm) entstehen: Regenfall im Tessin, an der Nordflanke der Alpen und eine trockene, völlig klare, sehr warme Luft bei erhöhtem Luftdruck in der Nordschweiz.

Ein interessantes Resultat für eine machbare Rechnung!