Prof. Dr. Holger Stark

Johannes Blaschke, Jakob Löber, Torben Winzer, Maria Zeitz

## 7. Übungsblatt - TPIV: Thermodynamik und Statistische Physik

#### Abgabe: Fr. 10.06.2016 bis 08:30 Uhr, Briefkasten ER-Gebäude

### M Aufgabe 19: Stoffmengenanteile im Gleichgewicht

Zwei Mol  $H_2O$  werden in einem Gefäß mit konstantem Volumen bei einer Temperatur von  $2000 \mathrm{K}$  und einem Druck von  $1 \mathrm{MPa}$  gehalten. Die Gleichgewichtskonstante  $K\left(T\right)$  der chemischen Reaktion

$$\mathsf{H}_2\mathsf{O} \rightleftharpoons \mathsf{H}_2 + \frac{1}{2}\mathsf{O}_2$$

hat den Wert  $K(2000) = 0.0877 \text{Pa}^{1/2}$ .

- (a) Berechnen Sie die Stoffmengenanteile des Systems im Gleichgewicht.
- (b) Wie ändern sich die Stoffmengenanteile des Systems im Gleichgewicht, wenn der Druck auf  $10^4$ Pa vermindert wird?

#### S Aufgabe 20 (12 Punkte): Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz

(a) Zeigen Sie, dass sich das chemische Potential

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T, N_{k \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T, N_{k \neq j}}$$

der Komponente j eines n-komponentigen Gemisches von idealen Gasen ausdrücken lässt in der Form

$$\mu_{j}\left(T, P, x_{1}, \dots, x_{n-1}\right) = RT\left(\varphi_{j}\left(T\right) + \ln\left(\frac{P}{P_{0}}\right) + \ln\left(x_{j}\right)\right).$$

 $arphi_{j}\left(T
ight)$  ist hierbei eine Funktion, die nur von der Temperatur abhängt,  $P_{0}$  ist eine Normierungskonstante und  $x_{j}=\frac{N_{j}}{N}=\frac{N_{j}}{\sum_{k=1}^{n}N_{k}}$  sind die Stoffmengenanteile (Molenbruch).

(b) Leiten Sie aus der Gleichgewichtsbedingung für ein ideales Gasgemisch mit den Komponenten  $A_1, \ldots, A_n$ , in dem Reaktionen vom Typ

$$0 \Longrightarrow \sum_{i=1}^{n} \nu_i A_i$$

ablaufen können, das Massenwirkungsgesetz

$$\prod_{i=1}^{n} x_{i}^{\nu_{i}} = \left(\frac{P}{P_{0}}\right)^{-\sum_{i=1}^{n} \nu_{i}} K(T)$$

ab. Die temperaturabhängige Konstante K(T) ist definiert durch

$$\ln (K(T)) = -\sum_{i=1}^{n} \nu_i \varphi_i(T).$$

Drücken Sie das Massenwirkungsgesetz durch die Partialdrücke  $P_j=x_jP$  und durch die Konzentrationen  $c_j=\frac{N_j}{V}$  aus.

- 7. Übung TPIV SS 16
  - (c) Beweisen Sie, dass für die Reaktionswärme bei einer chemischen Umwandlung

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{T,\,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,\,a} \left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_{T,\,P} = -T\frac{\partial}{\partial T}\sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i$$

gilt. Warum nennt man die Reaktion endotherm, wenn  $\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{T,P} > 0$ , und exotherm, wenn dies nicht der Fall ist?

(d) Zeigen Sie, dass für die Reaktionswärme von Mischungen idealer Gase die van-'t-Hoff-Beziehung

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_{T=P}=RT^{2}\frac{\mathsf{d}}{\mathsf{d}T}\ln\left(K\left(T\right)\right)$$

gilt.

# S Aufgabe 21 (8 Punkte): Thermodynamische Relationen

Beweisen Sie die folgenden allgemeinen thermodynamischen Relationen:

(a)

$$c_P = c_V + \frac{TV\alpha_P^2}{N\kappa_T},$$

mit

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

(b)

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \kappa_T - \frac{TV \alpha_P^2}{N c_P} = \kappa_T \frac{c_V}{c_P},$$

und

(c)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\frac{T\alpha_P}{Nc_V\kappa_T}.$$

**Zum Übungsbetrieb:** Die Übungsaufgaben teilen sich auf in mündliche M und schriftliche S Aufgaben. Die Bedingung für die Vergabe eines Übungsscheins gliedert sich daher in zwei Teile:

- Es müssen mindestens 50% der schriftlichen Übungspunkte erreicht werden. Die Abgabe erfolgt in Dreiergruppen. Ab dem zweiten Übungsblatt werden Einzel- und Zweierabgaben nicht mehr akzeptiert!
- Vorrechnen: Jeder Student kreuzt vor jeder Übung diejenigen Aufgaben auf einer ausliegenden Liste an, die er oder sie bearbeitet hat. Wer eine Aufgabe angekreuzt hat, ist bereit diese Aufgabe an der Tafel vorzurechnen. Für den mündlichen Teil des Scheinkriteriums müssen am Ende des Semesters in Summe 50% der mündlichen Aufgaben angekreuzt sein.

Prof. Dr. Holger Stark Johannes Blaschke, Jakob Löber, Torben Winzer, Maria Zeitz

	Мо	Di	Mi	Do	Fr
08-10					EW 203 HS
10-12	EW 229 Johannes		EW 226 Torben		EW 731 Maria
12-14			EW 203 HS		ER 164 Jakob
14-16					
16-18					

Sprechstunden					
Prof. Dr. Holger Stark	Fr 11:30–12:00	EW 709			
Johannes Blaschke	Mi 10–11	EW 708			
Jakob Löber	Mi 14 –15	EW 737			
Torben Winzer	Do 14-15	EW 703			
Maria Zeitz	Do 11 –12	EW 702			