

## Lösungsvorschlag zu Übung 10

(Version vom 11. Mai 2012)

- 1 a) Das chemische Potential des (idealen) Gases A beträgt nach Gleichung (304) des Skripts vor der Trennwandentfernung

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \quad (1)$$

Nach der Trennwandentfernung und Gleichgewichtseinstellung beträgt es

$$\mu'_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A/2}{p^\ominus} = \mu_A - RT \ln(2) < \mu_A \quad (2)$$

Als  $\mu'_A < \mu_A$  ist, läuft der Mischungsprozess freiwillig ab. Eine ähnliche Berechnung gilt für das Gas B:

$$\mu'_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B/2}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} - RT \ln(2) = \mu_B - RT \ln(2) < \mu_B \quad (3)$$

Jedes Gas verteilt sich also nach der Trennwandentfernung über den ganzen Behälter. Wichtig ist, dass die chemische Potentiale von A und B in diesem Fall voneinander unabhängig sind und sich unterscheiden dürfen, weil es keine Reaktion zwischen A und B gibt und weil es in der Idealgasnäherung keine Wechselwirkung zwischen Molekülen von A und B gibt.

- b) Beide Behälter sind gleich gross, daher ist  $V_A = V_B$  und  $V = 2V_A$  und es gilt

$$\frac{V_A}{V} = \frac{V_A}{2V_A} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \frac{V_B}{V} = \frac{1}{2} \quad (4)$$

und es folgt aus  $p_A = 2p_B$ , dass  $n_A = 2n_B$  und  $n = 1.5n_A$ . Die Molenbrüche und Stoffmengen in Behälter A sind

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{n_A}{1.5n_A} = \frac{2}{3} \quad n_A = x_A \cdot n = \frac{20}{3} \text{ mol} \quad (5)$$

und in Behälter B

$$x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{0.5n_A}{1.5n_A} = \frac{1}{3} \quad n_B = x_B \cdot n = \frac{10}{3} \text{ mol} \quad (6)$$

Nach Gleichung (210) und (208) im Skript beträgt die Mischungsentropie

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}S &= -R \left( n_A \ln \frac{V_A}{V} + n_B \ln \frac{V_B}{V} \right) \\ &= -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \left( \frac{20}{3} \text{ mol} \ln \frac{1}{2} + \frac{10}{3} \text{ mol} \ln \frac{1}{2} \right) \\ &= 57.63 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}\quad (7)$$

Die Entropie der beiden Gase erhöht sich und der Vorgang der Vermischung läuft wie intuitiv erwartet freiwillig ab.

Da es sich um ideale Gase handelt existieren keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Der Mischungsvorgang zweier Gase läuft also nicht aufgrund der Wechselwirkung zwischen Gasteilchen ab, sondern nur aufgrund der Mischungsentropie.

2 Die Lösung erfolgt mit Hilfe der Clapeyron'schen Gleichung an der Phasengrenzlinie fest/flüssig (Gleichung (283) im Skript)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{schmelz}}H}{T \cdot \Delta_{\text{schmelz}}V_m} \quad (8)$$

Der Unterschied des molaren Volumens zwischen flüssiger und fester Phase ist.

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{schmelz}}V_m &= V_m(\text{H}_2\text{O}(l)) - V_m(\text{H}_2\text{O}(s)) = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(l)}} - \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}(s)}} \\ &= 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \left( \frac{1}{0.9998 \text{ g cm}^{-3}} - \frac{1}{0.9168 \text{ g cm}^{-3}} \right) \\ &= -1.6299 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = -1.6299 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}\quad (9)$$

Unter der Annahme von Temperatur- und Druckunabhängigkeit von  $\Delta_{\text{schmelz}}H$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}(s)}$  und  $\rho_{\text{H}_2\text{O}(l)}$  kann Gleichung (8) umgestellt und integriert werden.

$$\begin{aligned}\int_{p_0=10^5 \text{ Pa}}^{p=2 \cdot 10^8 \text{ Pa}} dp &= \int_{T_0=273.15 \text{ K}}^T \frac{\Delta_{\text{schmelz}}H}{T \cdot \Delta_{\text{schmelz}}V_m} dT = \frac{\Delta_{\text{schmelz}}H}{\Delta_{\text{schmelz}}V_m} \int_{T_0}^T \frac{1}{T} dT \\ p - p_0 &= \frac{\Delta_{\text{schmelz}}H}{\Delta_{\text{schmelz}}V_m} \ln \frac{T}{T_0}\end{aligned}\quad (10)$$

Umformen und Auflösen nach  $T$  liefert die Schmelztemperatur bei einem Druck von  $2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned}T &= T_0 \cdot e^{\frac{(p - p_0) \cdot \Delta_{\text{schmelz}}V}{\Delta_{\text{schmelz}}H}} = 273.15 \text{ K} \cdot e^{\frac{(2 \cdot 10^8 \text{ Pa} - 10^5 \text{ Pa}) \cdot -1.6299 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6.01 \text{ kJ mol}^{-1}}} \\ &= 273.15 \text{ K} \cdot e^{-0.0542} = 258.74 \text{ K} \hat{=} -14.41^\circ\text{C}\end{aligned}\quad (11)$$

- 3 a) Nach dem Hess'schen Satz ist die Differenz aus molarer Standardbildungsenthalpie von Gasphase und fester Phase bei 298.15 K die Standardsublimationsenthalpie bei 298.15 K

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{subl}}H^\ominus(298.15\text{ K}) &= \Delta_B H^\ominus(\text{UF}_6(\text{g}), 298.15\text{ K}) - \Delta_B H^\ominus(\text{UF}_6(\text{s}), 298.15\text{ K}) \\ &= -2148.1\text{ kJ mol}^{-1} - (-2197.7\text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= +49.6\text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}\quad (12)$$

Analog berechnet sich aus der Differenz von molarer freier Bildungsenthalpie von Gasphase und fester Phase die freie Standardsublimationsenthalpie bei 298.15 K

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{subl}}G^\ominus(298.15\text{ K}) &= \Delta_B G^\ominus(\text{UF}_6(\text{g}), 298.15\text{ K}) - \Delta_B G^\ominus(\text{UF}_6(\text{s}), 298.15\text{ K}) \\ &= -2064.5\text{ kJ mol}^{-1} - (-2069.4\text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= +4.9\text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}\quad (13)$$

(Ergebnis mit den vertauschten Werten von  $\Delta_{\text{subl}}G^\ominus(298.15\text{ K})$  von gasförmiger und fester Phase:  $\Delta_B G^\ominus(298.15\text{ K}) = -4.9\text{ kJ mol}^{-1}$ )

Ebenso ergibt Differenz aus molarer Bildungsentropie von Gasphase und fester Phase die Standardsublimationsentropie bei 298.15 K

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{subl}}S^\ominus(298.15\text{ K}) &= \Delta_{\text{subl}}S^\ominus(\text{UF}_6(\text{g}), 298.15\text{ K}) - \Delta_{\text{subl}}S^\ominus(\text{UF}_6(\text{s}), 298.15\text{ K}) \\ &= -280.4\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} - (-430.4\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \\ &= +150\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}\end{aligned}\quad (14)$$

*Anmerkung:* Es ist ebenso möglich, nur zwei der oben berechneten Größen direkt aus den tabellierten Bildungswerten zu berechnen und die fehlende Grösse über die Beziehung

$$\Delta_{\text{subl}}G^\ominus = \Delta_{\text{subl}}H^\ominus - T\Delta_{\text{subl}}S^\ominus\quad (15)$$

herzuleiten. Hierbei sind leichte numerische Abweichungen zu den oben erhaltenen Werten möglich, da  $\Delta_B S^\ominus$  genauer angegeben ist als  $\Delta_B H^\ominus$  und  $\Delta_B G^\ominus$ .

- b) Es stehen zwei Vorgehensweisen zur Verfügung, um den Sättigungsdampfdruck von festem  $\text{UF}_6$  bei 298.15 K zu berechnen.

Einerseits weiss man, dass der Sättigungsdampfdruck beim Sublimationspunkt von  $56.5^\circ\text{C} = 329.65\text{ K}$  gleich dem Standarddruck ist. Man kann nun annähern, dass  $329.65\text{ K} \approx 330\text{ K}$ , oder noch einmal Clausius-Clapeyron anwenden.

$$\begin{aligned}p_{\text{sat}}(330\text{ K}) &= p_{\text{sat}}(329.65\text{ K}) \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{subl}}H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{330\text{ K}} - \frac{1}{329.65\text{ K}}\right)} \\ &= 10^5\text{ Pa} \cdot e^{-\frac{49.6 \cdot 10^3\text{ J mol}^{-1}}{8.3145\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}}\left(\frac{1}{330\text{ K}} - \frac{1}{329.65\text{ K}}\right)} \\ &= 1.02 \cdot 10^5\text{ Pa}\end{aligned}\quad (16)$$

Es ist physikalisch sinnvoll, dass der Sättigungsdampfdruck leicht oberhalb des Sublimationspunktes auch grösser als Standarddruck ist.

Andererseits gilt für den Sättigungsdampfdruck beim Sublimationspunkt  $\Delta_{\text{subl}}G = 0$ , denn beim Sättigungsdampfdruck  $p_{\text{sat}}$  befindet sich die feste und gasförmige Phase von  $\text{UF}_6$  im Gleichgewicht. Die chemischen Potentiale von gasförmiger und fester Phase sind im Gleichgewicht identisch und  $dn_g = -dn_s$ . Unter Berücksichtigung von Gleichung (298), bzw. (300) und (303) im Skript gilt

$$\Delta_{\text{subl}}G(p_{\text{sat}}) = \Delta_{\text{subl}}G^\ominus + RT \ln \frac{p_{\text{sat}}}{p^\ominus} \quad (17)$$

und somit

$$\ln \frac{p_{\text{sat}}}{p^\ominus} = -\frac{\Delta_{\text{subl}}G^\ominus}{RT} \quad (18)$$

Der Sättigungsdampfdruck bei 298.15 K beträgt also

$$\begin{aligned} p_{\text{sat}}(298.15 \text{ K}) &= p^\ominus e^{-\frac{\Delta_{\text{subl}}G^\ominus}{RT}} = 10^5 \text{ Pa} \cdot e^{-\frac{4.9 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 298.15 \text{ K}}} \\ &= 1.3854 \cdot 10^4 \text{ Pa} \end{aligned} \quad (19)$$

(Ergebnis mit den vertauschten Werten von  $\Delta_{\text{subl}}G^\ominus(298.15 \text{ K})$  von gasförmiger und fester Phase:  $p_{\text{sat}}(298.15 \text{ K}) = 7.22 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )

Zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks bei 330 K verwendet man die Gleichung von Clausius-Clapeyron

$$\begin{aligned} p_{\text{sat}}(330 \text{ K}) &= p_{\text{sat}}(298.15 \text{ K}) \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{subl}}H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{330 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)} \\ &= 1.3854 \cdot 10^4 \text{ Pa} \cdot e^{-\frac{49.6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{330 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)} \\ &= 9.56 \cdot 10^4 \text{ Pa} \approx 10^5 \text{ Pa} \end{aligned} \quad (20)$$

(Ergebnis mit den vertauschten Werten von  $\Delta_{\text{subl}}G^\ominus(298.15 \text{ K})$  von gasförmiger und fester Phase:  $p_{\text{sat}}(330 \text{ K}) = 4.98 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ )

Dieses Ergebnis ist leicht unterhalb vom Standarddruck, was gemäss Phasendiagramm nicht zu erwarten ist. Diese Ungenauigkeit kommt durch die Ungenauigkeit der Näherung von Clausius-Clapeyron zustande.

Beide oben dargestellten Lösungsansätze zur Bestimmung des Sättigungsdampfdrucks führen zum Ziel, allerdings ist der zweite Weg mit sehr viel mehr Rechenaufwand verknüpft.

Da das Volumen der festen Phase vernachlässigt werden soll, ist das Anfangsvolumen für die Berechnung der Arbeit gleich 0. Die Arbeit, die bei konstantem

Druck und 298.15 K zur Verdampfung von 1 mol  $\text{UF}_6$  aufgewendet werden muss, entspricht also gerade

$$\begin{aligned} w &= - \int_{V_1=0}^{V_2} p dV = -p \int_{V_1=0}^{V_2} dV = -pV_2 = -nRT \\ &= -1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} = -2.479 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (21)$$

- c) Ein Gas kann nur bis zu seinem Sättigungsdampfdruck komprimiert werden. Bei höherem Druck erfolgt beim Sättigungsdampfdruck solange Resublimation bzw. Kondensation, bis die verbleibende gasförmige Phase das zur Verfügung stehende Endvolumen beim Sättigungsdampfdruck ausfüllt. Die Entropieänderung setzt sich aus der Entropieänderung von Kompression und Phasenübergang zusammen.

Der Sättigungsdampfdruck von festem  $\text{UF}_6$  bei 350 K bestimmt man mit Clausius-Clapeyron

$$\begin{aligned} p_{\text{sat}}(350 \text{ K}) &= p_{\text{sat}}(329.65 \text{ K}) \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{subl}}H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{350 \text{ K}} - \frac{1}{329.65 \text{ K}} \right)} \\ &= 10^5 \text{ Pa} \cdot e^{-\frac{49.6 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} \left( \frac{1}{350 \text{ K}} - \frac{1}{329.65 \text{ K}} \right)} \\ &= 2.86 \cdot 10^5 \text{ Pa} \end{aligned} \quad (22)$$

Die beim Sättigungsdampfdruck  $p_{\text{sat}}(350 \text{ K})$  in einem Volumen von  $V_{\text{end}} = 4.85 \text{ L}$  in der Gasphase verbleibende Stoffmenge beträgt nach dem idealen Gasgesetz

$$\begin{aligned} n_{\text{gas}} &= \frac{p_{\text{sat}}(350 \text{ K}) \cdot V_{\text{end}}}{R \cdot 350 \text{ K}} = \frac{2.86 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 4.85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 350 \text{ K}} \\ &= 0.4773 \text{ mol} \end{aligned} \quad (23)$$

Somit werden

$$n_{\text{resubl}} = n - n_{\text{gas}} = 1 \text{ mol} - 0.4773 \text{ mol} = 0.5227 \text{ mol} \quad (24)$$

gasförmiges  $\text{UF}_6$  zu festem  $\text{UF}_6$  resublimiert. Für die Resublimation gilt  $\Delta_{\text{resubl}}S^\ominus = -\Delta_{\text{subl}}S^\ominus = -150 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  und die Entropieänderung für den Vorgang der Resublimation beträgt demzufolge bei Standarddruck

$$\begin{aligned} \Delta s_{\text{resubl}}^\ominus &= -n_{\text{resubl}} \Delta S_{\text{subl}}^\ominus = -0.5227 \text{ mol} \cdot 150 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ &= -78.4049 \text{ J K}^{-1} \end{aligned} \quad (25)$$

Bei 350 K und  $p^\ominus$  wird bei reversibler Resublimation die Wärmemenge

$$q_{\text{resubl}} = T \Delta s_{\text{resubl}}^\ominus = 350 \text{ K} \cdot (-78.4049 \text{ J K}^{-1}) = -27.44 \text{ kJ} \quad (26)$$

abgegeben. Sowohl Entropieänderung, als auch ausgetauschte Wärme sind bei  $p^\ominus$  berechnet. Der Phasenübergang findet jedoch beim Sättigungsdampfdruck von

$p_{\text{sat}}(350 \text{ K}) = 2.86 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  statt. Daher muss die gesamte vor Beginn der Kompression vorliegende Gasmenge (auch der Anteil, der später resublimiert), zunächst von  $p^\ominus$  aus auf  $p_{\text{sat}}(350 \text{ K})$  komprimiert werden.

Zu Beginn nimmt das gesamte Gas das Volumen

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 350 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 0.0291 \text{ m}^3 = 29.1 \text{ L} \quad (27)$$

ein. Die Kompression geschieht isotherm bis hin zum Sättigungsdampfdruck, der erreicht wird bei einem Volumen von

$$V_2 = \frac{nRT}{p_{\text{sat}}(350 \text{ K})} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 350 \text{ K}}{2.86 \cdot 10^5 \text{ Pa}} = 10.2 \text{ L} \quad (28)$$

Bei einem isothermen Vorgang bleibt die innere Energie eines idealen Gases konstant:

$$\Delta u_{\text{gas}} = q_{\text{gas,rev}} + w_{\text{gas,rev}} = 0 \quad (29)$$

Demzufolge gilt

$$\begin{aligned} q_{\text{gas,rev}} &= -w_{\text{gas,rev}} = + \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 1 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 350 \text{ K} \cdot \ln \frac{10.2 \text{ L}}{29.1 \text{ L}} = -3.062 \cdot 10^3 \text{ J} \\ &= -3.1 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (30)$$

Die Entropieänderung des Gases beträgt somit

$$\Delta s_{\text{gas}} = \frac{q_{\text{gas,rev}}}{T} = \frac{-3.062 \cdot 10^3 \text{ J}}{350 \text{ K}} = -8.75 \text{ J K}^{-1} \quad (31)$$

Die bei Kompression und Resublimation mit der Umgebung reversibel ausgetauschte Wärme beträgt insgesamt

$$\begin{aligned} q_{\text{UF}_6} &= q_{\text{gas,rev}} + q_{\text{resubl}}^\ominus = -3.062 \text{ kJ} - 27.442 \text{ kJ} \\ &= -30.5 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (32)$$

und die Entropieänderung beträgt insgesamt

$$\begin{aligned} \Delta s_{\text{UF}_6} &= \Delta s_{\text{gas}} + \Delta s_{\text{resubl}}^\ominus = -8.75 \text{ J K}^{-1} - 78.4 \text{ J K}^{-1} \\ &= -87.15 \text{ J K}^{-1} \end{aligned} \quad (33)$$

Die Entropie des Gases verringert sich also und dies entspricht auch der Erwartung, da das Gas nach der Kompression weniger Raum für seine Unordnung zur Verfügung hat. Die Entropieerniedrigung durch die Resublimation ist deutlich grösser als diejenige durch die Kompression alleine. Dies spiegelt die Tatsache wider, dass ein Feststoff sehr viel geordneter als ein Gas ist.