

4.1 Halogenverbindungen

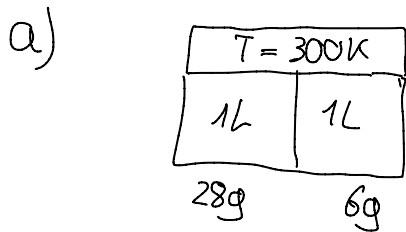
Näherung id. Gas $pV = nRT$, $T = 500\text{K}$, $p = 1\text{bar}$

$$V = \frac{RT}{p} n_{\text{tot}} = \frac{RT}{p} (n_1 + n_2 + n_3) = \frac{RT}{p} \left(\frac{m_{\text{Cl}_2}}{M_{\text{Cl}_2}} + \frac{m_{\text{Br}_2}}{M_{\text{Br}_2}} + \frac{m_{\text{I}_2}}{M_{\text{I}_2}} \right) =$$

$$= 15.642 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$$

$\frac{0.14 \text{ mol}}{0.14 \text{ mol}} + \frac{0.16 \text{ mol}}{0.16 \text{ mol}} + \frac{0.08 \text{ mol}}{0.08 \text{ mol}}$

4.2 Mischung von Stickstoff und Wasserstoff



b) $N = N_{\text{links}} + N_{\text{rechts}} = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2}) N_A = \left(\frac{m_{\text{N}_2}}{M_{\text{N}_2}} + \frac{m_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \right) N_A \sim 2.4 \cdot 10^{24}$

c) $p_{\text{N}_2} = \frac{nRT}{V} = 1 \text{ mol} \frac{RT}{V} = 2.49 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 24.9 \text{ bar}$

$$\Delta p = p_{\text{H}_2} - p_{\text{N}_2} = \frac{RT}{V} \Delta n = 49.8 \text{ bar}$$

d) Ja (Trichfrage). System kann sich nicht ändern, also GGW

e) Im GGW $p_{\text{H}_2} = p_{\text{N}_2} \Leftrightarrow \frac{n_{\text{N}_2} RT}{V_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2} RT}{V_{\text{H}_2}}$ und $V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2} = 2\text{L}$

$$\Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}} (2\text{L} - V_{\text{H}_2})$$

$$\Rightarrow V_{\text{H}_2} = \frac{\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}}}{1 + \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}}} 2\text{L} = \frac{2\text{L}}{1 + \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2}}} = \frac{2\text{L}}{1 + \frac{1}{3}} = 1.5\text{L}, V_{\text{N}_2} = 0.5\text{L}$$

f) $p_{\text{N}_2} = n \frac{RT}{V} = 1 \text{ mol} \frac{RT}{0.5\text{L}} = 49.8 \text{ bar} = p_{\text{H}_2}$

g) p, T, c : intensiv \rightarrow keine Veränderung

V, n : extensiv \rightarrow Größen verdoppeln sich

1.3 Wasser im GGW

a) Das Gesamtsystem muss sich im Temperatur- und Druckgleichgewicht befinden.

$$b) n_A = \frac{m_A}{M_{H_2O}} = 555 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{pV}{RT} = 24 \text{ mol}$$

c) Da $n_A \gg n_B$ wird der Wasserdampf in B vermutlich kondensieren und das Wasser in A sich erwärmen.

$$d) V_A = \frac{m_A}{\rho(l)} + V_{A,B} = \frac{10 \text{ kg}}{1000 \text{ kg m}^{-3}} + 1 \text{ m}^3 = 1.01 \text{ m}^3$$

$$V_E = \frac{m_A + m_B}{\rho(l)} = \frac{m_A + n_B \cdot M_{H_2O}}{\rho(l)} = \frac{10,43345 \text{ kg}}{1000 \text{ kg m}^{-3}} = 0.0104 \text{ m}^3$$

1.4 Verbrennung von Propan

$$a) \text{ Druckgleichgewicht } \frac{n_{\text{Propan}} RT}{V_{\text{links}}} = p_{\text{links}} = p_{\text{rechts}} = \frac{n_{O_2} RT}{V_{\text{rechts}}} \Rightarrow V_{\text{rechts}} = \frac{n_{O_2}}{n_{\text{Propan}}} V_{\text{links}}$$

$$b) p = p_{\text{links}} = p_{\text{rechts}} = \frac{n_{O_2} RT}{V_{\text{rechts}}}$$

$$c) \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \Rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

d) Es wird nicht passieren, da System im Druckgleichgewicht

2.1 Theoriefragen

b) geschlossen: $du = \delta w + \delta Q$, abgeschlossen $du = \delta w + \delta Q = 0$

2.2 Hauptsätze

	allgemein	$dT=0$	$dV=0$	$dp=0$	$dq=0$
$du =$	$\delta q + \delta w$	0	δq	$\delta q + \delta w$	δw
$\delta q =$	/	$-\delta w$	du	dh	0
$\delta w =$	$-pdv$	$-\delta q$	0	dq	du
$dh =$	$dq + vdp$	$-\delta w + vdp$	$du + vdp$	dq	vdp
$ds =$	$\frac{\delta q}{T}$	$-\frac{du}{T}$	$\frac{du}{T}$	$\frac{dh}{T}$	0

2.3 Wärmekapazitäten

a) $C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ $C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$

b) Annahme: C_v konstant.

Energie $\Delta u = n C_v \Delta T = 15 \text{ kJ}$

c) Energie $\Delta h = n C_p \Delta T = 10 \text{ kJ}$

2.4 Gase: Mischung und Kompression

Bedingung: isotherm

Volumenarbeit $\delta w = -pdv \stackrel{\text{id. Gas}}{=} -nRT \frac{dv}{v}$

$w = -\int_{v_0}^{v_E} nRT \frac{dv}{v} = -nRT \ln \frac{v_E}{v_0}$

Energieerhaltung $1 \text{ kcal} = -nRT \ln \frac{v_E}{v_0}$

$v_E = v_0 \exp\left(-\frac{1 \text{ kcal}}{nRT}\right) = 0.20 \text{ m}^3$

2.5 Wasser im GGW

vorher berechnet: $n_A = 553 \text{ mol}$, $n_B = 24 \text{ mol}$

a) Bedingungen: isobar, adiabatisch

Δp	0	isobar
ΔV	-	Wasserdampf wird kondensieren, da $n_A \gg n_B$
W	+	$W \propto -\Delta V$, Arbeit wird verrichtet
Q	0	kein Wärmeaustausch mit Umgebung
ΔU_{tot}	+	$\Delta U_{\text{tot}} = W + Q$
ΔS_{tot}	+	spontaner Prozess

b) Wasser in A erwärmt sich von 300K auf die Endtemperatur
Wasserdampf in B kühlt sich von 500K auf 373K ab, kondensiert
dort und kühlt sich weiter bis auf die Endtemperatur ab

c) isobar $0 = \delta Q = dH \Rightarrow Q = \Delta H = n C_p \Delta T$

$$Q_A^{(l)} = n_A C_p(l) (T_E - T_{A,A})$$

$$Q_B^{(g)} = n_B \cdot C_p(g) (T_{B,A} - T_v) - n_B \cdot \Delta_v H + n_B C_p(l) (T_v - T_E)$$

Energiebilanz $Q_A^{(l)} \stackrel{!}{=} Q_B^{(g)} \rightarrow$ gesucht T_E

$$\Rightarrow T_E = \frac{n_A C_p(l) T_{A,A} + n_B \cdot C_p(g) T_{B,A} + n_B \cdot T_v (C_p(l) - C_p(g)) + n_B \Delta_v H}{C_p(l) (n_A + n_B)}$$

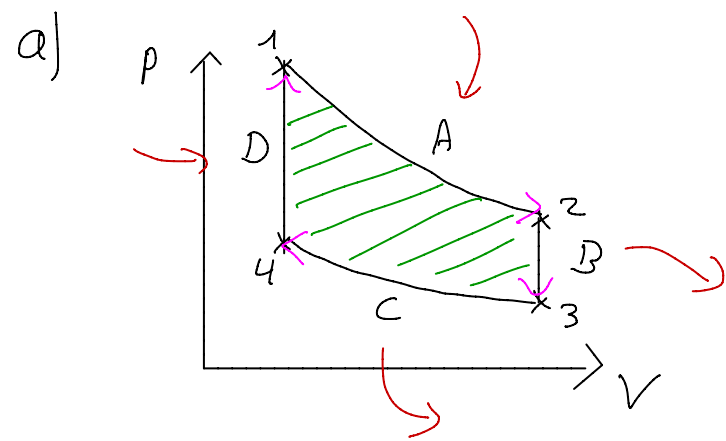
$$= 328 \text{ K}$$

d) $W = \int \delta W = - \int p dV \stackrel{\text{isobar}}{\downarrow} = -p \Delta V$ Aufgabenteil vorher
 \downarrow

$$\Delta U = \underbrace{W + Q}_{=0, \text{adiabatisch}} = -p \Delta V = -10^5 \text{ bar} (0.0104 \text{ m}^3 - 1.01 \text{ m}^3)$$

$$= 99.96 \text{ kJ} = W$$

3.2 Stirlingmaschine



b) Arbeit in Steps A und C

Volumenarbeit Fläche zwischen A und C (///)

c) Uhrzeigersinn \rightarrow System leistet Arbeit

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_h}{V} dV - \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT_k}{V} dV$$

$$= -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_k \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$= -nR \underbrace{(T_h - T_k)}_{>0} \underbrace{\ln \frac{V_2}{V_1}}_{>0} < 0 \Rightarrow \text{Arbeit wird geleistet}$$

Reversible Kreisprozess

Die Aufgabe habe ich von einer Serie von uns übernommen. Es existiert eine schöne ausführliche Masterlösung, die ich aber nicht hochladen will/kann (der Prof ist bei so was teilweise recht streng).

Anyway, wenn ich die Aufgabe gelöst habe und Lösungen will, schreibt mir kurz eine Mail.

4.2 Energieänderungen und spontane Prozesse

a) $\delta W = -p_{ad}V = 0$, da $dV = 0 \Rightarrow W = 0$
 $\delta Q = dU = n C_v dT \Rightarrow Q = n C_v \int dT = n C_v \Delta T = 374.2 \text{ J}$

b) $\delta Q \stackrel{p \text{ const}}{=} dH = n C_p dT \Rightarrow Q = n C_p \Delta T = n C_p \Delta T = 623 \text{ J}$
 $\delta W = dU - \delta Q = dU - dH = n (C_v - C_p) dT = -n R dT$
 $\Rightarrow W = -n R \Delta T = -249 \text{ J}$

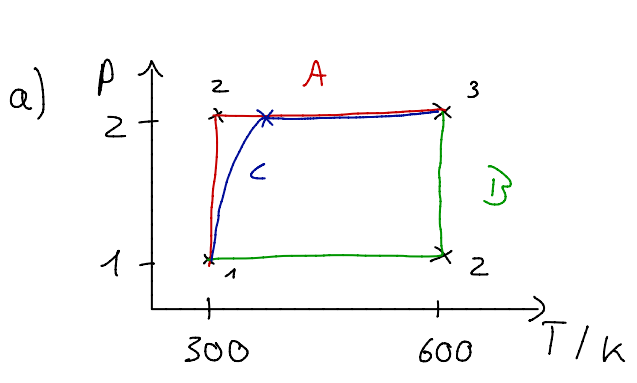
c) $\delta W = -p_{ad}V = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV$
 $\Rightarrow W \stackrel{T \text{ const}}{=} -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right) = -nRT \ln 4 = -4380 \text{ J}$
 $dU = n C_v dT = 0$, da $dT = 0$
 $\Rightarrow \delta Q = -\delta W \Rightarrow Q = 4380 \text{ J}$

d) $\delta Q = 0 \Rightarrow Q = 0$
 $\delta W = dU = n C_v dT \Rightarrow W = n C_v \int dT = n C_v \Delta T$
 $\text{const} = T_A V_A^{\gamma-1} = T_E V_E^{\gamma-1}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
 $\Rightarrow T_E = T_A \left(\frac{V_A}{V_E}\right)^{\frac{5}{3}-1} = T_A \left(\frac{V_A}{4V_A}\right)^{\frac{2}{3}} = T_A \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{2}{3}} = 151 \text{ K}$
 $\Rightarrow W = n C_v T_A \left(\left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right) = -2858 \text{ J}$

e) $\delta W = -p_{ad}V \Rightarrow W = -p \int dV = -p_a \Delta V = -3 p_a V_A$
 $= -3 p_a \frac{nRT}{p_a} = -\frac{3}{4} nRT = -2370 \text{ J}$
 $dU = n C_v dT = 0$, da $dT = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W \Rightarrow Q = 2370 \text{ J}$

f) $\delta Q = 0 \Rightarrow Q = 0$
 $\delta W = -p_{ad}V = 0$, da $p_a = 0 \Rightarrow W = 0$

4.3 Ideales Gas, Energie und Entropie



Adiabate:

$$\text{const} = pV^\gamma = p \left(\frac{nRT}{p} \right)^\gamma \propto p^{1-\gamma} T^\gamma$$

$$\Rightarrow T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = 365 \text{ K}$$

b) (A) isotherm $\Rightarrow \Delta u_1 = 0 = q + w$,
 $q_1 = -w_1 = \int p dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_E}{V_A} = nRT \ln \frac{p_A}{p_E}$ (with $T = 300 \text{ K}$)
 isobar $\Rightarrow w_2 = -\int p dV = -p \Delta V = -nR \Delta T$
 $q_2 = \Delta h = n C_p \Delta T$
 $\Delta u_2 = q + w = n(C_p - R) \Delta T$

c) (B) gleich, außer dass im isothermen Prozess jetzt $T = 600 \text{ K}$ eingesetzt wird

d) (C) adiabatisch $\Rightarrow q_1 = 0, w = \Delta u = n C_v (T_E - T_A)$
 $\text{const} = pV^\gamma = p \left(\frac{nRT}{p} \right)^\gamma \propto p^{1-\gamma} T^\gamma$
 $\Rightarrow T_E = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_A = 365 \text{ K}$
 $\Rightarrow w_1 = \Delta u_1 = n C_v \left(\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right) T_A$

isobar $\Rightarrow w_2 = -nR \Delta T$
 $q_2 = n C_p \Delta T$
 $\Delta u_2 = n(C_p - R) \Delta T$

→ Anfangstemperatur ist Endtemperatur T_E von oben

4.4) Isobtherme, isochore und adiabatische Prozesse

a) (i) $p_a = p_i$: $\delta w = -p_a dV = -\frac{nRT}{V} dT$

$$w_i = -nRT \int \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_A}{V_E} = nRT \ln \frac{p_E}{p_A} = -2305.1 \text{ J}$$

(ii) $p_a = 100 \text{ kPa}$: $w_{ii} = -p_a \int dV = p_a (V_A - V_E) = nRT p_a \left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_E} \right)$
 $= -1662.8 \text{ J}$

b) (i) ist reversibel

c) Poissongesetz: $p V^\gamma = \text{const}$, $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$ für einatomige Gase

d) Bei adiabatischen Zustandsänderung bleiben weder p, V noch T konstant

e) $\frac{p_A}{p_E} = \left(\frac{V_E}{V_A} \right)^\gamma = \left(\frac{T_E/p_E}{T_A/p_A} \right)^\gamma \stackrel{\gamma = 5/3}{\Rightarrow} \frac{p_A}{p_E} = \left(\frac{T_A}{T_E} \right)^{5/2}$

$$T_E = T_A \left(\frac{p_E}{p_A} \right)^{2/5} = 303.1 \text{ K}$$

f) $du = \delta Q + \delta w = -p_a dV \Rightarrow n C_v \int dT = -p_a \int dV$

$$\Rightarrow n C_v (T_E - T_A) = p_a (V_A - V_E) = p_a \left(\frac{nRT_A}{p_A} - \frac{nRT_E}{p_E} \right)$$

$$\Rightarrow T_E = \frac{3}{5} T_A \left(1 + \frac{2}{3} \frac{p_a}{p_A} \right) = \frac{4}{5} T_A = 320 \text{ K}$$

4.5 Zustandsänderungen eines idealen Gases

	Δu	Δh	Δq	Δw
a) $\Delta V, dT=0$	0	0	$nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$	$-nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$
b) $\Delta p, dT=0$	0	0	$nRT \ln \frac{p_E}{p_A}$	$-nRT \ln \frac{p_E}{p_A}$
c) $\Delta T, dV=0$	$\frac{3}{2} nR \Delta T$	$\frac{5}{2} nR \Delta T$	$\frac{3}{2} nR \Delta T$	0
d) $\Delta p, dV=0$	$\frac{3}{2} V \Delta p$	$\frac{5}{2} V \Delta p$	$\frac{3}{2} V \Delta p$	0
e) $\Delta V, dp=0$	$\frac{3}{2} p \Delta V$	$\frac{5}{2} p \Delta V$	$\frac{5}{2} p \Delta V$	$-p \Delta V$
f) $\Delta T, dp=0$	$\frac{3}{2} nR \Delta T$	$\frac{5}{2} nR \Delta T$	$\frac{5}{2} nR \Delta T$	$-nR \Delta T$
g) $\Delta V, dq=0$	$\frac{3}{2} nRT_E \left(1 - \left(\frac{V_E}{V_A}\right)^{\frac{2}{3}}\right)$	$\frac{5}{2} nRT_E \left(1 - \left(\frac{V_E}{V_A}\right)^{\frac{2}{3}}\right)$	0	$\frac{3}{2} nRT_E \left(1 - \left(\frac{V_E}{V_A}\right)^{\frac{2}{3}}\right)$
h) $\Delta T, dq=0$	$\frac{3}{2} nR \Delta T$	$\frac{5}{2} nR \Delta T$	0	$\frac{3}{2} nR \Delta T$
i) $\Delta p, dq=0$	$\frac{3}{2} nRT_E \left(1 - \left(\frac{p_E}{p_A}\right)^{\frac{3}{5}}\right)$	$\frac{5}{2} nRT_E \left(1 - \left(\frac{p_E}{p_A}\right)^{\frac{3}{5}}\right)$	0	$\frac{3}{2} nRT_E \left(1 - \left(\frac{p_E}{p_A}\right)^{\frac{3}{5}}\right)$

5.2 Ideales Gas, Energie und Entropie

1/15

a) S ist eine Zustandsfunktion und sollte deshalb nicht vom Weg abhängen

$$b) \textcircled{A} \Delta S = nR \ln\left(\frac{p_A}{p_E}\right) + n C_p \ln\left(\frac{T_E}{T_A}\right) = 14 \text{ J}$$

$\rightarrow 600 \text{ K}$
 $\leftarrow 300 \text{ K}$

$$\textcircled{B} \Delta S = n C_p \ln\left(\frac{T_E}{T_A}\right) + nR \ln\left(\frac{p_A}{p_E}\right) = 14 \text{ J}$$

$$\textcircled{C} \Delta S = 0 + n C_p \ln\left(\frac{T_E}{T_A}\right) = 14 \text{ J}$$

$\rightarrow 600 \text{ K}$
 $\leftarrow 365 \text{ K}$

5.4 Mischung von Stickstoff und Wasserstoff

$$a) dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} = \frac{du - \delta w}{T} = \frac{pdV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nR \int \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_E}{V_A} = \frac{6g}{2g \text{ mol}^{-1}} R \cdot \ln \frac{1.5}{1} = 10.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$b) \Delta S_{tot} = \Delta S_{expansion} + \Delta S_{compression} + \Delta S_{mischung}$$

$$\Delta S_{expansion} = 10.1 \text{ J K}^{-1} \quad (a)$$

$$\Delta S_{compression} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_E}{V_A} = -5.76 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{mischung} = -R \sum n_i \ln x_i = -R \sum n_i \ln \frac{n_i}{n_{tot}}$$

$$= -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1+n_2}$$

$$= 18.7 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{tot} = 10.1 \text{ J K}^{-1} - 5.76 \text{ J K}^{-1} + 18.7 \text{ J K}^{-1} = 23.04 \text{ J K}^{-1}$$

c) Entropieänderung ist gleichgroß, da Entropie eine Zustandsfunktion ist

5.3 Energieänderungen und spontane Prozesse

a) $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} = n C_v \frac{dT}{T}$
 $\Rightarrow \Delta S = n C_v \int \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_E}{T_A} = 1.026 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(u)} = -\frac{Q}{T_u} = -0.985 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(tot)} = 0.041 \text{ J K}^{-1} > 0 \Rightarrow$ irreversibler Prozess

b) $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = n C_p \frac{dT}{T}$
 $\Rightarrow \Delta S = n C_p \int \frac{dT}{T} = n C_p \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right) = 1.709 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(u)} = -\frac{Q}{T_u} = -1.641 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(tot)} = 0.068 \text{ J K}^{-1} > 0 \Rightarrow$ irreversibler Prozess

c) $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \stackrel{T=\text{konst}}{\Rightarrow} \Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q_{rev} = \frac{Q}{T} = 11.53 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(u)} = -\frac{Q}{T_u} = -11.53 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(tot)} = 0 \Rightarrow$ reversibler Prozess

d) $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$
 $\Delta S^{(u)} = 0, \Delta S^{(tot)} = 0 \Rightarrow$ reversibler Prozess

e) $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} = -\frac{\delta W_{rev}}{T} = \frac{p dV}{T} = \frac{nRT}{V} dV = nR \frac{dV}{V}$
 $\Delta S = nR \int \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right) = nR \ln 4 = 11.5 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(u)} = -6.24 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(tot)} = 5.29 \text{ J K}^{-1} > 0 \Rightarrow$ irreversibler Prozess

f) $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU - \delta W_{rev}}{T} = -\frac{\delta W_{rev}}{T} = \frac{p dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$
 $\Delta S = nR \int \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right) = nR \ln(4) = 11.53 \text{ J K}^{-1}$
 $\Delta S^{(u)} = 0, \Delta S^{(tot)} = 11.53 \text{ J K}^{-1} > 0 \Rightarrow$ irreversibel

5.5 Wasser im GGW

$$\Delta S_A = \int_{T_{A,A}}^{T_E} \frac{n_A C_p(l)}{T} dT = n_A C_p(l) \ln\left(\frac{T_E}{T_{A,A}}\right) = 3744 \text{ J K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_B &= \int_{T_{B,A}}^{T_V} \frac{n_B C_p(g)}{T} dT - \frac{n_B \Delta_v H}{T_V} + \int_{T_V}^{T_E} \frac{n_B C_p(l)}{T} dT \\ &= n_B C_p(g) \ln\left(\frac{T_V}{T_{B,A}}\right) - \frac{n_B \Delta_v H}{T_V} + n_B C_p(l) \ln\left(\frac{T_E}{T_V}\right) \\ &= -3120 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = 624 \text{ J K}^{-1}$$

5.6 Gefrieren von unterkühltem Wasser

a) 100g H_2O entspricht $n = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 5.55 \text{ mol}$

$$\text{Eis: } \Delta H_E = n C_p^{\text{Eis}} \int dT = n C_p^{\text{Eis}} (T_2 - T_1) = 843.75 \text{ J}$$

$$\text{Wasser } \Delta H_w = n C_p^{\text{Wasser}} \int dT = n C_p^{\text{Wasser}} (T_2 - T_1) = 1665.3 \text{ J}$$

$$\text{b) } \Delta S_E = \int \frac{n C_p^{\text{Eis}}}{T} dT = n C_p^{\text{Eis}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 3.144 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_w = \int \frac{n C_p^{\text{Wasser}}}{T} dT = 6.145 \text{ J K}^{-1}$$

c) Entropie Zustandsfunktion \rightarrow unabhängig vom Weg

Wähle Weg: $\text{H}_2\text{O}(l, 269 \text{ K}) \xrightarrow{1} \text{H}_2\text{O}(l, 273 \text{ K}) \xrightarrow{2} \text{H}_2\text{O}(s, 273 \text{ K}) \xrightarrow{3} \text{H}_2\text{O}(s, 269 \text{ K})$

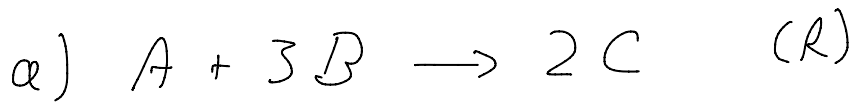
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \Delta S_w - \frac{n \Delta_m H^\ominus}{T_2} - \Delta S_E = -119.5 \text{ J K}^{-1}$$

d) $\Delta Q \stackrel{dp=0}{=} \Delta H = \Delta H_w - n \Delta_m H^\ominus - \Delta H_E = -32.629 \text{ kJ}$
(Abgabe der Wärmemenge an die Umgebung)

$$\text{e) } \Delta S^{(u)} = -\frac{\Delta Q}{T_u} = 121.3 \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{f) } \Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S^{(u)} = 1.8 \text{ J K}^{-1} > 0 \rightarrow \text{irreversibel}$$

6.2 Unbekannte chemische Reaktion



b) $R = -R_1 + R_2$

$$\Delta_c H = -\Delta_c H_1 + \Delta_c H_2 = +632.9 \text{ kJ mol}^{-1} - 731.7 \text{ kJ mol}^{-1} = -98.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.3 Satz von Hess

a) $R_4 = R_1 + R_3$

$$v = \begin{matrix} \eta_{\text{eOlt}} & \text{CO} & \eta_{\text{eCOolt}} & \eta_{\text{e}_2\text{O}} & \text{H}_2\text{O} & \text{CO}_2 & \text{CH}_4 \\ \begin{pmatrix} -1 & -1 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & +1 & +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & +1 & +1 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & +1 & +1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

b) $\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T S^\ominus$

$$= \sum_i \nu_i (\Delta_{f_i} H^\ominus - T S_i^\ominus) = \sum_i \nu_i \Delta_{f_i} H^\ominus - T \sum_i \nu_i S_i^\ominus$$

$$\Delta_{R_1} G^\ominus = [-1 \cdot (-210) - 1 \cdot (-110) + 1 \cdot (-443) - T(-0.277 - 0.218 + 0.342)] \text{ kJ/mol} = -123 + 91.8 \text{ kJ/mol} = -31.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{R_2} G^\ominus = [-2 \cdot (-210) + 1 \cdot (-197) + 1 \cdot (-244) - T(-2 \cdot 0.277 + 0.325 + 0.213)] \text{ kJ/mol} = -21 + 9.6 \text{ kJ/mol} = -11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{R_3} G^\ominus = [-(-443) + (-393) + (-83) - T(-0.342 + 0.243 + 0.216)] \text{ kJ/mol} = -33 - 70.2 \text{ kJ/mol} = -103.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{R_4} G^\ominus = \Delta_{R_1} G^\ominus + \Delta_{R_3} G^\ominus = -156 + 21.6 \text{ kJ/mol} = -134.4 \text{ kJ/mol}$$

c) 1, 2, 4 sind Enthalpie-getrieben, 3 ist Entropie-getrieben
 1, 2, 3, 4 sind exergon ($\Delta_{R_i} G^\ominus < 0$) und exotherm ($\Delta_{R_i} H^\ominus < 0$)

d) $\Delta_{R_4} G^\ominus = \Delta_{R_1} G^\ominus + \Delta_{R_3} G^\ominus$

G.3

K6

c) Angenommen man hätte Enthalpien für Spaltung von H_2 und O_2 , sowie Enthalpien für die Spaltung einer H-O-Bindung zur Verfügung, dann könnte man $\Delta_f H(H_2O)$ so abschätzen ($\frac{1}{2} O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$)

$$\Delta_f H(H_2O) = \Delta_{\text{Spaltung H}}(H_2) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{Spaltung H}}(O_2) - 2 \text{ Spaltung H}(H-O)$$

2 neue Bindungen müssen
geformt werden

G.4 Halogenverbindungen

$$a) \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

$$b) \Delta_{R_1} H^\ominus = 2\Delta_f H_P^\ominus - \Delta_f H_1^\ominus - \Delta_f H_2^\ominus = -1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{R_2} H^\ominus = 2\Delta_f H_P^\ominus = -27.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{R_3} H^\ominus = 2\Delta_f H_6^\ominus = -11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{R_1} G^\ominus = 2\Delta_f G_4^\ominus = -7.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{R_2} G^\ominus = 2\Delta_f G_5^\ominus = -33.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

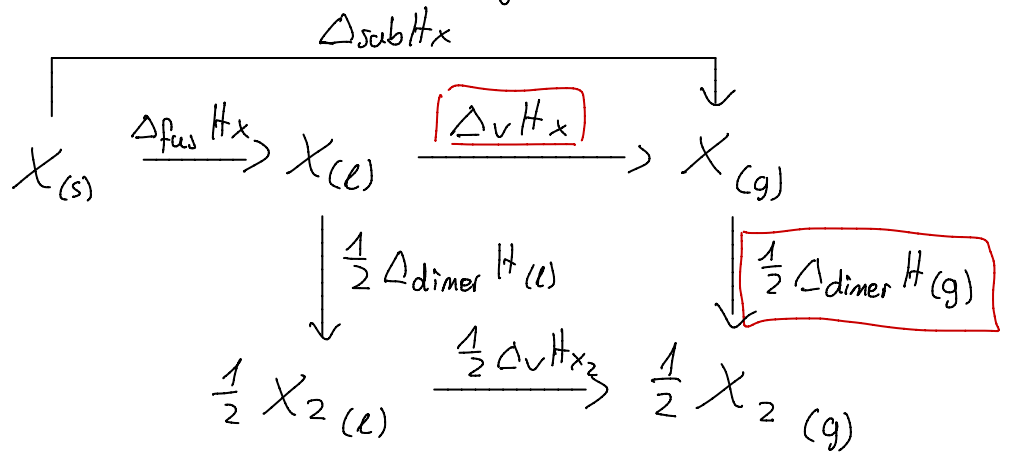
$$\Delta_{R_3} G^\ominus = 2\Delta_f G_6^\ominus = -17.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$c) R_4 = \frac{1}{2} R_3 - \frac{1}{2} R_1 - \frac{1}{2} R_2$$

$$\Delta_{R_4} H^\ominus = 8.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_{R_4} G^\ominus = 11.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.5) Enthalpieänderungen bei Phasenübergängen

a) Satz von Hess: Jeder Zykel addiert sich zu 0.



b) $\Delta_{\text{fus}} H_x + \Delta_{\text{v}} H_x - \Delta_{\text{sub}} H_x = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{v}} H_x = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta_{\text{v}} H_x + \frac{1}{2} \Delta_{\text{dimer}} H(g) - \frac{1}{2} \Delta_{\text{v}} H_{x_2} - \frac{1}{2} \Delta_{\text{dimer}} H(l) = 0$
 $\Rightarrow \Delta_{\text{dimer}} H(g) = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$

c) Da $\Delta_{\text{v}} H_{x_2} < \Delta_{\text{v}} H_x$, sind intramolekulare Kräfte zwischen X_2 -Molekülen kleiner als zwischen X .

7.1 Theoriefragen

a) $\Delta_r G < 0 \Rightarrow K \propto \exp(-\Delta_r G) > 1$

7.2 Satz von Hess:

a) $K_p = (RT)^{\sum \nu_i} K_c = (RT)^{\sum \nu_i} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)$

b) $R_4 = R_1 + R_3$

$$\begin{aligned} \Rightarrow K_{p,R_4} &= (RT)^{\sum \nu_i} K_{x,R_4} = (RT)^{\sum \nu_i} \exp\left(-\frac{\Delta_{r_1} G^\ominus + \Delta_{r_3} G^\ominus}{RT}\right) = \\ &= (RT)^{\sum \nu_i} \exp\left(-\frac{\Delta_{r_1} G^\ominus}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_{r_3} G^\ominus}{RT}\right) = (RT)^{\sum \nu_i} K_{x,R_1} K_{x,R_3} \end{aligned}$$

7.3 Stresshormon CRF

a) Gleichgewichtskonstante $K_c = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{CRF}][\text{CRF-R}]} = \frac{1}{K_D}$

b) $K = \frac{1}{K_D} = \frac{1}{22n\gamma} > 1$

Ja, Gleichgewicht liegt bei den Edukten ($K > 1$)

$$\Rightarrow \Delta G \propto -\ln K < 0 \Rightarrow \text{spontan}$$

c) Nutzbare Arbeit = ΔG ?

$$\Delta g = -nRT \ln K = -nRT \ln\left(\frac{K}{1\gamma}\right)$$

7.4 Evolution eines Proteinkomplexes

a) Gleichgewichtskonstante K_p, K_c, \dots

b) Nichts, Gleichgewicht bleibt gleich

c) Man erkennt, dass $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ für alle T . Da

$K \propto e^{-\Delta G} > 1$, liegt das GGW bei den Produkten

7.4

LK7

d)	293K	menchl. Prot.	kambische Prot / kcal mol ⁻¹
	ΔH	-8	-11
	$-T\Delta S$	-3	+1
	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	-11	-10
e)	$K^{\ddagger} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$	$1.6 \cdot 10^8$	$2.8 \cdot 10^7$

7.5 Unbekannte chemische Reaktion

a) Es werden mehr Teilchen verbraucht als entstehen \rightarrow entropisch nicht günstig

Das Prinzip von Le Chatelier empfiehlt die Reaktion bei niedrigem Druck.

b) Die Reaktion muss Enthalpie-gerieben sein, also damit $0 > \Delta_r G$ gilt muss $\Delta_r H < T \Delta_r S$ sein.

c) kein Einfluss

$$d) \ln \frac{K_2^{\ddagger}}{K_1^{\ddagger}} = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^{\ominus} = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = -97.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$e) \ln K = -\frac{\Delta_r H^{\ominus}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{R}$$

$$\Rightarrow \Delta_r S^{\ominus} = R \ln K + \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{T}$$

f) Prinzip von Le Chatelier: GGW verschiebt sich auf Seite der Produkte

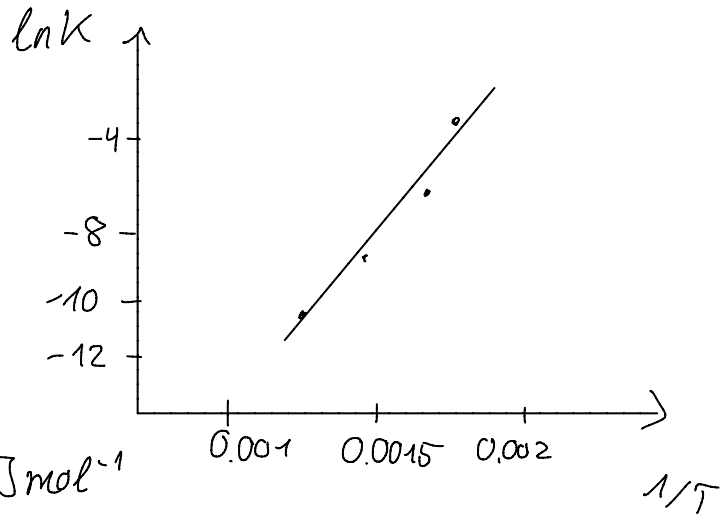
7.6 Thermo der Ammoniak-Synthese

a) $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$

b) $K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = (p^\ominus)^{+\sum \nu_i} K^\ddagger = (1 \text{ bar})^{-2} \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right)$
 $= 4.33 \cdot 10^5 \text{ bar}^2$

c) $\ln K = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S^\ominus}{R}$

d) Steigung = $-\frac{\Delta_R H^\ominus}{R}$
 y-Abschnitt = $\frac{\Delta_R S^\ominus}{R}$



Lineare Regression => (Taschenrechner)
 $\Delta_R H^\ominus = -106 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta_R S^\ominus = -0.23 \text{ kJ mol}^{-1}$

7.7 Halogenverbindungen

a) $\sum \nu_i = 0 \Rightarrow K_x = K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}\right)$ (unabhängig vom Druck)

$K_{p,R_1} = 5.9135$ $K_{p,R_2} = 2876.7$ $K_{p,R_3} = 67.28$

b) $\ln K_2^\ddagger = \ln K_1^\ddagger - \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

$\Rightarrow K_2^\ddagger = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

$K_{p,R_1}(550K) = 5.79$ $K_{p,R_2}(550K) = 1584.4$ $K_{p,R_3}(550K) = 52.3$

8.1 Theorieaufgaben

a) Nein, ξ hat Einheiten von mol

b) Nein, ξ kann grösser als 1 mol werden.

8.2 Unbekannte chemische Reaktionen

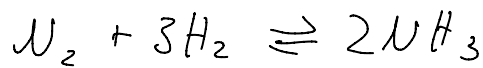
a) $n_A = n_A^0 - \xi$ $n_C = n_C^0 + 2\xi$
 $n_B = n_B^0 - 3\xi$ $n_{tot} = n^0 - 2\xi$, $n^0 = n_A^0 + n_B^0 + n_C^0$

$$K \stackrel{z}{=} K_x = \frac{x_C^2}{x_A x_B^3} = \frac{\left(\frac{n_C}{n_{tot}}\right)^2}{\left(\frac{n_A}{n_{tot}}\right)\left(\frac{n_B}{n_{tot}}\right)^3} = \frac{n_C^2}{n_A n_B^3} n_{tot}^2 = \frac{(n_C^0 + 2\xi)^2}{(n_A^0 - \xi)(n_B^0 - 3\xi)^3}$$

b) Gleichung in ξ nach ξ auflösen gegeben K .

Schwierig, weil Gleichung Terme der Ordnung 4 enthält

8.3 Thermodynamik der Ammoniak-Synthese



$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}(0) - \xi = n_{\text{N}_2}(0) - \frac{1}{2} n_{\text{NH}_3}$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}(0) - 3\xi = n_{\text{H}_2}(0) - \frac{3}{2} n_{\text{NH}_3}$$

$$n_{\text{NH}_3} = 2\xi$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{N}_2}(0) + n_{\text{H}_2}(0) - 2\xi$$

$$K_x \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_i} = K_c$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{\left(n_{\text{NH}_3} \frac{RT}{V}\right)^2}{\left(n_{\text{N}_2}(0) - \frac{1}{2} n_{\text{NH}_3}\right) \frac{RT}{V} \left(n_{\text{H}_2}(0) - \frac{3}{2} n_{\text{NH}_3}\right)^3 \left(\frac{RT}{V}\right)^3}$$

$$= \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{\left(n_{\text{N}_2}(0) - \frac{1}{2} n_{\text{NH}_3}\right) \left(n_{\text{H}_2}(0) - \frac{3}{2} n_{\text{NH}_3}\right)^3} \left(\frac{V}{RT}\right)^2$$

hint

$$\Rightarrow -16x^2 + 432y - 846xy + 648x^2y - 216x^3y + 27x^4y = 0$$

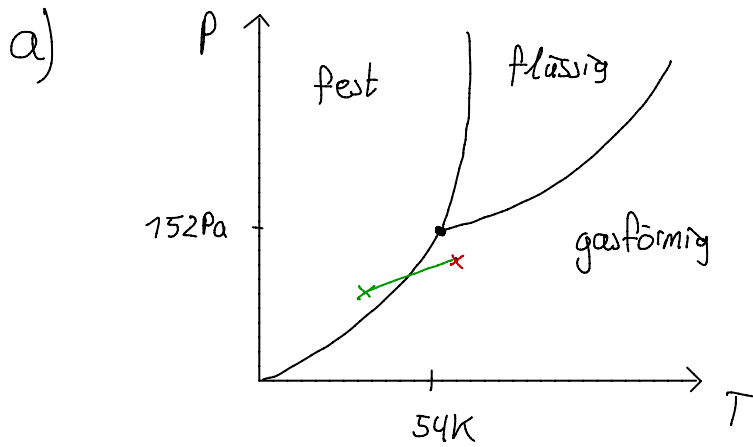
$$\text{mit } x = n_{\text{NH}_3}, \quad y = K_p \left(\frac{RT}{V}\right)^2 = 6,56 \cdot 10^{17} \text{ mol}^2$$

$$\Rightarrow x = 1,999996$$

8.4 Dimerisierung von Stickstoffdioxid

Diese Aufgabe habe ich wiederum übernommen. Die Lösung ist etwas länger. Wenn ihr die Lösung haben wollt, schreibt mir eine kurze Mail und ich schicke euch die Weiterlösung.

9.2 Sauerstoff



$$p = \frac{nRT}{V} = 124 \text{ Pa}$$

x Zustand

b) gasförmig

c) Volumen konstant $\Rightarrow p_E = \frac{nRT_E}{V} = 83 \text{ Pa}$

Prozess ca. grüne Linie im Diagramm oben

9.3 Mischung

Gibbsche Phasenregel: Anzahl Freiheitsgrade = Anzahl Teilchensorten
 - Anzahl Phasen
 + 2

Für ein Kompartiment: 1 Teilchensorte, 1 Phase

$$\Rightarrow \text{Freiheitsgrade} = 1 - 1 + 2 = 2$$

Interpretation: man benötigt 2 intensive Variablen zur Beschreibung des Systems