

Aufgabe 1

a) Näherung: id. Gas  $pV = nRT$   $T = 500K$   $p = p^0 = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$   
 $n = n_1 + n_2 + n_3$   $n_1 = \frac{10g}{2.35.45g} = 0.14104\text{mol}$   $n_2 = \frac{25g}{2.79.904g} = 0.15644\text{mol}$   
 $n_3 = \frac{20g}{2.126.90447g} = 0.078799\text{mol}$   $n_{\text{tot}} = 0.37628\text{mol}$

$V = \frac{n_{\text{tot}} \cdot R \cdot T}{p} = 15.642 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$

b) (R1)-(R3):  $\begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$

c)  $\Delta_{R1}H^0 = 2\Delta_fH_4^0 - \Delta_fH_1^0 - \Delta_fH_2^0 = 2\Delta_fH_4^0 = -1.616 \text{kJ mol}^{-1}$   $\Delta_{R1}G^0 = 2\Delta_fG_4^0 = -7.388 \text{kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta_{R2}H^0 = 2\Delta_fH_5^0 = -27.36 \text{kJ mol}^{-1}$   $\Delta_{R2}G^0 = 2\Delta_fG_5^0 = -33.108 \text{kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta_{R3}H^0 = 2\Delta_fH_6^0 = -11.554 \text{kJ mol}^{-1}$   $\Delta_{R3}G^0 = 2\Delta_fG_6^0 = -17.496 \text{kJ mol}^{-1}$

d) (R4) =  $\frac{1}{2}(R3) - \frac{1}{2}(R1) - \frac{1}{2}(R2)$   
 $\Delta_{R4}H^0 = 8.711 \text{kJ mol}^{-1}$   $\Delta_{R4}G^0 = 11.5 \text{kJ mol}^{-1}$

e)  $\sum \nu_i = 0$  für alle Reaktionen  $\Rightarrow K_x = K_p \Rightarrow$  ändert sich nicht mit Druck  
 $K_{p,R1} = \exp\left\{-\frac{\Delta_{R1}G^0}{RT}\right\} = 5.9135$   $K_{p,R2} = 2876.695$   $K_{p,R3} = 67.276$

f) Näherung: 1. Ullrichsche Näherung:  $\Delta_rH^0$  sei konstant  
 $K_p(550K) = K_p(500K) \exp\left\{\frac{\Delta_rH^0}{R} \left(\frac{1}{500K} - \frac{1}{550K}\right)\right\}$   
 $K_{p,R1}(550K) = 5.709$   $K_{p,R2}(550K) = 1581.4$   $K_{p,R3}(550K) = 52.26$

g)  $n_{\text{tot}} = n_1^0 + n_2^0 + n_3^0$  (da  $\sum \nu_i = 0$ )  $n_4^0 = n_5^0 = n_6^0 = 0$   
 $x_1 = \frac{n_1^0 - \xi_1 - \xi_2}{n_{\text{tot}}}$   $x_2 = \frac{n_2^0 - \xi_1 - \xi_3}{n_{\text{tot}}}$   $x_3 = \frac{n_3^0 - \xi_2 - \xi_3}{n_{\text{tot}}}$   
 $x_4 = \frac{2\xi_1}{n_{\text{tot}}}$   $x_5 = \frac{2\xi_2}{n_{\text{tot}}}$   $x_6 = \frac{2\xi_3}{n_{\text{tot}}}$

$K_{x,R1} = \frac{4\xi_1^2}{(n_1^0 - \xi_1 - \xi_2)(n_2^0 - \xi_1 - \xi_3)}$   
 $K_{x,R2} = \frac{4\xi_2^2}{(n_1^0 - \xi_1 - \xi_2)(n_3^0 - \xi_2 - \xi_3)}$   
 $K_{x,R3} = \frac{4\xi_3^2}{(n_2^0 - \xi_1 - \xi_3)(n_3^0 - \xi_2 - \xi_3)}$   
 } 3 Gleichungen, 3 Unbekannte ( $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ )

h) Wertebereich für  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$ :  
 $0 \leq \xi_1 \leq \min(n_1^0, n_2^0) = 0.14104\text{mol}$  (L1):  $n_2 < 0, n_3 < 0$   
 $0 \leq \xi_2 \leq \min(n_1^0, n_3^0) = 0.078799\text{mol}$  (L2):  $n_5 < 0$   
 $0 \leq \xi_3 \leq \min(n_2^0, n_3^0) = 0.078799\text{mol}$  (L3): ok  
 (L4):  $n_2 < 0, n_3 < 0$

i) Dissoziationsgleichgewichte:  
 $I_2 = 2I$  ;  $Br_2 = 2Br$  ;  $Cl_2 = 2Cl$

## Aufgabe 2

a) 100g  $\text{H}_2\text{O}$  entspricht  $\frac{100\text{g mol}}{18.015\text{g}} = 5.551\text{ mol} = n$   $T_1 = 269\text{K}$   $T_2 = 273\text{K}$

Eis:  $\Delta H_E = n C_{p,\text{Eis}} \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_{p,\text{Eis}} (T_2 - T_1) = 843.75\text{ J}$

Wasser:  $\Delta H_W = n C_{p,\text{Wasser}} \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_{p,\text{Wasser}} (T_2 - T_1) = 1665.3\text{ J}$

b)  $\Delta S_E = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,\text{Eis}}}{T} dT = n C_{p,\text{Eis}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n C_{p,\text{Eis}} \ln \frac{T_2}{T_1} = 3.114\text{ J K}^{-1}$

$\Delta S_W = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,\text{Wasser}}}{T} dT = 6.145\text{ J K}^{-1}$



$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \Delta S_W - \frac{n \Delta_m H^\ominus}{T_2} - \Delta S_E$

$= 6.145\text{ J K}^{-1} - \frac{5.551\text{ mol} \cdot 6026\text{ J mol}^{-1}}{273\text{K}} - 3.114\text{ J K}^{-1} = -119.498\text{ J K}^{-1}$   
 $122.529\text{ J K}^{-1}$

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

e)  $\Delta S_u = -\frac{\Delta Q}{T_1} = 121.297\text{ J K}^{-1}$

f)  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_u = +1.799\text{ J K}^{-1}$

Gesamtentropieänderung von System und Umgebung ist positiv

g) Unterkühltes Wasser ist kinetisch metastabil

h) Es soll bei 269K das Gleichgewicht gelten:  $\text{H}_2\text{O}(s, T=269\text{K}) = \text{H}_2\text{O}(l, T=269\text{K})$

Das heißt, die chemischen Potentiale sollen gleich sein:

$\mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l, T) = \mu^{\ominus*}(\text{H}_2\text{O}, l, T) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}, l})$

$\mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}, s, T) = \mu^{\ominus*}(\text{H}_2\text{O}, s, T)$

$\Delta_r G = \mu^{\ominus*}(\text{H}_2\text{O}, l, T) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}, l}) - \mu^{\ominus*}(\text{H}_2\text{O}, s, T)$   
 $= \Delta_r G^\ominus + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}, l}) \leq 0$

$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - 269\text{K} \cdot \Delta_r S^\ominus = \frac{32629\text{ J}}{5.551\text{ mol}} - 269\text{K} \cdot \frac{119.498\text{ J K}^{-1}}{5.551\text{ mol}} = 87.198\text{ J mol}^{-1}$

$RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}, l}) < -\Delta_r G^\ominus$

$x_{\text{H}_2\text{O}, l} < \exp\left\{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right\} = 0.9618$

$x_{\text{H}_2\text{O}, l} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NaCl}} + n_{\text{e}^-}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{NaCl}}} \Rightarrow x_{\text{H}_2\text{O}, l} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{H}_2\text{O}, l} \cdot n_{\text{NaCl}} = n_{\text{H}_2\text{O}}$

$n_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} (1 - x_{\text{H}_2\text{O}, l})}{2x_{\text{H}_2\text{O}, l}} = 0.1104\text{ mol}$

$m_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}} \cdot 58.44\text{ g mol}^{-1} = 6.45\text{ g}$

Es braucht also mind. 6,45g NaCl pro 100g  $\text{H}_2\text{O}$ , damit dieses bei 269K flüssig bleibt.

### Aufgabe 3

a) (i)  $p_a = p_i$ :  $\delta W = -p_a dV$        $\delta W = -\frac{nRT}{V} dV$   
 $W_i = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = -2305.1 \text{ J}$

(ii)  $p_a = 100 \text{ kPa}$        $W_{ii} = -p_a \int_{V_1}^{V_2} dV = p_a (V_1 - V_2) = nRT p_a \left( \frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2} \right) = -1662.8 \text{ J}$

b) Prozess (i) ist reversibel

c)  $C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$        $H = U + pV_m$        $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} R$        $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$

d) Bei rev. adiab. Expansion bleiben weder  $p$ ,  $V$  noch  $T$  konstant

$(p, V) \rightarrow$  weil Expansion

$T \rightarrow$  weil bei adiab. Prozess keine Wärme ausgetauscht wird

e) für  $p \cdot V^\gamma = \text{konst.}$  gilt:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma; \quad \frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{p_1 R T_2 / p_2}{p_1 R T_1 / p_1} \right)^\gamma \Rightarrow \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{1-\gamma} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^\gamma \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}; \quad \frac{p_1 R T_1}{p_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

(i):  $T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 400 \text{ K} \cdot \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{2}{5}} = 303.1 \text{ K}$

f)  $p$  ist nun konstant:  $p = p_a$        $dU = \overset{=0}{\delta Q} + \delta W = -p_a dV$   
 $n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -p_a \int_{V_1}^{V_2} dV$        $n C_V (T_2 - T_1) = p_a (V_1 - V_2) = p_a \left( \frac{nRT_1}{p_1} - \frac{nRT_2}{p_2} \right)$

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$\frac{p_a}{p_1} = \frac{1}{2}$$

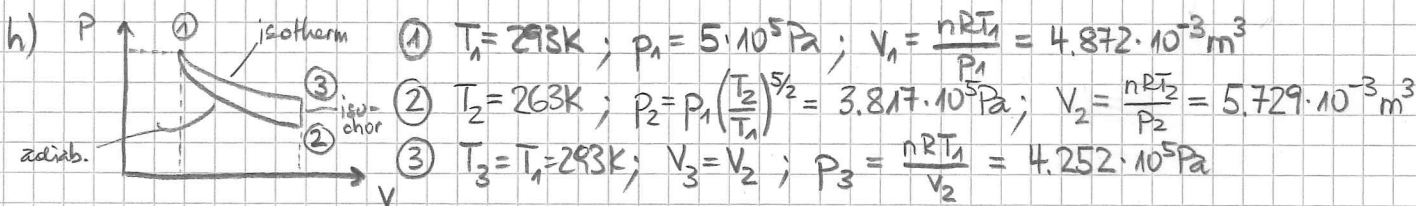
$$T_2' = T_1 + \frac{T_1}{p_1} \cdot p_a \cdot \frac{2}{3} - \frac{2}{3} T_2'$$

$$T_2' = \frac{3}{5} T_1 \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{p_a}{p_1} \right) = \frac{4}{5} T_1 = 320 \text{ K}$$

g)  $dU = \overset{=0}{\delta Q} + \delta W = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$   
 $\overset{=0}{\delta Q}$  (id. Gas)      reversible vs. irreversible Durchführung

$$\Delta W_i = n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_V (T_2 - T_1) = -1208.4 \text{ J}$$

$$\Delta W_{ii} = n C_V (T_2' - T_1) = -997.7 \text{ J}$$



Umlaufsinn für Wärmepumpe ( $W > 0$ )       $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3} \rightarrow \textcircled{1}$

i)  $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2}$  (adiab. Exp.)       $dU = \delta Q + \delta W$        $\delta Q = 0$        $Q_{1 \rightarrow 2} = 0$

$\textcircled{2} \rightarrow \textcircled{3}$  (isochore Erwärmung)       $dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0 \Rightarrow \delta Q = dU$        $Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{3}{2} nR (T_3 - T_2) = 374.13 \text{ J}$

$\textcircled{3} \rightarrow \textcircled{1}$  (isotherm Kompr.)       $dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W$        $Q_{3 \rightarrow 1} = nRT_1 \int_{V_3}^{V_1} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_3} = -394.72 \text{ J}$

$$\Delta Q = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 1} = -20.59 \text{ J}$$

da reversibel:  $\Delta W = -\Delta Q = 20.59 \text{ J}$

j) innere Energie  $U$  und Entropie  $S$  sind Zustandsfunktionen  $\rightarrow$  keine Änderung über Zyklus  
 $(\oint dU = 0; \oint dS = 0)$