

Übungsblatt 4 – Lösungen

A4.1.:

$$\Delta U = ? \quad \Delta H = ? \quad \text{ide. Gas: } \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT)$$

$$U \text{ eines ideale Gases ist: } E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = U = \frac{3}{2} k_B T$$

$= 0$

• Keine Expansion $\Rightarrow \Delta U = 0$ für g, s, c $\Rightarrow \Delta H = 0$ für g, s, c

$$n = 1 \text{ mol} \quad T = 273 \text{ K} \quad V_E = 44,8 \text{ L} \quad V_A = 22,4 \text{ L}$$

$$\begin{aligned} a) \quad w_{\text{rev}} &= -nRT \ln \frac{V_E}{V_A} = \\ &= -8,314 \cdot 273 \ln 2 \quad \text{mol} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} = \\ &= -1573,25 \text{ J} = -1,573 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$q = \Delta U - w = +1,573 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} b) \quad p_{\text{ex}} = p_{\text{int}} &= \frac{nRT}{V_E} = \frac{8,314 \cdot 10^2 \cdot 273 \text{ K}}{44,8} \quad \frac{\text{L} \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}}{\text{L}} \\ &= 0,507 \text{ bar} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{ex}} \Delta V = -0,507 \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \cdot 22,4 \text{ L} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}} \right) = \\ &= -11,35 \cdot 10^2 \text{ J} = -1,135 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow |w_{\text{rev}}| > |w| \quad q = +1,135 \text{ kJ}$$

$$c) \quad p_{\text{ex}} = 0 \quad \Rightarrow w = q = 0$$

A 4.3:

$$M_w(\text{Si}) = 118,71 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V_m = \frac{M_w}{\rho} \Rightarrow V_m(\text{Si, weiß}) = \frac{118,71}{7,37} \frac{\text{g mol}^{-1}}{\text{g cm}^{-3}} = 16,14 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$V_m(\text{Si, grau}) = \frac{118,71}{5,75} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 20,645 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\Delta H - \Delta U = p V_m = 10^6 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \cdot (16,14 - 20,645) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{cm}^3} = -4,4 \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2} = -4,4 \text{ J}$$

$$\frac{\Delta H - \Delta U}{\Delta H} \cdot 100\% = \frac{-4,4}{2,1} \cdot 100\% \approx 200\% !!$$

$$\text{für Calcit + Aragonit: } \frac{\Delta H - \Delta U}{\Delta H} \cdot 100\% = \frac{-0,3}{210} \cdot 100\% \approx 0,14\%$$

⇒ Achtung: Bei hohen Drücken (10^6 MPa statt 10^5 MPa)

kann die Vernachlässigung der Volumenarbeit auch bei "Festkörpern" eine schlechte Näherung sein, insbesondere wenn ΔH bzw. ΔU sehr klein ist!

Aufgabe A 2.15 = A 4.2:

Mit Gl. 2-23 folgt $q_p = C_p \Delta T = n C_{p,m} \Delta T = (3.0 \text{ mol}) \cdot (29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (25 \text{ K}) = \boxed{+2.2 \text{ kJ}}$

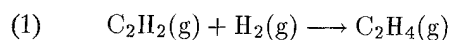
Mit Gl. 2-19 b erhalten wir $\Delta H = q_p = \boxed{+2.2 \text{ kJ}}$

Mit $H = U + pV$ und dem idealen Gasgesetz ist

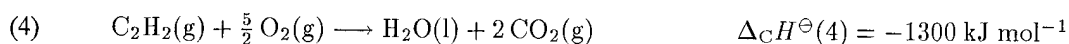
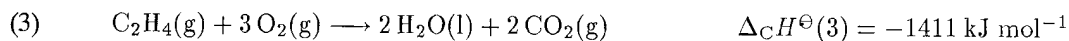
$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - \Delta(nRT) = \Delta H - nR \Delta T \\ &= (2.2 \text{ kJ}) - (3.0 \text{ mol}) \cdot (8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (25 \text{ K}) = (2.2 \text{ kJ}) - (0.62 \text{ kJ}) = \boxed{+1.6 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

Aufgabe A 2.38 = A 4.4

Es ist $\Delta_R H^\ominus(\mathcal{F})$ zu berechnen für die Hydrierungsreaktion



Die Reaktionen, die wir für diese Reaktion kombinieren müssen, sind (mit den jeweiligen Daten):



Es ist $\text{Reaktion}(1) = \text{Reaktion}(2) - \text{Reaktion}(3) + \text{Reaktion}(4)$

Damit ist

$$\begin{aligned}\Delta_R H^\ominus(\mathcal{F}) &= \Delta_C H^\ominus(2) - \Delta_C H^\ominus(3) + \Delta_C H^\ominus(4) \\ &= [(-285.83) - (-1411) + (-1300)] \text{ kJ mol}^{-1} = \boxed{-175 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

Mit $\Delta n_g = -1$ ist nach Gl. 2-20

$$\begin{aligned}\Delta_R U^\ominus(\mathcal{F}) &= \Delta_R H^\ominus(\mathcal{F}) - \Delta n_g R T \\ &= (-175 + 2.48) \text{ kJ mol}^{-1} = \boxed{-173 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

Wie in Beispiel 2.11 ist

$$\Delta_R H^\ominus(348 \text{ K}) = \Delta_R H^\ominus(298 \text{ K}) + \Delta_R C_p (348 \text{ K} - 298 \text{ K})$$

Nach Gl. 2-32 ist

$$\begin{aligned}\Delta_R C_p &= \sum_J \nu_J C_{p,m}(J) = C_{p,m}(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - C_{p,m}(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) - C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (43.56 - 43.93 - 28.82) \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -29.19 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta_R H^\ominus(348 \text{ K}) &= (-175 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-29.19 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot (50 \text{ K}) = \boxed{-176 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

A 4.5:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b}$$

$$\frac{V_m - b}{RT} = \frac{1}{P + \frac{a}{V_m^2}} \Rightarrow V_m = \frac{RT}{P + \frac{a}{V_m^2}} + b$$

$$H_2: a = 0.2509 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-1} \quad b = 0.02661 \text{ L mol}^{-1}$$

$$O_2: a = 1.396 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-1} \quad b = 0.03183 \text{ L mol}^{-1}$$

$$H_2: V_m = \frac{0.08314 \cdot 298 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{1 + \frac{0.2509 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-1}}{V_m^2}} + 0.02661 \text{ L mol}^{-1}$$

$$\text{Start } V_m = 24.78 \rightarrow 24.7656 \rightarrow \underline{24.7656} \checkmark$$

$$O_2: V_m = \frac{0.08314 \cdot 298 \text{ L mol}^{-1}}{1 + \frac{1.396}{V_m^2}} + 0.03183 \text{ L mol}^{-1}$$

$$\text{Start } V_m = 24.78 \rightarrow 24.7195 \rightarrow 24.7192 \rightarrow \underline{24.7192} \checkmark$$

$$\Delta V = -(2 \text{ mol} \cdot 24.7656 \text{ L mol}^{-1} + 1 \text{ mol} \cdot 24.7192 \text{ L mol}^{-1}) =$$

$$= -74.25 \text{ L} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{L}^{-1} = -74.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P_{\text{ex}} \cdot \Delta V = -10^5 \text{ Pa} \cdot 74.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -7.425 \cdot 10^3 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} =$$

$$\frac{\Delta(PV)_{\text{real}} - \Delta(PV)_{\text{id}}}{\Delta(PV)_{\text{real}}} \cdot 100\% = -0.11\% \quad = -7.425 \text{ kJ}$$