S. 1

Musterlösung Klausur PC I 01.08.'06
1. Teil Aufg. 1–5

1) 5

Reaktion: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(g)}$

a) $\Delta_r H^\circ = \Delta_b H^\circ(CO_2) + 2\Delta_b H^\circ(H_2O_{(g)}) - (\Delta_b H^\circ(CH_4))$ 1 2

$= -393{,}51 \frac{kJ}{mol} - 2\cdot(-241{,}82 \frac{kJ}{mol}) + 74{,}81 \frac{kJ}{mol} = -802{,}34 \frac{kJ}{mol}$ 1

b) $p_1 V = n_1 RT \qquad p_2 V = n_2 RT$ 1

$\frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} \rightarrow$ da $n_1 = n_2 \rightarrow p_1 = p_2$ 1 2

c) $p_1 V = nRT_1 \quad , \quad p_2 V = nRT_2$

$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \rightarrow p_{Ende} = \frac{T_{\cancel{Ende}}}{T_{Anfang}} \cdot p_{Anfang} = \frac{3}{2} \cdot 10b = 15\ bar$ 1

2) $T = 300\,K \qquad M_{He} = 4\cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol} \qquad M_{SF_6} = 0{,}146 \frac{kg}{mol}$

a) $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ 1

He: $1260{,}13 \frac{m}{s}$; SF_6: $\cancel{196{,}199}$ 208,578 $\frac{m}{s}$

b) $\langle v^2 \rangle^{1/2} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ 1

He: $1367{,}74 \frac{m}{s}$; SF_6: $\cancel{213{,}606}$ 226,391 $\frac{m}{s}$

c) $v_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} =$ 1

He: $1116{,}76 \frac{m}{s}$; SF_6: $\cancel{174{,}408}$ 184,847 $\frac{m}{s}$

1) $P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$

2) $\langle \frac{1}{v} \rangle = \int_0^\infty \frac{1}{v} P(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty v \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv$ 1 3

$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \left[-\frac{Tk}{m} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right]_0^\infty = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{Tk}{m}$ 1

$= 4\pi \sqrt{\frac{m^3}{8\pi^3 k^3 T^3}}\, \frac{Tk}{m} = \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}}$

1 He: $0{,}00101 \frac{s}{m}$; SF_6: $0{,}00644 \frac{s}{m}$

3) $z_{O_2} = 2{,}325 \cdot 10^9 s^{-1}$; $z_{CO_2} = 5{,}742 \cdot 10^9 s^{-1}$

$\langle v_r \rangle_{O_2} = 598 \frac{m}{s}$ $\langle v_r \rangle_{CO_2} = 557 \frac{m}{s}$

a) $\langle v_r \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \cdot \mu}} \to T = \frac{\langle v_r \rangle^2 \cdot \pi \mu}{8k} = \frac{\langle v_r \rangle^2 \pi \mu \cdot N_A}{8R}$ 1

O_2: $M_{\mu_{Ar,O_2}} = \frac{40 \cdot 32}{40+32} \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol} = 0{,}0178 \frac{kg}{mol}$; $M_{\mu_{Ar,CO_2}} = 0{,}021 \frac{kg}{mol}$

$\mu_{Ar,O_2} = 2{,}957 \cdot 10^{-26}$ kg 2

$\mu_{Ar,CO_2} = 3{,}479 \cdot 10^{-26}$ kg 1

$T_{CO_2} = 300{,}448$ K $T_{O_2} = 300{,}27$ K

b) $z = \sqrt{2}\, \sigma \langle v_r \rangle \frac{p}{kT} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{8kT}{\mu\pi}}\, \sigma \cdot \frac{p}{kT} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot p}{\sqrt{\mu \cdot \pi \cdot kT}}$

$\to p = \frac{z \cdot \sqrt{\mu \cdot \pi kT}}{4\sigma}$ 1

$\sigma = (r_1 + r_2)^2 \pi = \frac{1}{4}\left(\sqrt{\sigma_1} + \sqrt{\sigma_2}\right)^2$

$\sigma_{Ar,O_2} = 3{,}797 \cdot 10^{-19}\,m^2$ (1)

$\sigma_{Ar,CO_2} = 4{,}367 \cdot 10^{-19}\,m^2$

Ergebnisse: für T_{O_2}

$p_{O_2} = 300$[illegible] Pa $p_{CO_2} = 70037{,}5$ Pa

für T_{CO_2}:   (1)   (3)

$p_{O_2} = 30027{,}8$ Pa $p_{CO_2} = 70054{,}2$ Pa

für T_{mittel}:

$p_{O_2} = 30028{,}4$ Pa $p_{CO_2} = 70043{,}8$ Pa

4) $C_{V,m} = 12{,}48\ J K^{-1} mol^{-1}$ $p_0 = 3{,}5$ bar

a) $T_0 = 300\,K$, $p_E = 1{,}5$ bar

$V_E \cdot T_E^{c} = V_A \cdot T_A^{c} \Rightarrow \frac{nRT_E^{c+1}}{p_E} = \frac{nRT_A^{c+1}}{p_A}$ $c = \frac{C_{V,m}}{R}$

$\Rightarrow T_E = \left(\frac{p_E}{p_A}\right)^{\frac{1}{c+1}} \cdot T_A$ (1) $= 213{,}793\,K$ (1)   (2)

b) $\Delta T = -\frac{p_a \cdot \Delta V}{C_V}$; $p_a = p_E$

$= -\frac{p_E}{C_V}\left(\frac{nRT_E}{p_E} - \frac{nRT_A}{p_A}\right) = T_E - T_A$

$\Rightarrow \frac{1}{c}\left(T_A \cdot \frac{p_E}{p_A} - T_E\right) = T_E - T_A$ (2)

(1)

$\frac{T_A \cdot p_E}{c \cdot p_A} + T_A = T_E + \frac{1}{c} T_E \Rightarrow T_E = \frac{T_A\left(1 + \frac{p_E}{c\,p_A}\right)}{1 + \frac{1}{c}}$

$T_E = 237{,}48\,K$ (1)

c) Im Fall a): $\Delta S_{ges} = 0$, da reversible Prozessführung 1
b): $\Delta S_{g_{ges}} > 0 \rightarrow$ irreversibler Prozess 1 — 2

5)

Reaktion: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$

a) $\Delta_r H° = 6 \cdot \Delta_b H°(H_2O) + 6 \cdot \Delta_b H°(CO_2) - \Delta_b H°(C_6H_{12}O_6)$ 1

$= -2800{,}24\ kJ/mol$ 1 2

b) $\Delta_r H° [\frac{kJ}{g}] = \Delta_r H° [\frac{kJ}{mol}] / M_{Glu} = -15{,}56 \frac{kJ}{g}$ $\eta = 0{,}25$

$M_{Glu} = 180 \frac{g}{mol}$

$\Delta E_{pot} = m \cdot g \Delta h \rightarrow m_{Glu}[g] = \frac{\Delta E_{pot}}{-\Delta_r H° [\frac{kJ}{g}] \cdot \eta}$ 1

mit $m = 70\,kg$, $g = 9{,}81$, $\Delta h = 3m$

$\Delta E_{pot} = 2{,}06\ kJ$ 2

$\rightarrow m_{Glu} = \frac{\Delta E_{pot}}{(0{,}25 \cdot -\Delta_r H)} = 0{,}53\ g$ 1

Aufgabe 6a)

Am Siedepunkt haben Flüssigkeiten einen Dampfdruck von 1013 mbar. Mit der integrierten Clausius-Clapeyron-Gleichung und den Siedepunkten als Bezugspunkt (T*,p*) und und Gleichsetzen von $p_{Propansäure}$ und $p_{Ethanol}$ ergibt sich:

$$\mathbf{p^* \cdot e^{\frac{40500J/mol}{R}\left(\frac{1}{351,15K}-\frac{1}{T}\right)} = p^* \cdot e^{\frac{52100J/mol}{R}\left(\frac{1}{414,15K}-\frac{1}{T}\right)}}$$

p* kürzt sich raus. Auf beiden Seiten wird der ln genommen und R und die Einheit von $\Delta_v H$ rausgekürzt.

$$\mathbf{40500\left(\frac{1}{351,15K}-\frac{1}{T}\right)=52100\left(\frac{1}{414,15K}-\frac{1}{T}\right)}$$

Es wird durch 40500 geteilt.

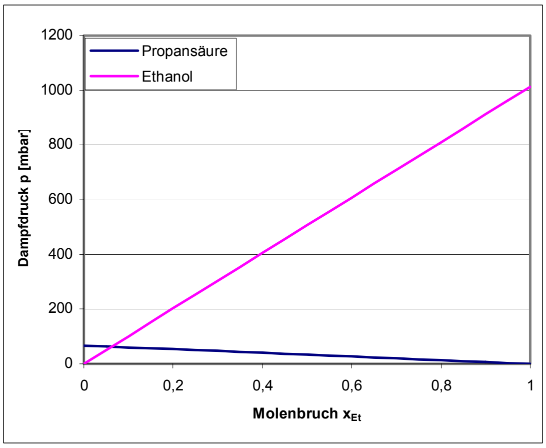
$$\mathbf{\left(\frac{1}{351,15K}-\frac{1}{T}\right)=1,286\left(\frac{1}{414,15K}-\frac{1}{T}\right)}$$

$$\mathbf{\frac{1}{351,15K}-\frac{1,286}{414,15K}=\frac{1}{T}(1-1,286)}$$

Nach weiterem Umformen ergibt sich für T:

$$\mathbf{T=\frac{-0,286}{\frac{1}{351,15K}-\frac{1,286}{414,15K}}=1111,2K}$$

b) Der Dampfdruck von reiner Propansäure bei 78°C ist mit p*=67,1 mbar gegeben. Da Ethanol bei dieser Temperatur seinen Siedepunkt hat, ist der Dampfdruck reinen Ethanols p*=1013 mbar.



Nach dem Raoultschen Gesetz ist der Dampdruck einer Mischung direkt proportional zu seinem Molenbruch x.

$$p_{Et} = x_{Et} p^*_{Et} \quad und \quad p_{\Pr o} = x_{\Pr o} p^*_{\Pr o}$$

mit $x_{Et} + x_{\Pr o} = 1$ und Gleichsetzen der beiden Dampfdrücke ergibt sich:

$$p^*_{Et} x_{Et} = p^*_{\Pr o}(1 - x_{Et})$$

$$x_{Et}\left(\frac{p^*_{Et}}{p^*_{\Pr o}} + 1\right) = 1$$

$$x_{Et} = \frac{1}{\frac{p^*_{Et}}{p^*_{\Pr o}} + 1} = 0{,}0621$$

c) Der Dampfdruck von Chloroform nimmt um 4 % zu. Damit beträgt er bei 26°C p(T=299,15 K)=1,04*p(298,15 K).

Mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ergibt sich also mit p*=p(T*=298,15 K)

$$p = p^* \, e^{\Delta_v H / R\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)}$$

$$\frac{p}{p^*} = 1{,}04 = e^{\Delta_v H / R\left(\frac{1}{298{,}15K} - \frac{1}{299{,}15K}\right)}$$

Auflösen nach $\Delta_v H$ ergibt:

$$\Delta_v H = \frac{R * \ln 1{,}04}{\frac{1}{298{,}15K} - \frac{1}{299{,}15K}} = 29{,}085 \text{ kJ/mol}$$

Aufgabe 7a und b)

Bei den eingezeichneten drei Geraden im µ-T-Diagramm handelt es sich nur um Geraden (konstante Steigung), wenn die molare Entropie S_m konstant ist.

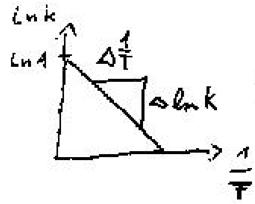
Da S_m jedoch mit der Temperatur zunimmt, nimmt auch die Steigung zu. Sie beträgt $-S_m$. Daher werden die “Geraden” bei höherer Temperatur steiler und sie sind also nach unten bzw. nach rechts gekrümmt.

[redacted]

3.

$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$

$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$



2

K T muss in Kelvin eingesetzt werden!

a) $-\frac{E_A}{R} = \frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}}$

$\Rightarrow E_A = -R \cdot \frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}}$

für 39,6 °C und 50,1 °C:

$\Delta \ln k = \ln k_1 - \ln k_2 = 0{,}52837$

$\Delta \frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = -1{,}0396 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$

$\Rightarrow \underline{E_A} = -8{,}31441 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot \frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}} = \cancel{42,304}$ $\underline{42{,}305 \frac{kJ}{mol}}$ Super! 2

b) $\underline{A} = \frac{k}{e^{-\frac{E_A}{RT}}} = \frac{0{,}4697 \frac{L}{mol \cdot s}}{e^{-\frac{42305\ J/mol}{R \cdot 313{,}5\ K}}} = \underline{4{,}0722 \cdot 10^6 \frac{L}{mol \cdot s}}$ 2

c) $\underline{k(273K)} = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} = 4{,}0722 \cdot 10^6 \frac{L}{mol \cdot s} \cdot e^{-\frac{42305 \frac{J}{mol}}{R \cdot 273K}} = \underline{0{,}03277 \frac{L}{mol \cdot s}}$ 2

d) $[A] = [A]_0\, e^{-[B]_0 k t}$

$[A]_{1/2} = [A]_0\, e^{-[B]_0 k t_{1/2}}$ $\qquad 2 \cdot [A]_{1/2} = [A]_0$

$\Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-[B]_0 k t_{1/2}}$

$-\ln 2 = -[B]_0 k t_{1/2}$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k \cdot [B]_0}$ $\qquad [B]_0 = [OH^-] = 10^{-3} \frac{mol}{L}$

3

$\Rightarrow \underline{t_{1/2}}$ (für k bei 0 °C) $= \frac{\ln 2}{0{,}03277 \frac{L}{mol \cdot s} \cdot 10^{-3} \frac{mol}{L}} = \underline{21151{,}88\ s}$