

**Aufgabe 1 (9 Punkte)**

In einem Bombenkalorimeter werden 1 g Aceton ( $C_3H_6O$ , flüssig,  $M=58$  g/mol) verbrannt, wobei man einen Temperaturanstieg von 1,722 K bei einer mittleren Temperatur von 298 K beobachtet.

In einem zweiten Experiment werden im gleichen Kalorimeter 1,00 g Benzoesäure ( $C_7H_6O_2$ , flüssig,  $M=122$  g/mol) verbrannt. Hierbei steigt die Temperatur von 24,171 °C auf 25,503 °C.

Die Standardverbrennungsenthalpie  $\Delta_c U^0$  bei 298 K von Benzoesäure wurde in einem früheren Experiment bestimmt und beträgt -3251 kJ/mol. Weiterhin sind folgende Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0$  gegeben:

$$\Delta_f H^0 (CO_2, \text{ gasförmig}) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^0 (H_2O, \text{ flüssig}) = -285,5 \text{ kJ/mol}$$

- Bestimmen Sie aus der Verbrennung der Benzoesäure die Wärmekapazität des Kalorimeters.
- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Aceton auf. Markieren Sie gasförmige und flüssige Komponenten.
- Berechnen Sie die molare Verbrennungsenthalpie  $\Delta_c H^0$  von Aceton.
- Bestimmen Sie außerdem die molare Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^0$  von Aceton.

**Aufgabe 2 (8 Punkte)**

Ethanol ( $M=46,07$  g/mol,  $p_{\text{vap}} = 178$  hPa bei 40 °C) und Dichlormethan ( $M=84,93$  g/mol,  $p_{\text{vap}} = 1016$  hPa bei 40 °C) bilden eine ideale Mischung.

- Stellen Sie den Verlauf der Entropie  $S$ , der Enthalpie  $H$  und der freien Energie  $G$  mit dem Molenbruch  $\chi$  graphisch dar.
- Welche Zusammensetzung hat eine Mischung der beiden Komponenten, die bei 40 °C einen Gesamtdampfdruck von 0,8 bar besitzt?
- Welche Zusammensetzung hat der dabei entstehende Dampf?

**Aufgabe 3 (13 Punkte)**

Betrachten Sie Propan als van-der-Waals Gas mit den van-der-Waals Konstanten  $a$  und  $b$ :

$$a = 0,877 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2$$

$$b = 8,45 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

- a) Skizzieren Sie das p-V-Zustandsdiagramm für Propan und zeichnen Sie in dieses drei van-der-Waals Isothermen bei den Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  ( $T_1 < T_2 = T_K < T_3$ ,  $T_K$ : Temperatur am kritischen Punkt) ein.  
Zeichnen Sie zusätzlich die Isotherme für ein Realgas bei  $T_1$ , sowie das Koexistenzgebiet ein.
- b) Skizzieren Sie das p-T-Zustandsdiagramm für Propan und markieren Sie den kritischen Punkt und den Tripelpunkt und benennen Sie alle Phasen.
- c) Berechnen Sie ausgehend vom kritischen Punkt mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie  $\Delta_{\text{verd,m}}H = 18,8 \text{ kJ/mol}$  den Druck am Tripelpunkt ( $T_{\text{Tripel}} = 85 \text{ K}$ ). Nehmen Sie dafür an, dass die Verdampfungsenthalpie im betrachteten Temperaturintervall konstant sei. Betrachten Sie Propan in dieser Teilaufgabe als ideales Gas ( $T_K = 370 \text{ K}$  und  $p_K = 4,2 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ).
- d) Wie viele thermodynamische Freiheitsgrade besitzt das System an folgenden Stellen:
- in der flüssigen Phase,
  - an der Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase
  - am Tripelpunkt
- e) Schätzen sie das Volumen des Propanmoleküls ab.

**Aufgabe 4 (20 Punkte)**

20 l eines idealen 2-atomigen Gases (Stoffmenge  $n = 1 \text{ mol}$ ,  $T = 450 \text{ K}$ ,  $c_{v,m} = 5/2 R$ ) durchlaufen einen Kreisprozess aus den folgenden reversiblen 4 Schritten:

- Adiabatische Expansion auf 25 l

Hinweis: Verwenden Sie zur Berechnung der Temperaturänderung die Adiatengleichung  $T \cdot V^{\kappa-1} = \text{konstant}$

- Isotherme Kompression auf 19 l

Der Kreisprozess wird nach Schritt 2 durch einen isochoren und einen anschließenden isobaren Prozess geschlossen.

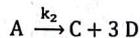
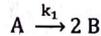
Skizzieren Sie den Kreisprozess in einem p-V-Diagramm, beschriften Sie die Skizze vollständig. Berechnen Sie außerdem  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  für die einzelnen Prozessschritte und stellen Sie den Prozess abschließend in einem T-S-Diagramm dar. In welche Richtung muss der Kreisprozess ablaufen, damit es sich um eine Wärmekraftmaschine handelt?

**Aufgabe 5 (7 Punkte)**

Bei einem Druck von 4 bar sei eine Oberfläche zu 80 % bedeckt. Angenommen es handele sich um eine Langmuir-Isotherme. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante  $K$ ?

**Aufgabe 6 (15 Punkte)**

Für die Parallelreaktion



mit den Arrhenius-Parametern  $A_1 = 10^{13} \text{ 1/s}$  und  $E_{a,1} = 125 \text{ kJ/mol}$  bzw.  $A_2 = 10^{14} \text{ 1/s}$  sowie  $E_{a,2} = 140 \text{ kJ/mol}$  soll die Temperatur so gewählt werden, dass  $\frac{[B]}{[D]} = 4$ .

Welche Temperatur muss eingestellt werden?

Wie groß sind die nach vollständigem Umsatz erhaltenen Konzentrationen ( $[A]_0 = 1 \text{ mol/l}$ )?

**Aufgabe 7 (15 Punkte)**

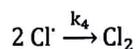
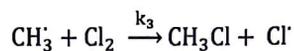
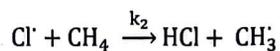
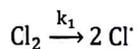
Gemessen wird der Zerfall eines Moleküls A in die Produkte B und C. Für die Konzentration des Eduktes bei 900 K ergeben sich die folgenden zeitabhängigen Werte:

t in s	[A] in mol/l
0	0,521
52	0,416
232	0,246
700	0,12
820	0,106

- Zeigen Sie, dass es sich hierbei um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt (inklusive kurzer Begründung).
- Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.
- Die Reaktion findet in einem 1 Liter großen Reaktionsgefäß statt. Berechnen Sie die Gesamtanzahl der Stöße zwischen zwei Molekülen A pro Sekunde zu Beginn der Reaktion. Die molare Masse des Moleküls A sei  $44 \text{ g mol}^{-1}$ , der Stoßquerschnitt  $\sigma = \pi(2r_a)^2$  betrage  $0,5 \text{ nm}^2$ .

**Aufgabe 8 (13 Punkte)**

Für die Chlorierung von Methan zu Chlormethan wird der folgende Radikalkettenmechanismus vorgeschlagen:



Zeigen Sie, dass der angegebene Mechanismus im Einklang mit dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt} = k_{\text{exp}} [\text{CH}_4] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

ist.

**Tipp:** Die beiden Radikale sind sehr reaktiv und werden geringe Konzentrationen aufweisen.