Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. O. Hampe, Dr. O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 1** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Das Treibhausgas CO_2 hat eine starke Infrarotabsorption bei $2*10^{13}$ Hz. Wie groß ist der Energieabstand der am Übergang beteiligten Energieniveaus in kJ/mol? Berechnen Sie außerdem Wellenzahl und Wellenlänge des Übergangs.

Aufgabe 02 (Tutorium)

Zeigen Sie am Beispiel des idealen Gasgesetzes, dass der Druck eine Zustandsfunktion ist.

Aufgabe 03 (Übung)

Können 0,15 kg Xenon (M = 131 g mol^{-1}) in einem Gefäß von 1 dm^3 bei 25°C einen Druck von 25 bar erreichen, wenn ideales Verhalten vorausgesetzt wird? Welcher Druck ergäbe sich für Xenon als van-der-Waals Gas, für das gilt:

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

mit den Konstanten a = 4,250 dm^6 bar mol^{-2} und b = $5,105*10^{-2}$ dm^3 mol^{-1}?

Aufgabe 04 (Übung)

Die Virialgleichung lautet

$$pV_m = RT\left(1+\frac{B}{V_m}+\frac{C}{V_m^2}+\ldots\right)$$

Rechnen Sie die van-der-Waals Gleichung in die Virialgleichung um und geben Sie B und C in Abhängigkeit der Parameter a und b der van-der-Waals Gleichung an.

Hinweis: Verwenden Sie die Potenzreihenentwicklung von 1/(1-x) für |x|<1:

$$\frac{1}{1-x}\cong 1+x+x^2+x^3+x^4+\ldots$$

Aufgabe 05 (Übung)

Ein Heißluftballon (Volumen 3500 m^3, Masse 300 kg inklusive Zuladung) startet an einem Sommertag (27°C) zu seinem Rundflug in 5 km Höhe.

a) Um wie viel Grad Celsius muss die Luft in dem Ballon erwärmt werden, damit er abhebt? Betrachten Sie hierzu die Gewichtskraft des Gesamtsystems sowie den Auftrieb der Luft.
b) Wäre die notwendige Temperaturdifferenz im Winter (0°C) kleiner?
c) Wie groß sind Volumen und Durchmesser des Ballons während der Fahrt bei einem Druck von 0,5 bar und einer Temperatur von 255 K?

Behandeln Sie die Luft als ideales Gas.

26.10.09

Übung zur Physikalischen Chemie

1. Übungsblatt

Aufgabe 1:

$E = h \cdot \nu$

$E = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ Js \cdot 2 \cdot 10^{13}\ \frac{1}{s} = 1{,}3 \cdot 10^{-20}\ J \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\ \frac{1}{mol} = \underline{7{,}83\ \frac{kJ}{mol}}$ ✓

$c = \lambda \cdot \nu \qquad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2{,}998 \cdot 10^{8}\ \frac{m}{s}}{2 \cdot 10^{13}\ \frac{1}{s}} = \underline{15\ \mu m}$ ✓

$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = \frac{1}{15\ \mu m} = \underline{667\ \frac{1}{cm}}$ ✓

Aufgabe 2:

$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x$ · allgemein: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$

$\oint V_m\, d\xi = 0$

$pV = n \cdot R \cdot T$

$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{R \cdot T}{V_m} \qquad \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T\right)_{V_m} = \left(\frac{\partial}{\partial V_m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}\right)_T$

$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{R \cdot T}{V_m^2} \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T\right)_{V_m} = \underline{-\frac{R}{V_m^2}}$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{V_m} \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial V_m}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}\right)_T = \underline{-\frac{R}{V_m^2}}$

27.10.09

Aufgabe 3:

ideales Verhalten: $pV = n \cdot R \cdot T$

$n = \frac{m}{M_{mol}} = \frac{150\,g}{131{,}2\ \frac{g}{mol}} \rightarrow p_{id} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1{,}15\ mol \cdot 8{,}314\ Nm\ mol^{-1}K^{-1} \cdot 298\,K}{0{,}001\ m^3}$

$\underline{n = 1{,}15\ mol}$

$= 28{,}37 \cdot 10^5 \cdot \frac{N}{m^2} = \underline{28{,}37\ bar}$

van-der-Waals-Gas: $\left(p + \frac{a n^2}{V^2}\right)(V - nb) = n \cdot R \cdot T$

$\frac{a n^2}{V^2}$: anziehende WW zwischen den Atomen/Molekülen

nb: Ausschlussvolumen (Eigenvolumen)

$p_{re} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2} = \frac{1{,}15\ mol \cdot 8{,}314\ Nm\ mol^{-1}K^{-1} \cdot 298\,K}{(0{,}001\ m^3 - 1{,}15\ mol \cdot 5{,}105 \cdot 10^{-2}\ m^3 mol^{-1})}$

$- \frac{4{,}25\ dm^6\ bar\ mol^{-2}\ (1{,}15\ mol)^2}{(0{,}001\ m^3)^2} = 20{,}13 \cdot 10^5 - 5{,}62$

$\underline{= 24{,}51\ bar}$

27.10.05

- Seite 2 -

Aufgabe 4:

van-der-Waals-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)\left(V_m - b\right) = R \cdot T \qquad V_m = \frac{V}{n}$$

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m}\left(\frac{1}{\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} - \frac{a}{RTV_m}\right)$$

$$pV_m = R \cdot T \left(\frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{a}{RTV_m}\right)$$

hier: $x = \frac{b}{V_m}$

$$\rightarrow \frac{1}{(1 - \frac{b}{V_m})} \approx 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 \ldots$$

$$pV_m = R \cdot T \left(1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \ldots - \frac{a}{RTV_m}\right)$$

$$= R \cdot T \left(1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \ldots\right)$$

Vgl. mit Virialgleichung: $\underline{B = b - \frac{a}{RT}} \qquad \underline{C = b^2}$

Aufgabe 5:

a) Bed. für den Start: $F_A \geq F_G$

F_A → Auftrieb, F_G ↑ Gewichtskraft

$$F_G = \left(m_B + \rho_{Luft\,heiß} \cdot V\right) \cdot g$$

$$F_A = m_{Luft\,kalt} \cdot g = \rho_{Luft\,kalt} \cdot V \cdot g$$

$$\rightarrow \rho_{L,\,kalt} \cdot V \cdot g = \left(m_B + \rho_{L,\,heiß} \cdot V\right) \cdot g$$

$$m_B = V\left(\rho_{L,\,kalt} - \rho_{L,\,heiß}\right) = V \cdot \Delta\rho_L$$

$$\Delta\rho_L = \frac{m_B}{V} = \underline{0{,}086\ \frac{kg}{m^3}}$$

Luft als id. Gas: $pV = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$

$$\rho_L = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

$$\Delta\rho_L = \frac{pM}{R}\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_h}\right) = \frac{pM}{R}\left(\frac{T_h - T_K}{T_K T_h}\right) = \frac{pM}{R}\left(\frac{\Delta T}{T_K(T_K + \Delta T)}\right)$$

$$T_K^2 = \Delta T\left(\frac{pM}{\Delta\rho_L R} - T_K\right) \qquad \Delta T = \frac{T_K^2}{\left(\frac{pM}{\Delta\rho_L R} - T_K\right)}$$

Luft: 78,1 % N_2 21 % O_2 0,9 % Ar

27.10.09

- Seite 3 -

$$\left.\right\} \bar{M}_{Luft} = \sum_i x_i M_i \text{ mit } x_i = \frac{n_i}{n}$$

$\rightarrow \bar{M}_{Luft} = 29 \frac{g}{mol}$

Sommer : $T = 300\,K$

$\rightarrow \Delta t = 23{,}6\,K$

b) Winter : $T = 273\,K$

$\rightarrow \Delta t = 19{,}4\,K$

c) id. Gas : $pV = n \cdot R \cdot T$

$$\left.\begin{array}{l} \text{Bed. am Boden : } p_1 V_1 = nRT_1 \\ \text{-"- in der Luft : } p_2 V_2 = nRT_2 \end{array}\right\} \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot p_2} = 6027\,m^3$$

Durchmesser : $V_{Balkon} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{6}\pi d^3$

$$d = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} = \underline{\underline{22{,}6\,m}}$$

28/10 09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. O. Hampe, Dr. O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 2** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Betrachtet wird die van-der-Waals Gleichung von Blatt 1. Geben Sie Formeln für die kritischen Konstanten p_c, $V_{m,c}$ und T_c als Funktionen der Koeffizienten a und b an und berechnen Sie den Realgasfaktor z_c. Zeigen Sie, dass die reduzierte Darstellung der vdW-Gleichung gegeben ist als

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^{\,2}}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r$$

Aufgabe 02 (Tutorium)

Der Zusammenhang zwischen dem zweiten Virialkoeffizienten B und dem zwischenmolekularen Potential U(r) ist gegeben durch

$$B = 2\pi N_A \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right)\right) r^2 dr$$

Betrachten Sie die Moleküle als harte Kugeln mit Durchmesser d, zwischen denen ein anziehendes Potential der Form $-C_6/r^6$ herrscht. Wenn sich die Moleküle nicht berühren, soll U(r)/kT so klein sein, dass man e^{-x} durch (1-x) approximieren kann.

Skizzieren Sie das Potential U(r) und leiten Sie eine Formel für B in Abhängigkeit von C_6 und d her.

Aufgabe 03 (Übung)

Das Verhalten realer Gase lässt sich auch durch die Redlich-Kwong Gleichung

$$p = \frac{RT}{V_m - B} - \frac{A}{T^{0,5} V_m \left(V_m + B\right)}$$

beschreiben. Zeigen Sie, dass für eine reversible, isotherme Expansion von einem molaren Volumen V_{m1} zu einem molaren Volumen V_{m2} die Arbeit gegeben ist durch

$$W = -RT \ln\left[\frac{V_{m2} - B}{V_{m1} - B}\right] - \frac{A}{BT^{0,5}} \ln\left[\frac{(V_{m2} + B)V_{m1}}{(V_{m1} + B)V_{m2}}\right]$$

Ein mol CH_4 expandiert reversibel bei 300 K von 1 l auf 5 l. Berechnen Sie die vom System geleistete Arbeit mit den Konstanten A = 32,205 dm^6 bar mol^{-2} $K^{0,5}$ und B = 0,02985 dm^3 mol^{-1}.

Aufgabe 04 (Übung)

Berechnen Sie die Arbeit, die bei der isothermen, reversiblen Expansion von 15 mol eines idealen Gases bei 300 K auf das Dreifache des Ausgangsvolumens vom System verrichtet wird. Wie groß ist die zugeführte Wärmemenge für diesen Prozess?

Aufgabe 05 (Übung)

Zeigen Sie, dass die folgenden Funktionen zweier Variabler totale Differentiale besitzen

a) $x \cdot \cos(xy)$

b) $t\left(t + e^s\right) + 25s$

Untersuchen Sie am Beispiel des idealen Gases, ob δq ein totales Differential ist.

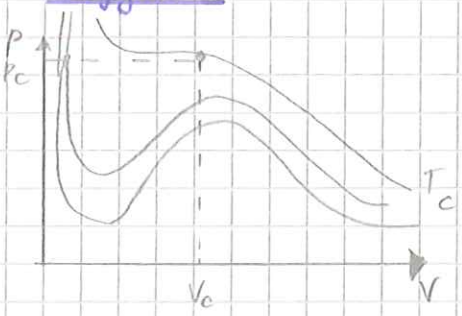
02.11.09

- Seite 1 -

Übung zur Physikalischen Chemie

2. Übungsblatt

Aufgabe 1:



$$p = \frac{R \cdot T}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 = \frac{-R \cdot T_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0 = \frac{2 R T_c}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} \qquad (3)$$

$$(2) \cdot \frac{3}{V_{m,c}} + (3) \Rightarrow -\frac{3 R \cdot T_c}{V_{m,c}(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2 R T_c}{(V_{m,c} - b)^3} = 0$$

$$\rightarrow \frac{2 R T_c}{(V_{mc} - b)^3} = \frac{3 R T_c}{V_{mc}(V_{m,c} - b)^2} \quad /\!/ : R \; /\!/ : T_c \; /\!/ \cdot (V_{mc} - b)^3 \; /\!/ \cdot V_{m,c}$$

$$2 V_{m,c} = 3 (V_{m,c} - b)$$

(4) $$V_{mc,2} = 3b$$

(4) in (a) $$-\frac{R \cdot T_c}{(3b - b)^2} + \frac{2a}{27 b^3} = 0$$

$$+\frac{R \cdot T_c}{4 b^2} = \frac{2a}{27 b^3} \quad /\!/ \cdot b^2 \; /\!/ \cdot 4 \; /\!/ : R$$

(5) $$T_c = \frac{8a}{27 R b}$$

(4) und (5) in (1) $$p_c = \frac{R \cdot 8a}{2b \; 27 R b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$p_c = \frac{4a}{27 b^2} - \frac{3a}{27 b^2}$$

$$\underline{p_c = \frac{a}{27 b^2}} = \frac{3}{8} \frac{R T_c}{V_{m,c}} \qquad \left(\frac{\frac{3}{8} R \cdot V_{m,c} \cdot T_c}{2 + \left(\frac{V_{m,c}}{3}\right)^2}\right)$$

$$z_c = \frac{p_c \cdot V_{m,c}}{R \cdot T_c} = \frac{\frac{3}{8} \cdot \frac{R \cdot T_c}{V_{m,c}} \cdot V_{m,c}}{R \cdot T_c} = \frac{3}{8}$$

$$p_R = \frac{p}{p_c} \quad T_R = \frac{T}{T_c} \quad V_R = \frac{V}{V_c}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)\left(V_m - b\right) = R \cdot T \quad /\!/ : p_c V_{m,c}$$

$$\frac{\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)}{p_c} \cdot \frac{(V_m - b)}{V_{m,c}} = \frac{R \cdot T}{p_c V_{m,c}} \qquad b = \frac{V_{m,c}}{3} \qquad p_c V_{m,c} = \frac{3}{8} R \cdot T_c$$

$$\frac{\left(P+\frac{a}{V_m^2}\right)}{p_c}\left(\frac{V_m}{V_{m,c}}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{T}{T_c} \quad \Big| a=\frac{9}{8}RT_cV_{m,c}$$

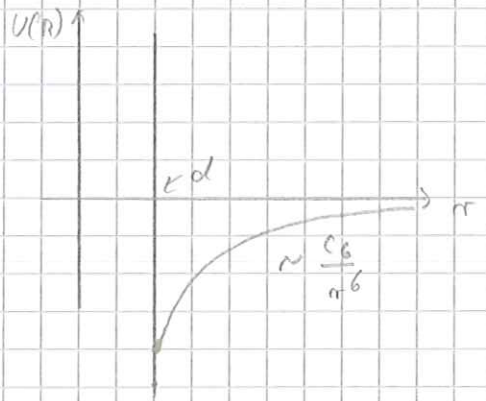
$$\left(\frac{P}{P_c}+\frac{\frac{9}{8}R\cdot T_c V_{m,c}}{p_c V_m^2}\right)\left(\frac{V_m}{V_{m,c}}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{T}{T_c} \quad / p_c=\frac{3}{8}\frac{R\cdot T_c}{V_{m,c}}$$

$$\left(\frac{P}{P_c}+\frac{\frac{9}{8}R\cdot T_c\cdot V_{m,c}}{\frac{3}{8}\frac{R\cdot T_c}{V_{m,c}}\cdot V_m^2}\right)\left(\frac{V_m}{V_{m,c}}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8T}{3T_c}$$

$$\left(\frac{P}{P_c}+3\frac{V_{m,c}^2}{V_m^2}\right)\left(\frac{V_m}{V_{m,c}}-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\frac{T}{T_c}$$

$$\left(P_R+3\frac{1}{V_R^2}\right)\left(V_R-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}T_R \quad q.e.d.$$

Aufgabe 2:



$$B=2\pi N_A\left[\int_0^d(1-0)\,r^2\,dr+\int_d^\infty\left(1-\exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right)\right)r^2\,dr\right]$$

$$\exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right)\approx 1-\frac{U(r)}{kT}$$

$$B=2\pi N_A\left[\int_0^d r^2\,dr+\int_d^\infty\left(\frac{U(r)}{kT}\right)r^2\,dr\right]$$

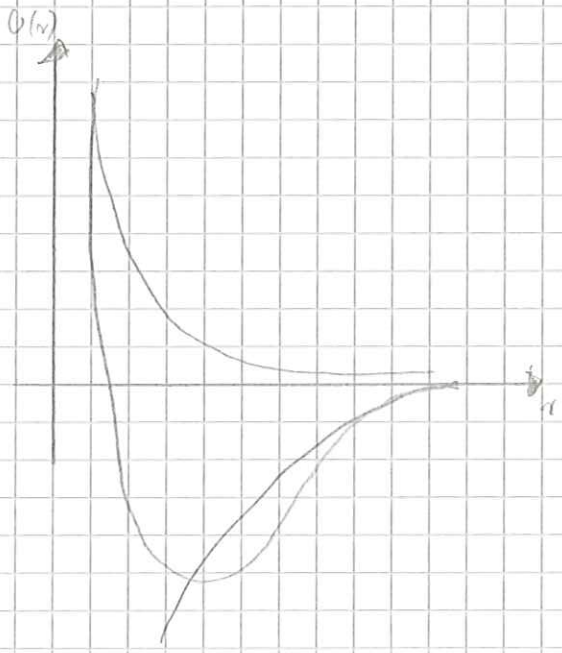
$$=2\pi N_A\left[\int_0^d r^2\,dr+\int_d^\infty\left(-\frac{C_6}{kT\cdot r^6}\right)\cdot r^2\,dr\right]$$

$$=2\pi N_A\left[\int_0^d r^2\,dr+\int_d^\infty\left(-\frac{C_6}{kT\cdot r^4}\right)dr\right]$$

$$=2\pi N_A\left[\left(\frac{1}{3}r^3\right)\Big]_0^d+\left[\left(\frac{C_6}{3kT\cdot r^3}\right)\right]_d^\infty$$

$$\Rightarrow B=2\pi N_A\left(\frac{1}{3}d^3-\frac{C_6}{3kTd^3}\right)$$

Lennard-Jones-Pot.



Aufgabe 3: $p = \frac{R \cdot T}{V_m - B} - \frac{A}{T^{0,5} V_m (V_m + B)}$

Es gilt: $\delta w = -p\,dV \rightarrow -\int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} p\,dV_m$

$$w = -\int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} \left(\frac{RT}{V_m - B} - \frac{A}{\sqrt{T} V_m (V_m + B)} \right) dV_m$$

$$= -\int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} \frac{RT}{V_m - B}\,dV_m + \frac{A}{\sqrt{T}} \int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} \frac{1}{V_m (V_m + B)}\,dV_m$$

Lsg des 2. Integrals über Partialbruchzerlegung!

Ansatz: $\frac{X}{V_m} + \frac{Y}{V_m + B} = \frac{1}{V_m (V_m + B)}$ $\qquad (X+Y) V_m + BX = 1$

$\frac{X(V_m - B) + Y V_m}{V_m (V_m + B)} = \frac{1}{V_m (V_m + B)}$ $\qquad$ erfüllt: $X = -Y$, $X = \frac{1}{B}$

$$\Rightarrow \frac{1}{B V_m} + \frac{1}{B (V_m + B)} = \frac{1}{V_m (V_m - B)}$$

$$w = -\int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} \frac{RT}{V_m - B}\,dV_m + \frac{A}{\sqrt{T} B} \int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} \frac{1}{V_m}\,dV_m - \frac{A}{B\sqrt{T}} \int_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} \frac{1}{V_m + B}\,dV_m$$

$$= -R \cdot T \left[\ln (V_m - B) \right]_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} + \frac{A}{\sqrt{T} B} \left[\ln V_m \right]_{V_{m_1}}^{V_{m_2}} - \frac{A}{B\sqrt{T}} \left[\ln (V_m + B) \right]_{V_{m_1}}^{V_{m_2}}$$

$$= -R \cdot T \ln \left(\frac{V_{m_2} - B}{V_{m_1} - B} \right) - \frac{A}{B\sqrt{T}} \left[\frac{V_{m_1} (V_{m_2} + B)}{V_{m_2} (V_{m_1} + B)} \right] \quad \text{q.e.d.}$$

für CH_4: $w = -3,33\ kJ\,mol^{-1}$

Aufgabe 4: Es gilt wieder: $\delta w = -p\,dV$

$$\rightarrow w = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV \overset{\text{id. Gas}}{=} -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT \left[\ln V \right]_{V_1}^{V_2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$pV = nRT$

$$= -nRT \ln 3 = -1,5\,mol \cdot 8,314 \frac{J}{K\,mol} \cdot 300\,K \cdot \ln 3 = \underline{-4,1\,kJ}$$

isotherm

1. Hauptsatz: $dU = \delta q + \delta w = c_v\,dT \overset{!}{=} 0$

$c_v = \left(\frac{dU}{\partial T} \right)_V \rightarrow dU = c_v\,dT$

$\delta q = -\delta w$

$\underline{\delta q = 4,1\,kJ}$

Aufgabe 5: allg.: totales Differential $df(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$

gültig, wenn Schwarz'scher Satz erfüllt!

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y$$

a) $f = x \cdot \cos(x \cdot y)$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \cos(xy) - x \cdot y \sin(xy)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x = -x \cdot \sin(xy) - x \cdot \sin(xy) - x^2 y \cos(xy) = -2x \cdot \sin(xy) - x^2 y \cos(xy)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -x^2 \cdot \sin(xy)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = -2x \sin(xy) - x^2 y \cos(xy) \quad \Rightarrow \text{tot. Diff'd}$$

b) $f = t(t + e^s) + 25s = t^2 + t \cdot e^s + 25s$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_s = 2t + e^s$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_s\right)_t = e^s$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_t = t \cdot e^s + 25$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial f}{\partial s}\right)_t\right)_s = e^s \quad \Rightarrow \text{tot. Diff'd}$$

c) δq: aus 1. HS $\delta q = dU - \delta w = dU + p\,dV = c_v\,dT + \frac{nRT}{V}\,dV$

$$\delta q = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V = c_V \qquad \left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T\right)_V = \frac{n \cdot R}{V} \neq 0$$

δq ist kein totales Diff. daher δ statt d

04.11.09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. O. Hampe, Dr. O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 3** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)
Ein offener Kessel mit 1,5 kg kochendem Wasser wird weiter erhitzt bis das Wasser vollständig verdampft ist. Berechnen Sie a) die geleistete Arbeit w, b) die zugeführte Wärme q, c) die Änderung der inneren Energie ΔU und d) die Enthalpieänderung ΔH für diesen Prozess. Behandeln Sie $H_2O_{(g)}$ als ideales Gas und verwenden Sie $\Delta H_{verd,m} = 40{,}6$ kJ/mol bei 373 K.

Aufgabe 02 (Tutorium)
Eine Probe aus vier Molekülen hat die Gesamtenergie 4E. Jedes Molekül kann Zustände mit den Energiewerten iE besetzen (i= 0,1,2…). Erstellen Sie eine Tabelle der möglichen Konfigurationen und berechnen Sie die dazugehörigen statistischen Gewichte (d.h. die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten). Welches sind die wahrscheinlichsten bzw. unwahrscheinlichsten Konfigurationen? (Beschreiben Sie die Konfigurationen durch Zahlentupel der Form $(n_0, n_1, n_2, n_3, n_4)$, wobei n jeweils die Besetzungszahl des n-ten Energieniveaus ist).

Aufgabe 03 (Tutorium)
Ein System aus 2 mol CO_2 ist bei 25°C in einem Zylinder mit 10 cm^2 Querschnitt eingeschlossen. Es soll adiabatisch gegen einen Druck von 10 bar expandieren, wobei der Kolben um 20 cm bewegt wird. Wie groß sind w, q, ΔU, ΔH und ΔT für diesen Vorgang? Gehen Sie von idealem Verhalten des CO_2 aus sowie einer molaren Wärmekapazität $c_{v,m}$ von 3,5 R.

Aufgabe 04 (Übung)
a) Geben Sie jeweils die Anzahl der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade für die folgenden Moleküle an: HCl, CO_2, H_2O, CH_4
b) Welcher Anteil von CO_2-Molekülen ist bei Raumtemperatur (T = 298 K) im Grundzustand bzw. im ersten angeregten Schwingungszustand (Infrarotabsorption bei $2*10^{13}$ Hz)? Geben Sie unter Berücksichtigung Ihres Ergebnisses die spezifische Wärme C_V der oben genannten Moleküle bei Raumtemperatur an.

Aufgabe 05 (Übung)
In einem Behälter sind bei einem Anfangsdruck von 3 bar 65 g Xenon eingeschlossen. Das Gas soll sich adiabatisch ausdehnen a) reversibel auf 2 bar bzw. b) gegen einen Druck von 2 bar. Die Anfangstemperatur ist 25°C, welche Endtemperatur wird jeweils erreicht? Betrachten Sie Xenon als ideales Gas.

Aufgabe 06 (Übung)
In der Vorlesung wurde der Anteil der Schwingungsenergie an der inneren Energie eines Stoffes behandelt:

$$U_m(T) = N_A \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i\varepsilon \exp\left(-\frac{i\varepsilon}{kT}\right)}{\sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{i\varepsilon}{kT}\right)}$$

a) Zeigen Sie, dass sich dieser Ausdruck umformen lässt zu

$$U_m(T) = N_A \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1}$$

b) Zeigen Sie außerdem, dass gilt

$$C_{V,m}(T) = R\left(\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1\right)^2}\right)$$

c) Betrachten Sie die Grenzwerte $T \to 0$ und $T \to \infty$ für $C_{V,m}(T)$.

3. Übungsblatt

Aufgabe 1:

a) $H_2O(l) \xrightarrow{\Delta} H_2O(g)$ $\quad n = \frac{m}{M} = \frac{1500\,g}{18\,\frac{g}{mol}} = 83{,}33\,mol$

$\delta w = -p\,dV = -p\,\frac{nRT}{p} = -n \cdot R \cdot T = -83{,}33\,mol \cdot 8{,}314\,\frac{J}{K\,mol} \cdot 373\,K = -258{,}4\,kJ.$

b) $dH = dU + d(pV) = dU + pdV + \frac{Vdp}{0} = dU + pdV$

$dU = \delta q + \delta w = \delta q - pdV$

also: $dH = \delta q - pdV + pdV = \delta q$

$\rightarrow \delta q = dH_{verd} = dH_{verd,m} \cdot n(H_2O) = 40{,}6\,\frac{kJ}{mol} \cdot 83{,}33\,mol = 3382\,kJ$

c) $dU = \delta q + \delta w = 3382\,kJ - 258{,}4\,kJ = 3124{,}8\,kJ$

d) $dH = \delta q = 3382{,}2\,kJ$

Aufgabe 2:

Realisierungsmöglichkeiten $W = \frac{N!}{n_0!\,n_1!\,n_2!\,n_3!\,n_4!}$

N: Gesamtzahl der Teilchen
n_i: Anzahl der Teilchen im i-ten Niveau ($i = 0 \ldots 4$)

0E	1E	2E	3E	4E	W
3	0	0	0	1	4
2	1	0	1	0	12
2	0	2	0	0	6
1	2	1	0	0	12
0	4	0	0	0	1

Aufgabe 3:

$w = -p_{ex}\,dV = -10\,bar\,(20\,cm \cdot 10\,cm^2) = -10^6\,\frac{N}{m^2} \cdot 2 \cdot 10^{-4}\,m^3 = -200\,Nm = \underline{-200\,J}$

adiabatisch, d.h. $q = 0!$

$dU = \delta q + \delta w = \delta w = \underline{-200\,J}$

$dH = dU + d(pV) = dU + d(nRT) = dU + nR \cdot dT = -200\,J + 2\,mol \cdot 8{,}314\,\frac{J}{K\,mol} \cdot (-3{,}5\,K)$

$C_m := \frac{C}{n}$ $\quad dT = \frac{dU}{C_V} = \frac{dU}{\frac{3}{2}nR} = \frac{-200\,J}{\frac{3}{2} \cdot 2\,mol \cdot R} = -25{,}8\,(K)\,J$

$= \underline{-3{,}5\,K}$

10.11.09 **Aufgabe 4:**

-Seite 2-

a) Gesamtsumme der Freiheitsgrade in einem N-atomigen Molekül

$n = 3N$ (invariant bzgl. System)

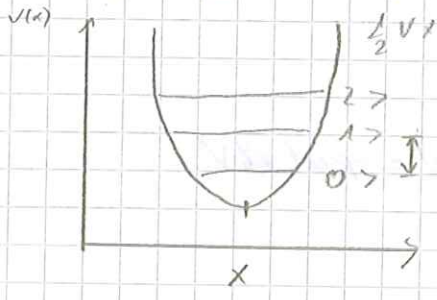
Rotation: $n_{rot} = 3$ Zyl. $2 = n_{rot}$

Translation: $n_{Trans} = 3$

Schwingung: $n_{vib} = 3N-6$
$3N-5$ (linear)

	Gesamt	Vib	Rot	Trans
• H – Cl	6	1	2	3
• O=C=O	9	4	2	3
• H_2O	9	3	3	3
• CH_4	15	9	3	3

b) CO_2: Absorption bei 20 THz $T = 298\,K$



$E = h \cdot \nu = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\,Js \cdot 20 \cdot 10^{12}\,\frac{1}{s} = 1{,}3 \cdot 10^{-20}\,J$

Besetzung gemäß Boltzmann!

$$\frac{N_i(T)}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{1{,}3 \cdot 10^{-20}\,J}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 298\,K}}$$

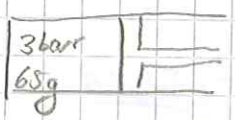
$= 0{,}042$

$\frac{N_2}{N_0} = 0{,}0018 \approx 0$ analog $\quad N_{ges} = N_0 + N_1 = 1 + 0{,}042 = 1{,}042 \quad \frac{N_1}{N_{ges}} = 4\,\%$

$\frac{N_0}{N_{ges}} = 96\,\%$

$$c_{v,m} = \underbrace{3 \cdot \tfrac{1}{2} R}_{\text{trans}} + \underbrace{2 \cdot \tfrac{1}{2} R}_{\text{rot}} = \frac{5}{2} R$$

Aufgabe 5: Volumenarbeit



$M(H_2) = 1{,}2\,\frac{g}{mol} \quad n_m = \frac{m}{M} = 0{,}5\,mol$

a) adiabatische Expansion, reversible
↳ keine Wärmezufuhr von außen
kein Materialaustausch
$\Rightarrow q = 0$

$$\frac{V_A}{V_E} = \left(\frac{T_E}{T_A}\right)^{c_v/nR}$$

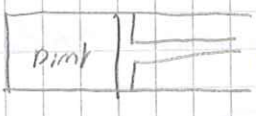
mit $V = nRT/p$ und $c_{v,m}$

$\frac{c_v}{n} = \frac{3}{2} R$

$$dU = \delta q + \delta w = \delta w = -p\,dV = -nRT\frac{dV}{V} = c_v\,dT$$

$$\int_{T_A}^{T_E} c_v \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V} \Rightarrow c_v \ln\left(\frac{T_E}{T_A}\right) = -nR \cdot \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right)$$

Wdh: I $p_{int}(T) = p_{ext}(T)$ reversible Expansion



a) isotherm:

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$ $\Rightarrow$ $q = -w$

b) adiabatisch:

$\Delta U = c_V \cdot \Delta T = q + w = w$ $\quad q = 0$

$\Delta T = \frac{w}{c_V} =$

$$\Delta T = T_A\left[\left(\frac{V_A}{V_E}\right)^{R/c_{V,m}} - 1\right]$$

II) Expansion gegen konst. äußeren Druck $p_{int}(T) \neq p_{ext}(T)$

Volumenarbeit:

$$w = -\int p_{ext}\,dV = -p_{ext}\Delta V$$

$p_{int,A} \neq p_{ext}$

$p_{int,E} = p_{ext} = \text{const}(t)$

a) isotherm: $\Delta T = 0$ $\rightsquigarrow$ $\Delta U = c_V \cdot \Delta T = 0$ $\quad q = w = p_{ext}\Delta V$

b) adiabatisch: $q = 0$ $\rightsquigarrow$ $\Delta U = q + w = w = -p_{ext}\Delta V = c_V \cdot \Delta T$

$$\Delta T = \frac{-p_{ext}\cdot\Delta V}{c_V}$$

$$\frac{V_A}{V_E} = n\cdot R\cdot T_A/p_A \cdot \frac{p_E}{nR\,T_E} = \left(\frac{T_E}{T_A}\right)^{3/2} \qquad \frac{p_E}{p_A} = \left(\frac{T_E}{T_A}\right)^{5/2}$$

Werte einsetzen: $T_E = T_A\left(\frac{p_E}{p_A}\right)^{2/5} = 298\,K\cdot\left(\frac{3}{5}\right)^{2/5} = \underline{\underline{253{,}4\,K}}$

b) Fall II: adiabatisch, gegen konst. ext. Druck $p_{ext} = 2\,bar$

$$dU = \underset{=0}{\delta q} + \delta w = -p\,dV = -p_{ext}\,dV$$

$$\Delta U = -\int_{V_A}^{V_E} p_{ext}\,dV = -p_{ext}\,\Delta V \quad // \quad T_E - T_A = -\frac{p_{ext}}{C_V}(V_E - V_A) = -\frac{p_{ext}}{C_V}\left(nR\frac{T_E}{p_E} - nR\frac{T_A}{p_A}\right)$$

$$= C_V \cdot \Delta T$$

$$T_E = \frac{p_{ext}}{C_V}\left(nR\frac{T_E}{p_E} - nR\frac{T_A}{p_A}\right) + T_A$$

$$T_E = T_A - \frac{2}{3}\frac{p_{ext}}{p_E}T_E + \frac{2}{3}\frac{p_{ext}}{p_A}\cdot T_A$$

$$T_E\left(1 + \frac{2}{3}\frac{p_{ext}}{p_E}\right) = T_A\left(1 + \frac{2}{3}\frac{p_{ext}}{p_A}\right) \qquad C_V = \tfrac{3}{2}nR$$

$p_{ext} = p_E = 2\,bar$
$p_A = 3\,bar$ } $T_E = T_A \frac{13}{15} = 258{,}3\,K$

6)

a) $$U_M(T) = N_A \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i \cdot \varepsilon \cdot e^{\left(-\frac{i\varepsilon}{kT}\right)}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\frac{i\varepsilon}{kT}}} = \varepsilon N_A \frac{\sum_i i \cdot e^{-\frac{i\varepsilon}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{i\varepsilon}{kT}}}$$ Substitution $e^{-\frac{i\varepsilon}{kT}} = x$

$$= \varepsilon N_A \frac{\sum_i i x_i}{\sum_i x_i} = \varepsilon N_A \frac{0 + x + 2x^2 + 3x^3}{1 + x + x^2 + x^3} = \varepsilon N_A \frac{x(1 + 2x + 3x^2 \ldots)}{1 + x + x^2}$$

$$= \varepsilon N_A\, x \frac{1}{(1-x)^2} \cdot (1-x) = \varepsilon N_A \frac{x}{1-x}$$

$$= N_A \frac{\varepsilon}{\frac{1}{x} - 1}$$

b)

$$C_{V,m}(T) = \left(\frac{\partial U(T)}{\partial T}\right)_V = \varepsilon N_A \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}\right)_{V = const} = \varepsilon N_A\left(-\frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)^2} \cdot \left(-\frac{\varepsilon}{kT^2}\right)\right)$$

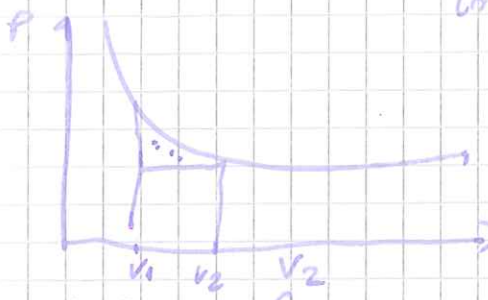
$$= \frac{\varepsilon N_A \frac{\varepsilon}{kT^2} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)^2} = \underbrace{N_A k}_{R}\left(\frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)^2}\right)$$

c) Grenzwert $T \to 0\,K$

Substitution $x := \frac{\varepsilon}{kT}$ $\quad C_{V,m} = R\frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} \Rightarrow R \lim_{x\to\infty} \frac{x^2 \cdot e^x}{(e^x-1)^2} = \frac{x^2}{e^x}$

$T \to \infty\,K$ $(x \to 0)$ $\quad R \lim_{x\to 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = R \cdot \lim_{x\to 0} \frac{(2x + x^2) \cdot e^x}{2(e^x - 1)\,e^x}$ R

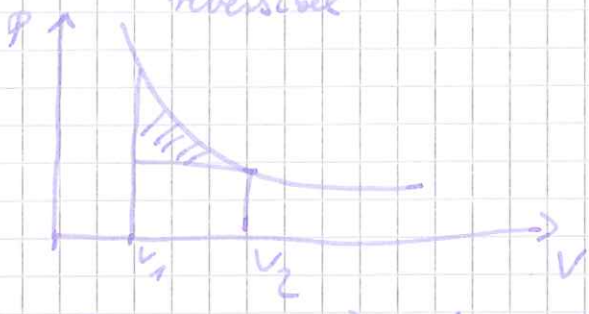
irreversibel



$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ex}\, dV \qquad \left(-p_{ex}\int_{[V]} dV\right)$$

$$w = -p_{ext}(V_2 - V_1)$$

reversibel

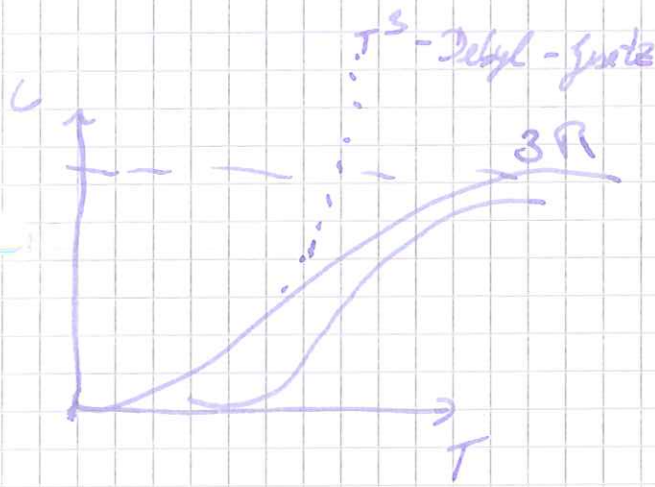


$p_{in}(t) = p_{ex}(t)$ für alle T

$$dw = -\int p_{ex}(t)\, dV = -\int p_{in}\, dV = -\left(\frac{nRT}{V}\right)$$

„Spritze" die Drücke gleichen sich wieder an!

$$w = -nRT \ln\frac{V_2}{V_1} < 0 \;!!!!$$



$C_{V,m}$

$C_{p,m}$

11.11.09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. O. Hampe, Dr. O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 4** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)
Gehen Sie von der van-der-Waals Gleichung für ein reales Gas aus. Berechnen Sie $(\partial T/\partial p)_V$ und zeigen Sie, dass gilt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

Leiten Sie ferner die Eulersche Kettenregel für diesen Fall ab, die allg. lautet $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

Aufgabe 02 (Tutorium)
Die molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ von CO_2 (g) bei 298K ist -393.5 kJ/mol. Berechnen Sie $\Delta_f H^0$ bei 1000 K unter Verwendung folgender Daten und der Annahme, dass sich die Gase ideal verhalten:

$$C_p^\circ [CO_2(g)]/R = 2.593 + (7.661 \cdot 10^{-3}\ K^{-1})T - (4.78 \cdot 10^{-6}\ K^{-2})T^2 + (1.16 \cdot 10^{-9}\ K^{-3})\ T^3$$

$$C_p^\circ [O_2(g)]/R = 3.094 + (1.561 \cdot 10^{-3}\ K^{-1})T - (4.65 \cdot 10^{-7}\ K^{-2})T^2$$

$$C_p^\circ [C(s)]/R = -0.6366 + (7.049 \cdot 10^{-3}\ K^{-1})T - (5.20 \cdot 10^{-6}\ K^{-2})T^2 + (1.38 \cdot 10^{-9}\ K^{-3})\ T^3$$

Aufgabe 03 (Tutorium)
Die Schallgeschwindigkeit v_s in einem Gas hängt mit dem Verhältnis γ der Wärmekapazitäten, der Dichte ρ sowie dem Druck p nach

$$v_s = \sqrt{\frac{p\gamma}{\rho}}$$

zusammen. Wie groß ist die Schallgeschwindigkeit in Luft und in Helium (als ideale Gase) bei 300 K? Ein Blasinstrument erzeuge an Luft einen Ton der Frequenz $\nu = k\ v_s = 440$ Hz (k = Proportionalitätskonstante). Bei welcher Frequenz wäre der Ton in einer Helium-Atmosphäre zu hören?

Aufgabe 04 (Übung)
Betrachtet werden die isotherme Kompressibilität κ_T sowie der isobare thermische Ausdehnungskoeffizient α_p.

a) Geben Sie die Ausdrücke für κ_T und α_p eines van-der-Waals Gases an. Zeigen Sie außerdem, dass κ_T und α_p über $\kappa_T R = \alpha_p (V_m - b)$ zusammenhängen.
b) Berechnen Sie die Druckerhöhung, die sich ergibt, wenn man ein konstantes Volumen Quecksilber um 1 K erwärmt ($\kappa_T = 3{,}91 * 10^{-11}\ Pa^{-1}$ und $\alpha_p = 0{,}000181\ K^{-1}$). Welches Ergebnis erhalten Sie mit dem gleichen Experiment an einem idealen Gas (300 K, 1 bar)?

Aufgabe 05 (Übung)
Betrachtet wird 1 mol eines Gases ($C_{p,m}$=3,5R) bei 1 bar und 298 K. Es wird der folgende Kreisprozess durchgeführt:

a) Verdopplung der Temperatur bei konstantem Volumen
b) Reversible adiabatische Expansion bis zur Anfangstemperatur
c) Reversible isotherme Kompression zum Anfangsdruck

Skizzieren Sie den Kreisprozess in einem p-V-Diagramm und berechnen Sie q, W, ΔU und ΔH für die Einzelschritte sowie für den Gesamtprozess. Es kann ideales Verhalten angenommen werden.

Aufgabe 06 (Übung)

Nasse Kleidung kann auf einer Bergtour sehr gefährlich sein. Nehmen wir an, die Kleidung eines Bergsteigers habe 1 kg Wasser absorbiert und ein kalter Wind trockne sie gerade.

a) Welchen Wärmeverlust muss der Körper hierbei ausgleichen ($\Delta H_{m,verd} = 44$ kJ/mol)?
b) Wieviel Glucose muss er dafür verbrennen ($\Delta H_{m,Glucose} = 2808$ kJ/mol)?
c) Wie stark würde die Körpertemperatur absinken, wenn der Körper die für die Verdunstung des Wassers verbrauchte Wärmemenge nicht aufbrächte? Nehmen Sie für die Wärmekapazität des Körpers (65 kg) den Wert für Wasser ($C_W = 75{,}5\ JK^{-1}mol^{-1}$).

16.11.09

-Seite 1-

Aufgabe 1: $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = n \cdot RT$

$$\rightarrow T = p \cdot \frac{V-nb}{nR} + \frac{an}{V^2} \cdot \frac{V-nb}{R} \qquad \rightarrow p = \frac{nR \cdot T}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V-nb}{nR} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V-nb}{nR} = \frac{1}{\frac{nR}{V-nb}} = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad \text{q.e.d}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V-nb}{nR} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = \frac{1}{\left(\frac{p}{nR} + \frac{an}{RV^2} - \frac{2an}{RV^3}(V-nb)\right)} = \frac{1}{\left(\frac{T}{(V-nb)} - \frac{2an}{RV^2}(V-nb)\right)}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{(V-nb) \cdot \left(-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}\right)}{\left(\frac{T}{(V-nb)} - \frac{2an}{RV^3}(V-nb)\right)} = \frac{-\frac{T}{V-nb} + \frac{2an(V-nb)}{RV^3}}{\frac{T}{(V-nb)} - \frac{2an}{RV^3}(V-nb)}$$

$$= -1$$

Aufgabe 2:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

$$\Delta_f H(T_2) = \Delta_f H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta C_p = R\left(C_p^\circ[CO_2] - C_p^\circ[C] - C_p^\circ[O_2]\right)$$

$$= R\left(0{,}1356 - 9{,}49 \cdot 10^{-4}\frac{T}{K} + 8{,}85 \cdot 10^{-7}\frac{T^2}{K^2} - 2{,}2 \cdot 10^{-10}\frac{T^3}{K^3}\right)$$

$$\rightarrow \Delta_f H(1000K)$$

$$= \Delta_f H^\circ + \int_{298K}^{1000K} R\left(0{,}1356 - 9{,}49 \cdot 10^{-4}\frac{T}{K} + 8{,}85 \cdot 10^{-7}\frac{T^2}{K^2} - 2{,}2 \cdot 10^{-10}\frac{T^3}{K^3}\right) dT$$

$$= -393{,}509\,\frac{kJ}{mol} + R\left[0{,}1356\,T - 4{,}75 \cdot 10^{-4}\frac{T^2}{K} + 2{,}95 \cdot 10^{-7}\frac{T^3}{K^2} - 5{,}5 \cdot 10^{-11}\frac{T^4}{K^3}\right]_{298K}^{1000K}$$

$$= -393{,}509\,\frac{kJ}{mol} + 8{,}314\,\frac{J}{K\,mol}\left[-99{,}4K - 5{,}6K\right]$$

$$= -393{,}509\,\frac{kJ}{mol} - 0{,}873\,\frac{kJ}{mol} = -394{,}38\,\frac{kJ}{mol}$$

Aufgabe 3:

$$v_s = \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho}} \qquad \kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{2{,}5R}{1{,}5R} = \frac{5}{3}$$

$\bar{M}$ (Luft) = 29 g/mol

M (Helium) = 4 g/mol

$$v_{s(Luft)} = \sqrt{\frac{5p}{3\rho}} = \sqrt{\frac{5}{3}\frac{pRT}{p\cdot M}} = \sqrt{\frac{5}{3}\frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{5\cdot 8{,}314\ \frac{J}{K\,mol}\cdot 300\,K}{3\cdot 29\ \frac{g}{mol}}} = 378{,}6\ \frac{m}{s}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

$$v_{s(Helium)} = \sqrt{\frac{5}{3}\frac{RT}{M}} = \sqrt{\frac{5\cdot 8{,}314\ \frac{J}{mol}\cdot 300K}{3\cdot 4\ \frac{g}{mol}}} = 1019{,}5\ \frac{m}{s}$$

$\nu_{s,Luft} = 440$ Hz

$$\left.\begin{aligned} \nu_{s,Luft} &= \lambda \cdot v_{s\,Luft} \\ \nu_{s,Helium} &= \lambda \cdot v_{s\,He} \end{aligned}\right\} \quad \lambda = \frac{\nu_{Luft}}{v_{Luft}} = \frac{\nu_{s\,He}}{v_{s\,He}}$$

$$\rightarrow \nu_{s\,He} = v_{s\,He} \cdot \frac{\nu_{Luft}}{v_{Luft}} = 1019\ \frac{m}{s} \cdot \frac{440\,s}{378{,}6\ m} = 1184{,}3\ Hz$$

13.11.09

Aufgabe 4:

a) Isotherme Kompressibilität χ_T und isobare therm. Ausdehnungskoeffizient α_p

Vdw-Gas $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Leftrightarrow p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -nRT(V-nb)^{-2} - 2an^3V^{-3}\cdot(-1)$$

$$= 2\frac{an^2}{V^3} - \frac{nRT}{(V-nb)^2} = \frac{2an^3(V-nb)^2 - nRTV^3}{V^3(V-nb)^2}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\,\frac{V^3(V-nb)^2}{2an^2(V-nb)^2 - nRTV^3} = \frac{V^2(V-nb)^2}{nRTV^3 - 2an^2(V-nb)^2}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\Big/\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial}{\partial V}\left[\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)/nR\right] = \frac{1}{nR}\left[\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) + (-2)\frac{an^2}{V^3}(V-nb)\right]$$

$$= \frac{1}{nR}\left[\frac{nRT}{V-nb} - \frac{2an^2(V-nb)}{V^3}\right] = \frac{T}{V-nb} - \frac{2an}{RV^3}(V-nb)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\cdot\frac{(V-nb)RV^3}{TRV^3 - 2an(V-nb)^2} = \frac{(V-nb)RV^2}{TRV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

17.11.09

-Seite3-

zu zeigen: $\varkappa_T R = \alpha_p (V_m - b)$

$$\frac{\varkappa_T}{\alpha_p} = \frac{V_m - b}{R} = \frac{V^2 (V-nb)^2}{nRTV^2 - 2an^2(V-nb)^2} \cdot \frac{TRV^3 - 2an(V-nb)^2}{RV^2(V-nb)} \cdot \frac{n}{n}$$

$$= \frac{V^2(V-nb)^2}{RV^2(V-nb)} = \frac{V-nb}{R}$$

b) Druckerhöhung: für $V = \text{const}$ gilt $\hat{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{\varkappa_T}{\alpha_p}$

$$\Delta p = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\alpha_p}{\varkappa_T} dT = \frac{\alpha_p}{\varkappa_T} \Delta T = 46{,}36\,\text{bar}$$

$$pV = nRT \rightsquigarrow \varkappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{p}{nRT} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

$$\Delta p = \frac{\alpha_p}{\varkappa_T} \Delta T = \frac{p}{T} = \frac{1\,\text{bar}}{300\,\text{K}} = 3 \cdot 10^{-3}\,\text{bar}$$

Aufgabe 5: 1 mol $C_{p,m} = 3{,}5R$ $C_{v,m} = C_{p,m} - R = 2{,}5R$

a) $V = \text{const.}$, $T_1 = 2T_0 \rightsquigarrow \Delta T = 298\,\text{K}$

$\Delta U = q + w = n c_{v,m} \Delta T = 6{,}19\,\text{kJ}$

$w = -p dV = 0$

$q = \Delta U - w = 6{,}19\,\text{kJ}$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + nR \cdot \Delta T = 8{,}67\,\text{kJ}$.

b) adiabatische Expansion

$\Rightarrow q = 0$

$\Rightarrow U = q + w = n \cdot C_{v,m} \cdot \Delta T = -6{,}19\,\text{kJ}$ ($= w$)

$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T = -8{,}67\,\text{kJ}$.

c) isotherme Kompression $\Rightarrow \Delta T = 0$

$\Delta U = n \cdot c_{v,m} \cdot \Delta T = 0$

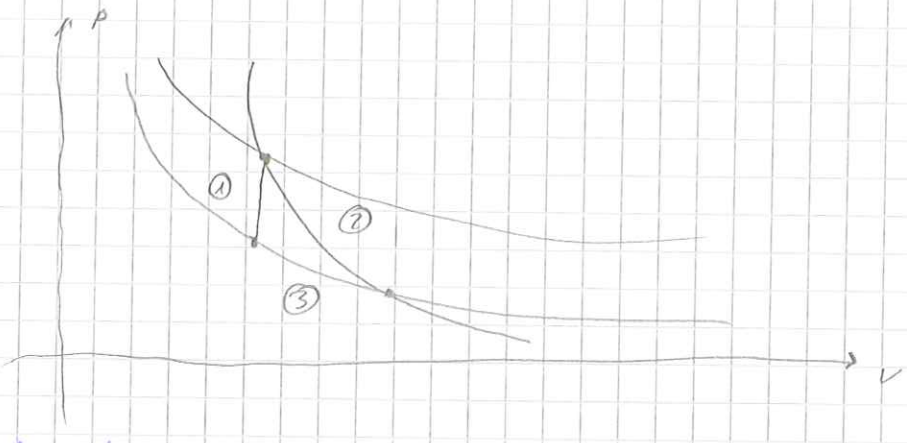
$$w = -\int_{V_0}^{V_1} p dV = -nRT \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_0}$$

$$V_1 = \frac{nRT_0}{p_1} = 0{,}025\,\text{m}^3$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = 0{,}141\,\text{m}^3$$

$w = 4{,}29\,\text{kJ}$.

5)



Gesamtprozess:

$$\left.\begin{aligned}\Delta U &= \sum_i \Delta U_i = 0\\ \Delta H &= \sum_i \Delta H_i = 0\end{aligned}\right\}\ \text{Zustandsfunktionen}$$

$$\left.\begin{aligned}q &= \sum_i q_i = 1{,}6\,kJ\\ w &= \sum_i w_i = -1{,}6\,kJ\end{aligned}\right\}\ \text{Energieäquivalent}$$

Aufgabe 6:

$$m_{H_2O} = 1\,kg \qquad \Delta H_{m,verd} = 44\ \frac{kJ}{mol}$$

a) Wärmeverlust:

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp = \delta q + \cancel{\delta w} + \cancel{pdV} + Vdp = \delta q + Vdp \overset{dp=0}{=} \delta q$$

$$q = \Delta H = n\,\Delta H_m = 2442\,kJ$$

b) ΔH_m (Glucose): $\Delta H = n\,\Delta H_m = q \qquad m_{Gluc} = \frac{M_{Gluc.}}{\Delta H_m} \cdot \Delta H = 495\,g$

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow M = 180\ \frac{g}{mol}$

c) $\Delta H = q = c \cdot \Delta T = n \cdot C_{V,m} \cdot \Delta T = \frac{m}{M} C \cdot \Delta T$

$\Delta T = 9{,}0\,K$

18.11.09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. O. Hampe, Dr. O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 5** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Formulieren Sie aus folgenden Angaben einen Born-Haber-Kreisprozess zur Bestimmung der Solvatationsenthalpie von Mg^{2+}-Ionen:

- Sublimationsenthalpie von Mg(s): 167,2 kJ / mol
- Erste Ionisierungsenergie von Mg: 7,646 eV
- Zweite Ionisierungsenergie von Mg: 15,035 eV
- Dissoziationsenthalpie von Cl_2(g): 241,6 kJ / mol
- Elektronenaffinität von Cl(g): 3,78 eV
- Bildungsenthalpie von $MgCl_2$(s): -639,5 kJ / mol
- Lösungsenthalpie von $MgCl_2$(s): -150,5 kJ / mol
- Hydratationsenthalpie von Cl^-(g): -383,7 kJ / mol

Aufgabe 02 (Tutorium)

Der Ottomotor besitzt einen Viertaktzyklus, der auf dem folgenden reversiblen Kreisprozess mit vier Zustandsänderungen beruht:

(1) Adiabatische Kompression des Gasgemisches von V_a nach V_b
(2) Druckanstieg von p_b nach p_c bei konstantem Volumen V_b=V_c infolge der Zündung
(3) Adiabatische Expansion von V_b nach V_d
(4) Druckabfall von p_d nach p_a bei konstantem Volumen V_d=V_a infolge des Gasausstoßes

Skizzieren Sie den Kreisprozess in einem p-V-Diagramm. Leiten Sie ferner einen Ausdruck für den Wirkungsgrad (Verhältnis aus Gesamtarbeit und zugeführter Wärme) des Ottomotors her.

Aufgabe 03 (Übung)

Ein Kupferblock mit einer Masse von 1 kg und einer Temperatur von 293 K ist in thermischem Kontakt mit einer elektrischen Heizung mit einem Widerstand von 1000 Ω und vernachlässigbarer Wärmekapazität und Masse. Während einer Zeit von 15 s fließe ein Strom von 1 A. Wie groß ist die Entropieänderung des Kupferblocks, wenn

a) das System Kupferblock plus Heizung von der Umgebung thermisch isoliert ist? Berechnen Sie hierzu zunächst die Wärme durch den Heizwiderstand.
b) der Kupferblock durch einen Kühlwasserstrom auf 293 K gehalten wird? Wie stark ändert sich in diesem Fall die Entropie des Kühlwassers?

Nehmen Sie $C_{p,m}$(Cu, s) = 24,4 $JK^{-1}mol^{-1}$ als von der Temperatur unabhängig an.

Aufgabe 04 (Übung)

Die molare Standardentropie von Ammoniak bei 298 K beträgt 192.4 $JK^{-1}mol^{-1}$. Die Wärmekapazität des Gases kann durch $C_{p,m} = 29.75\ JK^{-1}mol^{-1} + 2.51 \cdot 10^{-2}\ JK^{-2}mol^{-1}\ T - 1.55 \cdot 10^{5}\ JKmol^{-1}\ T^{-2}$ beschrieben werden. Welchen Wert hat die molare Entropie des Ammoniaks a) bei 150°C bzw. b) bei 500°C und 1 bar.

siehe Rückseite ⟶

Aufgabe 05 (Übung)

Sie sind stolzer Besitzer eines Eigenheims mit einem jährlichen Heizenergiebedarf von 10000 kWh. Leider ist Ihre Heizungsanlage aus dem 19. Jhd. defekt und muss ersetzt werden. Der Heizungsfachmann Ihres Vertrauens stellt zwei Konzepte zur Auswahl:

1) Eine Erdgasheizung mit modernem Brennwertkessel. Hierbei wird Erdgas (im wesentlichen Methan, CH_4) zu CO_2 und H_2O verbrannt, letzteres fällt in flüssiger Form an. Die Verbrennungsprodukte entweichen mit einer Temperatur von 80°C durch den Schornstein, was zu Verlusten durch Abwärme führt, der Rest der Verbrennungswärme wird zur Gebäudeheizung genutzt
2) Eine Wärmepumpe (Modell „Carnot"), die als Energiereservoir Grundwasser von 5°C anzapft und damit das Wasser des Heizkreislaufs auf 50°C erwärmt. Die Pumpe arbeitet reversibel und wird mit elektrischem Strom angetrieben, wobei 20% der elektrischen Energie für den Antrieb der Pumpe verloren gehen.

a) Welche Variante heizt Ihr Haus günstiger, wenn Sie von einem Strompreis von 17 ct/kWh und einem Erdgaspreis von 60 ct/m^3 (unter Standardbedingungen) ausgehen?

b) Welche Variante produziert weniger CO_2, wenn Sie davon ausgehen, dass der von Ihnen für die Wärmepumpe verwendete elektrische Strom in Kohlekraftwerken mit einem Wirkungsgrad von 0.5 erzeugt wurde (also 50% der Standardverbrennungsenthalpie von Kohlenstoff in elektrische Energie umgewandelt wurde)?

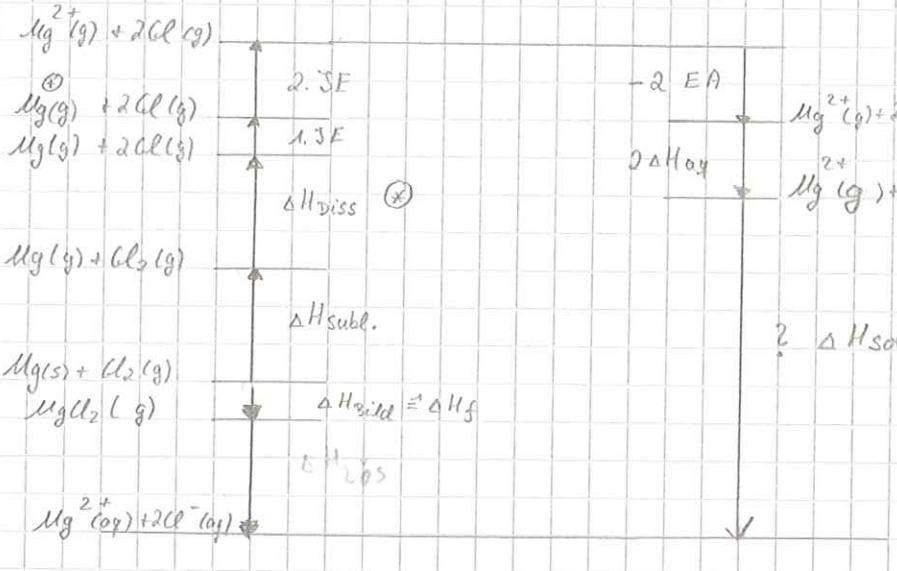
Die zur Berechnung zusätzlich benötigten Werte finden sich in den gängigen Lehrbüchern.

23.11.09 Übung zur Physikalischen Chemie

5. Übungsblatt

Aufgabe 1:

$$Mg(s) + Cl_2(g) \rightarrow MgCl_2(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + 2Cl^{\ominus}_{aq}$$



⊛ $\overline{Cl} + \overline{Cl}$ homolytisch

⊛⊛ von gasförmig in aquatisiert

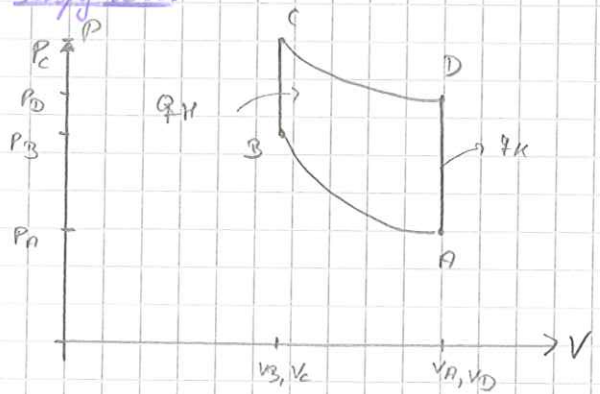
⊛⊛⊛ bei Hg vom stabilsten Zustand

$$\Delta H_{solv} = +2\,\Delta H_{Hydrat} + 2EA + 2.IE - 1.IE - \Delta H_{Diss} - \Delta H_{subl} + \Delta H_f + \Delta H_{Lös}$$

$$= -2\,(-383{,}7\ \tfrac{kJ}{mol}) + 2\,(3{,}78 \cdot 96{,}485\ \tfrac{kJ}{mol}) - (15{,}035 \cdot 96{,}485\ \tfrac{kJ}{mol}) - (7{,}646 \cdot 96{,}485\ \tfrac{kJ}{mol})$$
$$- 241{,}6\ \tfrac{kJ}{mol} - 167{,}2\ \tfrac{kJ}{mol} + (-639{,}51\ kJ/mol) + (-150{,}5\ \tfrac{kJ}{mol})$$

$$= -1830{,}4\ \tfrac{kJ}{mol}$$

Aufgabe 2:



1) adiabatisch, $dq = 0$ $q_1 = 0$

$$dU = \delta q + \delta w = \delta_V = c_V \cdot dT$$
$$\rightarrow w_1 = c_V \int_{T_A}^{T_B} dT = c_V (T_B - T_A)$$

2) isochor, $V = V_B = \text{const}$, d.h. $dV = 0$

$dU = \delta q + \delta w$ mit $\delta w = -p\,dV \rightarrow w_2 = 0$

$$dU = \delta q = c_V \cdot dT$$
$$q_2 = c_V \cdot \int_{T_B}^{T_C} dT = c_V (T_C - T_B)$$

3) adiabatisch, d.h. $dq = 0$ $q_3 = 0$

$$dU = \delta w + \delta q = \delta w = c_V \cdot dT$$
$$\rightarrow w_3 = c_V \int_{T_C}^{T_D} dT = c_V (T_D - T_C)$$

4) isochor, $V = V_D = \text{const}$, d.h. $dV = 0$

$dU = \delta q + \delta w$ $\delta w = -p\,dV \rightarrow w_4 = 0$

$$q_4 = c_V \int_{T_D}^{T_A} dT = c_V (T_A - T_D)$$

ges: $\eta = \frac{|w_{ges}|}{|q|}$

2) $\eta = \frac{|w_1 + w_2 + w_3 + w_4|}{q_2} = \frac{-(w_1 + w_3)}{q_2} = \frac{-(c_v(T_B - T_A) + c_v(T_D - T_C))}{c_v(T_C - T_B)}$

$= \frac{T_A - T_B + T_C - T_D}{T_C - T_B} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$

aus Adiabatengleichung: $T_B = \frac{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}}{V_B^{\gamma-1}} = \frac{T_A \cdot V_A^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}}$

$T_C = \frac{T_D \cdot V_A^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}}$ $\Rightarrow$ ergibt sich: $T_C - T_B = (T_D - T_A)\frac{V_D^{\gamma-1}}{V_C^{\gamma-1}}$

$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{(T_D - T_A) \cdot V_C^{\gamma-1}}{(T_D - T_A) \cdot V_D^{\gamma-1}} = 1 - \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} = 1 - \frac{T_D}{T_C}$

Poisson'sche Gleichung: $T_C \cdot V_C^{\gamma-1} = T_D \cdot V_D^{\gamma-1}$

$\frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} = \frac{T_D^{\gamma-1}}{T_C^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_C}{V_D} = \frac{T_D}{T_C}$

24.11.09 Aufgabe 3:

a) $dS = \frac{\delta q}{dT}$ $\quad p = \text{const.}$ $\quad dp = 0$

$dH = dU + d(pV) = \delta q + \delta w + V dp + p dV$

$dH = c_p dT$

$\Rightarrow \delta q = c_p dT$

$dS = \frac{c_p}{T} dT$

$\Delta S = \int \frac{c_p}{T} dT = n \cdot c_{p,n} \int_{T_A}^{T_E} \frac{1}{T} dT = n c_{p,n} \ln \frac{T_E}{T_A}$

$n = \frac{m}{M} = \frac{1000\,g}{63.5\,g\,mol^{-1}} = 15.7\,mol$

$q = E_{el} \cdot t = U \cdot I \cdot T = R I^2 \cdot t = 1000\,\Omega \cdot 1\,A^2 \cdot 15\,s = 15\,kJ$

$\Delta T = \frac{q}{n \cdot c_{n,p}} = \frac{15\,kJ}{15.7\,mol \cdot 24.4\,J\,mol^{-1}} = 39\,K$ $\quad T_E = T_A + \Delta T = 332\,K$

$\Delta S = n \cdot c_{p,n} \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} = 15.7\,mol\ 24.4\,\frac{J}{K\,mol} \ln \frac{332}{293} = 47.9\,\frac{J}{K}$

24.11.09

3d) $dS = \frac{dq}{T} = 0 \qquad q = 15\,kJ$

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int dq = \frac{1}{T}\cdot q = \frac{15\,kJ}{293\,K} = 51{,}2\,\frac{J}{K}$$

Aufgabe 4:

$$dS = \frac{c_p}{T}\,dT \qquad \Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T}\,dT$$

$$S_M(T_2) = S_M(T_1) + 29{,}75\,\frac{J}{mol\,K}\int_{T_1}^{T_2}\frac{1}{T}\,dT + 2{,}51\cdot10^{-2}\,\frac{J}{K^2 mol}\int_{T_1}^{T_2} T\,dT$$

$$- 1{,}55\cdot10^{-5}\,\frac{J\,K}{mol}\int_{T_1}^{T_3}\frac{1}{T^3}\,dT$$

$$S_M(T_2) = S_M(T_1) + 29{,}75\,\frac{J}{mol\,K}\,\ln\frac{T_2}{T_1} + 2{,}51\cdot10^{-2}\,\frac{J}{K^2 mol}\,(T_2 - T_1) + 1{,}55\cdot10^{-5}\,\frac{J\,K}{mol}\left(\frac{1}{2T_2^2} - \frac{1}{2T_1^2}\right)$$

a) für $T = 423\,K$

$$S_M(423\,K) = S_M(298\,K) + 29{,}75\,\frac{J}{mol\,K}\,\ln\left(\frac{423}{298}\right) + 2{,}51\cdot10^{-2}\,(423\,K - 298\,K) + 1{,}55\cdot10^{-5}\left(\frac{1}{2\cdot423^2} - \frac{1}{2\cdot298^2}\right)$$

$$= 205{,}5\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

b) $T = 773\,K$

$$S_m(773\,K) = 231{,}9\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

Aufgabe 5:

a) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(l)$

CH_4	$-74{,}8\,kJ\,mol^{-1}$
CO_2	$-393{,}5\,kJ\,mol^{-1}$
$H_2O(l)$	$-285{,}8\,kJ\,mol^{-1}$

$$\Delta_R H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(CO_2) + 2\,\Delta_f H^\ominus(H_2O) - \Delta_f(CH_4) - 2\,\Delta_f H^\ominus(O_2)$$

$$= -890{,}3\,\frac{kJ}{mol}$$

$$q = c_p\cdot\Delta T = (c_{p,m}(CO_2) + 2c_{p,m}(H_2O))\,\Delta T = (37{,}1\,\frac{J}{K\,mol} + 2\cdot75{,}3\,\frac{J}{K\,mol})(353\,K - 298\,K)$$

$$= 10{,}3\,\frac{kJ}{mol}$$

$$|\Delta_R H^\ominus| - q = 880\,\frac{kJ}{mol} \qquad 10.000\,kWh = 3{,}6\cdot10^7\,kJ$$

$$n = \frac{3{,}6\cdot10^7\,kJ}{880\,\frac{kJ}{mol}} = 40909\,mol \triangleq 654{,}5\,kg \qquad V = \frac{nRT}{p} = \frac{40905\,mol\cdot8{,}314\,\frac{Nm}{mol\,K}\cdot298\,K}{1{,}013\cdot10^5\,\frac{N}{m^2}}$$

$$1000\,m^3\cdot\frac{96\,€}{m^3} = 600\,€$$

24.11.09

[2] $\eta = \frac{|W_{ges}|}{|q_1|} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{278\,K}{323\,K} = 0{,}139$

$\frac{1}{2} = \frac{a}{\omega} = 7{,}18\,\omega$ $\quad q = 0{,}8 \cdot 7{,}16\,\omega\,\ell = 5{,}74\,\omega\,\ell$ $\quad 1741\,kWh \cdot 0{,}17 \frac{kWh}{kWh} = 296\,€$

b) [1] $40909\,mol\ CO_2 \hat{=} 1{,}8\,t\ CO_2$

[2] $2 \cdot 1241\,kWh = 3482\,kWh = 1{,}2 \cdot 10^7\,kJ$ $\quad C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad -393{,}5\ \frac{kJ}{mol}$

$\frac{1{,}2 \cdot 10^7\,kJ}{393{,}5\,kJ\,mol^{-1}} = 3{,}2 \cdot 10^4\,mol\ CO_2 \hat{=} 1{,}4\,t\ CO_2$

25.11.09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. O. Hampe, Dr. O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 6** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

1 mol eines idealen Gases wird bei 300 K und einem Anfangsvolumen von 25 l isotherm komprimiert

a) reversibel auf ein Volumen von 10 l.
b) irreversibel auf 10 l durch einen konstanten äußeren Druck, der dem Enddruck von a) entspricht.

Die Temperatur des umgebenden Wasserbades sei während des gesamten Prozesses konstant. Berechnen Sie jeweils ΔS, $\Delta S_{Umgebung}$ und ΔS_{gesamt}.

Aufgabe 02 (Tutorium)

Berechnen Sie für jeden Teilschritt des Otto-Zyklus aus Aufgabe 2, Blatt 5 die Entropieänderung sowie die Gesamtänderung der Entropie über den kompletten Kreisprozess.

Aufgabe 03 (Tutorium)

Betrachtet werden kristallines 1,2-Difluorbenzol (1), 1,4-Difluorbenzol (2) sowie Benzol. Die Radien von H und F sind ähnlich, sodass sterische Effekte auf die Anordnung der Moleküle im Kristall minimal sind. Erwarten Sie gleiche Nullpunktentropien für beide Stoffe? (Hinweis: Verwenden Sie $S = k \ln W$, gehen Sie davon aus, dass die Benzolmoleküle stets parallel ausgerichtet sind und betrachten Sie lediglich die Möglichkeiten der Rotation senkrecht zur Ausrichtungsebene).

(1)

(2)

Aufgabe 04 (Tutorium)

3 $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ 0
1 $CO(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$ niedrigstes -3
2 $H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2(l)$ -2
4 $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$ 1

Ordnen Sie die obigen Reaktionen nach steigendem $\Delta_r S^\circ$ (ohne eine Referenz zu Hilfe zu nehmen) an.

Aufgabe 05 (Übung)

Wie ändern sich G, S, H und U, wenn man den Druck von 1 mol Quecksilber bei 25°C isotherm von 1 bar auf 100 bar erhöht? Gehen Sie davon aus, dass sich das Volumen des Quecksilbers dabei nicht ändert. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α_p von Quecksilber beträgt $1{,}82 \cdot 10^{-4}\ K^{-1}$, die Dichte bei 25°C ist 13,534 g cm^{-3}.

Aufgabe 06 (Übung)

Berechnen Sie a) die maximale Arbeit bzw. b) die maximale Nicht-Volumenarbeit, die durch die Verbrennung von 1 mol Oktan gemäß

$$C_8H_{18}(l) + 12{,}5\ O_2(g) \rightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O\ (l)$$

bei 298 K und 1 bar gewonnen werden kann. Verwenden Sie $\Delta H^0_{Verbr,\,m}(C_8H_{18},l) = -5471$ kJ/mol sowie $S^0(C_8H_{18},l) = 361{,}1\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$, die Werte der übrigen Stoffe finden sich in den gängigen Lehrbüchern. Gehen Sie außerdem davon aus, dass die Volumenänderung näherungsweise durch die Volumenänderung des Gases beschrieben werden kann.

Aufgabe 07 (Übung)

Die Reaktion $N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$ hat bei 298K eine Standard-Reaktionsenthalpie von ~~-184,4 kJ/mol~~ -92,2 kJ/mol und eine freie Standard-Reaktionsenthalpie von -62 kJ/mol. Wie groß ist die freie Reaktionsenthalpie bei 500 K bzw. 1000 K? Ist diese Reaktion bei Zimmertemperatur spontan? Wird die Ammoniakbildung durch eine Temperaturerhöhung begünstigt? Nehmen Sie an, $\Delta_b H^\ominus$ sei temperaturunabhängig.

Aufgabe 1:

a) $dU = 0$ → da keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen vorhanden, es ist einem egal wie weit sie auseinander sind!

$dU = \delta w + \delta q_{rev} = 0 \rightarrow q_{rev} = -w$

$= C_V dT = 0$

$$-w = \int_{V_A}^{V_E} p dV = \int_{V_A}^{V_E} \frac{nRT}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_E}{V_A}\right)$$

$$= 1\,mol \cdot 8{,}314 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 300\,K \cdot \ln\left(\frac{10\,l}{25\,l}\right) = \underline{\underline{-2{,}29\,kJ}}$$

Entropieänderung im System:

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-2{,}29\,kJ}{300\,K} = \underline{\underline{-7{,}6 \frac{J}{K}}}$$

Entropieänderung in der Umgebung:

$$\Delta S_{umg} = \frac{q_{umg}}{T} = -\frac{q_{sys}}{T} = \frac{2{,}29\,kJ}{300\,K} = \underline{\underline{7{,}6 \frac{J}{K}}}$$

Entropie Gesamtsystem:

$$\Delta S_{gesamt} = \Delta S_{System} + \Delta S_{umg} = \underline{\underline{0}}$$

b)

$$p_{ext} = \frac{nRT}{V} = \frac{1\,mol \cdot 8{,}314 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot 300\,K}{10\,dm^3} = 2{,}5 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2} = \underline{\underline{2{,}5\,bar}}$$

$$q = -w = p_{ext}(V_E - V_A) = 2{,}5\,bar\ (10\,dm^3 - 25\,dm^3) = \underline{\underline{-3{,}75\,kJ}}$$

Entropieänderung Umgebung:

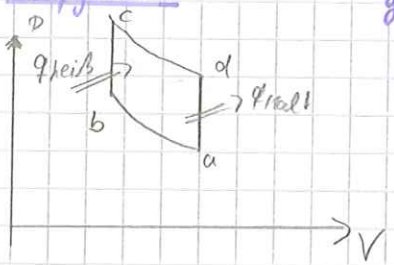
$$\Delta S_{umg} = \frac{q_{umg}}{T} = \frac{-q}{T} = \frac{3{,}75\,kJ}{300\,K} = \underline{\underline{12{,}5 \frac{J}{K}}}$$

$$\Delta S^{rev}_{System} = \Delta S^{Irrev}_{System} = \underline{\underline{-7{,}6 \frac{J}{K}}}$$

$$\Delta S_{Gesamt} = \Delta S_{Sys} + \Delta S_{umg} = \underline{\underline{4{,}9 \frac{J}{K}}}$$

30.11.09 **Aufgabe 2:** ges.: $dS = \frac{dq}{T}$

- Seite 2 -



1) $dq = 0 \rightarrow q_1 = 0$ $\quad \Delta S_1 = \int dS = \int \frac{dq}{T} = \frac{q_1}{T} = 0$ $\quad \Delta S_3 = 0$

+3) $dq = 0$

2) $q_2 = C_V \int_{T_b}^{T_c} dT = C_V (T_c - T_b)$ $\quad \Delta S_2 = \int dS = \int_{T_b}^{T_c} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_c}{T_b}\right)$

4) $q_4 = C_V \int_{T_d}^{T_a} dT = C_V (T_a - T_d)$ $\quad \Delta S_4 = \int dS = \int_{T_d}^{T_a} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln\left(\frac{T_a}{T_d}\right)$

kompletter Kreisprozess

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = C_V \ln \frac{T_c}{T_b} + C_V \ln \frac{T_a}{T_d}$$

$$T_b = \frac{T_a \cdot V_a^{\gamma-1}}{V_b^{\gamma-1}} = \frac{T_A \cdot V_d^{\gamma-1}}{V_c^{\gamma-1}} \quad \text{und} \quad T_c = \frac{T_d \cdot V_d^{\gamma-1}}{V_c^{\gamma-1}}$$

$$\Rightarrow \Delta S = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_d \cdot V_d^{\gamma-1} V_c^{\gamma-1}}{V_c^{\gamma-1} T_A \cdot V_d^{\gamma-1}}\right) + C_V \ln\left(\frac{T_a}{T_d}\right) = C_V \left(\ln\left(\frac{T_a}{T_d}\right) + \ln\left(\frac{T_d}{T_a}\right)\right) = 0$$

q.e.d.

Aufgabe 3:

$S = k_B \ln W$

1,2-Difluorbenzol: $W = 6^{N_A}$

$S = k_B \cdot \ln 6^{N_A} = N_A \cdot k_B \ln 6 = R \cdot \ln 6$

1,4-Difluorbenzol: $W = 3^{N_A}$

$S = k_B \cdot \ln 3^{N_A} = N_A \cdot k_B \ln 3 = R \cdot \ln 3$

Benzol: $W = 1^{N_A}$

$S = k_B \cdot \ln 1^{N_A} = N_A \cdot k_B \cdot \ln 1 = 0$

Aufgabe 4:

01.12.09 Aufgabe 5:

Änderung der Energie unter Druck, bei isotherm $\Rightarrow \Delta T = 0$

$n = 1\,mol\ Hg$, $T = 25°C$, $p_0 = 1\,bar \rightarrow p_1 = 1000\,bar$ $\quad \kappa_p = 1,82 \cdot 10^{-4} \cdot K^{-1}$

$S = 13,534\ g/cm^3$

1.) $dG = Vdp - SdT = Vdp\,|_{T=const.}$

$$\Delta G = \int_{p_0}^{p_1} Vdp = V \cdot \Delta p = \frac{m}{S}(p_1 - p_0) = \frac{M_n}{S}(p_1 - p_0)$$

$\Delta G = 14,8\,cm^3\,(1000\,bar - 1\,bar) = \underline{146,7\,J}$

2.) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha_p \cdot V \Rightarrow \Delta S = -\alpha_p \cdot V \cdot \Delta p$

$\Delta S = -1,82 \cdot 10^{-4} \cdot K^{-1} \cdot 14,8\,cm^3 \cdot 99\,bar = \underline{-2,7 \cdot 10^{-2}\ J/K}$

3.) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - T \cdot \alpha_p \cdot V = V \cdot (1 - \alpha_p \cdot T)$

$\Delta H = V(1 - \alpha_p \cdot T)\,\Delta p = \underline{138,6\,J}$

4.) $dU = dH - d(pV) = dH - Vdp - pdV = dH - Vdp\,|_{V=const}$

$\Delta U = \Delta H - V \cdot \Delta p = 138,6\,J - 14,8\,cm^3 \cdot 99\,bar = \underline{-3,9\,J}$

Aufgabe 6:

Verbrennung von Oktan

$n = 1\,mol\ C_8H_{18}$, $T = 298\,K$, $p = 1\,bar$

$C_8H_{18}(l) + 12,5\,O_2(g) \rightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(l)$

mit $\Delta H_V^\ominus(C_8H_{18}) = -5471\,kJ/mol$ $\quad S^\ominus(C_8H_{18}) = 361,1\,J/molK$

a.) maximale Arbeit ΔA

$A = U - TS \Rightarrow \Delta A^\ominus = \Delta U^\ominus - T\Delta S^\ominus$

$\Delta U^\ominus = \Delta H^\ominus - \Delta(pV) = \Delta H^\ominus - \Delta(nRT) = \Delta H^\ominus - RT\Delta n$

$\Delta U^\ominus = -5471\,kJ - 8,314\,J/molK \cdot 298K \cdot 9/2 = -5482\,kJ/mol$

$\Delta S^\ominus = 8 \cdot S_m^\ominus(CO_2) + 9 \cdot S_m^\ominus(H_2O) - S_m^\ominus(Oktan) - \frac{25}{2} S_m^\ominus(O_2)$

$= [8 \cdot 213,74 + 9 \cdot 69,91 - 361,1 - \frac{25}{2} 205,14]\,J/molK = -586,2\,J/molK$

$\Delta A^\ominus = -5482\,kJ/mol - 298K \cdot (-586,2\,J/molK) = -5307\,kJ/mol$

01.12.09 6b) maximale Nicht-Volumenarbeit ΔG

- Seite 4 -

$G = H - TS$

$\hookrightarrow \Delta G = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -547\,\frac{kJ}{mol} - 298K \cdot (-586{,}24\,\frac{J}{molK}) = -5296\,\frac{kJ}{mol}$

Aufgabe 7:

Ammoniaksynthese: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, $\Delta H^{\ominus} = -184{,}4\,(-32{,}2)\,\frac{kJ}{mol}$ bei $T = 298K$

$\Delta G^{\ominus} = -62\,\frac{kJ}{mol}$

gesucht: ΔG @ 500K // 1000K ?

Gibbs - Helmholtz - Gleichung

$$\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2} \quad \text{oder auch} \quad \frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\hookrightarrow \partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\frac{\Delta H}{T^2}\,dT \Rightarrow \int_{\Delta G_1/T_1}^{\Delta G_2/T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta H\,\frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H}{T_2} - \frac{\Delta H}{T_1}$$

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \frac{\Delta H}{T_2} - \frac{\Delta H}{T_1}$$

$$\Delta G_2 = \Delta H + \Delta G_1\,\frac{T_2}{T_1} - \Delta H\,\frac{T_2}{T_1} = \Delta G_1\,\frac{T_2}{T_1} + \Delta H\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

1) 500K

$$\Delta G(500K) = -62\,\frac{kJ}{mol} \cdot \frac{500K}{298K} - 184{,}4\,\frac{kJ}{mol}\left(1 - \frac{500K}{298K}\right) = 21\,\frac{kJ}{mol}$$

2) 1000K $\rightsquigarrow$ $\Delta G(1000K) = 226\,\frac{kJ}{mol}$

$\Delta G < 0$ $\rightsquigarrow$ Reaktion läuft spontan ab.

$\Delta H < 0$ $\rightsquigarrow$ Reaktion exotherm, durch $T\uparrow$ nicht begünstigt.

Nachbereitung: „Die thermodynamischen Zustandsgrößen"

1. HS: $dU = \delta w + \delta q$ (↳ Wärme zugeführt, ↳ Arbeit verrichten)
↳ Änderung

Volumenarbeit: $\delta w = -p\,dV$

Definition der Entropie: $dS = \delta q / T$

Innere Energie: $\underline{\underline{dU = TdS - pdV}}$ „Fundamentalgleichung der TD"

Enthalpie: $H = U + PV$

↳ $dH = dU + d(PV) = dU + pdV + Vdp$ (↳ Produktregel)

$= TdS - pdV + pdV + Vdp = \underline{\underline{TdS + Vdp = dH}}$

Frei Enthalpie: $G = H - TS$

↳ $dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$ (Produktregel)

$= TdS + Vdp - TdS - SdT = \underline{\underline{Vdp - SdT = dG}}$

Freie Energie: $A = U - TS$

↳ $dA = dU - d(TS) = dU - SdT - TdS$

$= TdS - pdV - SdT - TdS = \underline{\underline{-SdT - pdV = dA}}$

weitere Ableitungen: $dU = TdS - pdV$

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ $\Bigg\}$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ bzw. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

$dU = 0$ keine Wechselwirkung nur beim id. Gas

$V_1 = 25\,l$ $T = 300\,K$ $n = 1\,mol$ $\Delta U = 0 = q + w$

a) $V_2 = 10\,l$ reversibel $w = -q$

$\Delta S = \frac{q_{rev}}{} = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 1\,mol \cdot 8{,}314 \cdot \frac{J}{K\,mol} \cdot 300\,K \cdot \ln\left(\frac{10}{25}\right)$

$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$

$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{10}{25}\right) = 1\,mol \cdot 8{,}314 \cdot \frac{J}{K\,mol} \cdot \ln\left(\frac{10}{25}\right)$

$\Delta S = -7{,}61\ J/K$

$\Delta S_{Umg} = +7{,}61\ J/K$!

$C_V = \frac{dU}{dT}$

$\Delta S_{gesamt} = 0$ $\Leftrightarrow$ rev.

$C_p = \frac{dH}{dT}$

b) $V_2 = 10\,l$ $V_1 = 25\,l$ irreversibel! p_{ext} = konst.

$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1\,mol \cdot 8{,}314\ J/mol \cdot 300\,K}{10\,l\ [dm^3]} = 2{,}4942\ \frac{J}{dm^3}$ bar $= \frac{N}{m^{-3}}$

$p_{ext} = 2{,}4942$ bar

↓ steht immer gegen Umgebung

$w = -q$ $w = -p_{ext}(V_2 - V_1) = -2{,}4942 \cdot (-15) = 37{,}413$ J Nm

$q = -37{,}413\ J$

$\Delta S = d\frac{q}{T} = \frac{-37{,}413\,J}{300\,K} = -0{,}12471\ \frac{J}{K}$

2. HS: Um eine Ordnung zu schaffen, muss woanders Unordnung entstehen.

freie $W = 0$ irrevers. Ex $q = 0$ Δ

$\Rightarrow \Delta S_{Umg} = 0$

$\Rightarrow \Delta S_{ges} = \Delta S = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

↳ Betrag! $\Delta S_{ges} = 7{,}61\ J/K$! $\Delta S = -7{,}61\ J/K$!

> 0 irreversibel

$\Delta S_{Umg} = 0$

Weg bekommt das System mit!!!

Aufgabe 4:

$\Delta_R S^\ominus = \sum \nu S_m^\ominus$ (Produkte) $- \sum \nu S_m^\ominus$ (Edukte)

- $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$ $\Delta_R S^\ominus = 248 - (31{,}8 + 205{,}138) = 11{,}062$

fest = größte Ordnung

Merksatz: Wenn Gase verbraucht werden, dann ist $\Delta_R S^\ominus$ negativ und wenn Gase hergestellt werden, dann ist $\Delta_R S^\ominus$ positiv. Zu sehen an Molzahl Abschätzung

- $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$ $\Delta_R S^\ominus = 197{,}67 + 130{,}684 - (5{,}74 - 188{,}83)$
$= 133{,}784$

02.12.09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. Patrick Weis, Rebecca Kelting **Blatt 7** WS 2008/09

Aufgabe 01 (Tutorium)

a) Zeigen Sie, dass folgende Beziehungen gelten:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_S = -p + S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = V - S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

b) Berechnen Sie $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ für ein ideales Gas.

Aufgabe 02 (Tutorium)

a) Zeigen Sie, dass für das Produkt aus dem Joule-Thompson-Koeffizienten und der isobaren Wärmekapazität eines Gases gilt:

$$\mu_{JT} C_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V$$

und dass man mit Hilfe des isobaren Ausdehnungskoeffizienten α_p dafür schreiben kann:

$$\mu_{JT} C_p = V(\alpha_p T - 1)$$

b) Zeigen Sie ferner: $\left(\frac{\partial\left(A/T\right)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$

Aufgabe 03 (Tutorium)

Das Phasendiagramm von NH_3 kann durch folgende Informationen charakterisiert werden: Die Schmelz- und Siedetemperaturen betragen bei Normaldruck 195,2 bzw. 239,82 K, Tripelpunktdruck und –temperatur liegen bei 6077 Pa bzw. 195,41 K. Für die Parameter des kritischen Punktes gilt 112,8 bar und 405,5 K. Fertigen Sie eine Skizze (nicht maßstabsgetreu) des p-T-Phasendiagramms für NH_3 an. Kennzeichnen Sie darin folgende Bedingungen und geben Sie an, wie viele und welche Phasen jeweils vorliegen sowie die jeweilige Anzahl der Freiheitsgrade:

a) 195,41 K, 1050 Pa
b) 195,41 K, 6077 Pa
c) 237,51 K, 101,325 kPa
d) 420 K, 130 bar
e) 190 K, 6077 Pa

siehe Rückseite ⟶

Aufgabe 04 (Übung)

2 mol eines idealen Gases werden von einem Anfangsvolumen von 10 l auf ein Endvolumen von 50 l expandiert.

a) Berechnen Sie die Änderung der freien Energie und freien Enthalpie für einen isothermen reversiblen Weg (T = 298 K).
b) Welches Ergebnis erhielten Sie für eine isotherme Ausdehnung gegen einen konstanten Außendruck von 0,75 bar?
c) Welchen Wert hätte ΔG für einen Feststoff, der einer analogen Druckänderung unterworfen wird?

Aufgabe 05 (Übung)

Beim Schlittschuhlaufen nutzt man die Tatsache, dass der Gefrierpunkt von Wasser bei Druckerhöhung sinkt. Man kann diesen Effekt mit Hilfe der Druck- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale von Wasser und Eis erklären. Wo liegt der Gefrierpunkt von H_2O bei einem Druck von 1000 bar?

Hinweis: Betrachten Sie ΔV_m und ΔS_m für den Schmelzübergang als von Temperatur und Druck unabhängig. Die Dichten von Eis und Wasser sind 0,917 g/cm^3 bzw. 1,000 g/cm^3, die Schmelzenthalpie von Eis beträgt $\Delta H_m(273\ K) = 6$ kJ/mol.

Aufgabe 06 (Übung)

Die Siedetemperatur von Benzol bei Standarddruck beträgt 353,24 K, der Dampfdruck des flüssigen Benzols bei 20°C 10^4 Pa. Die Schmelzenthalpie beträgt 9,95 kJ/mol und der Dampfdruck des festen Benzols 88 Pa bei -44,3°C. Berechnen Sie daraus $\Delta H_m^{Verdampfung}$, $\Delta S_m^{Verdampfung}$ sowie die Tripelpunkttemperatur und den -druck.

Aufgabe 07 (Übung)

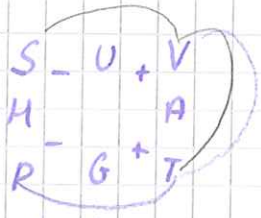
Zeigen Sie, dass für ein Zweikomponentensystem gilt (V_m molares Volumen der Mischung, $V_{1,2}$ partielle molare Volumina, $x_{1,2}$ Molenbrüche):

$$V_2(x_2) = V_m(x_2) + x_1 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$

$$V_1(x_2) = V_m(x_2) - x_2 \frac{\partial V_m(x_2)}{\partial x_2}$$

Aufgabe 1:

a)



- $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

$dU = dq + dw$ 1. HS

$= dq - pdV$

$S = \frac{dq}{T}$ 2. HS

$\Rightarrow dU = TdS - pdV$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ richtig, siehe „Tafel" $= T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

- $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$

$H = U + pV$

$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$

$= dq - pdV + pdV + Vdp = dq + Vdp$

$= T \cdot dS + Vdp$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$

- $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_S = -p + S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

$A = U - TS$

$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$

$dA = dq - pdV - SdT - TdS$

$dA = TdS - pdV - SdT - TdS$

$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_S = -p - S\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \qquad -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_S = -p + S\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

1a) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = V - S\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ $\quad G = H - TS$

$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$

$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$

$dG = \underbrace{dq}_{(TdS)} - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT$

$dG = Vpdp - SdT$

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = V - S\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_8$ $\quad -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$

b) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left(\frac{\partial \frac{nRT}{V}}{\partial T}\right) - p = \frac{nRT}{V} - \frac{nRT}{V} = 0$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -T\left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{p}\right)}{T}\right) + V = -\frac{nRT}{p} + \frac{nRT}{p} = 0$

16.12.09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik / Kinetik

O. Hampe, M. M. Kappes, O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 9** Blatt A WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Betrachtet wird die Ammoniaksynthese

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightarrow NH_{3(g)}$$

mit $\Delta_B H^0$= -46,11 kJ mol^{-1} und $\Delta_B G^0$= -16,45 kJ mol^{-1} bei p_0 = 1 bar und T = 298 K.
Berechnen Sie die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K sowie den Molenbruch des Ammoniaks (die Edukte werden in stöchiometrischen Mengen eingesetzt) bei 600 K, 800 K und 1000 K und bestimmen Sie daraus die Gleichgewichtskonstante K_x für Drücke von 1 bar, 10 bar, 30 bar und 100 bar.

Aufgabe 02 (Tutorium)

Betrachten Sie eine elektrochemische Zelle mit folgendem Aufbau:

Sn (s) | $SnSO_4$ (aq, 0,1 M) || $CuSO_4$ (aq, 1,0 M) | Cu (s)

a) Wie lauten die entsprechenden Halbreaktionen?
b) Wie groß ist das Standardpotential $E^{\ominus}$ für dieses Element?
c) Berechnen Sie die EMK der oben genannten Zelle. Nehmen Sie an, dass Sie die Aktivitäten durch die Konzentrationen ersetzen können. Wie groß ist K und auf welcher Seite liegt das Gleichgewicht?

Aufgabe 03 (Tutorium)

Die Reaktion A + 2B ⟶ 3C + D besitzt eine Reaktionsgeschwindigkeit von r_v = 1 mol dm^{-3} s^{-1}. Berechnen Sie die Geschwindigkeiten der Bildung und des Verbrauchs der Reaktionsteilnehmer.

Aufgabe 04 (Übung)

Die Radiocarbonmethode zur Altersbestimmung basiert auf dem Zerfall des Isotops ^{14}C nach erster Ordnung. Nach 17190 Jahren sind noch 12,5 % der Ausgangsmenge an ^{14}C vorhanden. Bei einer archäologischen Ausgrabung vor der nordafrikanischen Küste werden die Überreste eines phönizischen Holzschiffes geborgen.

a) Das Schiffsholz weist noch 68,7 % des ^{14}C-Anteils lebender Bäume auf. Wie groß ist die Halbwertszeit von ^{14}C und welches Alter kann für das Schiff abgeschätzt werden?
b) Wie sind die Fehlergrenzen für das Alter, wenn Sie davon ausgehen, dass die Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes mit einem relativen Fehler von 1 % erfolgt und für die Fehlerfortpflanzung

$$|\Delta t| = \left|\frac{\partial t}{\partial N}\right| \cdot |\Delta N|$$

ansetzen (N ≙ [^{14}C])? Was ist das größte mit dieser Methode noch bestimmbare Alter?

Aufgabe 05 (Übung)

Bei der Hydrolyse von Sucrose (17 Massen-% Lösung) in wässriger Salzsäure wurden bei 35°C folgende Daten ermittelt:

noch vorhandene Sucrose / %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1
Zeit / s	600	3600	5600	8600	17500	35400

Bestimmen Sie grafisch, nach welcher Ordnung die Reaktion in Bezug auf Sucrose verläuft. Welchen Wert hat die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante?

Aufgabe 06 (Übung)

Eine Substanz A zersetzt sich in einer Reaktion 2. Ordnung gemäß:

$$2A \xrightarrow{k} P$$

mit einer Geschwindigkeitskonstanten k = 2.62 × 10^{-3} dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Wie groß ist die Halbwertszeit von A bei einer Anfangskonzentration $[A]_0$ von 1.7 mol dm^{-3}?

09.12.09

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Thermodynamik

Dr. O. Hampe, Dr. O. Ehrler, R. Kelting **Blatt 8** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Eine neu synthetisierte Verbindung besitzt folgende Zusammensetzung (Prozentangaben sind Masseprozente): 63,2 % C, 8,8 % H, 28 % O. Die Gefrierpunktserniedrigung von 0,0702 g dieser Substanz in 8,04 g Campher beträgt 1,53 K. Die kryoskopische Konstante ist definiert als

$$K_f = \frac{R\left(T_m^0\right)^2}{\Delta_m H_l^0}$$

und beträgt für Campher K_f =40 K·kg·mol^{-1}. Wie groß ist die Molmasse der neuen Verbindung und wie lautet ihre Bruttoformel?

Aufgabe 02 (Tutorium)

Um wie viel sinkt der Schmelzpunkt von 1 l Wasser, wenn 10 g Kochsalz (NaCl) gelöst werden ($\Delta H_{m,melt}$ = 6,01 kJ mol^{-1})?

Aufgabe 03 (Tutorium)

Das Schmelzdiagramm des Systems $PbCl_2$/NaCl kann durch folgende Informationen charakterisiert werden: Die Schmelztemperaturen von $PbCl_2$ bzw. NaCl betragen 501°C bzw. 801°C, die beiden Stoffe sind im festen Zustand nicht, im flüssigen vollständig mischbar. Der eutektische Punkt liegt bei einem Stoffmengenanteil von 28 % NaCl und 415°C. Fertigen Sie eine Skizze des Schmelzdiagramms an und bestimmen Sie die jeweilige Anzahl der Phasen in den verschiedenen Bereichen.

Aufgabe 04 (Übung)

Zeigen Sie ausgehend von der Definitionsformel einer idealen Mischung $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$, dass sich Volumen und Enthalpie der idealen Mischung während des Mischens nicht ändern (T = konst.).

Aufgabe 05 (Übung)

Zeigen Sie, dass für die Siedepunktserhöhung einer Lösung gilt

$$\Delta T_V \approx \frac{R\left(T_V^0\right)^2}{\Delta_V H_l^0} \cdot x_2$$

Hinweis: Nehmen Sie die Verdampfungsenthalpie als konstant an und gehen Sie von einer geringen Temperaturänderung ΔT aus. Berücksichtigen Sie weiterhin die geringe Konzentration des Gelösten und damit die Anwendbarkeit des Raoultschen Gesetzes sowie der Näherung $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$.

Aufgabe 06 (Übung)

Leiten Sie den Ausdruck $\pi = RTc_2$ für die Osmose her. Verwenden Sie hierbei erneut die Näherung einer verdünnten Lösung und damit $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$.

14.12.09

- Seite 1 -

Übung zur Physikalischen Chemie
8. Übungsblatt

Aufgabe 1:

$\Delta T = K_f \cdot b_S$

$b_S = \frac{\Delta T}{K_f} = \frac{1{,}53\,K}{40\,\frac{K\,kg}{mol}} = 0{,}03825\,\frac{mol}{kg}$ Molalität $b_S = \frac{n_S}{m}$

Jn 8,04g Campher sind 0,0702g

1000g Campher 0,03825 mol
1000g Campher bzw. 8,73g.

$M = \frac{m}{n}$ Zusammenhang zwischen Masse und Stoffmenge.

$= \frac{8{,}73\,g}{0{,}03825\,mol} = \underline{\underline{228{,}7\,\frac{g}{mol}}}$

$63{,}2\%\ C \triangleq 144{,}27\,g : 12{,}011 \approx 12$
$8{,}8\%\ H \triangleq 20{,}09\,g : 1{,}008 \approx 20$
$28\%\ O \triangleq 63{,}92\,g : 15{,}999 \approx 4$

$\underline{C_{12}H_{20}O_4}$

Aufgabe 2:

$\Delta T_{melt} \approx \frac{R(T_{melt})^2}{\Delta_m H^0_{melt}} \cdot x_{NaCl}$

1000g H_2O 10g NaCl

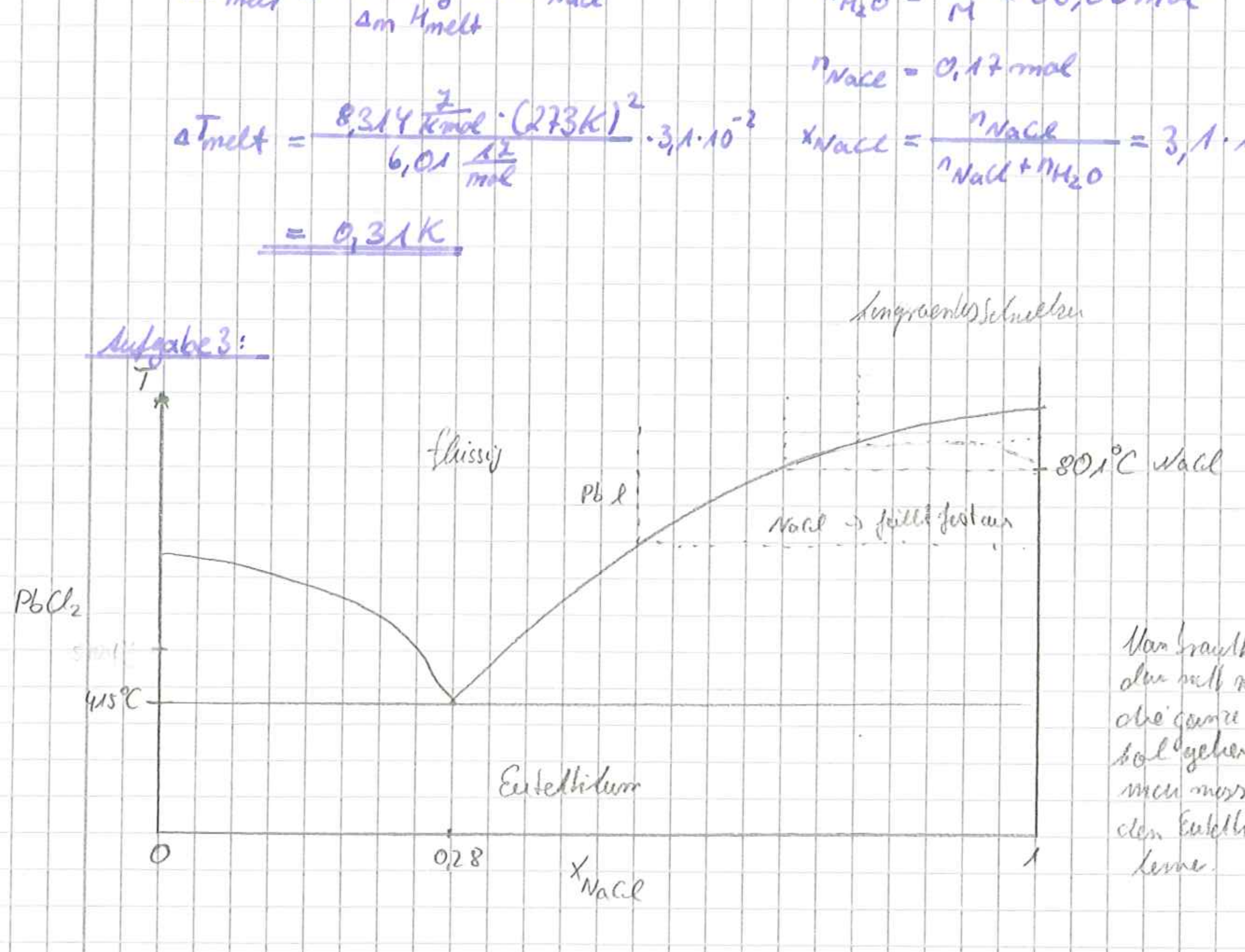
$n_{H_2O} = \frac{m}{M} = 55{,}56\,mol$

$n_{NaCl} = 0{,}17\,mol$

$\Delta T_{melt} = \frac{8{,}314\,\frac{J}{K\,mol} \cdot (273\,K)^2}{6{,}01\,\frac{kJ}{mol}} \cdot 3{,}1 \cdot 10^{-2}$ $x_{NaCl} = \frac{n_{NaCl}}{n_{NaCl} + n_{H_2O}} = 3{,}1 \cdot 10^{-2}$

$\underline{\underline{= 0{,}31\,K}}$

Aufgabe 3:



Aufgabe 4: Ideales Mischungsverhältnis, Mischungsvolumen, Mischungsenthalpie.

15.12.09

ggg.: $\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln x_i$

I) Mischungsvolumen $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

$$\Delta V_i^{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_i^{mix}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial (\mu_i - \mu_i^{\ominus})}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial RT \ln x_1}{\partial p}\right)_T = 0$$

II) Mischungsenthalpie

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)}\right)_p = H \rightsquigarrow \Delta H_i^{mix} = \left(\frac{\partial (\Delta G_i^{mix}/T)}{\partial (1/T)}\right)_p = \left(\frac{\partial (\Delta \mu_i/T)}{\partial (1/T)}\right)_p$$

$$= \left(\frac{\partial R \ln x_1}{\partial (1/T)}\right)_p = 0$$

Aufgabe 5: Siedepunktserhöhung

z.B.: $\Delta T_V \approx \frac{R (T_V^0)^2}{\Delta_V H_L^0} \cdot x^2$ → T_V^0 Siedepunkt des Lösungsmittels
→ $\Delta_V H_L^0$ molare Verdampfungsenthalpie des reinen Lösungsmittels
→ x_2 Molenbruch der gelösten Substanz

Ansatz: thermisches Potential im Gleichgewicht am Siedepunkt

I) $\mu_1^L = \mu_1^G$ (Komponente 1 ist das Lösungsmittel)

II) $\mu_1^G = \mu_1^{G,0}$ beachte: chemisches Potential in der Gasphase unverändert.

III) $\mu_1^L = \mu_1^{L,0} + RT \ln a_1$

II) und III) in I) einsetzen:

$$\frac{\mu_1^{G,0}}{T} = \frac{\mu_1^{L,0}}{T} + R \ln a_1$$

▼ Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\left(\frac{\partial (\mu_1^L/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_1^{G,0}}{T^2} = -\frac{H_1^{L,0}}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_p$$

linke Seite — rechte Seite

$$\frac{H_1^{L,0} - H_1^{G,0}}{T^2} = R\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_V H_1^0}{T^2}$$ weiter durch Integration!

$$\Rightarrow -\int_{T_V^0}^{T_V} \frac{\Delta_V H_1^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} = \int_1^{a_1} d \ln a_1 = \ln a_1$$

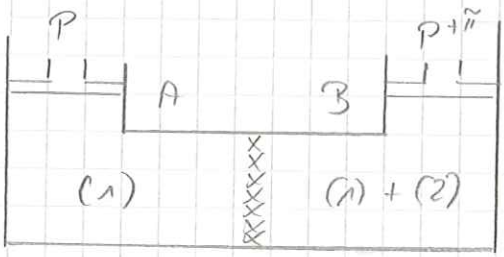
Lösen des Integrals: $\frac{\Delta_V H_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_V} - \frac{1}{T_V^0}\right) = \frac{\Delta_V H_1^0}{R} \cdot \frac{-\Delta T_V}{T_V T_V^0} = \ln a_1$

Näherungen: 1) Raoultsches Gesetz $p_H = x_1 p_H^{rein}$
2) $\ln(a_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

$$\Delta T_V \approx \frac{R (T_V^0)^2}{\Delta_V H_1^0} \cdot x_2$$

Aufgabe 6: Osmotischer Druck

herzuleiten: $\tilde{\pi} = R \cdot T c_2$ ← (2) gelöster Stoff



Ansatz:

chemisches Potential links und rechts im Gleichgewicht

I) $\mu_1^0(p) = \underbrace{\mu_1^A(p) = \mu_1^B(p+\tilde{\pi})}_{\text{Gleichgewicht}} = \underbrace{\mu_1^0(p+\tilde{\pi})}_{?} + RT \ln a_1$

$$\mu_1^0(p+\tilde{\pi}) = \mu_1^0(p) + \int_p^{p+\tilde{\pi}} \left(\frac{\partial \mu_1^0}{\partial p}\right)_T dp \qquad \text{mit } \left(\frac{\partial \mu_2^0}{\partial p}\right)_T = V_1^0(p) \approx \text{const.}$$

$$\mu_1^0(p+\tilde{\pi}) = \mu_1^0(p) + V_1^0(p) \underbrace{\int_p^{p+\tilde{\pi}} dp}_{\tilde{\pi}} = \mu_1^0(p) + V_1^0(p) \cdot \tilde{\pi}$$

mit I)

$$\mu_1^0(p) = \mu_1^0(p+\tilde{\pi}) + \ln a_1 \cdot RT$$

$$\mu_1^0(p) = \mu_1^0(p) + V_1^0(p)\,\tilde{\pi} + RT \ln a_1 \approx \mu_1^0(p) + V_1^0(p) \cdot \tilde{\pi} - RT x_2$$

$$\Rightarrow RT x_2 = V_1^0 \cdot \tilde{\pi} \qquad \text{mit } x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

$$RT \frac{n_2}{n_1} = V_1^0 \cdot \tilde{\pi}$$

$$\tilde{\pi} = RT \frac{n_2}{n_1 V_1^0} = RT \frac{n_2}{V_1} = \underline{\underline{RTc_2}}$$

06.01.10

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Kinetik

Aufgabe 01 (Tutorium)

Die Gleichgewichtsreaktion

$$A \rightleftarrows B$$

verlaufe in beide Richtungen 1. Ordnung und habe die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 0{,}1\ s^{-1}$ und $k_2 = 2k_1$ sowie die Anfangskonzentrationen $[A]_0 = 1$ mol/l und $[B]_0 = 0$.

a) Skizzieren Sie die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen $c_i(t)$ beider Spezies.

b) Berechnen Sie die Konzentration von A und B für t = 0,1 s; 0,5 s; 1 s; 2 s; 10 s sowie ∞ nach Beginn der Reaktion.

Aufgabe 02 (Tutorium)

Geben Sie für den Zerfall des Ozons gemäß

$$O_3 \xrightarrow{k_1} O_2 + O \quad (unimolekular)$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2 \quad (bimolekular)$$

die integrierten Zeitgesetze für $[O_3]$ sowie $[O_2]$ unter Annahme von Quasistationarität für [O] an.

Aufgabe 03 (Tutorium)

Die cis-trans-Isomerisierung von cis-Stilben bei 594 K ist eine reversible Reaktion erster Ordnung. Die Zeitabhängigkeit der Isomerisierung ist in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Zeit / s	0	630	1206	1806	∞
Prozentgehalt trans-Stilben	0	42,8	62,5	74,9	93,2

a) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K für die gegebene Temperatur?

b) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} für die Hin- und Rückreaktion mit Hilfe einer geeigneten graphischen Auftragung.

Aufgabe 04 (Übung)

Ein Kolben wurde mit dem idealen Gas A befüllt, das sich durch einen bimolekularen Mechanismus irreversibel zum ebenfalls ideal gasförmigen Dimer B umsetzt:

$$A + A \xrightarrow{k} B$$

Der Druck im Kolben wurde mit Hilfe eines Manometers zu folgenden Zeiten bestimmt:

t / min	0	100	200	300	400
p_{exp} / Torr	400	322	288	268	256

a) Bestimmen Sie die Zeitabhängigkeit des Gesamtdrucks p im Reaktionsvolumen. Wählen sie hierzu eine geeignete Auftragung, die einen linearen Fit möglich macht.

b) Welchen Enddruck p_E strebt das System an? Nach welcher Zeit beträgt der Druck im Kolben $(p_0 + p_E)/2$? Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion.

siehe Rückseite ⟶

Aufgabe 05 (Übung)

Bei 500°C zersetzt sich gasförmiges Ethylamin entsprechend der folgenden Gleichung in seine ebenfalls gasförmigen Produkte (alle Gase verhalten sich ideal):

$$C_2H_5NH_2 \longrightarrow C_2H_4 + NH_3$$

Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde durch Messung des Druckes p_{exp} verfolgt:

t / min	0	2.0	6.0	10.0
p_{exp} / kN m^{-2}	7.33	8.53	10.5	11.9

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung.

Aufgabe 06 (Übung)

Bei hohen Temperaturen (550 bis 900°C) zerfällt Essigsäure gemäß

$$CH_3COOH \xrightarrow{k_1} CH_4 + CO_2$$
$$CH_3COOH \xrightarrow{k_2} CH_2CO + H_2O$$

Die Geschwindigkeitskonstanten diese Parallelreaktion erster Ordnung betragen bei 1189 K k_1 = 3,74 s^{-1} und k_2 = 4,65 s^{-1}. Berechnen Sie

a) die Zeit, nach der 99 % der Essigsäure verbraucht sind.
b) das Verhältnis der Konzentratonen der Reaktionsprodukte sowie
c) die maximale Ausbeute an CH_2CO (in Prozent des ursprünglichen Essigsäuregehaltes), die bei der gegebenen Temperatur erreicht werden kann.

Frohe Weihnachten und einen guten Rutsch!

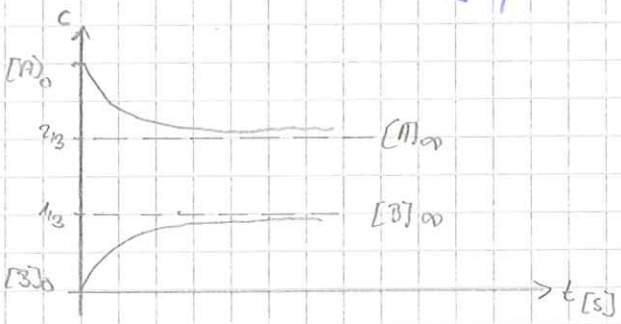
Aufgabe 1:

$A \underset{\lambda_2}{\overset{\lambda_1}{\rightleftharpoons}} 3$

a) $[A]_\infty + [3]_\infty = [A]_0$

$[A]_\infty = \frac{2}{3}\ \frac{mol}{L}$ $[3]_\infty = \frac{1}{3}\ \frac{mol}{L}$

$K = \frac{[3]_\infty}{[A]_\infty} = \frac{1}{2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ ← Zufall, keine Gesetzmäßigkeit!!!



b) $[A] = ([A]_0 - [A]_\infty) \cdot \exp(-(\lambda_1 + \lambda_2)t) + [A]_\infty$

$[3] = [3]_\infty - ([3]_\infty - [3]_0) \cdot \exp(-(\lambda_1 + \lambda_2)t)$

t	0,1	0,5	1	2	10	∞
[A]	0,99	0,95	0,91	0,83	0,68	$0,6\bar{6}$
[3]	$9,9 \cdot 10^{-3}$	0,05	0,09	0,15	0,32	$0,3\bar{3}$

Aufgabe 2:

$O_3 \xrightarrow{\lambda_1} O_2 + O$

$O + O_3 \xrightarrow{\lambda_2} 2O_2$

$\frac{d[O_3]}{dt} = -\lambda_1 [O_3] - \lambda_2 [O][O_3]$

$\frac{d[O_2]}{dt} = \lambda_1 [O_3] + 2\lambda_2 [O][O_3]$

$\left(\frac{d[O]}{dt}\right)_{QS} = \lambda_1 [O_3] - \lambda_2 [O][O_3] \approx 0$

$[O]_{QS} = \frac{\lambda_1 [O_3]}{\lambda_2 [O_3]} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$

$\frac{d[O_3]}{dt} = -\lambda_1 [O_3] - \lambda_2 [O]_{QS} [O_3] = -\lambda_1 [O_3] - \lambda_2 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} [O_3] = -2\lambda_1 [O_3]$

$\int_{[O_3]_0}^{[O_3]} \frac{d[O_3]}{[O_3]} = -2 \int_0^t \lambda_1 \, dt$ $\quad \ln \frac{[O_3]}{[O_3]_0} = -2\lambda_1 \cdot t \Rightarrow [O_3] = [O_3]_0 \cdot \exp(-2\lambda_1 t)$

11.01.10 - Seite 2 -

2) $\frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3] + 2k_2[O]_{QS}[O_3]$

$= k_1[O_3] + 2k_2 \frac{k_1}{k_2}[O_3]$

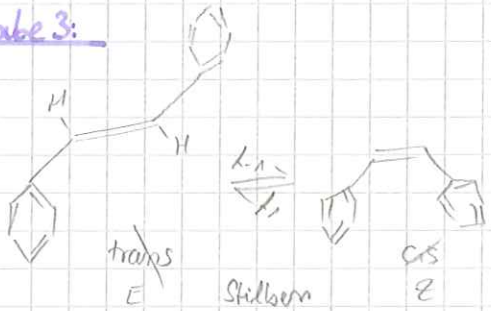
$= 3k_1[O_3]$

$= 3k_1[O_3]_0 \cdot \exp(-3k_1 t)$

$[O_2] = \int 3k_1 [O_3]_0 \exp(-2k_1 t)\, dt$

$[O_2] = \frac{3}{2}[O_3]_0 (1 - \exp(-2k_1 t))$ $\quad [O_2]_0 = 0$

Aufgabe 3:



a) $K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[E]_\infty}{[Z]_\infty} = \frac{93,2}{6,8} = 13,705$

$[B] = [B]_\infty - ([B]_\infty - [B]_0) \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$

$\ln\left(\frac{[B]_\infty - [B]}{[B]_\infty - [B]_0}\right) = -(k_1 + k_2)t$

$y = m \cdot x$

zeit [s]	0	630	1206	1806
y	0	-0,61	-1,11	-1,63

$m = \frac{-1,11 - 0}{1206\,s - 0\,s} = 9,2 \cdot 10^{-4}\,\frac{1}{s}$

$m = -(k_1 + k_2) = -(K k_{-1} + k_{-1}) = 9,2 \cdot 10^{-4}\,\frac{1}{s}$

$= -k_{-1}(13,705 + 1) = 9,2 \cdot 10^{-4}\,\frac{1}{s}$

$k_{-1} = 6,26 \cdot 10^{-5}\,\frac{1}{s}$ $\quad k_1 = 8,58 \cdot 10^{-4}\,\frac{1}{s}$

12.01.10

Aufgabe 4:

Bimolekulare Reaktion! Irreversible Dimerisierung gem. $A + A \rightarrow B$

a) $\frac{d[A]}{dt} = -2[A]^2 \cdot k$ mit id. Gasgesetz $c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{p_i}{RT}$

$\frac{1}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dt} = -2k \frac{1}{(RT)^2} \cdot p_A^2 \Leftrightarrow \frac{dp_A}{dt} = -\frac{2k}{RT} \cdot p_A^2 = -2k' p_A^2$

$\int_{p_{A,0}}^{p_A} \frac{dp_A}{p_A^2} = -\int_0^t 2k'\,dt \Rightarrow \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} = 2k't$ (1)

I) Der gemessene Druck setzt sich zusammen aus den Partialdrücken von Edukten + Produkten $p_{exp} = p_A + p_B$

II) aus der Massenbilanz folgt weiter

$$\frac{d[A]}{dt} = -2\frac{d[B]}{dt} \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -2\int_{[B]_0}^{[B]} d[B] \Rightarrow [A]_0 + [A] = 2[B]$$

mit id. Gasgesetz

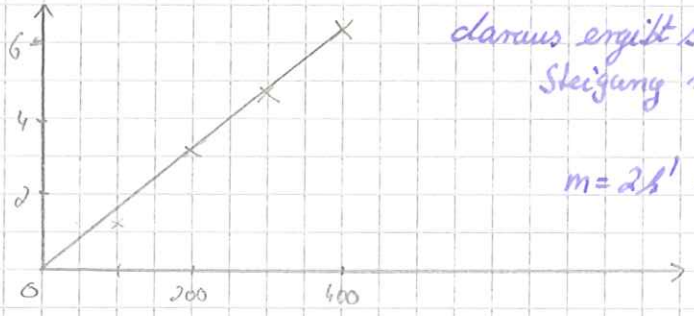
$$\frac{p_{A,0}}{RT} - \frac{p_A}{RT} = \frac{2p_B}{RT} \Leftrightarrow p_B = \frac{1}{2}(p_{A,0} - p_A)$$

dann: $p_{exp} = p_A + p_B = p_A + \frac{1}{2}(p_{A,0} - p_A) = \frac{1}{2}(p_{A,0} + p_A)$

$$\Rightarrow p_A = 2p_{exp} - p_{A,0} \quad (2)$$

(2) in (1) einsetzen: $\frac{1}{2p_{exp} - p_{A,0}} - \frac{1}{p_{A,0}} = 2k't$ ↳ damit ist lineare Auftragung möglich.

t/min	0	100	200	300	400
$y/(10^{-3}\frac{1}{Torr})$	0	1,6	3,18	4,85	6,43



daraus ergibt sich:

Steigung $m = \frac{(6,43 - 1,61)\cdot 10^{-3}}{400 - 100} = 1,6\cdot 10^{-5}\,Torr^{-1}min^{-1}$

$m = 2k' \Rightarrow k' = 8,1\cdot 10^{-6}\,Torr^{-1}min^{-1}$

d.h. $\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} = 1,6\cdot 10^{-5}\frac{1}{Torr\cdot min}\cdot t$

b) · Enddruck

$p_E = \lim_{t\to\infty} p_{exp} \qquad \frac{1}{p_{A,0}} - \frac{1}{p_A} = -2k't$

$1 = 2k't\,p_A + \frac{p_A}{p_{A,0}} = p_A\left(\frac{2k't\,p_{A,0} + 1}{p_{A,0}}\right)$

$p_A = \frac{p_{A,0}}{2k't\,p_{A,0}+1}$ ↳ $p_{exp} = \frac{1}{2}(p_{A,0} + p_A) = \frac{1}{2}\left(p_{A,0} + \frac{p_{A,0}}{2k't\,p_{A,0}+1}\right)$

$\lim_{t\to\infty}\left[\frac{1}{2}\left(p_{A,0} + \frac{p_{A,0}}{2k't\,p_{A,0}+1}\right)\right] = \frac{1}{2}p_{A,0} = \underline{\underline{200\,Torr}}$

· Zeitpunkt, an dem der exp. Druck $p_{exp} = \frac{p_0 + p_E}{2}$

$p_{exp} = \frac{p_{A,0} + p_E}{2} = \frac{1}{2}\left(p_{A,0} + \frac{1}{2}p_{A,0}\right) = \frac{3}{4}p_{A,0}$ ↳ $p_{exp} = \frac{1}{2}\left(p_{A,0} + \frac{p_{A,0}}{(2k't\,p_{A,0}+1)}\right) = \frac{3}{4}p_{A,0}$

$\Leftrightarrow \frac{1}{2}\frac{p_{A,0}}{2k't\,p_{A,0}+1} = \frac{1}{4}p_{A,0} \Leftrightarrow 1 = \frac{1}{2}(2k't\,p_{A,0}+1) \Leftrightarrow \frac{1}{2} = k't\,p_{A,0}$

$\Leftrightarrow t = \frac{1}{2k'p_{A,0}} = \frac{min\,Torr}{2\cdot 8,05\cdot 10^{-6}\cdot 400\,Torr} = 155,3\,min$

Für k gilt: $k' = \frac{k}{RT} \Leftrightarrow k = k'\cdot R\cdot T$

Aufgabe 5: Zersetzung von Ethylamin

$H_3C-CH_2(NH_2) \xrightarrow{k} C_2H_4 + NH_3$ (alle Gase ideal)

($C_{11}EAH''$)

$p_{ges} = p(EAH) + p(C_2H_4) + p(NH_3)$ mit $p(C_2H_4) = p(NH_3)$

weiterhin folgt, da Partialdruck prop. zu Konzentrationen (Vgl. A,04)

$p_{EAH} = \underbrace{p_{EAH}^{t=0}}_{p_0} - p_{C_2H_4}(t) \Rightarrow p_{ges} = p_{EAH} + p_0 - p_{EAH} + p_0 - p_{EAH}$

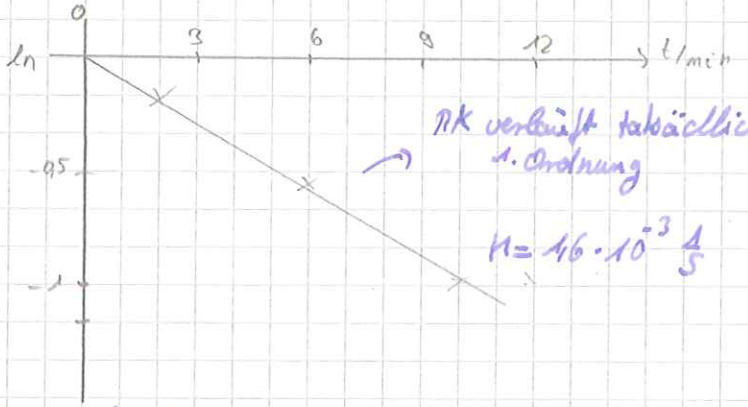
$\Leftrightarrow p_{EAH} = 2p_0 - p_{ges}$

? RK-Ordnung ? → Vermutung: erster Ordnung (unimolekulare Auftragung)

↳ „exponentieller Zerfall" ⇒ log.-Auftragung ergibt eine Gerade (Vgl. Blatt 1-Kin)

$\ln\left(\frac{p_{EAH}}{p_0}\right) = -k \cdot t$

t/min	0	2	6	10
p_{ges}	7,33	8,53	10,5	11,9
p_{EAH}	7,33	6,13	4,16	2,76
ln	0	-0,18	-0,57	-0,98



RK verläuft tatsächlich 1. Ordnung

$k = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \frac{1}{s}$

Aufgabe 6: Gasphasenpyrolyse von Essigsäure

$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$ "HOAc"

$\xrightarrow{k_1} CH_4 + CO_2$

$\xrightarrow{k_2} H_2CCO + H_2O$

} @ 550°C – 900°C mit $k_1 = 3{,}24\ s^{-1}$ $k_2 = 4{,}65\ s^{-1}$

a) $\frac{d[HOAc]}{dt} = -(k_1+k_2)[HOAc]$ $k_{eff} := k_1 + k_2$

↳ $[HOAc] = [HOAc]_0 \exp(-(k_1+k_2)t)$

$[HOAc] = \frac{1}{100}[HOAc]_0 = [HOAc]_0 \exp(-k_{eff}t)$

$\ln\left(\frac{1}{100}\right) = -k_{eff} \cdot t \Rightarrow t = \frac{\ln 100}{k_{eff}} = 0{,}55\,s$

b) Verhältnis der Konz. der RK-Produkte

$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_1[HOAc] = k_1[HOAc]_0 \exp(-k_{eff}t)$

$[CH_4] = k_1[HOAc]_0 \int_0^t \exp(-(k_1+k_2)t)\,dt = -\frac{k_1}{k_1+k_2}[HOAc]_0 (1-\exp(-(k_1+k_2)t))$

Analog: $\frac{d[CH_2CO]}{dt} = k_2[HOAc] = k_2[HOAc]_0 \exp(-(k_1+k_2)t)$

$[CH_2CO] = -\frac{k_2}{k_1+k_2}[HOAc](1-\exp(-(k_1+k_2)t))$

} $\frac{[CH_2CO]}{[CH_4]} = \frac{k_2}{k_1} = 1{,}24$

12.01.10 6c) max. Ausbeute an CH_2CO (bei 1189 K)

- Seite 5 -

$$[CH_2CO] = \frac{k_2}{k_1+k_2}[HOAc]_0 (1 - \exp(-(k_1+k_2)t))$$

max. $\lim_{t\to\infty} [CH_2CO] = \frac{k_2}{k_1+k_2}[HOAc]_0 (1-0) = \frac{k_2}{k_1+k_2}[HOAc]_0 = \frac{4{,}65}{3{,}74+4{,}65}[HOAc]_0$

$= 0{,}554\,[HOAc]_0$

$\Rightarrow$ max. Ausbeute 55,4 %!!

3. Übungsblatt

Aufgabe 1:

a) $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = k\int_0^t dt$$

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{[A]^{n-1}}\right]_{[A]_0}^{[A]} = k\cdot t$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right) = k\cdot t$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{\frac{[A]_0^{n-1}}{2^{n-1}}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right) = k\,t_{1/2}$$

$$\frac{1}{n-1}\left[\left(\frac{2}{[A]_0}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\right] = k\,t_{1/2} \quad \text{q.e.d.}$$

b) $\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}}$ $\quad [A] = \frac{3}{4}[A]_0$

$$k\,t_{3/4} = \frac{1}{n-1}\left[\left(\frac{4}{3[A]_0}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\right]$$

$$\frac{t_{1/2}}{t_{3/4}} = \frac{\left(\frac{2}{[A]_0}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}}{\left(\frac{4}{3[A]_0}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}}$$

$$= \frac{\left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\left(2^{n-1}-1\right)}{\left(\frac{1}{[A]_0}\right)^{n-1}\left(\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1\right)} = \frac{2^{n-1}-1}{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1} \quad \text{q.e.d.}$$

Aufgabe 2:

$A + A \rightleftharpoons A^* + A$ $\qquad c = \frac{n}{V} = \frac{p_i}{RT}$

$A^* \longrightarrow P$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k_a'[A]} = k_{eff}[A] \qquad k_{eff} = \frac{k_A k_B [A]}{k_B + k_A'[A]} = \frac{k_A k_B \frac{p}{RT}}{k_B + k_A' \frac{p}{RT}}$$

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{RT}{k_a p} + \frac{k_a'}{k_a k_b}$$

$$\frac{1}{k_{eff}(p_1)} = \frac{RT}{k_a p_1} + \frac{k_a'}{k_A k_B} \quad (1)$$

$$\frac{1}{k_{eff}(p_2)} = \frac{RT}{k_a p_2} + \frac{k_a'}{k_A k_B} \quad (2)$$

(1) − (2) $\quad \frac{1}{k_{eff}(p_1)} - \frac{1}{k_{eff}(p_2)} = \frac{RT}{k_a p_1} - \frac{RT}{k_a p_2} = \frac{RT}{k_a}\left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2}\right)$

$$k_a = \frac{RT\left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2}\right)}{\frac{1}{k_{eff}(p_1)} - \frac{1}{k_{eff}(p_2)}}$$

$$k_A = \frac{8{,}206\cdot 10^{-2}\,\frac{L\,atm}{K\cdot mol}\cdot 423\,K\left(\frac{1}{1{,}3\cdot 10^4\,Pa} - \frac{1}{0{,}012\cdot 10^4\,Pa}\right)\frac{101{,}325\,kPa}{atm}}{\frac{1}{2{,}5\cdot 10^{-4}\frac{1}{s}} - \frac{1}{2{,}1\cdot 10^{-5}\frac{1}{s}}} = 6{,}65\cdot 10^{-3}\,\frac{L}{s\,mol}$$

Aufgabe 3:

$E + S \underset{k_a'}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_b} P + E$

$$[ES] = \frac{k_a}{k_b + k_a'}[E][S] = \frac{1}{K_m}[E][S] \qquad [E] = [E_0] - [ES]$$

$$\left(\frac{d[ES]}{dt}\right)_{qs} = k_a[E][S] - k_a'[ES] - k_B[ES] = 0$$

$$[ES] = \frac{k_A([E]_0 - [ES])}{k_b + k_a'}[S] \Rightarrow [ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + S} \qquad r = \frac{d[P]}{dt} = k_b[ES] = \frac{k_b[E]_0[S]}{K_m + [S]}$$

Kelnwert

3) $\frac{1}{r} = \frac{1}{k_b[E]_0} + \frac{K_m}{k_b[E]_0[S]}$ $\frac{1}{r} \hat{=}$ x-Achse ⟷ $\frac{1}{[S]} \hat{=}$ y-Achse

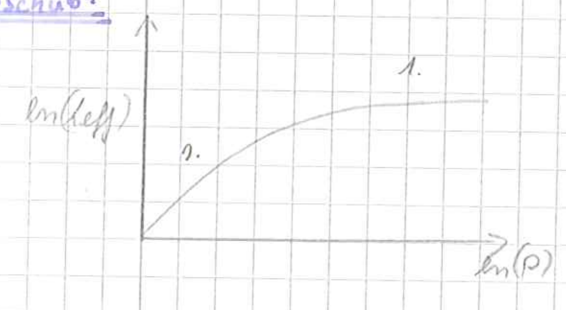
Steigung: $\frac{K_m}{k_B[E]_0} = 5{,}06 \cdot 10^{-4} \frac{min}{mm^3} \frac{mol}{L}$

Achsenabschnitt: $\frac{1}{k_B[E]_0}$

$K_m = 5{,}06 \cdot 10^{-4} \frac{min\, mol}{mm^3 L} k_B[E]_0$

$= \frac{5{,}06 \cdot 10^{-4} \frac{min\, mol}{mm^3 L}}{0{,}05 \frac{min}{mm^3}} = 0{,}01 \frac{mol}{L}$

Einschub:



$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b [A]^2}{k_b + k_a'[A]}$

$A + A \underset{k_a'}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A^* + A \qquad A^* \xrightarrow{k_b} P$

bei hohem Druck, Teile eng beieinander ⇒ große Wahrscheinlichkeit für Reaktion, deswegen k_b bestimmender Schritt

$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_b}{k_a'}[A]$ 1. Ordnung

kleiner Druck $\frac{d[P]}{dt} = k_a[A]^2$ 2. Ordnung

⇒ Lindemann-Hinshelwood gut für Stöße

19.01.10 Aufgabe 4

Mechanismus $[E] + [S] \underset{k_a'}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} [ES] \xrightarrow{k_b} P + E$

Quasistationarität $\frac{d[ES]}{dt} = 0$

$\frac{d[ES]}{dt} = k_a[E][S] - k_a'[ES] - k_b[P][E] \stackrel{!}{=} 0$ mit Massenbilanz $[E]_0 = [E] + [ES]$

$k_a([E_0] - [ES])[S] - k_a'[ES] - k_b[ES] = 0$ $r_{max} = \lim_{[S]\to\infty} r = \frac{k_B[E]_0}{\frac{K_M}{[S]} + 1} = k_B[E]_0$

$k_a[E]_0[S] = k_a[S][ES] + [ES](k_a' + k_b)$

$[E]_0[S] = [S][ES] + [ES]\underbrace{(k_a' + k_b)/k_a}_{K_m}$ $r = \frac{r_{max}}{\frac{K_m}{[S]} + 1}[S]$ $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{max}} + \frac{K_M}{r_{max}[S]}$

$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S]}$

damit ergibt sich die RK'geschwindigkeit $r = \frac{d[P]}{dt}$

$r = \frac{d[P]}{dt} = k_b[ES] = \frac{k_B[E]_0[S]}{K_M + [S]}$

19.01.10 — Seite 3 —

4) damit lineare Auftragung von $\left(\frac{1}{r}\right)$ gegen $\left(\frac{1}{[S]}\right)$ mit Achsenabschnitt $\left(\frac{1}{r_{max}}\right)$ und Steigung $\left(\frac{K_m}{r_{max}}\right)$.

Lineare Anpassung $y = a \cdot x + b$ ergibt $a = 0{,}0733 \text{ s mol } \mu\text{mol}^{-1}$
$b = 4{,}85 \text{ s} \cdot \text{dm}^3\ \mu\text{mol}^{-1}$

d.h.: $r_{max} = \frac{1}{b} = \frac{\mu mol}{4{,}85 \text{ s dm}^3} = 0{,}21\ \mu mol\ s^{-1} dm^{-3}$

und $K_m = \left(\frac{b}{a}\right)^{-1} = \frac{7{,}33 \cdot 10^{-2} \text{ s mol } \mu mol^{-1}}{4{,}85 \text{ s dm}^3\ \mu mol^{-1}} = 1{,}5 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{dm^3}$

Aufgabe 5): $T = 490°C$

Mechanismus:
$$A + M \xrightarrow{k_1} A^* + M$$
$$A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M$$
$$A^* \xrightarrow{k_3} B$$

Es gilt $\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_2[A^*][M] - k_3[A^*] \stackrel{!}{=} 0$ (QS)

$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_3 + k_2[M]}$ Daraus folgt $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] = k_1[A][M] - k_2[A^*][M]$ (↑ ges)

$= k_1[A][M] - \frac{k_1 k_2 [A]}{k_2[M] + k_3}[M]^2 = \frac{k_1 k_2 [A][M]^2 + k_1 k_3 [A][M]}{k_2[M] + k_3} - \frac{k_1 k_2 [A][M]^2}{k_2[M] + k_3}$

$= -\frac{d[A]}{dt} = \underbrace{\frac{k_1 k_3 [M]}{k_2[M] + k_3}}_{k}[A]$

a) $k_1 + k_3$?

$\frac{1}{k} = \frac{k_2[M] + k_3}{k_1 k_3 [M]} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1} \cdot \frac{1}{[M]}$

(k: Reaktionsbruch von k gesamt → Gesamt k)

M als Badgas in gr. Überschuss, ideales Gas.

$p = \frac{nRT}{V} = cRT = [M]RT \Rightarrow \frac{1}{[M]} = \frac{RT}{p}$

$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{1}{k_1} \cdot \frac{RT}{p}$ → Lineare Regression von $(1/k)$ gegen $(1/p)$ liefert eine Gerade mit Steigung $a = \frac{RT}{k_1} = 0{,}26 \cdot 10^4$ bars

Achsenabschnitt $b = 0{,}32 \cdot 10^4 \text{ s} = \frac{k_2}{k_1 k_3}$

$\Rightarrow k_1 = \frac{RT}{a} = 2{,}44 \frac{l}{mol\,s}$, $k_3 = \frac{b k_2}{k_1} = 1{,}43 \cdot 10^3 \frac{mol}{l\,s\,mbar}$

b) Grenzfall

$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1 k_3} = 0{,}32 \cdot 10^4 \text{ s} \Leftrightarrow \underline{k = 3{,}12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$

19.01.10

Aufgabe 6: Langmuir-Isotherme

geg. Bedeckungsgrad $\Theta = 0{,}75$ $p = 3\,bar$

a) $\Theta = KP \cdot \frac{1}{1+KP}$ $K = \frac{\Theta}{p(1-\Theta)} = 1\,bar^{-1} = 10^{-5}\,\frac{m^2}{N}$

b) $T = 20°C$ $p = 1\,bar$ → adsorbiertem

Annahme $\Theta \sim V$ oder $\Theta = c \cdot V$

$\Rightarrow c \cdot V = \frac{KP}{1+KP}$ $\Leftrightarrow V = \frac{KP}{(1+KP)c}$ $\frac{1}{V} = \frac{(1+KP)c}{KP} = \frac{c}{KP} + c$

d.h.: Auftragung $1/V$ gegen $1/p$ liefert $y = 0{,}1621\,\frac{bar}{mm} \cdot \frac{1}{p} + 0{,}025\,mm^{-3}$

$K = \frac{c}{c/K} = \frac{0{,}025\,mm^{-3}}{0{,}1621\,bar\,mm^{-3}} = 1{,}9 \cdot 10^{-1}\,\frac{m^2}{N}$

c) eff. belegte Fläche, typischerweise ($10^{15}\,\frac{Molekül}{cm^2}$), damit bei max. Bedeckung ($\Theta = 1$)

$N = \frac{PV}{k_B T} = \frac{p\,\Theta}{c \cdot k_B \cdot T} = \frac{10^5\,N/m^2 \cdot 1}{0{,}025\,mm^{-3} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\,Nmk^{-1} \cdot 293\,K} = 9{,}66 \cdot 10^{12}$ (Fläche)

20.01.10

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Kinetik

Prof. M. M. Kappes; Dr. O. Ehrler; R. Kelting **Blatt 4** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Untersuchen Sie den folgenden Kettenmechanismus (H sei ein stabiles Radikal und daher für den Fortgang der Reaktion nicht von Bedeutung):

$$AH \rightarrow A\cdot + H\cdot$$
$$A\cdot \rightarrow B\cdot + C$$
$$AH + B\cdot \rightarrow A\cdot + D$$
$$A\cdot + B\cdot \rightarrow P$$

Welche der Schritte sind jeweils Startreaktion, Wachstum bzw. Abbruch? Zeigen Sie unter Verwendung der Näherung des stationären Zustandes, dass der Zerfall von AH erster Ordnung ist.

Aufgabe 02 (Tutorium)

Untersucht wird die Reaktion

$$OH(g) + ClCH_2CH_2Cl(g) \rightarrow H_2O(g) + ClCHCH_2Cl(g)$$

Die bei verschiedenen Temperaturen experimentell ermittelten Raten sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Bestimmen Sie die Arrhenius-Parameter für diese Reaktion.

T/K	292	296	321	333	343	363
$k / 10^8\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$	1,24	1,32	1,81	2,08	2,29	2,75

Aufgabe 03 (Tutorium)

Für die Parallelreaktion

$$A \xrightarrow{k_1} B$$
$$A \xrightarrow{k_2} C + 2E$$

mit den Arrhenius-Parametern $A_1=10^{13,2}\ s^{-1}$ und $E_{a1}=140$ kJ/mol bzw. $A_2=10^{13}\ s^{-1}$ sowie $E_{a2}=150$ kJ/mol soll die Temperatur so gewählt werden, dass [B]/[C]=8. Welche Temperatur muss eingestellt werden?

Aufgabe 04 (Übung)

Betrachten Sie folgende formale Kettenreaktion:

Start: $A \xrightarrow{k_1} R$

Kette: $B + R \xrightarrow{k_2} C + R$

Ende: $R \xrightarrow{k_{31}} D$

Berechnen Sie die Konzentration des radikalischen Kettenträgers [R] als Funktion der Zeit. Geben Sie eine Näherung für „kleine Zeiten" (kurz nach dem Start) unter Verwendung einer geschickten Reihenentwicklung an. Wie ändert sich [B] im Laufe der Zeit. Wie sieht [B] für kleine Zeiten aus und welchen Wert nimmt sie nach sehr langer Wartezeit an?

Aufgabe 05 (Übung)

Molekül M wird mit ultraviolettem Licht in einen Singulett-Zustand angeregt. Dieser geht schnell in einen Triplett-Zustand (M*) über, der Phosphoreszenz zeigt, die sich mit dem Molekül Q auslöschen lässt (gemäß der Gleichung Q + M* → M + Q, k_q). Die Phosphoreszenz wurde mit Hilfe einer Blitzlichtphotolyse in Abhängigkeit der Konzentration von Q in Lösung gemessen. In Abwesenheit von Q beträgt die Halbwertszeit der Phosphoreszenz $2{,}9*10^{-7}$ s. Bestimmen Sie k_q, indem Sie [M*] als quasistationär annehmen.

[Q]/M	0,001	0,005	0,01
I_f/willkürliche Einheiten	0,41	0,25	0,16

Aufgabe 06 (Übung)

Wie groß ist die mittlere Geschwindigkeit von Cäsium, das in einem Ofen auf 500°C erwärmt wird? Berechnen Sie die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat. Mit welcher Wahrscheinlichkeit haben Cs-Atome genau die Geschwindigkeit 351 m/s? Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit Cs-Atome zu finden, deren Geschwindigkeit im Bereich von +/- 1 m/s um die angegebene Geschwindigkeit liegt?

Aufgabe 1:

Test: I) $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ $\quad K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty}$

II) a) 2. Ordnung $\quad 2A \rightarrow P \quad \frac{1}{2k[A]_0}$

b) $A \overset{k_1}{\rightarrow} B$ (3), $A \overset{k_2}{\rightarrow} C$ $\quad \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$ Zufall, keine Gesetzmäßigkeit

III) $[A] = k_1 \cdot t \qquad [A] = \left[\frac{mol}{L \cdot s}\right][s]$

IV) $A \overset{k_1}{\rightarrow} B \overset{k_2}{\rightarrow} C$

a) $\frac{d[B]}{dt} = -k_1[A] \qquad \frac{d[B]}{dt} = -k_2[B] + k_1[A]$

b) [B] muss schnell abreagieren; [B] ist immer nur wenig vorhanden; $k_2 \gg k_1$

Aufgabe 1:

Verzweigung: aus einem Radikal entstehen zwei

$AH \overset{k_1}{\rightarrow} A\cdot + H\cdot$ Kettenstart!

$A\cdot \overset{k_2}{\rightarrow} B\cdot + C$
$AH + B\cdot \overset{k_3}{\rightarrow} A\cdot + D$
} Wachstum, Propagation

$A\cdot + B\cdot \overset{k_4}{\rightarrow} P$ Kettenabbruch!

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_1[AH] - k_3[AH][B\cdot] = -(k_1 + k_3[B\cdot])[AH]$$

$$\left(\frac{d[A\cdot]}{dt}\right)_{QS} = k_1[AH] - k_2[A\cdot] + k_3[AH][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] \approx 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{d[B\cdot]}{dt}\right)_{QS} = k_2[A\cdot] - k_3[AH][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] \approx 0 \quad (2)$$

$(1)+(2)$ $\quad k_1[AH] - 2k_4[AH][B] = 0 \Rightarrow \frac{k_1}{2k_4}[AH] = [A\cdot][B\cdot] \quad (3)$

$(1)-(2)$ $\quad k_1[AH] - 2k_2[A] + 2k_3[AH][B] \Rightarrow \left(\frac{k_1 + 2k_3[B]}{2k_2}\right)[AH] = [A] \quad (4)$

1) (4) in (3):

$$\frac{k_1}{2k_4}[AH] = \left(\frac{k_1 + 2k_2[B]}{2k_2}\right)[AH][B]$$

$$\frac{k_1}{2k_4} = \left(\frac{k_1 + 2k_2[B]}{2k_2}\right)[B] = \frac{k_1}{2k_2}[B] + \frac{k_3}{k_2}[B]^2$$

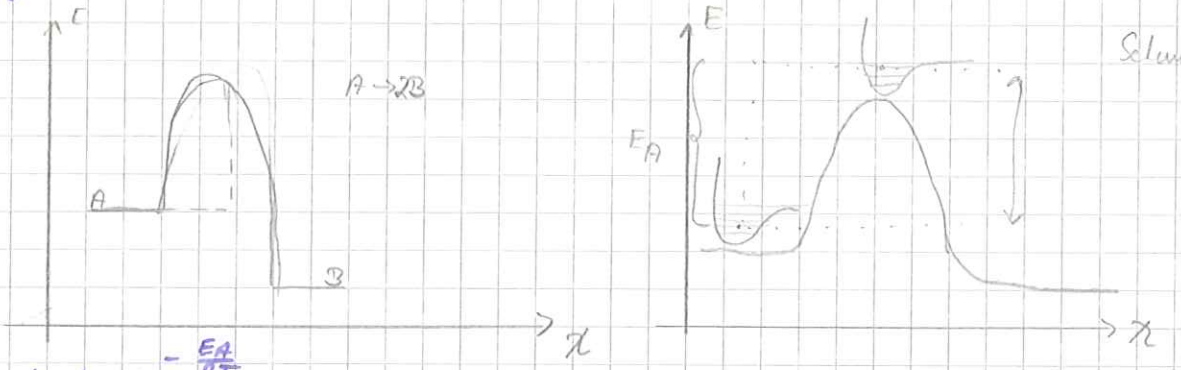
$$\frac{k_1}{2k_2}[B] + \frac{k_3}{k_2}[B]^2 - \frac{k_1}{2k_4} = 0 \quad // \cdot \frac{k_2}{k_3}$$

$$[B]^2 + \frac{k_1}{2k_3}[B] - \frac{k_1 k_2}{2k_4 k_3} = 0$$

$$[B] = -\frac{k_1}{4k_3} \pm \sqrt{\left(\frac{k_1}{4k_3}\right)^2 + \frac{k_1 k_2}{2k_4 k_3}}$$

$[B]$ = const. $\Rightarrow \frac{d[AH]}{dt}$ erster Ordnung

Aufgabe 2:



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

$$\underbrace{\ln k}_{y} = \ln A - \frac{E_A}{RT} \qquad \underbrace{x}_{\hat{=}\frac{1}{T}}$$

$\ln A = 22{,}683$

$A = 7{,}17 \cdot 10^3 \frac{dm^3}{mol\,s}$

$-\frac{E_A}{R} = -1182{,}4$

$E_A = 9{,}38 \frac{kJ}{mol}$

$$k = 7{,}17 \cdot 10^3 \frac{dm^3}{mol\,s} \exp\left(-\frac{9{,}38}{RT}\right)$$

Aufgabe 3:

$A \xrightarrow{k_1} B$

$A \xrightarrow{k_2} C + 2E$

$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[C]} = 8$

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

$$k = \frac{A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A1}}{RT}\right)}{A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A2}}{RT}\right)} \Rightarrow 8\frac{A_2}{A_1} = \exp\left(\frac{E_{A2}}{RT} \cdot \frac{E_{A1}}{RT}\right)$$

$$\ln\left(8\frac{A_2}{A_1}\right) = \frac{1}{RT}\left(E_{A,2} - E_{A,1}\right) \Rightarrow T = \frac{1}{R\ln\left(8\frac{A_2}{A_1}\right)}\left(E_{A,2} - E_{A,1}\right) = 743\,K$$

Aufgabe 4:

Definition: Eine (Ketten)reaktion, die weitere gleiche Reaktionen nach sich zieht und sich dadurch unterhält.

Mechanismus: I) Start $A \xrightarrow{k_1} R$ A ist der Initiator

II) Folgeread $B + R \xrightarrow{k_2} C + R$

III) Abbruch $R \xrightarrow{k_3} D$

26.01.10 4) • berechne $[R](t)$!

-Seite 3-

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad \Rightarrow [A](t) = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1[A] - k_{31}[R] \qquad \{\text{steht im 2. Schritt, da } R \to R\}$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) - k_{31}[R]$$

↳ Problem: inhomogene DGL

Lösungsansatz: 1) löse hom. DGL

2) löse inhom. DGL

1. $\rightarrow [R] = C \cdot \exp(-k_{31} t)$

2. $\rightarrow [R] = C(t) \cdot \exp(-k_{31} \cdot t)$

↳ einsetzen und bestimmen von $C(t)$

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{dC(t)}{dt} \cdot \exp(-k_{31} \cdot t) - k_{31} C(t) \cdot \exp(-k_{31} t)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) - k_{31} C(t) \exp(-k_{31} \cdot t)$$

$$\Rightarrow \frac{dC(t)}{dt} \cdot \exp(-k_{31} t) = k_1[A]_0 \exp(-k_1 \cdot t)$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = k_1[A]_0 \exp((k_{31} - k_1)t)$$ einfach zu lösen

$$\Rightarrow C(t) = \frac{k_1[A]_0}{k_{31} - k_1} \exp((k_{31} - k_1)t) + \alpha$$ → zu bestimmen aus RB

$$[R] = \left[\frac{k_1[A]_0}{k_{31} - k_1} \exp((k_{31} - k_1)t) + \alpha\right] \cdot \exp(-k_{31} t)$$

$$= \frac{k_1[A]_0}{k_{31} - k_1} \exp(-k_1 t) + \alpha \exp(-k_{31} \cdot t)$$

aus der RB: $[R](t=0) = 0$

$$\Rightarrow \alpha = -\frac{k_1}{k_{31} - k_1}[A]_0$$

$$\Rightarrow [R](t) = \frac{k_1[A]_0}{k_{31} - k_1}\left(\exp(-k_1 t) - \exp(-k_{31} \cdot t)\right)$$

• $[R](t)$ für kleine Zeiten! Reihenentwicklung: $(\exp(-kt) \approx 1 - k \cdot t)$

$$[R](t)_{klein} = \frac{k_1[A]_0}{k_{31} - k_1}\left[1 - k_1 t - (1 - k_{31} \cdot t)\right] = \frac{k_1[A]_0}{k_{31} - k_1}(k_{31} - k_1)t = k_1[A]_0 \cdot t$$

• Konzentration von $[B]$?

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[B][R] = -\frac{k_1 k_2}{k_{31} - k_1}[A]_0[B]\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_{31} \cdot t)\right]$$

$$\int_{[B]_0}^{[B]} \frac{d[B]}{[B]} = -\frac{k_1 k_2}{k_{31} - k_1}[A]_0 \int_0^t \left(\exp(-k_1 t) - \exp(-k_{31} \cdot t)\right) dt$$

$$\ln\left(\frac{[B]}{[B]_0}\right) = \frac{-k_1 k_2 [A]_0}{k_{31} - k_1}\left(\left[-\frac{1}{k_1}\exp(-k_1 t) + \frac{1}{k_{31}}\exp(-k_{31} t)\right] - \left[-\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_{31}}\right]\right)$$

4) $[B] = [B]_0 \exp\left(\frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_{31} - k_1}\left(\frac{1}{k_1}\exp(-k_1 t) + \frac{1}{k_{31}}\exp(-k_{31} t) - \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_{31}}\right)\right)$

- $[B](t)$ für kleine t!

$$[B] = [B]_0 \exp\left(\frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_{31} - k_1}\underbrace{\left(\frac{1}{k_1} - \frac{k_1}{k_1} t - \frac{1}{k_{31}} + \frac{k_{31}}{k_{31}} t - \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_{31}}\right)}_{0}\right)$$

$$[B] = [B]_0$$

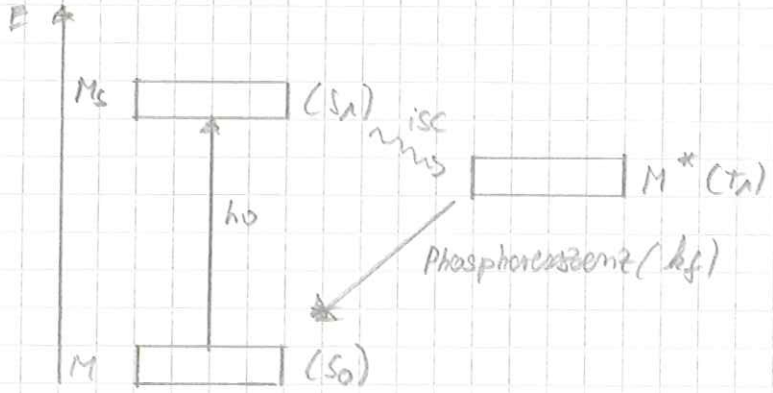
- $[B](t)$ für große Zeiten!

$$\lim_{t\to\infty}[B] = [B]_0 \exp\left(\frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_{31} - k_1}\left(\frac{1}{k_{31}} - \frac{1}{k_1}\right)\right) = [B]_0 \exp\left(\frac{k_1 k_2 [A]_0}{k_{31} - k_1} \cdot \frac{k_{31} - k_1}{k_1 k_{31}}\right)$$

$$= [B]_0 \exp\left(-\frac{k_2}{k_{31}}[A]_0\right)$$

Aufgabe 5:

Photoreaktion, excited-state dynamics



Annahme: Photoanregung und ISC sehr schnell.

- Quenching der Phosphoreszenz durch (Stoß ind.) Anregung.

$M^* + Q \xrightarrow{k_q} M + Q$

Es gilt: $\frac{d[M_S]}{dt} = k_1 [M] \underbrace{[h\nu]}_{I_a} - k_{isc}[M]_S \overset{!}{=} 0$ (QS)

$$\Rightarrow [M]_S = \frac{I_a}{k_{isc}}$$

und $\frac{d[M^*]}{dt} = [M_S] k_{isc} - k_f [M^*] - k_q [M^*][Q] \overset{!}{=} 0$ (QS)

Daraus folgt: $I_a - [M^*](k_f + k_q [Q]) = 0$

$$[M^*] = \frac{I_a}{k_f + k_q [Q]}$$

und damit $I_f = k_f [M^*] = \frac{k_f I_a}{k_f + k_q [Q]}$ oder $\frac{1}{I_f} = \frac{1}{I_a} + \frac{k_q}{k_f I_a}[Q]$

⇒ damit Auftragung $1/I_f$ gegen $[Q]$ und lin. Regression.

$y = 424{,}4 \cdot x + 1{,}966 \Rightarrow \frac{1}{I_a} = 1{,}97 \Rightarrow I_a = 0{,}5$

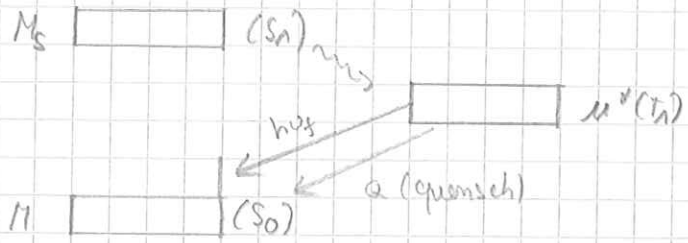
$$\frac{k_q}{k_f I_a} = 424{,}4 \frac{l}{mol} = \frac{k_q}{k_f \cdot 0{,}5} \Rightarrow k_q = 212 \frac{l}{mol} \cdot k_f$$

$$t_{1/2} = 2{,}9 \cdot 10^{-7}\,s = \frac{\ln(2)}{k_f} \Rightarrow k_f = 2{,}39 \cdot 10^6 \frac{1}{s}$$

$$\Rightarrow k_q = 212 \frac{l}{mol} \cdot 2{,}39 \cdot 10^6 \frac{1}{s} = \underline{5{,}1 \cdot 10^8 \frac{l}{mol \cdot s}}$$

26.01.10 5) alternative Lösung:

-Seite 5-



Annahme: 1) Photoanregung sehr schnell, Blitzlichtdauer kurz
2) ISC „sehr schnell"

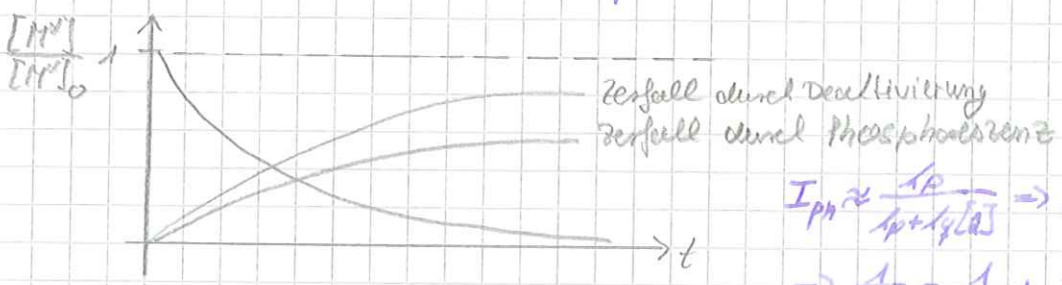
⇒ zu Beginn des Exp. wird eine finite Population M_S erzeugt, die schnell zu M^* konvertiert und sich dort akkumuliert.

$$[M^*](t=0) = [M^*]_0$$

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -k_p[M^*] - k_q[M^*][Q] = -(k_p + k_q[Q])[M^*]$$

$[Q] = \text{const.}$

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp(-(k_p + k_q[Q])t)$$



$$I_{ph} \approx \frac{k_p}{k_p + k_q[Q]} \Rightarrow I_{ph} = c\,\frac{k_p}{k_p + k_q[Q]}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{I_{ph}} = \frac{1}{c} + \frac{k_q[Q]}{c \cdot k_p}$$

Aufgabe 6: Gaskinetische Stoßtheorie

geg.: Cs bei $T = 773\ K$; $M(Cs) = 132{,}9\ \frac{g}{mol}$

mittlere Geschwindigkeit!

$$\langle v_{Cs} \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B \cdot T}{m \pi}} = \sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}314\ \frac{J}{mol} \cdot K \cdot 771 \cdot K}{132{,}9\ \frac{g}{mol} \cdot \pi}} = \underline{\underline{350{,}9\ \frac{m}{s}}}$$

mittleres Geschwindigkeitsquadrat!

$$\langle v_{Cs}^2 \rangle = \frac{3 k_B \cdot T}{m} = \frac{3RT}{M} = 1{,}45 \cdot 10^5\ \frac{m^2}{s^2}$$

$$\sqrt{\langle v_{Cs}^2 \rangle} = \underline{\underline{380{,}9\ \frac{m}{s}}}$$

Wahrscheinlichkeit, dass $v \in [350 \ldots 352\ \frac{m}{s}]$

$$p = \int_{350\frac{m}{s}}^{352\frac{m}{s}} F(v)\,dv \approx F(351\tfrac{m}{s}) \int_{350\frac{m}{s}}^{352\frac{m}{s}} dv = F(351\tfrac{m}{s}) \cdot 2\ \frac{m}{s} = \underline{\underline{0{,}52\%}}$$

Wahrscheinlichkeit, dass $v = 351\ \frac{m}{s}$

$$p' = \lim_{\Delta \to 0} \int_{v-\Delta}^{v+\Delta} F(v)\,dv = \int_{v}^{v} F(v)\,dv = \underline{\underline{0}}$$

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Kinetik

Prof. M. M. Kappes; Dr. O. Ehrler; R. Kelting **Blatt 5** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Wieviele Stöße erfährt ein einzelnes Argonatom in 1 Sekunde bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck p im Argon-Behälter von 10 bar, 1 bar bzw. 10^{-6} bar? Berechnen Sie unter denselben Bedingungen die Gesamtzahl der Stöße pro Sekunde in einem mit Argon gefüllten Gefäß mit dem Volumen 1 Liter. (σ_{Argon}=0,340 nm)

Aufgabe 02 (Tutorium)

Die Dichte des interstellaren Gases (vor allem H_2) liegt in der Größenordnung von 1 Molekül pro cm^3, seine Temperatur bei 10 K.

a) Wie groß ist die mittlere freie Weglänge λ, wenn der Stoßdurchmesser 3 Å beträgt und für λ gilt:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_{AB}^{\ 2} N}$$

b) Wie groß ist die Stoßhäufigkeit (Anzahl Stöße pro Sekunde)?

Aufgabe 03 (Tutorium)

Die Rekombination von Methylradikalen zu Ethan

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

wurde bei 300K untersucht. Man findet eine Geschwindigkeitskonstante von $10^{13,5}$ cm^3 mol^{-1} s^{-1}. Berechnen Sie gaskinetisch die maximale Reaktionsrate (der Durchmesser des Methylradikals betrage 400 pm). Vergleichen Sie mit dem gemessenen Wert und diskutieren Sie das Ergebnis.

Aufgabe 04 (Übung)

Sie werden 1 km von ihrem Haus entfernt ohne Regenschirm vom Regen überrascht. Sollten Sie besser gehen oder rennen, um auf dem Weg nach Hause möglichst wenig nass zu werden? Sie gehen mit 3 m/s bzw. rennen mit 8 m/s; die Tropfen fallen senkrecht mit 15 m/s.
Hinweis: Berechen Sie das Verhältnis der Stoßzahl Körper-Regentropfen beim Gehen bzw. Rennen. Nehmen Sie an, dass der Stoßquerschnitt unabhängig von der Richtung ist (kugelförmiger Körper).

Aufgabe 05 (Übung)

Berechnen Sie die Stoßzahl zwischen Wasserstoff und Sauerstoff (d_{H_2} = 3 Å, d_{O_2} = 4 Å) in einem Knallgasgemisch bei 10°C und 1013 mbar Gesamtdruck, das die Gase zu gleichen Massenanteilen enthält.

Aufgabe 06 (Übung)

Die thermische Zersetzung von Acetaldehyd ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Die Aktivierungsenergie beträgt 190 kJ/mol, der Moleküldurchmesser des Acetaldehyds $5 \cdot 10^{-8}$ cm.

a) Berechnen Sie die Gesamtzahl der Stöße pro cm^3 und Sekunde bei 800 K und 1 bar Druck.
b) Berechnen Sie die maximale Geschwindigkeitskonstante k in $lmol^{-1}s^{-1}$ unter der Annahme, dass jeder Stoß zur Reaktion führt.
c) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k unter der Annahme, dass nur die Stöße mit einer Energie größer der Aktivierungsenergie zur Reaktion führen.
d) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k nach dem „Line-of-Centers-Modell" und vergleichen Sie alle Werte.

01.02.10 Übung zur Physikalischen Chemie

- Seite 1 - 5. Übungsblatt

Aufgabe 1: $\sigma_{Argon} = 0{,}34\,nm = 3{,}4 \cdot 10^{-10}\,m$ $\quad T = 25°C = 298\,K$

$$z^*_{AB} = \pi \sigma^2_{AB} \langle v_{rel} \rangle N = \pi \sigma^2_{AB} \langle v_{rel} \rangle N_A [B]$$

$$\langle v_{rel} \rangle = \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \qquad \mu = \frac{m_{Ar}}{2}$$

$$z^*_{Ar} = \pi \sigma^2_{Ar} \left(\frac{16 k_B T}{\pi m_{Ar}} \right) N_A [A] \quad \text{mit } pV = nRT$$

$$z^*_{Ar} = \pi \sigma^2_{Ar} \left(\frac{16 k_B \cdot T}{\pi m_{Ar}} \right) N_A \frac{p}{RT} \qquad \sim \pi \sigma^2_{Ar} = 0{,}363 \cdot 10^{-15}\,m^2$$
$$\sim \frac{N_A}{RT} = 2{,}43 \cdot 10^{20} \frac{1}{Nm}$$

$$\langle v_{rel} \rangle = \left(\frac{16 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 298\,K \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}}{\pi \cdot 39{,}95 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}} \right) = 562 \frac{m}{s}$$

$$z_{Ar} = 4{,}96 \cdot 10^9 \cdot p \cdot \frac{1}{s\,bar}$$

$p = 10\,bar \Rightarrow 4{,}96 \cdot 10^{10} \frac{1}{s}$
$p = 1\,bar \Rightarrow 4{,}96 \cdot 10^{9} \frac{1}{s}$
$p = 10^{-6}\,bar \Rightarrow 4{,}96 \cdot 10^{3} \frac{1}{s}$

$$z_{ges} = z^*_{AB} \cdot N_A [B] \Delta V = z^*_{AB} \cdot N_A \cdot \frac{p}{RT} \Delta V$$

$$z_{ges} = \frac{1}{2} z^*_{Ar} \cdot N_A \cdot \frac{p}{RT} \Delta V = \frac{1}{2} \cdot 4{,}96 \cdot 10^9 \frac{p}{s\,bar} \cdot 2{,}43 \cdot 10^{20} \frac{1}{Nm} \cdot 1 \cdot 10^{-3}\,m^3$$

$\Rightarrow p = 10\,bar \quad z_{ges} = 6{,}03 \cdot 10^{33} \frac{1}{s}$
$p = 1\,bar \quad z_{ges} = 6{,}03 \cdot 10^{31} \frac{1}{s}$
$p = 10^{-6}\,bar \quad z_{ges} = 6{,}03 \cdot 10^{13} \frac{1}{s}$

Aufgabe 2: $T = 10\,K$

a) $N = 1 \cdot \frac{1}{cm^3}$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi \sigma^2_{AB} N}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (3 \cdot 10^{-10}\,m)^2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{cm^3}} = 2{,}5 \cdot 10^{12}\,m$$

b) $\mu = \frac{m_{H_2}}{2} \qquad m = \frac{M}{N_A}$

$$z^*_{AB} = \pi \sigma^2_{AB} \langle v_{rel} \rangle N = \pi \sigma^2_{AB} \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \cdot N$$

$$z^*_{AB} = \pi \sigma^2_{AB} \left(\frac{16 k_B T}{\pi m_{H_2}} \right)^{1/2} \cdot N = \pi \sigma^2_{AB} \left(\frac{16 R T}{\pi M} \right)^{1/2} \cdot N = \pi \left(3 \cdot 10^{-10}\,m \right)^2 \left(\frac{16 \cdot 8{,}314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 10\,K}{\pi \cdot 2{,}02 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}} \right)^{1/2} \cdot 1 \cdot 10^6\,m^{-3}$$

$$z^*_{AB} = 1{,}3 \cdot 10^{10} \frac{1}{s}$$

Aufgabe 3: $T = 300\,K$

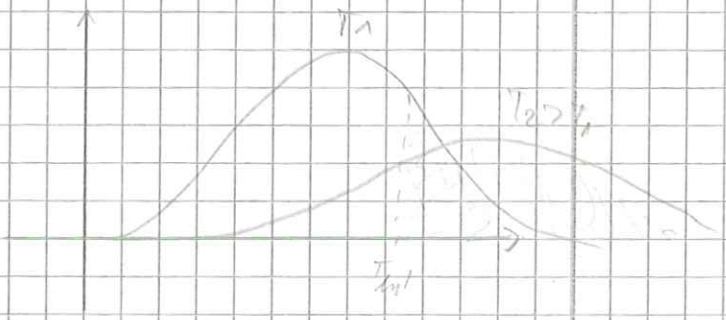
$$z^{*}_{CH_3} = \frac{1}{2}\pi\sigma^2 \langle v_{rel} \rangle N_A [CH_3]$$

$$\lambda^{bimol}_{max} = \frac{z^{*}_{CH_3}}{[CH_3]} = \frac{1}{2}\pi\sigma^2 \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu}\right)^{1/2} \cdot N_A = \frac{1}{2}\pi (4 \cdot 10^{-10}\,m)^2 \left(\frac{8 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\frac{J}{K} \cdot 300\,K}{\pi \cdot 1{,}245 \cdot 10^{-26}\,kg}\right)^{1/2} \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}\,\frac{1}{mol}$$

$$\lambda^{bimol}_{max} = 1{,}393 \cdot 10^{8}\,\frac{m^3}{s \cdot mol}$$

$$\frac{k_{exp}}{\lambda^{bimol}_{max}} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{13}\,\frac{cm^3}{s\,mol}}{2{,}786 \cdot 10^{8}\,\frac{m^3}{s\,mol}} = 0{,}1135$$

Jeder 10. Stoß erfolgreich



02.02.10 Aufgabe 4:

Stoßzahl allg.: $z^*_{AB} = N_A \pi \sigma^2_{AB} |\vec{v}_{rel}| [3]$

Das Verhältnis der Stoßzahlen wird bestimmt durch $|\vec{v}_{rel}|$, d.h. Nässe $\propto \vec{v}_{rel} \cdot t$

mit $\vec{v}_{rel} = \sqrt{v^2_{Regen} + v^2_{Bewag}}$

$\vec{v}_{rel,gehen} = \sqrt{(15\frac{m}{s})^2 + (3\frac{m}{s})^2} = 15{,}3\frac{m}{s}$ $\quad t_{Gehen} = \frac{1000m}{3\frac{m}{s}} = 333{,}3s$

$\vec{v}_{rel,rennen} = \sqrt{(15\frac{m}{s})^2 + (8\frac{m}{s})^2} = 17\frac{m}{s}$ $\quad t_{Rennen} = \frac{1000m}{8\frac{m}{s}} = 125s$

$N\ddot{a}sse_{Gehen} \propto 5099m$

$N\ddot{a}sse_{Rennen} \propto 2125m$

$\Big\} \frac{N\ddot{a}sse_{Gehen}}{N\ddot{a}sse_{Rennen}} = 2{,}4$

Aufgabe 5:

geg.: $d_{H_2} = 3\text{Å}$ $d_{O_2} = 4\text{Å}$ $T = 283K$ $p = 1013mbar$

Stoßanzahl: $\frac{Z_{ges}}{\Delta V} = z_{H_2O_2} * N(H_2) = \pi \sigma^2_{H_2O_2} \left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu}\right) N(O_2) N(H_2)$

- $\sigma_{H_2O_2} = \frac{d_{H_2} + d_{O_2}}{2} = 3{,}5 \cdot 10^{-10} m$
- $\mu = \frac{m_{H_2} \cdot m_{O_2}}{m_{H_2} + m_{O_2}} = 3{,}15 \cdot 10^{-27} kg$
- Teilchenzahl: $N_{H_2} = N_A [H_2] = N_A \frac{p_{H_2}}{RT}$ Partialdrücke

$N_{O_2} = N_A [O_2] = N_A \frac{p_{O_2}}{RT}$

gleiche Massenanteilung:

$\frac{p_{H_2}}{p_{O_2}} = \frac{n_{H_2}}{n_{O_2}} \hat{=} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}$ (mit $m_{H_2} = m_{O_2}$)

$p_{O_2} = \frac{M_{H_2}}{M_{O_2}} \cdot p_{H_2}$

$p_{H_2} + p_{O_2} = p = 1013mbar$

$p_{H_2} = \frac{p}{\left(1 + \frac{M_{H_2}}{M_{O_2}}\right)} = 9{,}53 \cdot 10^4 \frac{N}{m^2}$ $\quad p_{O_2} = 6{,}0 \cdot 10^3 \frac{N}{m^2}$

$N_{H_2} = 2{,}44 \cdot 10^{25} \frac{1}{m^3}$

$N_{O_2} = N_A \frac{p_{O_2}}{RT} = 1{,}54 \cdot 10^{24} \frac{1}{m^3}$

$\Big\} \Rightarrow \frac{Z_{ges}}{\Delta V} = \pi (3{,}5 \cdot 10^{-10} m)^2 \left(\frac{8 \cdot 1{,}3 \cdot 283K}{\pi \cdot 3{,}15 \cdot 10^{-27} kg}\right)^{1/2} \cdot 1{,}54 \cdot 10^{24} m^{-3} \cdot 2{,}44 \cdot 10^{25} m^{-3}$

$= 2{,}56 \cdot 10^{34} s^{-1} m^{-3}$

02.02.10 Aufgabe 6:

a) Reaktion 2. Ordnung $A + A \rightarrow P$

$E_A = 190 \frac{kJ}{mol}$

$d = 5 \cdot 10^{-10}\ m$

$M(C_2H_4O) = 44 \frac{g}{mol}$

allg.: $\frac{z_{AB}}{\Delta V} = z^*_{AB} \cdot N_A [B]$

hier aber, da A mit A stößt: $\frac{z_{AA}}{\Delta V} = \frac{1}{2} z^*_{AA} \cdot N_A [A]$ damit Teilchen nicht doppelt gezählt.

id. Gasg.: $\frac{z_{AA}}{\Delta V} = \frac{1}{2} z^*_{AA} N_A \frac{p}{RT}$

$z^*_{AA} = \pi \sigma^2_{AA} \left(\frac{16RT}{\pi M} \right)^{1/2} N_A \frac{p}{RT}$ da $\mu = \frac{M}{2}$

$\frac{z_{AA}}{\Delta V} = \frac{1}{2} \pi \sigma^2_{AA} \left(\frac{16RT}{\pi M} \right)^{1/2} N_A^2 \left(\frac{p}{RT} \right)^2 = 2{,}82 \cdot 10^{34} \frac{1}{cm^3 s}$

b) max. Geschw. konstante

$k^{bimolekular}_{max} = \frac{1}{2} \bar{v} \sigma^2_{AA} \left(\frac{16RT}{\pi M} \right)^{1/2} \cdot N_A = 2{,}07 \cdot 10^8\ m^3 mol^{-1} s^{-1}$
$= 2{,}02 \cdot 10^{11}\ l^3 mol^{-1} s^{-1}$

c) Energieschwelle für reaktive Stöße (verfeinerte Stoßtheorie):

allg.: $k_{AB} = \bar{v} \sigma^2_{AB} \langle v_{rel} \rangle N_A \left(1 + \frac{E_A}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

analog zu a): $k_{AA} = \frac{1}{2} \pi \sigma^2_{AA} \langle v_{rel} \rangle N_A \left(1 + \frac{E_A}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) = 2{,}4 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{mol \cdot s} = 2{,}4 \frac{l}{mol \cdot s}$

d) Line-of-centers:

$k^{loc}_{AB} = \pi \sigma^2_{AB} \langle v_{rel} \rangle N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

analog zu a): $k^{loc}_{AA} = \frac{1}{2} \pi \sigma^2_{AA} \langle v_{rel} \rangle N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) = 8{,}2 \cdot 10^{-2} \frac{l}{mol\,s}$

$k^{Stoß}_{AA} \approx 3 \cdot 10^{-10} \cdot k^{verf.}_{AA}$ $\quad k^{verf.}_{AA} \approx 30 \cdot k^{loc}_{AA}$

Übungsaufgaben zur Vorlesung
Physikalische Chemie I – Kinetik

Prof. M. M. Kappes; Dr. O. Ehrler; R. Kelting **Blatt 6** WS 2009/10

Aufgabe 01 (Tutorium)

Für die Reaktion von Sauerstoffatomen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde experimentell ein präexponentieller Faktor für den Arrhenius-Ansatz von 1,14 10^{10} L mol^{-1} s^{-1} bestimmt. Berechnen Sie daraus den Wirkungsquerschnitt ($\pi\sigma^2$) für die Reaktion bei 240 K. Berechnen Sie des Weiteren den theoretischen Wirkungsquerschnitt zwischen Sauerstoff und Benzol sowie das Verhältnis aus experimentellem und theoretischem Wirkungsquerschnitt. Nehmen Sie hier als Radien R(O) ≈ 78 pm bzw. $R(C_6H_5)$ ≈ 265 pm an.

Aufgabe 02 (Tutorium)

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Moleküle des Trägergases in einem Überschall-Molekularstrahl kann näherungsweise beschrieben werden durch

$$u_{peak} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{1/2}$$

T sei hierbei die Temperatur der Gasmischung, M die molare Masse des Trägergases und γ das Verhältnis der Wärmekapazitäten ($\gamma = C_p/C_v$) des Trägergases.

a) Bestimmen sie u_{peak} für ein Benzol-Molekül in einem Neon-Überschallstrahl von 300 K. Wiederholen Sie die Rechnung für einen Heliumstrahl unter gleichen Bedingungen. Behandeln Sie He und Ne als ideale einatomige Gase.

b) Wie groß muss die Temperatur in einer Gaszelle sein, damit die Benzolmoleküle die gleiche mittlere Geschwindigkeit aufweisen wie in Teil a)?

Aufgabe 03 (Übung)

Zur Erprobung von Weltraumfahrzeugen sind große Vakuumkammern gebaut worden, welche bis zu Drücken von 10^{-6} Pa evakuiert werden können.

a) Wie groß ist die mittlere freie Weglänge bei diesem Druck für N_2 bei 25°C (σ_{N2} = 3.75 Å)?

b) Zeigen Sie, dass sich die Zahl der Stöße pro Fläche und Zeit berechnen lässt zu

$$Z_W = \frac{N}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}$$

c) Wieviele Gasstöße ereignen sich pro Sekunde mit $1m^2$ der Oberfläche eines Weltraumfahrzeuges in dieser Kammer?

Aufgabe 04 (Übung)

Eine Knudsenzelle ist eine bis auf eine kleine Öffnung allseitig umschlossene Zelle. Zur Ermittlung des Dampfdruckes bringt man eine Substanz in eine Knudsenzelle und erhöht die Temperatur der Zelle. Ein Teil der Substanz tritt durch das Loch in der Zelle aus. Man bestimmt dann durch Wiegen den nach einer bestimmten Zeit eingetretenen Gewichtsverlust. Wie groß ist der Dampfdruck von Ag bei 1024 K, wenn in 90 min aus einer Knudsenzelle mit einem kreisförmigen Lochdurchmesser von 0,4 cm 11,85 mg Ag austreten?

Hinweis: Der Massenverlust ergibt sich über die Zahl der Stöße, die analog zu Aufgabe 4 beschrieben werden kann durch den Ausdruck (A = Fläche)

$$\frac{N}{V}\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} A\Delta t$$

Aufgabe 05 (Übung)

a) Berechnen Sie die Wärmeleitfähigkeit von Argon (C_V = 12,5J mol^{-1} K^{-1}, d = 0,34 nm) bei 20°C, gegeben durch $\kappa = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle C_V[Ar]$.

b) Berechnen Sie ferner den Selbst-Diffusionskoeffizienten von Argon bei 25°C und 1 Pa, 100 kPa und 15 MPa, für den gilt: $D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle$

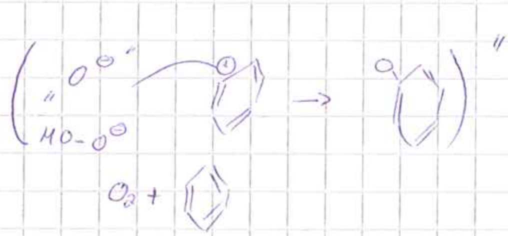
08.02.10 — Übung zur Physikalischen Chemie

bastian.sueveges@student.kit.edu

-Seite 1- — 6. Übungsblatt

Aufgabe 1: $T = 240\,K$ $\quad \pi r^2 = \sigma$

$$k_{AB}^{loc} = \underbrace{\pi r_{AB}^2 \langle v_{rel}\rangle N_A}_{A} \exp\left(-\frac{E_{krit}}{k_B T}\right)$$



$$A = \pi r_{AB}^2 \langle v_{rel}\rangle N_A = 1{,}14 \cdot 10^{10} \frac{L}{mol\,s}$$

$$\pi r_{AB}^2 = \frac{1{,}14\cdot 10^{10}\,L\,mol^{-1}\,s^{-1}}{\langle v_{rel}\rangle N_A} \qquad \langle v_{rel}\rangle = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M_{AB}^*}\right)^{1/2} \quad \{O \cdots O\}$$

$$M_{AB}^* = \frac{16\cdot 78}{16+78}\frac{g}{mol} = 13{,}28\cdot 10^{-3}\frac{kg}{mol}$$

$$\pi r_{AB}^2 = \frac{1{,}14\cdot 10^{7}\frac{m^3}{mol\,s}}{614\frac{m}{s}\cdot 6{,}023\cdot 10^{23}\,mol^{-1}} = 3{,}06\cdot 10^{-20}\,m^2 = \underline{0{,}03\,nm^2}$$

vgl: $\pi r^2 = \pi\left(R_{"H"} + R_{O_2}\right)^2 = \pi\left(2{,}65\cdot 10^{-10} + 7{,}8\cdot 10^{-11}\right)^2 m^2 = 3{,}7\cdot 10^{-19}\,m^2 = \underline{0{,}37\,nm^2}$

Gründe: Hybridisierungseffekte

Aufgabe 2:

$$u_{peak} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right)^{1/2} \qquad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$$

a)

$$u_{peak} = \left(\frac{2\cdot 8{,}314\frac{J}{mol\,K}\cdot 300\,K}{2\cdot 10^{-2}\frac{kg}{mol}}\right)^{1/2}\left(\frac{5/3}{5/3 - 3/3}\right)^{1/2} = \underline{790\,\frac{m}{s}}$$

$$He:\ u_{peak} = \left(\frac{2\cdot 8{,}314\frac{J}{mol\,K}\cdot 300\,K}{4\cdot 10^{-3}\frac{kg}{mol}}\right)^{1/2}\left(\frac{5/3}{5/3 - 1}\right)^{1/2} = \underline{1766\,\frac{m}{s}}$$

b)

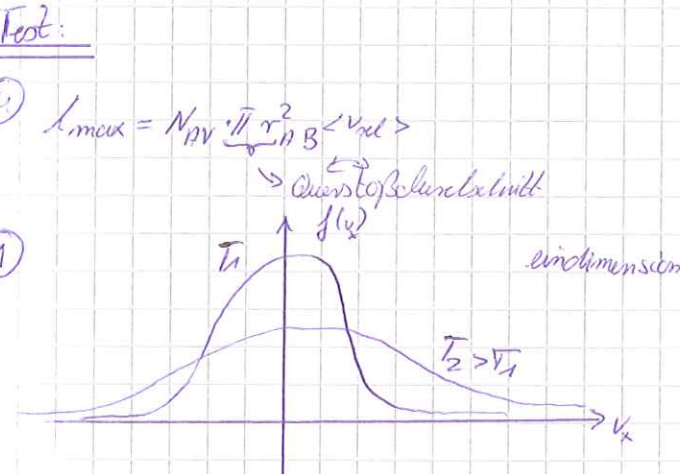
$$u_{peak} = \langle v\rangle = \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

$$u_{peak}^2 = \frac{8RT}{\pi\mu} \Rightarrow T = \frac{\pi M_B}{8R} u_{peak}^2 \ ! \qquad Ne \Rightarrow 2299\,K \quad He \Rightarrow 11490\,K$$

Test:

(0) $l_{max} = N_{AV}\,\pi r_{AB}^2 \langle v_{rel}\rangle$ → Querstoßschnitt

(1)



(2)

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_BT}\right)$$

Aufgabe 3:

09.02.10 a) $\bar{T} = 25°C = 298{,}15\,K$ $\quad r_{N_2} = 3{,}75\,\text{Å} = 3{,}75 \cdot 10^{-10}\,m$ $\quad p = 10^{-6}\,Pa = 10^{-6}\,\frac{N}{m^2}$

↳ Kollisionsradius

gesucht: mittlere freie Weglänge? → Aufgabenblatt 5

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2_{T,N_2} \cdot N}$$ Teilchendichte

Stoßquerschnitt

$$N = N_A \cdot c = N_A \cdot \frac{n}{V} = N_A \cdot \frac{p}{RT} = \frac{p}{k_B \cdot T}$$

↑ Teilchendichte

$$\lambda = \frac{k_B \cdot \bar{T}}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2_{T,N_2} \cdot p} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\frac{J}{K} \cdot 298\,K}{\sqrt{2} \cdot \pi\,(3{,}75 \cdot 10^{-10}\,m)^2 \cdot 10^{6}\,\frac{N}{m^2}} = \underline{6582{,}2\,m}$$

b) Ansatz: nur Teilchen im Volumen $A \cdot \langle v_x \rangle \cdot \Delta t$ erreichen die Wand

$\rightsquigarrow$ Anzahl der Stöße $= \frac{N}{V} \cdot A \cdot \langle v_x \rangle \cdot \Delta t$

Anzahl der Stöße pro Fläche und Zeit $z_W = \frac{N}{V} \langle v_x \rangle$

mit $\langle v_x \rangle = \int_0^\infty f(v_x)\,dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}\right) dv_x$

$= \sqrt{\frac{k_B \bar{T}}{2\pi m}} \Rightarrow z_W = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{k_B \bar{T}}{2\pi m}}$ q.e.d.

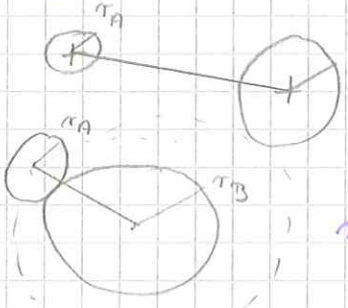
c) Stöße mit $1\,m^2$ pro 1 Sekunde.

aus $z_W = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{k_B \cdot \bar{T}}{2\pi m}}$ mit $\frac{N}{V} = N_A \frac{n}{V} = N_A \frac{p}{RT} = \frac{p}{k_B \bar{T}}$ ← Anzahl

$$z_W = \frac{p}{k_B T}\sqrt{\frac{k_B \cdot \bar{T}}{2\pi m}} = \sqrt{\frac{p^2}{2\pi m\, k_B T}} = \sqrt{\frac{p^2 N_A^2}{2\pi\, 1 RT}} = 2{,}88 \cdot 10^{16}\,\frac{1}{m^2 s}$$

$\Rightarrow 2{,}88 \cdot 10^{16}$ Stöße pro $1\,m^2$ und $1\,s$.

Erinnerung: A) Stoßquerschnitt



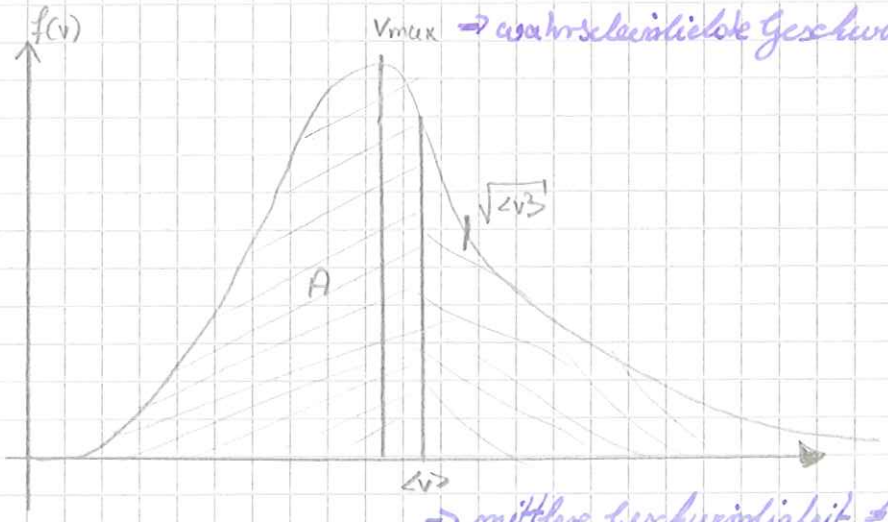
Querschnitt von Atom B $\sigma_{B,\text{geom}} = \pi r_B^2$

$r_{\text{eff}} = r_A + r_B$ Stoßquerschnitt $\sigma = \pi (r_A + r_B)^2$

für $A = B$: $\sigma = \pi (r_A + r_A)^2 = \pi (2 r_A)^2 = 4\pi r_A^2$

B) Berechnung der mittleren Geschwindigkeit aus Maxwell-Boltzmann

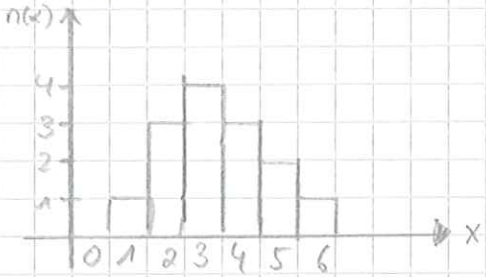
$f(v)$ beschreibt eine Wahrscheinlichkeitsdichte (also Wahrscheinlichkeit, eine Geschwindigkeit innerhalb eines Intervalls $[v, v+dv]$ zu finden).



v_{max} → wahrscheinlichste Geschwindigkeit

⇒ mittlere Geschwindigkeit ≠ v_{max}

→ gewichteter Mittelwert



$$\langle x \rangle = \frac{0\cdot 0 + 1\cdot 1 + 2\cdot 3 + 3\cdot 4 + 4\cdot 3 + 5\cdot 2 + 6\cdot 1}{0+1+2+3+4+5+6} =$$

$$= \frac{\sum_i n_i x_i}{\sum_i n_i} \rightarrow \frac{\int n(x)\, x\, dx}{\int n(x)\, dx}$$

$\Downarrow$ analog $\langle v \rangle$

$$\frac{\int f(v)\cdot v\, dv}{\underbrace{\int f(v)\, dv}_{=1}} = \int f(v)\, v\, dv$$

Aufgabe 4: Ag $T = 1024\,K$ $d = 0{,}4\,cm$

Bestimmung des Massenverlust Δm (Mini!) über Zeitintervall Δt.

Zahl der „Stöße" mit der Öffnung A_1 die zu Massenverlust führen.

$$\frac{N}{V} A \langle v_x \rangle \Delta t = \frac{\Delta N}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} A \cdot \Delta t \quad \text{damit Massenverlust}$$

$$\Delta m = m \cdot \frac{N}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} A \cdot \Delta t = \frac{N}{V} \left(\frac{m k_B T}{2\pi}\right)^{1/2} A \cdot \Delta t = \frac{p}{k_B T} \left(\frac{m k_B \cdot T}{2\pi}\right)^{1/2} A \cdot \Delta t$$

↳ Masse eines einzelnen Teilchens

$$= p \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} A \cdot \Delta t$$

Daraus ergibt sich der Dampfdruck p:

$$p = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} = \frac{\Delta m}{A \cdot \Delta t} \left(\frac{2\pi R T}{M}\right)^{1/2} = \frac{11{,}85 \cdot 10^{-6}\,g}{\pi (2 \cdot 10^{-2}\,m)^2 \cdot 5400\,s} \left(\frac{2\pi \cdot 8{,}314\,\frac{J}{mol\,K} \cdot 1024\,K}{10^{-3}\,\frac{kg}{mol}}\right)^{1/2}$$

$$p = 0{,}123\,Pa$$

Aufgabe 5:

(a) $c_v = 12{,}5 \frac{J}{mol\,K}$ $\quad d = 0{,}34\,nm$ $\quad T = 20°C = 293{,}15\,K$

Es gilt: $\kappa = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle c_v \left[\frac{kg}{m\,s\,K} \right]$ mit $\lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2}\,\pi d_{Ar}^2\,p}$ mittlere freie Weglänge!

(πd_{Ar}^2 = Stoßquerschnitt)

und mittlere Geschwindigkeit

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi \mu}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

(μ = Masse eines Atoms (Faktor 1/2 !!))

einsetzen:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{k_B T}{\sqrt{2}\,\pi r_{Ar}^2\,p} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot c_v \cdot \frac{p}{RT} = 5{,}3 \cdot 10^{-3} \frac{J}{K\,m\,s} \quad \left\{ \frac{2}{3} \frac{c_v}{N_A \pi d_{Ar}^2} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \right\}$$

(b) $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle = \frac{1}{3} \frac{RT}{\sqrt{2}\,\pi d_{Ar}^2 N_A p} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

p/p_n	1	100	15.000
$D / m^2 s^{-1}$	1123	$1125 \cdot 10^{-5}$	$7{,}5 \cdot 10^{-8}$