# Aufgaben - Woche 1

# Aufgabe 1.1

$$p = \frac{nRT}{V}; n = \frac{m}{M}$$
 
$$p = \frac{mRT}{MV}$$
 
$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{2.55\text{g} \cdot 373.15\text{K} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{101325\text{kPa}} = 78.08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Für den Stoff mit der Formel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ergibt die Molmasse  $M=6\cdot M({\rm C})+6\cdot M({\rm H})=78.08\frac{\rm g}{\rm mol}$ 

#### Aufgabe 1.2

ACHTUNG, dieser Teil der Aufgabe ist falsch.

Für den Druck gilt:

$$p_H = \frac{nRT}{V} = \frac{2\text{mol} \cdot 273.1\text{K} \cdot 8.135 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{0.0224\text{m}^3} = 99187 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$
$$p_N = 198375, 2 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Die Reaktion läuft nach folgender Gleichung ab:

 $3\,H_2 + N_2 \longrightarrow NH_3$ 

Somit ergibt der Druck nach der vollständigen Umsetzung:

$$p_{Ges} = \frac{3}{4}p_H + \frac{1}{4}p_N = 198375, 2\frac{N}{m}$$

Korrekte Lösung:

-	$n_H$	$n_N n_{NH3}$		
vor:	2  mol	1 mol	-	
Reakt:	2  mol	$\frac{2}{3}$ mol $\frac{1}{3}$ mol	$\frac{4}{3}$ mol $\frac{4}{3}$ mol	
nach:	-	$\frac{1}{3}$ mol	$\frac{4}{3}$ mol	
$n_{ges} = \frac{1}{3} + \frac{4}{3} = \frac{5}{3} \text{(mol)}$ $p_{ges} = 1,69 \cdot 10^5 Pa$				
$x_i = \frac{n_i}{n_{ges}}$				
$x_H = 0; x_N = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{5}{3}}; x_{NH3} = 0, 8$				
$p_i = x_i \cdot p_{ges}$				

Damit berechnen.

### Aufgabe 1.3

Schwartzschen Satz beweisen:

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

$$d^2p = \frac{2nR}{V^3}d^2V - 2\frac{nR}{V^2}dTdV$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V} - \frac{nr}{V^2} = -\frac{nr}{V^2}$$

# Aufgabe 1.4

$$\begin{split} \alpha &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\frac{nRT}{p}} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} \\ \beta &= \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{\frac{nRT}{V}} \cdot \frac{nR}{V} = \frac{1}{T} \\ K &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_V = -\frac{1}{\frac{nRT}{V}} \cdot - \left( \frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p} \end{split}$$

b)

$$\begin{split} \alpha &= \beta K p \\ \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left( -\frac{1}{V} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T | \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \\ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p &= - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \end{split}$$

Da gilt:

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

Ergibt dies:

$$1 = 1$$

### Aufgabe 1.5

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z_1} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma \frac{N}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma \frac{p}{K_B T}}$$

Auf diese GLeichung kommt man mit folgenden Umformungen:

$$z_1 = \sqrt{2} \langle v \rangle \sigma \frac{N}{V}$$
 
$$pV = nRT | n = \frac{N}{N_A}$$
 
$$pV = \frac{N}{N_A} RT = NK_B T$$
 
$$p = \frac{N}{V} K_B T$$
 
$$\frac{N}{V} = \frac{p}{K_B T}$$

Somit:

$$\lambda_N = 6.76 \cdot 10^{-5} \mathrm{m}$$

# Aufgabe 1.6

$$T_1 = 273.15 \text{ K}, T_2 = 373.15 \text{ K}$$

$$p_1 = p_2$$

$$\frac{n_1 R T_1}{V} = \frac{n_2 R T_2}{V}$$

$$n_1 T_1 = n_2 T_2$$

$$n_1 + n_2 = n = 2 \text{ mol}$$

$$n_1 T_1 = (2 - n_1) T_2$$

$$n_1 T_1 = 2T_2 - n_1 T_2$$

$$n_1 (T_1 + T_2) = 2T_2$$

$$n_1 \frac{2T_2}{T_1 + T_2} = 0.845 \text{ mol}$$

$$n_2 = 2 - n_1 = 1.155 \text{ mol}$$

$$p = \frac{n_1 R T_1}{V} = 1.072 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

# Aufgabe 1.7

$$E_{pot} = 4\varepsilon \left( \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$$

$$F = \frac{dE_{pot}}{dr} = \left( \left( -12 \cdot 4\varepsilon r_0^{12} \cdot r^{-13} \right) - \left( -6 \cdot 4\varepsilon r_0^6 r^{-7} \right) \right)$$

$$\frac{48\varepsilon r_0^{12}}{r^{13}} - \frac{24\varepsilon r_0^6}{r^{7}} = 0$$

$$0 = \frac{2r_0^{12}}{r^{13}} - \frac{r_0^6}{r^{2}}$$

$$r_0^6 r^6 = 2r_0^{12}$$

$$r = \sqrt[6]{2}r_0$$

$$r^6 = \frac{2r_0^{12}}{r_0^6} = 2r_0^6$$

$$r = \sqrt[6]{2}r_0$$

$$E_{pot} = -\varepsilon$$

Damit:

damit:

# Aufgaben - Woche 2

#### Aufgabe 2.1

Wird die Virialgleichung nach dem zweiten Glied abgebrochen lautet diese:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B_p p$$

Mit den ersten Werten p=1.013 bar und  $pV_m=22.693 \frac{\text{bar}}{\text{mol}},$  ergibt sich:

$$\frac{22.693\,\frac{\text{bar}}{\text{mol}}}{8.3145\,\frac{\text{J}}{\text{mol}\text{K}}\cdot273\,\text{K}} = 1 + B_p \cdot 1.013\,\text{bar} \to B_p = -0.977\,\text{J}$$

p [bar]	$pV_m \left[ \frac{\text{bar}}{\text{mol}} \right]$	$B_p$ [J]
1.013	22.693	-0.9772
3.039	22.673	-0.3256
5.065	22.652	-0.1955

Mit der Gleichung

$$T_B \approx \frac{a}{bR}$$

mit den Van-der-Waals-Koeffizienten  $a(N_2)=140.8\cdot 10^{-3}\,\frac{\rm Jm^3}{\rm mol^2}$  und  $b(N_2)=39.1\cdot 10^{-6}\,\frac{\rm m^3}{\rm mol}$ 

$$T_B = 433.10\,\mathrm{K} < 273\,\mathrm{K}$$

Somit liegt die Messtemperatur unter der Boyletemperatur  $T_B$ .

#### Aufgabe 2.2

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{1 \cdot 8.3145 \cdot 200}{0.005 - 1 \cdot 39.13 \cdot 10^{-6}} - 140, 8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{0.005}\right)^2 \text{ bar} = 329.5740 \text{ kbar}$$
$$p = \frac{nRT}{V} \to p = \frac{1 \cdot 8.3145 \cdot 200}{0.005} \text{ bar} = 332.5800 \text{ kbar}$$

Da der Druck nach der VdW Gleichung kleiner ist als nach der idealen Gasgleichung ist davon auszugehen, dass die anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen überwiegt, dafür spricht auch das typische Verhalten bei kleinem T und  $B_p < 0$ 

# Aufgabe 2.3

a)

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

$$\frac{\partial p}{\partial V_m} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{partialV_m^2} = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial V_m} = \frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \Rightarrow \frac{2}{(V_m - b)} \frac{2a}{V_m^3} = \frac{6a}{V_m^4}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \Rightarrow \frac{2}{V_m - b} = \frac{3}{V_m}$$

$$V_{m,krit} = 3b$$

Daraus folgt:

$$T_{krit} = \frac{2a(V_m - b)^2}{V_m^3 \cdot R} = \frac{8a}{27Rb}$$
$$p_{krit} = \frac{\frac{8a}{b}}{3b - b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

b)

$$T_{krit} = 304,01 \,\mathrm{K}$$

c)

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

#### Aufgabe 2.4

$$p = \frac{RT}{Vm} - \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$
$$p' = -RTV_m^{-2} + 2BV_m^{-3} - 3CV_m^{-4} = 0$$
$$p'' = 2RTV_m^{-3} - 6BV_m^{-4} + 12CV_m^{-5} = 0$$

Die beiden miteinander verrechnet ergibt:

$$(4B - 6B)V_m + 12C - 6C = 0$$
$$-2BV_m + 6C = 0$$
$$V_{m,krit} = \frac{3C}{B}$$

#### Aufgabe 2.5

$$\begin{aligned} \frac{pV_m}{RT} &= 1 + B_p p + C_p p^2 \\ \frac{pV_m}{RT} &= 1 + \frac{B_V}{V_m} + \frac{C_V}{V_m^2} \end{aligned}$$

Die zweite Gleichung nach p umgestellt ergibt:

$$\begin{split} p &= \frac{RT}{V_m} + \frac{B_V RT}{V_m} + \frac{C_V RT}{V_m^3} \\ \frac{pV_m}{RT} &= 1 + \frac{B_p RT}{V_m} + \frac{B_p B_V RT}{V_m^2} + \frac{B_p C_V RT}{V_m^3} + C_p \left( \frac{RT}{V_m} + \frac{B_V RT}{V_m^2} + \frac{C_V RT}{V_m^3} \right) \cdot \left( \frac{RT}{V_m} + \frac{B_V RT}{V_m^2} + \frac{C_V RT}{V_m^3} \right) \\ &\qquad \qquad \frac{pV_m}{RT} \approx 1 + \frac{B_p RT}{V_m} + \frac{B_p B_v RT}{V_m^2} + \frac{C_p (RT)^2}{V_m^2} \\ &\qquad \qquad = 1 + \frac{B_p RT}{V_m} + \frac{RT B_p B_V + C_p (RT)^2}{V_m^2} \end{split}$$

Somit ist  $\frac{B_pRT}{V_m}=B_V$  und  $\frac{RTB_pB_V+C_p(RT)^2}{V_m^2}=C_V$ 

$$= B_V^2 + C_p (RT)^2$$

$$C_V - B_V^2 = C_p (RT)^2$$

$$C_p = \frac{C_V - B_V^2}{(RT)^2}$$

#### Aufgabe 2.6

a) 
$$w = -\int_{V_A}^{V_E} p \, dV = -nRT \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right) = -1 \cdot 8.3145 \cdot 273 \cdot \ln \left( \frac{0.0448}{0.0224} \right) \, \mathrm{J} = -1573,3460 \, \mathrm{J}$$
 b) 
$$-p_{ex} \Delta V = -\frac{RT}{V} \cdot 0.0224 \, \mathrm{m}^3 = -1135.5528 \, \mathrm{J}$$

c) 
$$w = 0$$

#### Aufgabe 2.7

$$\begin{split} \partial w &= -p \, dV \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \, dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \, dp, \, V = \frac{nRT}{p} \\ &\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \\ &\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{-nRT}{p^2} \\ \partial w &= -p \frac{nR}{p} \, dT + p \frac{nRT}{p^2} \, dp = -nR \, dT + \frac{nRT}{p} \, dp \\ &\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p = -nR, \, \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T = \frac{nRT}{p} \\ &\left(\frac{\partial^2 w}{\partial T \partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p}\right) = \frac{nR}{p} \\ &\frac{\partial^2 w}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial p} (-nR) = 0 \\ &\frac{\partial^2 w}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 w}{\partial v \partial T} \Rightarrow \partial w \end{split}$$

w ist keine Zustandsgröße

# Woche 3

# Augabe 3.1

a)

$$V = \text{const.}, w = 0$$
 
$$q_v = nc_{m,V}\Delta T$$
 
$$c_p = c_V + nR \rightarrow c_{v,m} = c_{p,m} - R$$
 
$$q_V = (c_{p,m} - R)n\Delta T = 124.76 \text{ J}$$

Es wird keine Arbeit verrichtet b)

$$p = \text{const.}$$
 
$$q_{\nu} = nc_{\nu,m}\Delta T = 207.9 \text{ J}$$

$$w = -p\Delta V \xrightarrow{\text{pV=nRT}} -p(\frac{nRT_E}{p} - \frac{nRT_A}{p}) = -nr\Delta T = -83.14 \text{ J}$$

#### Aufgabe 3.2

$$q_K = C\Delta T, V = \text{const.}$$
 
$$q_V = \Delta U = -C\Delta T = n\Delta U_m = \frac{m}{M}\Delta U_m$$
 
$$\Delta U_m = -\frac{C\Delta TM}{m} = -3261.96 \text{ J}$$

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (pV) = \Delta U + p\Delta V \rightarrow [p\Delta V = \Delta n_g RT] \rightarrow \Delta U + \Delta n_g RT$$

$$\Delta n_g = (6 - 7.5) \text{ mol} = -1.5 \text{ mol}$$

$$\Delta H_m = -3265.7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

# Aufgabe 3.3

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} dH_{m} = \left(\frac{\partial H_{m}}{\partial T}\right)_{p} dT + \left(\frac{\partial H_{m}}{\partial p}\right)_{T} dp = C_{p,m} dT + \left(\frac{\partial H_{m}}{\partial p}\right)_{T} dp$$

$$\text{mit: } \left(\frac{\partial H_{m}}{\partial p}\right)_{T} = -T \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p} + V_{m}$$

$$c_{p,m} dT + \left[-T \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p} + V_{m}\right] dp = 0$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} = \frac{1}{C_{p,m}} \left[T \left(\frac{\partial V_{m}}{\partial T}\right)_{p} - V_{m}\right]$$

a)

$$\begin{split} pV_m - pb &= RT \\ V_m &= \frac{RT}{p} + b \\ \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p &= \frac{R}{p} \\ \mu &= \frac{1}{c_{p,m}} \left[T\frac{R}{p} - \left(\frac{RT}{p} + b\right)\right] = -\frac{b}{c_{p,m}} < 0 \end{split}$$

b)

$$pV_m = RT + (b - \frac{a}{RT})_p$$

$$V_m = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

$$\mu = \frac{1}{c_{p,m}} \left[ -\left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}\right) - \left(\frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}\right) \right]$$

$$= \frac{1}{c_{p,m}} \left(\frac{2a}{RT} - b\right)$$

#### Aufgabe 3.4

$$\begin{array}{c} \text{I. (Cyclohexan)} + 18\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O \\ \text{II. (Cyclohexen)} + 16\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 5\,H_2O \\ \text{III. (Cyclohexa-1,3-dien)} + 14\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 4\,H_2O \\ \text{IV. (Benzol)} + 12\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O \end{array}$$

I.

$$6 \cdot \Delta_B H_m^0(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta_B H_m^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_B H_m^0(\text{Cyclohexan})$$
$$6 \cdot -395.5 + 6 \cdot -285.9 + 156.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -3932.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Analog:

II. gegeben:  $-3739.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 

III  $-3623.6 \, \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ 

IV  $-3279.74 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 

 ${\bf Hydrierung sent halpien:}$ 

II:

 $-3739 + 3932.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 193.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 

III:

 $-3623.6 + 3739 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 116 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ 

IV:

 $-3279.74 + 3623.6 \frac{kJ}{mol} = 343.86 \frac{kJ}{mol}$ 

# Aufgabe 3.5

$$\Delta_R H^0(600) = \Delta_R H^0(298.15) + (0.001(6 \cdot 36 + 4 \cdot 29 - 5 \cdot 29 - 4 \cdot 42)) \Delta T \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -904.6 \cdot 0.019 \cdot 301.85 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -5188.0167 \frac$$