

## Lösung 9

1. ☐ (i) positiv, (ii) positiv  
☒ (i) negativ, (ii) positiv  
☐ (i) positiv, (ii) negativ  
☐ (i) negativ, (ii) negativ

In Reaktion (i) wird nur ein Feststoff gebildet, während eine Flüssigkeit verschwindet. Die Reaktion (ii) führt dagegen u.a. zur Bildung eines Gases aus einem Feststoff.

2. ☐  $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   
☒  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$   
☐  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$   
☐  $\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$   
☐  $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

Die Anzahl der Gesamtstoffmengen an Gas bleibt bei dieser Reaktion konstant.

3. ☐ 1 mol Helium in einem Volumen von 1 l  
☐ 1 mol Helium in einem Volumen von 1,5 l  
☒ 1 mol Helium in einem Volumen von 2 l  
☐ 1 mol Radon in einem Volumen von 1 l  
☐ Alle diese Proben besitzen die gleiche Entropie, weil sie alle die gleiche Teilchenzahl aufweisen.

Diese Gasprobe weist den kleinsten Druck auf und besitzt deswegen die größte Entropie.

4. ☐ 0,50 K  
☒ niemals  
☐ 500 K  
☐ Zur Lösung dieser Aufgabe sind zusätzliche Informationen erforderlich.  
☐ 500 °C

Da die Enthalpieänderung positiv ist, müsste die Entropieänderung auch positiv sein, um bei irgendeiner Temperatur ein Gleichgewicht erreichen zu können.

5. a)  
 i) Gleichgewichtsdrücke:  
 $p(\text{NO}_2) = 1.000 \text{ bar} - 2x = 0.512 \text{ bar}$   
 $x = 0.244 \text{ bar}$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 1.500 \text{ bar} + x = 1.744 \text{ bar}$$

ii)

$$K_p = \frac{p(\text{NO}_2)^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{0.512^2}{1.744} = 0.150$$

iii)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8.31 \text{ J K mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 0.150 = 4.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

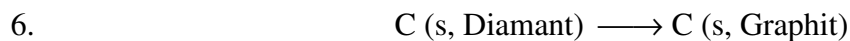
b)

i) NO:  $\Delta_f H^\circ = 90.4 \text{ kJ/mol}$  ;  $\text{N}_2\text{O}$ :  $\Delta_f H^\circ = 81.6 \text{ kJ/mol}$  ;  $\text{NO}_2$ :  $\Delta_f H^\circ = 33.8 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{NO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}) - 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{NO}) = [81.6 + 33.8 - 3(90.4)] \text{ kJ/mol} = -155.7 \text{ kJ/mol}$$

ii) Die Reaktion ist exotherm. Bei Temperaturerhöhung wird die Gleichgewichtskonstante kleiner (Le Chatelier). GGW verschiebt sich nach links.

iii) Bei Verkleinerung des Gefäßes erhöht sich der Druck. Das GGW verschiebt sich auf die Seite mit der geringeren Teilchenzahl, also nach rechts (Le Chatelier).

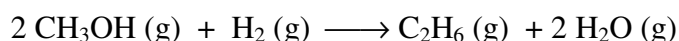


$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol):	+ 1.88	0.0
$S^\circ$ (J/K·mol):	2.43	5.69
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol):	+ 2.89	0.0

$$\Delta_r H^\circ = (0.0 - 1.88) \text{ kJ/mol} = -1.88 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = (5.69 - 2.43) \text{ J/K·mol} = 3.26 \text{ J/K·mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = (0.0 - 2.89) \text{ kJ/mol} = -2.89 \text{ kJ/mol}$$

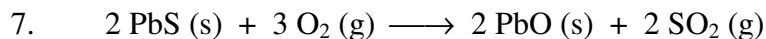


$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol):	- 201.2	0.0	- 84.68	- 241.8
$S^\circ$ (J/K·mol):	237.7	130.6	229.5	188.7
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol):	- 161.9	0.0	- 32.89	- 228.6

$$\Delta_r H^\circ = (-84.68 - 2 \cdot 241.8 - 2 \cdot (-201.2)) \text{ kJ/mol} = -165.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S^\circ = (229.5 + 2 \cdot 188.7 - 2 \cdot 237.7 - 130.6) \text{ J/K·mol} = 0.9 \text{ J/K·mol}$$

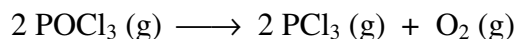
$$\Delta_r G^\circ = (-32.89 - 2 \cdot 228.6 - 2 \cdot (-161.9)) \text{ kJ/mol} = -166.3 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r H^\circ = -844 \text{ kJ/mol} ; \Delta_r S^\circ = -165 \text{ J/K·mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -844 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-165 \text{ J/K·mol}) = -795 \text{ kJ/mol}$$

Spontan unter Standardbedingungen. Die stark negative Reaktionsenthalpie kompensiert die negative Reaktionsentropie.



$$\Delta_r H^\circ = 572 \text{ kJ/mol} ; \Delta_r S^\circ = 179 \text{ J/K·mol}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 572 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 179 \text{ J/K·mol} = 519 \text{ kJ/mol}$$

Nicht spontan unter Standardbedingungen.

Es handelt sich um eine endotherme Reaktion, die unter Entropiezunahme erfolgt. Diese könnte bei sehr hoher Temperatur spontan werden. Die Grenztemperatur für  $\Delta_r G = 0$  beträgt

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{572000 \text{ J/mol}}{179 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} = 3200 \text{ K}$$

Die berechnete Temperatur ist so hoch, dass eine solche Reaktion praktisch nicht durchführbar ist.

8. i)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 23.3 \text{ kJ mol}^{-1} - (298 \text{ K} \cdot 97.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -5.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{-5.66 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2.28$$

$$K_p = 9.83$$

Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite.

ii)

$$\frac{a(\text{NH}_3, \text{g})}{a(\text{NH}_3, \text{l})} = \frac{p'(\text{NH}_3, \text{g})}{1} = K_p$$

$$p'(\text{NH}_3) = K_p$$

$$T_1 = 298 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad p_1(\text{NH}_3) = 9.83 \text{ bar}$$

iii)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{R}{\Delta H^\circ} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{T_1} = -\frac{1}{T_2}$$

$$\frac{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{23300 \text{ J mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1 \text{ bar}}{9.83 \text{ bar}} - \frac{1}{298 \text{ K}} = -\frac{1}{T_2} = -0.00417 \text{ K}^{-1}$$

$$\frac{1}{T_2} = 0.00417 \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 239.8 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad -33.4 \text{ }^\circ\text{C}$$

9. a)



Für diese Reaktion ist  $K_p = 0.63$  bei  $700^\circ\text{C}$  und  $K_p = 1.66$  bei  $1000^\circ\text{C}$ .  
 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

i)  $T_1 = 973 \text{ K}; K_1 = 0.63 \quad T_2 = 1273 \text{ K}; K_2 = 1.66$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{1.66}{0.63} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{973\text{K}} - \frac{1}{1273\text{K}} \right)$$

$$\Delta H^\circ = \frac{\ln \frac{1.66}{0.63} \cdot 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{\frac{1}{973\text{K}} - \frac{1}{1273\text{K}}} = 3.33 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ = 33.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ii)  $T_1 = 973 \text{ K}; K_1 = 0.63 \quad T_2 = 1073 \text{ K}; K_2 = ?$

$$\ln \frac{K_2}{0.63} = \frac{3.33 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{973\text{K}} - \frac{1}{1073\text{K}} \right) = 0.383$$

$$\frac{K_2}{0.63} = 1.47$$

$$K_2 = 0.92$$

b)



Bei 25°C:  $\Delta_r H^\circ : + 177 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $\Delta_r S^\circ : 285 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

i)

$$\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = + 177 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 285 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 92.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reaktion nicht spontan.

ii)

$$\Delta_r G^\circ (773 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ - 773 \text{ K} \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ (773 \text{ K}) = + 177 \text{ kJ mol}^{-1} - 773 \text{ K} \cdot 285 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= - 43.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Reaktion spontan.