Prof. Dr. Norbert Hampp *Sommersemester 2009* *25.05.2009*
Daniel Kehrlößer

Musterlösung

Übungsklausur zur Vorlesung PC-I „Chemische Thermodynamik" *B.Sc.*

Angaben zur Person: (bitte leserlich und in Druckbuchstaben)

Name, Vorname: ....

Geburtsdatum und -ort: ....

Matrikelnummer: ....

Studienfach, Fachsemester: ....

- Studierende in Studiengängen mit dem Abschluss „Bachelor of Science" dürfen an dieser Klausur nur teilnehmen, wenn sie zu diesem Modul angemeldet sind.
- Die Klausur besteht (inkl. dieses Blatts) aus insgesamt 9 Seiten. Die letzten 2 Seiten sind leere Blätter für den Fall, das Ihnen der Platz auf den Aufgabenblättern nicht ausreicht. Bitte überprüfen Sie Ihre Klausur auf Vollständigkeit.
- Name und Matrikelnummer auf jedes Blatt schreiben!
- Sollten Sie zusätzlich leere Blätter benötigen erhalten Sie diese von den Assistenten. Bitte vermerken Sie deutlich auf den Klausurbögen, wenn sich Teile der Lösung auf einem zusätzlichen Blatt befinden.
- Keine mitgebrachten Blätter verwenden.
- Erlaubte Hilfsmittel sind zwei (2) beidseitig, selbst von Hand beschriebene DIN-A4 Blätter als Formelsammlung sowie ein einfacher wissenschaftlicher Taschenrechner. Weitere Hilfsmittel sind nicht gestattet.
- Allgemeine und klare Ansätze! Bei Rechnungen genügt nicht nur das Endergebnis, sondern es muss vor allem der Lösungsweg klar erkenn- und nachvollziehbar sein (bitte leserlich schreiben)!
- Ist die Einheit einer Zahl falsch oder fehlt (wenn die Zahl eine Einheit hat) führt dies zu Punktabzug!
- Verlassen des Platzes/Saales nur nach Meldung beim Assistenten.
- Im Falle eines Täuschungsversuchs wird Ihre Klausur eingezogen und mit 0 Punkten bewertet.
- Mobiltelefone müssen während der gesamten Klausur ausgeschaltet sein.

Aufgabe	*erreichbare Punkzahl*						**erreichte Punktzahl**					
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*Summe*	**a**	**b**	**c**	**d**	**e**	**Summe**
1	*3*	*7*				*10*						
2	*3*	*3*	*3*	*3*		*12*						
3	*2*	*2*	*2*	*2*		*8*						
4	*5*	*5*				*10*						
5	*10*					*10*						
Gesamt-summe	*50*											

Naturkonstanten

Atomare Masseneinheit	*amu*	$1{,}66054 \cdot 10^{-27}$ kg
Bohr'scher Radius	a_0	$5{,}29177 \cdot 10^{-11}$ m
Bohr'sches Magneton	μB	$9{,}27402 \cdot 10^{-24}$ $J{\cdot}T^{-1}$
Boltzmann Konstante	k	$1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ $J{\cdot}K^{-1}$
Dielektrizitätskonstante	$\varepsilon 0$	$8{,}85419 \cdot 10^{-12}$ $C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$
Drehimpulsquantum	$\hbar = h/2\pi$	$1{,}05457 \cdot 10^{-34}$ $J{\cdot}s^{-1}$
Elementarladung	e	$1{,}602177 \cdot 10^{-19}$ C
Erdbeschleunigung	g	$9{,}80665$ $m{\cdot}s^{-2}$
Faraday Konstante	$F = e{\cdot}N_A$	$9{,}6485 \cdot 10^{-19}$ $C{\cdot}mol^{-1}$
Gaskonstante	$R = k{\cdot}N_A$	$8{,}31447$ $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$
Kernmagneton	μ_N	$5{,}05079 \cdot 10^{-27}$ $J{\cdot}T^{-1}$
Atomare Masseneinheit	N_A	$6{,}02214 \cdot 10^{-23}$ mol^{-1}
Masse des Elektrons	m_e	$9{,}10939 \cdot 10^{-31}$ kg
Masse des Neutrons	m_n	$1{,}67493 \cdot 10^{-27}$ kg
Masse des Protons	m_p	$1{,}67262 \cdot 10^{-27}$ kg
Plank'sche Konstante	h	$6{,}62608 \cdot 10^{-34}$ $J{\cdot}s$
Rydberg-Konstante	$\mathfrak{R}$	$1{,}09737 \cdot 10^{5}$ cm^{-1}

Umrechnungen

1 atm ≙ 760 Torr ≙ 1,01325 bar ≙ 101325 Pa

1 kWh ≙ $3{,}6 \cdot 10^{6}$ J

1 cm^{-1} ≙ $1{,}98648 \cdot 10^{-23}$ J

1 eV ≙ $1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ J

1 Å ≙ 10^{-10} m

Name: .... Matrikelnummer: ....

1. Der Vulkan Kilauea auf Hawaii stößt täglich 250 t SO_2 aus. Wie groß ist das Volumen dieser Gasmenge bei einer Austrittstemperatur von 800 °C und bei 1 atm Druck

   a) unter idealen

   b) unter realen Bedingungen?

   (van-der-Waals Konstanten SO_2: a = 6,865 bar·l²·mol⁻² b = 0,0568 l·mol⁻¹)

$$n(SO_2) = \frac{250 \cdot 10^3 kg}{64 \cdot 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}} = 3{,}906 \cdot 10^6 mol$$

a) $$V = \frac{nRT}{p} = \frac{3{,}9 \cdot 10^6 mol \cdot 0{,}082 dm^3 atm \cdot K^{-1} mol^{-1} \cdot 1073{,}15K}{1{,}0 atm} = 3{,}437 \cdot 10^8 dm^3$$

b) $$V^3 - \frac{(bp + RT)n}{p} V^2 + \frac{an^2}{p} V - \frac{abn^3}{p} = 0$$

Über die Art der Lösungen einer kubische Gleichungen der allg. Form:

$$x^3 + ax^2 + bx + c = 0$$

entscheidet die Diskriminante $D = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2$

mit $p = \frac{3b - a^2}{3}$ und $q = \frac{2a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c$

für den Fall D > 0 ergibt sich eine reale Lösung:

$$x_1 = u + v - \frac{a}{3}$$

mit:

$u = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}}$ und $v = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{D}}$

für die Koeffizienten ergibt sich:

$$c = \frac{abn^3}{p} = \ -3760112{,}91 l^3$$

$$b = \frac{an^2}{p} = \ 265468{,}9327 l^2$$

$$a = \frac{(bp + RT)n}{p} = \ -10986{,}68928 l$$

Das Volumen unter realen Bedingungen berechnet sich somit zu 3,433·106 dm3.

Name: .... Matrikelnummer: ....

2. In einem mit Chlorgas (σ = 0,93 nm^2) gefüllten 250 ml Rundkolben wurde bei 25 °C der Druck auf 10 mbar gesenkt. Bestimmen sie:
   a) die wahrscheinlichste Geschwindigkeit
   b) den mittleren Impuls
   c) die mittlere kinetische Energie
   d) die mittlere freie Weglänge. (nehmen sie ideales Verhalten an)

a) $\hat{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2 \cdot 8{,}31447 J \cdot K^{-1} mol^{-1} 298{,}15 K}{7{,}2 \cdot 10^{-2} kg \cdot mol^{-1}}}$$

$$\hat{v} = 264 m \cdot s^{-1}$$

b) $\langle p \rangle = m \cdot \langle v \rangle$

mit

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

$$\langle p \rangle = m \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\langle p \rangle = 1{,}19 \cdot 10^{-25} kg \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31447 J \cdot K^{-1} mol^{-1} \cdot 298{,}15 K}{\pi \cdot 7{,}2 \cdot 10^{-2} kg}}$$

$$\langle p \rangle = 3{,}56 \cdot 10^{-23} kg \cdot m \cdot s^{-1}$$

c) $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

mit

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M}$$

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \cdot \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} kT$$

$$\langle E_{kin} \rangle = 6{,}17 \cdot 10^{-21} J$$

d) $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} = \frac{1{,}38066 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1} \cdot 298{,}15 K}{\sqrt{2} \cdot 9{,}3 \cdot 10^{-19} \mathrm{m}^2 \cdot 1000 Pa} = 3{,}12 \mu m$

Name: ……………………………………………….. Matrikelnummer: …………………..

3. Ein Raumschiff schlägt im All Leck und der Luftdruck im Inneren fällt von 1 bar auf 0,4 bar ab.

   a) Handelt es sich hierbei um einen reversiblen oder irreversiblen Prozess?

   (Geben Sie eine kurze Begründung.)

   Geben Sie für die Aufgabenteile b) bis e) jeweils an wie viel Arbeit geleistet wird und ob es sich bei dem beschriebenen Druckabfall im Raumschiff abkühlt. Man betrachte:

   b) die Luft als ideales Gas und die Wände als gut isolierend.

   c) die Luft als ideales Gas und die Dekompression als isothermen Vorgang.

   d) die Luft als Van-der-Waals Gas und die Wände als gut isolierend.

   e) die Luft als Van-der-Waals Gas und die Dekompression als isothermen Vorgang.

   Die Außenwandtemperatur des Raumschiffs wird als konstant angenommen.

a) Der Prozess ist irreversibel, da $p_{ex} = 0$ und somit immer $p_{ex} < p_{in}$ gilt. Der Prozess läuft spontan ab. Für einen reversiblen Prozess dürfte der Außendruck p_{ex} nur infinitesimal kleiner sein als der Innendruck p_{in}.

b) Adiabatische Expansion, d.h. q = 0 . Ebenso gilt $w = -p_{ex}\,\Delta V = 0$. Folglich ist auch $\Delta U = q \cdot \Delta w = 0$. Da $\Delta U = C_V \cdot \Delta T$ folgt, dass auch $\Delta T = 0$ ist.

c) Isotherme Expansion, d.h. $\Delta T = 0$. Wegen ▯U = $C_V \cdot \Delta T$ ist auch $\Delta U = 0$. Da auch in diesem Fall w = 0, ist auch q = 0 (siehe oben).

d) Adiabatische Expansion eines Van-der-Waals Gases. Es gilt natürlich wieder q = 0. Es wird aber Arbeit gegen die Anziehungskräfte zwischen den Gasmolekülen verrichtet. Daher muss der Ausdruck für die geleistete Arbeit um ein Korrekturglied erweitert werden.

$$w_{van-der-Waals} = \int p_{real} dV = \int \frac{a}{V_m^2} dV_m = -\frac{a}{V_m}$$

daraus folgt weiterhin:

$$w_{real} = w + w_{van-der-Waals} = -p_{ex}\Delta V - \frac{a}{V_m} = 0 - \frac{a}{V_m} = -\frac{a}{V_m}$$

Für die innere Energie ergibt sich:

$$\Delta U = q + w_{real} = q + w + w_{van-der-Waals} = C_V \Delta T - \frac{a}{V_m}$$

Da w = 0 ist folgt, dass auch $\Delta T = 0$ ist und $\Delta U = -\frac{a}{V_m}$.

Name: ………………………………………………....... *Matrikelnummer: ……………….......*

e) Isotherme Expansion eines Van-der-Waals Gases. Es ist $\Delta T = 0$, so dass

$$\Delta U = q + w_{real} = q + w + w_{van-der-Waals} = C_V \Delta T - \frac{a}{V_m} = -\frac{a}{V_m}$$

ist und wegen $w = - p_{ex}\Delta V = 0$ mit $C_V \Delta T = 0 = q + w$ auch $q = 0$ folgt.

Name: .... Matrikelnummer: ....

4. In modernen Verbrennungsmotoren konnte die Arbeitstemperatur von 800 °C auf 1200 °C gesteigert werden.
   a) Um wie viel Prozent konnte so der maximale thermodynamische Wirkungsgrad gesteigert werden. (20 °C Außentemperatur)
   b) Berechnen Sie die maximale Arbeit, die man pro 1 kJ zugeführter Wärme gewinnen kann.

a) $$\eta = \frac{T_{warm} - T_{kalt}}{T_{warm}} = 1 - \frac{T_{kalt}}{T_{warm}}$$

$$\eta_{1073,15K} = 1 - \frac{293,15K}{1073,15K} = 0,72$$

$$\eta_{1473,15K} = 1 - \frac{293,15K}{1473,15K} = 0,80$$

Der Wirkungsgrad konnte um 7,4 % gesteigert werden

b) $$\left| w_{\max} \right| = \eta \cdot q_W$$

$$\left| w_{\max,1073,15K} \right| = 0,72 \cdot 1kJ = 0,72kJ$$

$$\left| w_{\max,1473,15K} \right| = 0,80 \cdot 1kJ = 0,80kJ$$

Name: .... Matrikelnummer: ....

5. Berechnen Sie die Entropieänderung die eintritt, wenn man 2 mol Wasserstoffgas (ideales Verhalten vorausgesetzt) in einem Volumen von 30 l unter einem Druck von 202,7 kPa auf ein Volumen von 100 L unter einem Druck von 101,3 kPa bringt. $C_{p,molar}(H2)$ = 30,96 J mol^{-1} K^{-1}

   Der Vorgang wird in zwei Teilschritte unterteilt, zunächst betrachten wir eine isotherme Expansion bis zum Enddruck p_1 auf ein Zwischenvolumen V_1.

$$p_0 \cdot V_0 = p_1 \cdot V_1$$

$$V_1 = \frac{p_0 \cdot V_0}{p_1} = \frac{202{,}7kPa \cdot 30l}{101{,}3kPa} = 60l$$

$$\Delta S_1 = n \cdot R \cdot \ln\frac{V_1}{V_0} = 2mol \cdot 8{,}31447\frac{J}{mol \cdot K}\ln\left(\frac{60l}{30l}\right) = 11{,}53\frac{J}{K}$$

   Im zweiten Schritt betrachtet man die isobare Expansion vom Zwischenvolumen V_1 auf das Envolumen V_2.

$$\Delta S = \int_{Q_1}^{Q_2} \frac{1}{T} dQ_{rev} = \int_{T_1}^{T_2} n\frac{C_{p,molar}}{T} dT = n \cdot C_{p,molar} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$da \frac{T_2}{T_1} \propto \frac{V_2}{V_1} folgt:$$

$$\Delta S_2 = n \cdot C_{p,molar} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 2mol \cdot 30{,}96\frac{J}{mol \cdot K} \cdot \ln\left(\frac{100l}{60l}\right) = 31{,}6\frac{J}{K}$$

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 43{,}13\frac{J}{K}$$

Name: ………………………………………………....... *Matrikelnummer: …………………......*

Name: ……………………………………………........ Matrikelnummer: …………………....