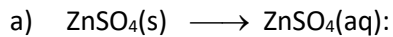


## Lösung Beispiel 1 Erhaltung der Energie

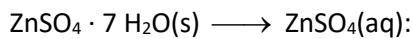


$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) &= -0,900 \text{ kJ/K} \cdot (23,52 - 22,55) \text{ K} / 1,565 \text{ g} \\ &= -0,873 \text{ kJ} / 1,565 \text{ g} \end{aligned}$$

mit  $M(\text{ZnSO}_4) = 161,48 \text{ g/mol}$ :

$$\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) = 161,48 \text{ g mol}^{-1} \cdot (-0,873 \text{ kJ} / 1,565 \text{ g})$$

$$\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) = -90,08 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = -0,900 \text{ kJ/K} \cdot (21,84 - 22,15) \text{ K} / 13,16 \text{ g} = 0,279 \text{ kJ} / 13,16 \text{ g}$$

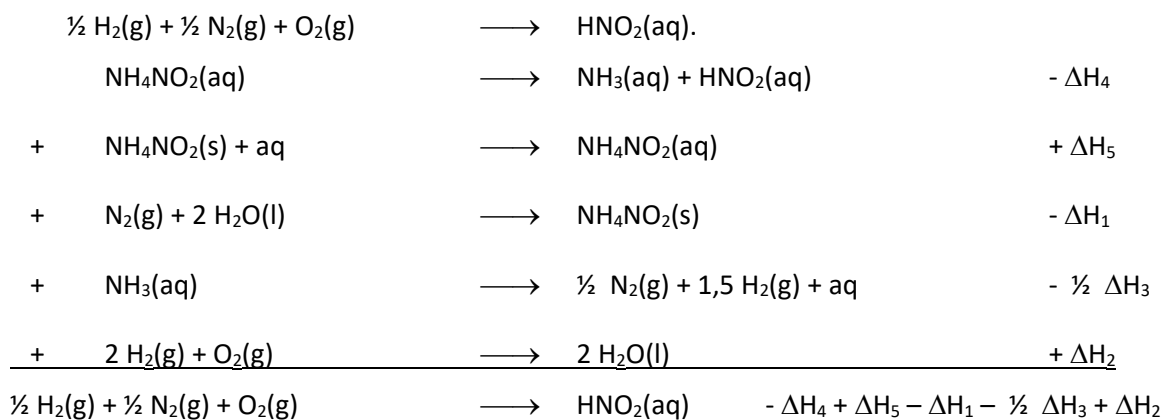
$$\text{mit } M(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 287,59 \text{ g/mol: } \Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 287,59 \text{ g mol}^{-1} \cdot (0,279 \text{ kJ} / 13,16 \text{ g})$$

$$\Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = 6,10 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{R}} = \Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4) - \Delta H_{\text{Lsg}}(\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}) = -90,08 \text{ kJ/mol} - 6,10 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{R}} = -96,18 \text{ kJ/mol}$$

b) Gesucht ist  $\Delta H_{\text{R}}$  für



$$\Delta H_{\text{R}} = (38,1 + 25,1 + 307,4 + 161,7/2 - 571,7) \text{ kJ/mol} = -120,3 \text{ kJ/mol}$$

## Lösung Beispiel 2 Viele Fragen zur Thermodynamik

a)  $p = n \cdot R \cdot T/V$   $p = 2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K} / 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$   $p = 405,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$

b)  $C_p$ : Wärmekapazität bei konstantem Druck

$C_v$ : Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$C_p > C_v$ , da beim Erwärmen bei konstantem Druck noch Volumenarbeit an der Umgebung geleistet werden muss.

$$C_p - C_v = R \quad \Rightarrow$$

$$C_p = 29,4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

- c) Keine
- d)  $\Delta U = n \cdot C_v \cdot \Delta T$        $\Delta U = 2 \text{ mol} \cdot 21,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ K}$        $\Delta U = 4,22 \text{ kJ}$
- e) Die Wärmemenge entspricht der Änderung der inneren Energie und beträgt somit 4,22 kJ
- f)  $p = n \cdot R \cdot T/V$        $p = 2 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K} / 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$        $p = 553,8 \cdot 10^3 \text{ Pa}$
- g)  $U = H - p \cdot V$        $\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V)$   
 $\Delta H = 4,22 \text{ kJ} + 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (553,8 \cdot 10^3 \text{ Pa} - 405,3 \cdot 10^3 \text{ Pa})$   
 $\Delta H = 4,22 \cdot 10^3 \text{ J} + 11,2 \text{ m}^3 \cdot 148,5 \text{ Pa}$        $\Delta H = 5,899 \text{ kJ}$   
 (oder  $\Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$        $\Delta H = 2 \text{ mol} \cdot 29,4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ K}$        $\Delta H = 5,88 \text{ kJ}$ )
- h) Abgegebene Energie = Volumenarbeit       $W = - p \cdot \Delta V$   
 $W = - 2 \text{ atm} \cdot 101,3 \text{ kPa/atm} \left( \frac{2 \text{ mol} \cdot R \cdot 373 \text{ K}}{2 \cdot 101,3 \text{ kPa}} - 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \right)$        $W = -3,93 \text{ kJ}$
- i)  $\Delta U = \Delta H = 0$
- j)  $Q = 3,93 \text{ kJ}$
- k)  $\lg 3 = 3,99 - \frac{443}{T_S/\text{K} - 0,49} \Rightarrow T_S/\text{K} = 0,49 + \frac{443}{3,99 - \lg 3}$        $T_S = 126,6 \text{ K} = -146,6 \text{ }^\circ\text{C}$
- l)  $\Delta U = \Delta H - \Delta(p \cdot V) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$   
 $V(\text{CH}_4(\text{l})) \ll V(\text{CH}_4(\text{g})) \Rightarrow V(\text{CH}_4(\text{l})) \approx 0 \text{ L} \Rightarrow p \cdot V(\text{CH}_4(\text{l})) = 0 \text{ J}$   
 $\Rightarrow$  für 1 mol  $\text{CH}_4$  mit  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ :  
 $\Delta(p \cdot V) = p \cdot V(\text{g}) - p \cdot V(\text{l}) = R \cdot 112 \text{ K} - 0 \text{ J/mol} = 931 \text{ J/mol}$   
 $\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V)$        $\Delta H = 7,25 \text{ kJ/mol} + 0,931 \text{ kJ/mol} \approx 8,18 \text{ kJ/mol}$   
 32,5 kJ werden entzogen       $\Rightarrow 32,5 \text{ kJ} / (8,18 \text{ kJ/mol}) = 3,97 \text{ mol CH}_4$  verdampfen  
 das sind  $V = \frac{3,97 \text{ mol} \cdot R \cdot 112 \text{ K}}{101300 \text{ Pa}} = 36,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 36,5 \text{ L}$

### Lösung Beispiel 3

### Neue und wohlweißlich vergessene Kühlmittel

- a) Ammoniak      i)  $Q = v\Delta H_{\text{vap}} = 21,3 \text{ kJ}$ ;      ii)  $W = vC_{v(\text{gas})} \cdot (T_2 - T_1) = 2,67 \text{ kJ}$   
 Chlorodifluoromethan      i)  $Q = v\Delta H_{\text{vap}} = 20,0 \text{ kJ}$ ;      ii)  $W = vC_{v(\text{gas})} \cdot (T_2 - T_1) = 4,88 \text{ kJ}$
- b) U      H      (S)      G      V
- c) Ammoniak       $\text{COP} = Q/W = 7,98$   
 Chlorodifluoromethan       $\text{COP} = Q/W = 4,10$
- d) iii      e) iv      f) ii

- g)  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$        $\text{COP} = \Delta H_{\text{vap}} / (C_{v(\text{gas})}(T_2 - T_1)) = 2,80$   
 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$        $\text{COP} = \Delta H_{\text{vap}} / (C_{v(\text{gas})}(T_2 - T_1)) = 1,59$   
 nein
- h)  $T_0 = 10,4 + 1114 / (4,87 - \lg p_1) = 264 \text{ K}$   
 $\Delta V = (vRT_1 / p_1) - (xvRT_0 / p_1) = 6,7 \text{ L}$   
 $Q = v(1-x)(\Delta H_{\text{vap}} - RT_{\text{vap}} + (C_{v(\text{gas})} - C_{v(\text{liq})})(T_0 - T_{\text{vap}})) + vC_{v(\text{gas})}(T_1 - T_0) + p_1\Delta V = 19,8 \text{ kJ}$   
 oder  
 $Q = v(1-x)(\Delta H_{\text{vap}} + (C_{v(\text{gas})} + R - C_{v(\text{liq})})(T_0 - T_{\text{vap}})) + v(C_{v(\text{gas})} + R)(T_1 - T_0) = 19,8 \text{ kJ}$
- i)  $W = vC_{v(\text{gas})}(T_2 - T_1) = 3,15 \text{ kJ}$        $\text{COP} = Q/W = 6,3$
- j) Die inneren Energien der Kühlmittel sind in den Punkten 1 und 3 gleich.  
 $\Rightarrow x \cdot (\Delta H_{\text{vap}} - RT_{\text{vap}} + (C_{v(\text{gas})} - C_{v(\text{liq})})(T_0 - T_{\text{vap}})) + C_{v(\text{liq})}(T_0 - T_3) = 0, \quad \Rightarrow T_3 = 298 \text{ K.}$
- k) iii

#### Lösung Beispiel 4      Zustandsdiagramme

- a)  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ : Gas  $\longrightarrow$  festes  $\text{CO}_2$   
 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ : Gas  $\longrightarrow$  flüssiges  $\text{CO}_2$   $\longrightarrow$  festes  $\text{CO}_2$   
 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ : Gas, bei hohen Drücken als überkritisch bezeichnet, kein Phasenübergang.
- b) Gar nicht. Alle Zustände bei 1,013 bar und beliebiger Temperatur liegen außerhalb des für flüssiges  $\text{CO}_2$  stabilen Bereichs.
- c) In Gasflaschen liegt  $\text{CO}_2$  als Flüssigkeit vor, die im Gleichgewicht mit gasförmigen  $\text{CO}_2$  steht.  
 Die Druckskala ist logarithmisch aufgetragen. Interpoliert man und rechnet den Logarithmus um, erhält man  $\sim 60 \text{ bar}$  (genauer Wert: 57,5 bar). Nur jeder Wert zwischen 50 und 70 bar wird als richtig anerkannt.  
 Auch wenn sich der Inhalt der Flasche dem Ende nähert, bleibt der Dampfdruck der noch vorhandenen Flüssigkeit konstant bei 57,5 bar. Man kann den Restgehalt an  $\text{CO}_2$  z.B. durch Wägung der Flasche und Vergleich des Gewichts mit dem Leergewicht der Flasche feststellen.
- d) In Phasendiagrammen trennen Linien die Gebiete, in denen die einzelnen Phasen stabil sind. Bei den Bedingungen, die auf den Linien vorliegen, herrscht Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phasen. Diese Linien kann man als Funktion auffassen:  $p = f(T)$ .  
 Der Term  $\frac{dp}{dT}$  gibt dann die Steigung dieser Funktion an.
- e) In der Gleichung  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$  sind  $T = 350,73 \text{ K}$  und

$$\Delta V = (163,3 - 161,0) \text{ cm}^3/\text{mol} = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

Nähert man die Phasengrenze durch eine Gerade an, kann man die Steigung berechnen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(101,3-1,013) \cdot 10^5 \text{ Pa}}{(351,26-350,75) \text{ K}} \quad \frac{dp}{dT} = 19,66 \cdot 10^6 \text{ Pa/K}$$

$$\Rightarrow \Delta H = 19,66 \cdot 10^6 \text{ Pa/K} \cdot 350,73 \text{ K} \cdot 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\Delta H = 15,9 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa/mol} = 15,9 \text{ kJ/mol} \quad (1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Nm/m}^3 = 1 \text{ J/m}^3)$$

Es handelt sich nur um eine Annäherung, da die Funktion keine Gerade darstellen muss und damit die Steigung nur näherungsweise bestimmt werden kann.

- f) In der Gleichung  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}$  gibt  $\frac{dp}{dT}$  die Steigung der Phasengrenze an. Diese ist für die Grenze zwischen Flüssigkeit und Feststoff negativ.  $\Delta H$  als Schmelzwärme muss zugeführt werden, ist also ebenso wie die Temperatur positiv.

$$\Rightarrow \Delta V = V_{\text{Flüssigkeit}} - V_{\text{Feststoff}} < 0 \quad \Rightarrow \quad V_{\text{Flüssigkeit}} < V_{\text{Feststoff}}$$

Die Molvolumina verhalten sich umgekehrt proportional zu den Dichten  $\Rightarrow \rho_{\text{Flüssigkeit}} > \rho_{\text{Feststoff}}$

oder rechnerisch

$$\rho_{\text{Flüssigkeit}} = \frac{M}{V_{\text{Flüssigkeit}}}$$

$$\Rightarrow V_{\text{Flüssigkeit}} = \frac{M}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}}$$

$$\rho_{\text{Feststoff}} = \frac{M}{V_{\text{Feststoff}}}$$

$$\Rightarrow V_{\text{Feststoff}} = \frac{M}{\rho_{\text{Feststoff}}}$$

$$\frac{M}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}} < \frac{M}{\rho_{\text{Feststoff}}}$$

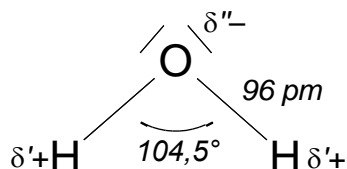
$$\Rightarrow \frac{1}{\rho_{\text{Flüssigkeit}}} < \frac{1}{\rho_{\text{Feststoff}}}$$

$$\Rightarrow \rho_{\text{Feststoff}} < \rho_{\text{Flüssigkeit}}$$

## Lösungen Beispiel 5

## Wasser

a)

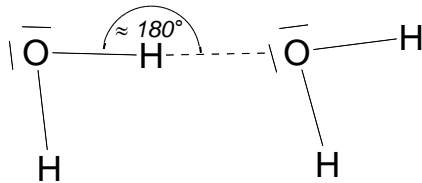


b) Das VSEPR-Modell macht folgende Annahmen:

1. Elektronenpaare stoßen sich ab versuchen den größtmöglichen Abstand voneinander einzunehmen.
2. Die Abstoßung zwischen zwei freien Elektronenpaaren ist größer als zwischen einem freien und einem bindenden Elektronenpaar.
3. Die Abstoßung zwischen einem freien und einem bindenden Elektronenpaar ist größer als die zwischen zwei bindenden Elektronenpaaren.
4. Die Abstoßung zwischen bindenden Elektronenpaaren ist am geringsten.
5. Mehrfachbindungen werden wie Einfachbindungen behandelt.
6. Die Abstoßung zwischen bindenden Elektronenpaaren ist umso geringer, je elektronegativer die an das Zentralatom gebundenen Atome sind.

Im Wassermolekül befinden sich am Sauerstoffatom zwei freie und zwei bindende Elektronenpaare, woraus als Grundstruktur ein Tetraeder resultiert. Zwischen den beiden freien Elektronenpaaren ist die Abstoßung größer als zwischen zwei bindenden Elektronenpaaren bzw. einem bindenden und freien Elektronenpaar (Annahmen 2, 3 und 4). Daher ist der Winkel zwischen den bindenden Elektronenpaaren relativ zum regelmäßigen Tetraeder verringert.

- c) Die Anordnung ist bevorzugt linear, d. h. der Winkel O-H...O liegt nahe bei 180°

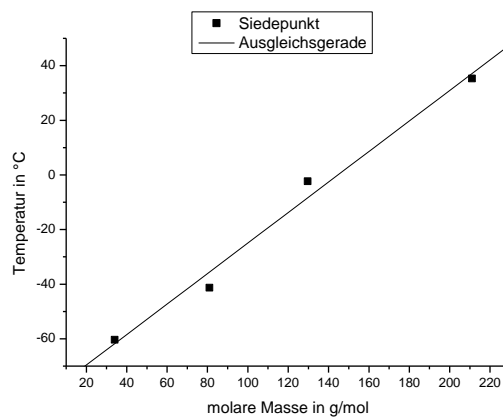
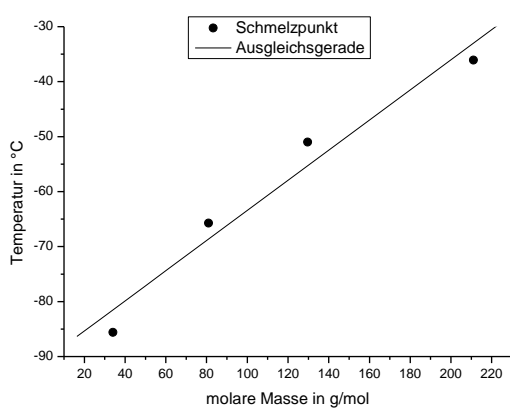


- d) H<sub>2</sub>O Dihydrogenmonooxid, Wasser  
 H<sub>2</sub>S Schwefelwasserstoff, Dihydrogenmonosulfid, (Mono)Sulfan  
 H<sub>2</sub>Se Selenwasserstoff, (Mono)Selan, Dihydrogenmonoselenid  
 H<sub>2</sub>Te Tellurwasserstoff, (Mono)Tellan, Dihydrogenmonotellurid  
 H<sub>2</sub>Po Poloniumwasserstoff, (Mono)Polan

- e)

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te	H <sub>2</sub> Po
Fp. in °C	<b>Fp<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b>	-85,6	-65,7	-51,0	-36,1
Kp. in °C	<b>Kp<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b>	-60,3	-41,3	-2,3	35,3
M in g/mol	18,01	34,08	80,98	129,62	211,02

(Anmerkung: Für Polonium wurde eine molare Masse von 209 angenommen. Da es sich um ein radioaktives Element handelt, besteht die Möglichkeit, dass die Massen von anderen Isotopen verwendet werden und zu einem etwas anderen Ergebnis führen.)



$$Y = A + B \cdot X$$

Schmelzpunkt:

Siedepunkt:

$$F_p = -90,82 \text{ °C} + 0,274 \text{ °C} \cdot \text{mol/g} \cdot M \quad K_p = -80,78 \text{ °C} + 0,5585 \text{ °C} \cdot \text{mol/g} \cdot M$$

$$M = 18,01 \text{ g/mol}$$

$$F_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = -85,9 \text{ °C}$$

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = -70,7 \text{ °C}$$

Werden die Werte in K ermittelt, ergeben sich folgende Werte für A 182,33 K bzw. 192,37 K und die Temperaturen 187,3 K bzw. 202,4 K.)

f) ausgewählte Beispiele sind:



vgl. z. B. T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50-80.

g) Anomalien:

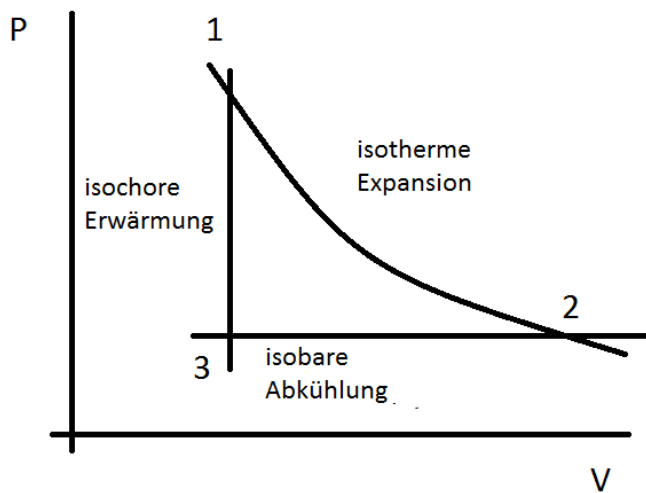
- Beim Gefrieren nimmt die Dichte des Wassers ab und es tritt eine Volumenvergrößerung von etwa 9 % auf, das Wasser dehnt sich aus.
- Bei flüssigem Wasser erhöht sich die Dichte mit zunehmender Temperatur bis zu einer Temperatur von 4 °C. Ab dieser Temperatur nimmt sie dann erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab.

Beispiele für Konsequenzen:

- Geschlossene Gefäße/Rohre etc., die Wasser/wässrige Lösungen enthalten, können beim Gefrieren platzen.
- Gesteinserosion bei tiefen Temperaturen
- Schäden an Straßen, Pflastern im Winter
- Fische/Wasserlebewesen können im Winter überleben, da Wasser mit einer Temperatur von 4 °C nach unten sinkt.
- Eis schwimmt auf Wasser.
- Gewässer frieren von oben nach unten zu.

## Lösung Beispiel 6      Kreisprozess

a)



b)

Punkt 1:  $V = 10 \text{ L}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{10 \text{ L}} = 249,43 \text{ kPa}$$

Punkt 2:  $V = 20 \text{ L}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{20 \text{ L}} = 124,72 \text{ kPa}$$

Punkt 3:  $V = 10 \text{ L}$ ,  $p = 124,72 \text{ kPa}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$

$$T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R} = \frac{124,72 \text{ kPa} \cdot 10 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 150 \text{ K}$$

c)

Schritt 2: Isobar

$$W_2 = -p \cdot \Delta V = 124,72 \text{ kPa} \cdot (20 \text{ L} - 10 \text{ L}) = 1,24 \text{ kJ}$$

Schritt 3: Isochor  $\Rightarrow W_3 = 0$

Gesamt:  $W_{\text{ges}} = W_1 + W_2 + W_3 = -1,73 \text{ kJ} + 1,24 \text{ kJ} + 0 = -0,49 \text{ kJ}$

d)

$$dU = C_p dT$$

$$\Delta U = \frac{5}{3} \cdot R \cdot \Delta T = \frac{5}{3} \cdot 8,314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 150 \text{ K} = 2,08 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \frac{5}{3} R \Delta T = \frac{5}{3} * 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} * 150 \text{ K} = 2.08 \text{ kJ}$$