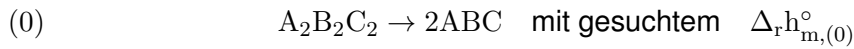


Aufgabe 4 F21 (Teil A 8 Punkte)

A) Betrachten Sie die im Folgenden beschriebenen Reaktionen zwischen Molekülen, die aus den Elementen A, B und C zusammengesetzt sind:

Zur Bestimmung der molaren Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r h_{m,(0)}^\circ$ der Zerfallsreaktion



werden durch kalorimetrische Messungen bei Standarddruck p° die molare Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r h_{m,(1)}^\circ$ der Reaktion (1) von Molekülen ABC mit C_2 zu Produkten AC_2 und BC und die molare Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r h_{m,(2)}^\circ$ der Reaktion (2) von Molekülen $A_2B_2C_2$ zu den gleichen Produkten AC_2 und BC bei stets stöchiometrischen Stoffmengenverhältnissen der Edukte bestimmt. Die Messungen liefern die Wärmemengen $q_{w,(1)}$ und $q_{w,(2)}$ pro Mol Formelumsatz von ABC bzw. $A_2B_2C_2$, die bei der jeweiligen Reaktion an ein Wärmebad abgegeben werden.

Geg.: h_{m,AC_2}° , $h_{m,BC}^\circ$, $q_{w,(1)}$, $q_{w,(2)}$ mit $q_{w,(1)}, q_{w,(2)} > 0$

Ges.:

- Wie groß sind die molaren Standard-Reaktionsenthalpien der Reaktionen (1) und (2). Sind diese exotherm oder endotherm? Begründen Sie Ihre Antwort!
- Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r h_{m,(0)}^\circ$ der Zerfallsreaktion (0)!
- Berechnen Sie die molaren Standard-Bildungsenthalpien $h_{m,ABC}^\circ$ und $h_{m,A_2B_2C_2}^\circ$!

Aufgabe 4 F21 (Teil B 21 Punkte)

a) Es ist:

$$\Delta_r h_m^\circ = h_{m,M_{n+1}}^*(p^\circ, T) - (h_{m,M_n}^*(p^\circ, T) + h_{m,M}^*(p^\circ, T))$$

$$\Delta_r s_m^\circ = s_{m,M_{n+1}}^*(p^\circ, T) - (s_{m,M_n}^*(p^\circ, T) + s_{m,M}^*(p^\circ, T))$$

Ferner gilt:

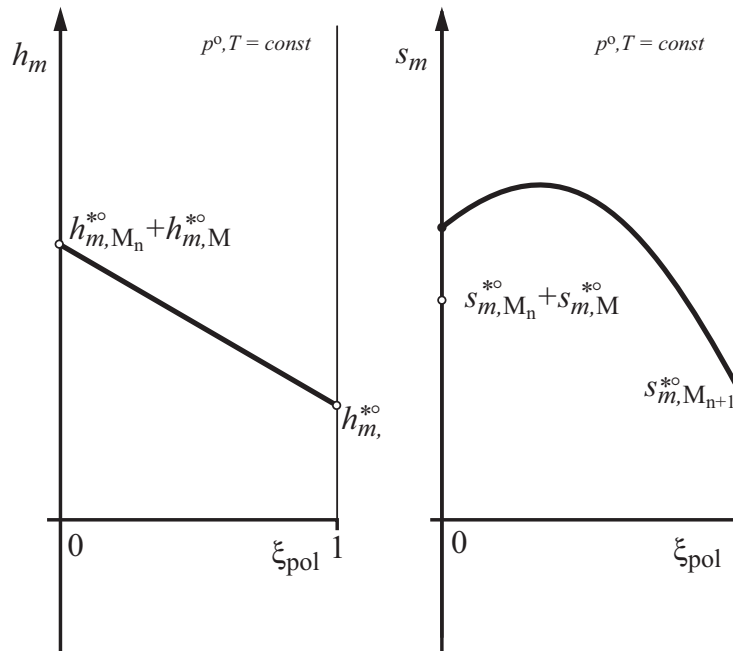
$$\Delta_r g_m^\circ = \Delta_r h_m^\circ - T \Delta_r s_m^\circ$$

b) Aus Aufgabenstellung für Polymerisation:

- exotherm $\Rightarrow \Delta_r h_m^\circ(T) < 0$
- höhere Ordnung $\Rightarrow \Delta_r s_m^\circ(T) < 0$
- Rückreaktion: Umkehrung der Vorzeichen

Polymerisation:			Depolymerisation:		
$\Delta_{r,P} h_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,P} h_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,P} h_m^\circ < 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,D} h_m^\circ < 0$
$\Delta_{r,P} s_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,P} s_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,P} s_m^\circ < 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ > 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ = 0$	$\Delta_{r,D} s_m^\circ < 0$

c) siehe Abb.



d) Zwischen den Konzentrationen und der Gleichgewichtskonstanten besteht unter Berücksichtigung der Bruttoreaktionsgleichung (siehe Aufgabenstellung) der Zusammenhang:

$$K \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{-\sum v_i} = \frac{X_{M_{n+1}}}{X_{M_n} X_M} \quad \text{mit} \quad \sum v_i = -1$$

und

$$X_M = \frac{n_M}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}, \quad X_{M_n} = \frac{n_{M_n}}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}, \quad X_{M_{n+1}} = \frac{n_{M_{n+1}}}{n_{M_{n+1}} + n_{M_n} + n_M}.$$

e) Es gilt ferner

$$\ln K = - \frac{\Delta g_m^{*o}}{\mathcal{R} T}$$

und

$$dn_{M_{n+1}} \stackrel{!}{=} d\xi_{\text{pol}} \Rightarrow n_{M_{n+1}} = +\xi_{\text{pol}} + n_{M_{n+1},0} = \xi_{\text{pol}}$$

$$dn_{M_n} = -d\xi_{\text{pol}} \Rightarrow n_{M_n} = -\xi_{\text{pol}} + n_{M_n,0}$$

$$dn_M = -d\xi_{\text{pol}} \Rightarrow n_M = -\xi_{\text{pol}} + n_{M,0}$$

f) Im Gleichgewicht ist:

$$dg_m = dh_m - T ds_m \geq 0$$

bzw.

$$\frac{dh_m}{ds_m} = \frac{-dh_m}{-ds_m} = T_C \geq T$$

Im Gleichgewicht ist mit $p = p^\circ$ auch

$$\ln K = \ln \left(\frac{X_{M_{n+1}}}{X_{M_n} X_M} \right) = - \frac{\Delta_r h^{*o_m}}{\mathcal{R} T} - \frac{\Delta_r s^{*o_m}}{\mathcal{R}}$$

bzw.

$$T_C = \frac{-\Delta_r h_m^\circ}{-\Delta_r s_m^\circ + \mathcal{R} \ln K}$$