

20083

### Aufgabe 1: Der Joule-Prozeß

Der Joule-Kreisprozeß ist der Vergleichsprozeß von Gasturbinenanlagen. Er setzt sich vereinfacht aus folgenden Teilschritten zusammen:

1. Reversible adiabatische Kompression des Arbeitsmediums in einem Kompressor von Druck  $p_1$  nach  $p_2$ .
2. Isobare Wärmezufuhr im Arbeitsmedium durch Verbrennen von eingedüstem Kraftstoff.
3. Reversible adiabatische Expansion des Arbeitsmediums in einer Turbine.
4. Isobare Abkühlung des Arbeitsmediums auf die Eingangstemperatur.

Arbeitsmedium sei Luft ( $c_p=29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , Adiabatenexponent  $\gamma=1.4$ ), die als ideales Gas angenommen werden soll. Die Eingangstemperatur  $T_1$  sei 300 K, der Eingangsdruck  $p_1$  sei 1013 hPa.

- A) Skizzieren Sie den Joule-Prozeß in einem pV- und einem TS-Diagramm!  
 B) Zeigen Sie, daß für das Druckverhältnis in Teilschritt 1 gilt:

$$\psi = \frac{p_2}{p_1} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

Geben Sie für  $\psi=20$  die Drücke und Temperaturen in den jeweiligen Teilschritten an, wenn die auf 1 mol Arbeitsmedium bezogene zugeführte Wärme  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  beträgt. Wie groß ist die abgegebene Wärmemenge?

- C) Die an den Generator übertragene Arbeit ergibt sich aus der Differenz von abgegebener und zugeführter Wärmemenge. Zeigen Sie, daß für den thermischen Wirkungsgrad beim Joule-Prozeß gilt:

$$\eta_m = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Wie groß ist demnach der Wirkungsgrad für ein Druckverhältnis von  $\psi=20$ ?

### Aufgabe 2: Die Entropie

- A) Berechnen Sie die molare Entropie eines idealen einatomigen Gases, dessen Temperatur von 300 K auf 600 K erhöht und gleichzeitig von  $20 \text{ dm}^3$  auf  $50 \text{ dm}^3$  expandiert wird!  
 B) Luft ist eine Mischung, die sich bekanntlich aus 75.5%  $\text{N}_2$ , 23.2%  $\text{O}_2$  und 1.3% Ar zusammensetzt. Wie groß ist die Entropieänderung, wenn man 1 mol Luft aus ihren Bestandteilen herstellt?  
 C) Berechnen Sie die Entropie eines ideal kristallisierten Festkörpers, dessen spezifische Wärme bei konstantem Druck und einer Temperatur von 10 K zu  $c_p=0.43 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  gemessen wurde. Berücksichtigen Sie dabei die Tieftemperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme gemäß dem Debye-Gesetz

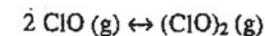
$$c_p = a T^3$$

### Aufgabe 3: Phasenübergänge reiner Substanzen

Ehe die Schädlichkeit von Freon-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) für die Ozonschicht nachgewiesen wurde, wurde dieser FCKW häufig als Dispergiermittel in Haarspraydosen eingesetzt. Die Standardverdampfungsenthalpie und der Siedpunkt unter Normaldruck dieser Substanz ist  $\Delta_v H = 20.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $T_s = -29.2^\circ\text{C}$ . Berechnen Sie den Druck, den eine Haarspraydose mit Freon-12 aushalten muß, wenn sie in die Sonne gestellt wird und sich dabei auf  $40^\circ\text{C}$  erwärmt.  $\Delta_v H$  soll dabei als temperaturunabhängig angenommen werden.

### Aufgabe 4: Bestimmung von Reaktionsenthalpien und -Entropien

Im Zusammenhang mit der Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre der Antarktis wird angenommen, daß die Dimerisierung von ClO eine bedeutende Rolle spielt. Folgende Gleichgewichtskonstanten wurden für die Reaktion



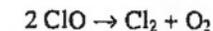
in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen:

| T [K] | 233                | 248                | 258                | 268                | 273                | 280                | 288                | 295                | 303                |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| K     | $4.13 \times 10^8$ | $5.00 \times 10^7$ | $1.45 \times 10^7$ | $5.37 \times 10^6$ | $3.20 \times 10^6$ | $9.62 \times 10^5$ | $4.28 \times 10^5$ | $1.67 \times 10^5$ | $7.02 \times 10^4$ |

- A) Formulieren Sie das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion!  
 B) Bestimmen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^0$  und die Standard-Reaktionsentropie  $\Delta_r S^0$  aus diesen Daten durch eine geeignete graphische Auftragung der Meßdaten.  
 C) Berechnen Sie aus Ihrem Ergebnis Werte für die molare Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H$  von  $(\text{ClO})_2$  und dessen molare Standardentropie  $S^0$  unter der Annahme, daß  $\Delta_f H^0(\text{ClO}) = +101.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $S^0 = 226.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  beträgt.

### Aufgabe 5: Reaktionskinetik

Das Radikal ClO zerfällt sehr schnell in  $\text{Cl}_2$  und  $\text{O}_2$  gemäß der Reaktion



Folgende experimentellen Meßdaten wurden erhalten:

| t in $10^{-3} \text{ s}$                        | 0.12 | 0.62 | 0.96 | 1.60 | 3.20 | 4.00 | 5.75 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| $[\text{ClO}]$ in $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ | 8.49 | 8.09 | 7.10 | 5.79 | 5.20 | 4.77 | 3.95 |

- A) Nehmen Sie an, daß die Reaktionsordnung bezüglich ClO von zweiter Ordnung ist. Formulieren Sie das Reaktionsraten-Konzentrationsgesetz und leiten Sie durch explizite Integration das zugehörige Konzentrations-Zeit-Gesetz ab.  
 B) Bestimmen Sie durch eine geeignete Auftragung von  $[\text{ClO}]^{-1}$  gegen die Zeit die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion sowie die Ausgangskonzentration  $[\text{ClO}]_{t=0}$ .  
 C) Nach welcher Zeit hat sich die Ausgangskonzentration der Radikale halbiert?