

# PCI PVK Übungsaufgaben

Janik Schüttler  
janiks@ethz.ch

ETH Zurich — 14. Juni 2019

Dieses Skript beinhaltet Übungsaufgaben für den PCI-Teil des PC-PVKs im FS19. Die meisten Aufgaben sind angepasste ehemalige Prüfungsaufgaben von Prof. Riek und angepasste Übungsaufgaben von Prof. Riek und Prof. Merkt verwendet. Angepasst heisst hierbei, dass ich die ursprünglichen Aufgaben als Vorlage verwendet, teilweise gekürzt und ggf. um neue Aufgabenteile erweitert habe. Ich hoffe, dabei nicht zu viele keine Fehler eingebaut zu haben. Stammen die Fragen zumindest fast original so aus ehemaligen Prüfungen, habe ich die maximal erreichbare Anzahl Punkte vermerkt.

Die meisten der folgenden Angaben finden sich auf jeder Prüfung und sollen auch verwendet werden. Wenn euch in der Prüfung ein Zahlenwert fehlt, kann es gut sein, dass ihr ihn in dieser Tabelle findet.

Avogadro-Konstante	$N_A$	$6.02214 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
Boltzmannkonstante	$k_B$	$1.38066 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
Gaskonstante	$R$	$8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
Elementarladung	$e_0$	$1.60218 \times 10^{-19} \text{C}$
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0$	$8.85419 \times 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$
Faraday-Konstante	$F$	$9.64853 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
Dichte von Wasser	$\rho_{H_2O}$	$998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Viskosität von Wasser	$\eta_{H_2O}$	$0.9 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$
durchschnittliche Lipiddichte	$\bar{\rho}_{Lipid}$	$1.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchschnittliche Proteindichte	$\bar{\rho}_{Prot}$	$1.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchschnittliche Detergenzdichte	$\bar{\rho}_{Detergenz}$	$1.12 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchsch. spezif. Volumen eines Proteins	$\bar{V}_{Prot}$	$0.73 \pm 0.02 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
durchsch. Gewicht einer Aminosäure	$\bar{m}_{As}$	115 Da
Kalorie	cal	1 cal = 4.18 J
Masseneinheit Dalton	Da	1 Da = $1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$
spezifische Wärmekapazität von Wasser	$c_{P,H_2O}$	$4190 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$
Millimeter-Quecksilbersäule	mmHg	1 mmHg = 133 Pa

# 1 Gleichgewicht und ideale Gasgleichung

## 1.1 Halgenverbindungen

Wir betrachten einen Kolben, in dem sich eine Anfangsmischung von 10 g  $Cl_2(g)$ , 25 g  $Br_2(g)$  und 20 g  $I_2$  bei einer Temperatur von 500 K befindet. Dabei stellen sich die folgenden Gleichgewichte ein.



Berechnen Sie das Volumen der Anfangsmischung bei einer Temperatur von 500 K und einem Druck von  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ . Treffen Sie eine geeignete Näherung.

## 1.2 Mischung von Stickstoff und Wasserstoff (FS14)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Ein geschlossener Zylinder, der in einem Temperaturbad mit  $T = 300 \text{ K}$  liegt, ist durch eine Trennwand in zwei gleichgrosse Kompartimente mit Volumen 1 L aufgeteilt. Die Wand sei am Anfang fixiert und undurchlässig. Im linken Kompartiment hat es 28 g gasförmigen  $N_2(g)$  (Die Atommasse von Stickstoff ist 14 u und  $N_2(g)$  sei ein ideales Gas) und im rechten Kompartiment hat es 6 g Wasserstoff  $H_2(g)$  (Die Atommasse von Wasserstoff ist 1 u und  $H_2(g)$  sei auch ein ideales Gas). Der Zylinder zusammen mit dem Temperaturbad umfassen ein abgeschlossenes System.

- Machen Sie eine Zeichnung des beschriebenen Systems. (1.5 P)
- Wie viele Moleküle hat es im ganzen Zylinder (nicht in Einheiten von mol)? (1 P)
- Wie gross ist der Druckunterschied zwischen beiden Kompartimenten? (2 P)
- Herrscht ein Gleichgewicht trotz des Druckunterschieds?

Jetzt wird die Arretierung gelöst und die Wand bewegt sich frei und reversibel bei konstanter Temperatur.

- Berechnen Sie das Volumen in beiden Kompartimenten des Zylinders nachdem das System wieder ein Gleichgewicht eingestellt hat. (2 P)
- Berechnen Sie den Druck der Kompartimente. Braucht es spezielle Behälter, um dieses Experiment zu studieren? (1.5 P)
- Angenommen Sie würden beide Teilsysteme verdoppeln. Wie werden sich Druck, Temperatur, Volumen, Konzentration verändern? Wie nennt man solche Grössen?

## 1.3 Wasser im Gleichgewicht

Zwei Teilsysteme A und B werden unter isobaren Bedingungen miteinander ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Mit der Umgebung findet kein Wärmeaustausch statt. Bei System A handelt es sich um 10 kg flüssiges Wasser bei 1 bar und 300 K. Bei System B handelt es sich um  $1 \text{ m}^3$  Wasserdampf bei 1 bar und 500 K. Alle Phasen verhalten sich ideal.

- Wie stellen Sie als Experimentator fest, dass sich im vorliegenden Fall ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat?
- Berechnen Sie die Wassermengen  $n_A$  und  $n_B$ , welche jeweils in System A und B vorliegen.
- In welchem Aggregatzustand wird sich das Wasser im Gleichgewicht befinden?
- Berechnen Sie das Anfangsvolumen  $V_A$  und das Endvolumen  $V_E$ .

#### 1.4 Verbrennung von Propen (FS16)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Für die Verbrennung von Propen werden zwei Kompartimente bei einer Temperatur von 400 K bereitgestellt, die mit einer arretierten Wand verbunden sind. Im Linken mit Volume 1 l habe es  $1 \mu\text{M}$  Propen und im Rechten  $4.5 \mu\text{M}$  Sauerstoff.

- Wie gross muss das rechte Kompartiment sein, damit in beiden Kompartimenten der gleiche Druck und die gleiche Temperatur herrschen? (1.5 P)
- Wie gross ist der Druck? (1.5 P)
- Welche mittlere Geschwindigkeiten haben die verschiedenen Gasmoleküle bei 400 K? (2 P)
- Jetzt wird die Arretierung gelöst und die Wand zwischen den beiden Kompartimenten bewegt sich frei und reversibel bei konstanter Temperatur. Beschreiben Sie qualitativ, was passiert (mit Begründung). (1 P)

## 2 Der 1. Hauptsatz

- Energie-Erhaltung: Der 1. Hauptsatz
- Wärmekapazitäten
- Isotherme, isochore, isobare und adiabatische Prozesse

### 2.1 Theoriefragen

- Beschreiben Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik mit eigenen Worten. (2 P)
- Beschreiben Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik sowohl für ein geschlossenes als auch ein abgeschlossenes System mit Worten. (2 P)
- Wie lautet der 1. Hauptsatz der Thermodynamik für isotherme, isochore, isobare und adiabatische Prozesse?

### 2.2 Die Hauptsatz für isotherme, isochore, isobare und adiabatische Prozesse

Bestimmen Sie  $\Delta u$ ,  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta h$  und  $\Delta s$  für die folgenden Prozesse:

- Isotherm
- Isochor
- Isobar
- Adiabatisch

### 2.3 Wärmekapazitäten

Ein Zylinder enthält 1 mol eines Gases  $X$  mit einer Wärmekapazität von  $C_v = 75 \text{ J/K/mol}$ ,  $C_p = 50 \text{ J/K/mol}$  bei einer Temperatur von 200 K.

- Wie sind  $C_v$  und  $C_p$  allgemein definiert?

- b) Das Gas wird bei konstantem Volumen auf  $T = 400\text{ K}$  erwärmt. Berechnen Sie die benötigte Energiemenge.
- c) Das Gas wird bei konstantem Druck auf  $T = 400\text{ K}$  erwärmt. Berechnen Sie die benötigte Energiemenge.

## 2.4 Gase: Mischung und Kompression (HS15)

[LINK ZUR PRÜFUNG] 1 mol eines idealen Gases bei  $T = 300\text{ K}$  werde in einen Behälter von  $1\text{ m}^3$  Volumen gebracht. Wie weit lässt sich das Gas komprimieren, wenn zur Leistung der notwendigen Arbeit die Energie (netto) von 1 kcal zur Verfügung steht? Die Temperatur wird durch ein Wärmebad konstant gehalten und der Prozess soll reversibel verlaufen. (4 P)

## 2.5 Wasser im Gleichgewicht, Fortführung von 1.3

Zwei Teilsysteme A und B werden unter isobaren Bedingungen miteinander ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Mit der Umgebung findet kein Wärmeaustausch statt. Bei System A handelt es sich um 10 kg flüssiges Wasser bei 1 bar und 300 K. Bei System B handelt es sich um  $1\text{ m}^3$  Wasserdampf bei 1 bar und 500 K. Alle Phasen verhalten sich ideal.

Verwenden Sie die folgenden thermodynamischen Daten für Wasser, welche im Rahmen dieser Aufgabe als temperaturunabhängig angenommen werden:

$M$	$\rho$ (l)	$c_p$ (l)	$c_p$ (g)	$\Delta_v H$	$T_v$
18.02 g/mol	1000 kg/m <sup>3</sup>	75.87 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	37.41 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	40.66 kJ/mol	373.15 K

- a) Geben Sie das Vorzeichen (+/-/0) der folgenden Prozessgrößen des Gesamtsystems für die Gleichgewichtseinstellung an:  $\Delta p$ ,  $\Delta V$ ,  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U_{tot}$ ,  $\Delta S_{tot}$ .
- b) Angenommen Sie wüssten bereits, dass die Gleichgewichtstemperatur zwischen 300 K und 350 K liegt. Beschreiben Sie den Prozess vom sowohl vom flüssigen Wasser zur Gleichgewichtstemperatur als auch den Prozess vom Wasserdampf zur Gleichgewichtstemperatur.
- c) Berechnen Sie die Temperatur im Gleichgewicht.
- d) Berechnen Sie  $W$  und  $\Delta U_{tot}$ .

## 3 Der 2. Hauptsatz und Carnot-Zyklus

### 3.1 Theoriefragen

- a) In praktisch jedem Lehrbuch wird der Carnot-Kreisprozess zur Erklärung des zweiten Hauptsatzes beigezogen. Welches ist die Kernaussage, die Sadi Carnot mit seinem Zyklus gemacht hat? (1 P)
- b) Wieso ist der Carnot-Zyklus so wichtig für die Thermodynamik? (2 P)
- c) Wieso kann der Wirkungsgrad einer Maschine nie 100% sein?
- d) Wie kann man die Volumenarbeit in einem pV-Diagramm eines Carnot-Zyklus abgelesen werden?

### 3.2 Die Stirlingmaschine (FS14)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Eine Stirling-Maschine ist eine geschlossene Wärmekraftmaschine, die analog zu einer Carnot-Maschine funktioniert. Diese Maschine beruht auf einem thermodynamischen Zyklus, in welchem  $n$  mol eines Gases den folgenden Kreisprozess durchlaufen. Der Prozess beginnt mit Zustand 1 mit dem Volumen  $V_1 = V_D$  und der Temperatur  $T_1 = T_A$ :

**Schritt A, Zustand 1  $\rightarrow$  2** reversible isotherme Expansion in Kontakt mit einem heißen Wärmebad der Temperatur  $T_A$  (Endvolumen  $V_2 = V_B$ , Endtemperatur  $T_2 = T_A$ )

**Schritt B, Zustand 2  $\rightarrow$  3** isochore Abkühlung durch Kontakt mit einem kalten Wärmebad der Temperatur  $T_C$  (Endvolumen  $V_3 = V_B$ , Endtemperatur  $T_3 = T_C$ )

**Schritt C, Zustand 3  $\rightarrow$  4** reversible isotherme Kompression in Kontakt mit dem kalten Wärmebad der Temperatur  $T_C$  (Endvolumen  $V_4 = V_D$ , Endtemperatur  $T_4 = T_C$ )

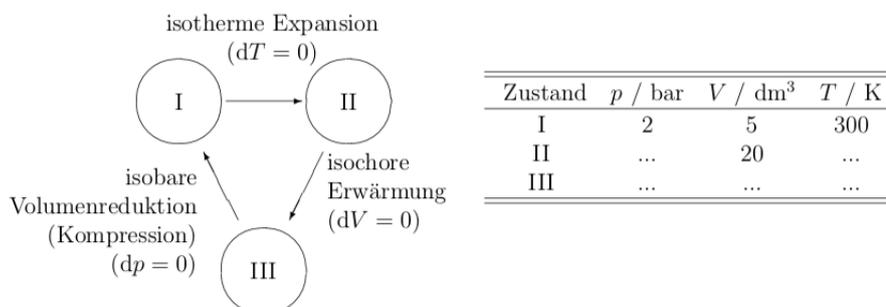
**Schritt D, Zustand 4  $\rightarrow$  1** isochore Erwärmung durch Kontakt mit dem heißen Wärmebad der Temperatur  $T_A$  (Endvolumen  $V_1 = V_D$ , Endtemperatur  $T_1 = T_A$ )

Die Parameter des Zyklus sind  $n$ ,  $T_A$ ,  $V_B$ ,  $T_C$ ,  $V_D$ , wobei  $T_A > T_C$  und  $V_B > V_D$ . Es wird angenommen, dass sich das Gas ideal verhält.

- Zeichnen Sie den betrachteten Kreisprozess schematisch in ein pV-Diagramm ein. Vermerken Sie die Zustände 1-4, sowie die Schritte A-D auf diesem Diagramm. (3 P)
- Erklären Sie, wo die gesamte Volumenarbeit, welche am System während des gesamten Kreisprozesses verrichtet wird, in diesem Diagramm abgelesen werden kann. (2 P)
- In welche Richtung muss die Maschine ablaufen, damit sie Arbeit leistet (mit Erklärung)? (2 P)
- Die Stirlingmaschine kann als ideales System betrachtet werden. In diesem Fall ist die maximale Effizienz gleich wie für einen idealen Carnot Zyklus. (Es hängt nur von den Temperaturen der zwei Wärmebäder ab). Um die Effizienz der Stirlingmaschine zu erhöhen, ist es besser die Temperatur des wärmeren Bades um  $10^\circ\text{C}$  zu erhöhen oder die Temperatur des kälteren Bades um  $10^\circ\text{C}$  zu verringern (mit Erklärung)? (1 P)

### 3.3 Reversibler Kreisprozess für ein einatomiges ideales Gas

Ein einatomiges ideales Gas durchlaufe den folgenden dreistufigen reversiblen Kreisprozess.



Für ein einatomiges ideales Gas ist die innere Energie  $U$  nur eine Funktion der Temperatur und der Stoffmenge

$$U = U(T, n) = U_0 + \frac{3}{2}nRT$$

- a) Berechnen Sie die Molzahl  $n$ .
- b) Bestimmen Sie  $p$ ,  $V$  und  $T$  für alle drei Zustände.
- c) Zeichnen Sie die dem Kreisprozess entsprechenden Kurven für  $p(V)$ ,  $V(T)$ ,  $p(T)$ .
- d) Zeichnen Sie in die  $p(V)$ -Kurve die Volumenarbeit ein.
- e) Berechnen Sie  $\Delta U$  für jeden Teilprozess sowie für den gesamten Prozess.
- f) Berechnen Sie die Wärmemenge  $Q$  für jeden Teilprozess sowie für den gesamten Prozess.
- g) Berechnen Sie die verrichtete Arbeit  $W$  für jeden Teilprozess sowie für den gesamten Prozess.

## 4 Noch mehr Zustandsänderungen

### 4.1 Theoriefragen

- a) Wie lautet die Adiabatangleichung (das Poissongesetz) und was beschreibt sie?

### 4.2 Energieänderungen und spontane Prozesse

Bestimmen Sie für die folgenden Prozesse die ausgetauschte Arbeit und Wärmemenge zwischen System und Umgebung. Sie dürfen annehmen, dass sich die Gase ideal verhalten. Die molaren Wärmekapazitäten für ein einatomiges ideales Gas bei konstantem Volumen bzw. konstantem Druck sind

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R$$

- a) 1 mol Ne (g) wird durch diathermanen Kontakt mit einem idealen Wärmereservoir mit  $T = 380$  K von 350 K auf  $T = 380$  K erhitzt. Während des Prozesses bleibt das Gasvolumen konstant.
- b) 1 mol Kr (g) wird durch diathermanen Kontakt mit einem idealen Wärmereservoir mit  $T = 380$  K von 350 K auf  $T = 380$  K erhitzt. Während des Prozesses bleibt das Gasdruck konstant.
- c) 1 mol He (g) expandiert isotherm und reversibel zum vierfachen Volumen. Der Anfangsdruck beträgt 2 bar und das System ist in diathermanem Kontakt mit einem idealen Wärmereservoir mit  $T = 380$  K.
- d) 1 mol Kr (g) expandiert adiabatisch und reversibel zum vierfachen Volumen. Die Anfangstemperatur beträgt  $T = 380$  K.
- e) 1 mol Ne (g) expandiert isotherm zum vierfachen Volumen gegen einen Aussendruck von 0.5 bar. Der Anfangsdruck beträgt 2 bar und das System ist in diathermanem Kontakt mit einem idealen Wärmereservoir mit  $T = 380$  K.
- f) 1 mol He (g) expandiert adiabatisch ins Vakuum (Aussendruck  $p_a = 0$  bar) zum vierfachen Volumen.

### 4.3 Ideales Gas, Energie und Entropie (HS14)

[LINK ZUR PRÜFUNG] 1 mol eines idealen Gases soll von seinem Ausgangszustand (Raumbedingungen, d.h.  $T = 300\text{ K}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ ) in einen bestimmten Endzustand überführt werden ( $T = 600\text{ K}$ ,  $p = 2\text{ bar}$ ). Der Prozess soll auf drei verschiedene Weisen durchgeführt werden:

**Weg A** Isotherme Kompression auf 2 bar, gefolgt von isobarer Erwärmung auf 600 K.

**Weg B** Umgekehrte Reihenfolge, d.h. isobare Erwärmung und anschliessende isotherme Kompression zum Endzustand.

**Weg C** Adiabatische Kompression auf 2 bar, mit anschliessender isobarer Erwärmung (oder Abkühlung) zur Endtemperatur von 600 K.

Die Wärmekapazität des Gases bei konstantem Druck beträgt  $C_p = 29\text{ J/K/mol}$ , womit für den Poisson-Koeffizienten  $\gamma$  gilt  $\gamma = C_p/C_v = 1.40$ .

- Skizzieren Sie die Druck-Temperatur Diagramme für die drei Prozesse. (1 P)
- Berechnen Sie die ausgetauschte Wärme  $q$  und mechanische Arbeit sowie die Änderung der inneren Energie  $\Delta u$  des System für den Prozess A. (4 P)
- Berechnen Sie  $q$ ,  $w$  und  $\Delta u$  für den Prozess B. (2 P)
- Berechnen Sie  $q$ ,  $w$  und  $\Delta u$  für den Prozess C. (4 P)

### 4.4 Isotherme, isochore und adiabatische Prozesse

Ein Mol eines einatomigen idealen Gases wird bei 400 K isotherm von 200 kPa auf 100 kPa expandiert. Für ein einatomiges ideales Gas ist die molare innere Energie  $U(T) = U_0 + \frac{3}{2}RT$ , d.h. nur eine Funktion der Temperatur.

- Berechnen Sie die bei der Gasexpansion ausgetauschte Arbeit, wenn der Aussendruck (i)  $p_{\text{ausser}} = p_{\text{innen}}$  bzw. (ii)  $p_{\text{ausser}} = 100\text{ kPa}$  beträgt.
- Welcher der Fälle (i) und (ii) entspricht einer reversiblen Durchführung des Prozesses?

Wir betrachten nun den Fall einer adiabatischen Expansion. Dabei wird ein Mol eines einatomigen idealen Gases adiabatisch von 200 kPa auf 100 kPa expandiert. Die Anfangstemperatur beträgt 400 K. Es werden wiederum die Fälle (i) und (ii) von oben unterschieden.

- Welches Gesetz beschreibt die reversible adiabatische Expansion eines einatomigen idealen Gases? Wie lautet es in diesem Fall? Welchen Wert trägt der zugehörige Koeffizient für einatomige ideale Gase?
- Welche Grössen  $p$ ,  $V$  und  $T$  bleiben bei einer reversible adiabatischen Expansion konstant? Begründen Sie Ihre Antwort kurz.
- Wie gross ist die Endtemperatur im Fall (i)?
- Wie gross ist die Endtemperatur im Fall (ii)?

### 4.5 Alle (!) Zustandsänderungen eines idealen Gases

Ein Zylinder mit Volumen  $V_A$  enthält ein Gas X bei einem Druck  $p_A$  und Temperatur  $T_A$ . Es findet ein Prozess statt, der die Grössen auf  $V_E$ ,  $p_E$ ,  $T_E$  verändert. Berechnen Sie jeweils  $\Delta u$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta q$  und  $\Delta w$  für die folgenden Prozesse.

- |                                |                                    |
|--------------------------------|------------------------------------|
| a) Isotherme Volumenänderung   | f) Isobare Temperaturänderung      |
| b) Isotherme Druckänderung     | g) Adiabatische Volumenänderung    |
| c) Isochore Temperaturänderung | h) Adiabatische Temperaturänderung |
| d) Isochore Druckänderung      | i) Adiabatische Druckänderung      |
| e) Isobare Volumenänderung     |                                    |

## 5 Entropieberechnung

### 5.1 Theoriefragen

- Was bedeutet es, dass die Entropie eine Zustandsfunktion ist?
- Ist die Entropie eine intensive oder extensive Grösse?
- Macht es für die Mischungsentropie einen Unterschied, ob Sie 1 Mol Wasser 10 Mol Ethanol zufügen, oder umgekehrt 1 Mol Ethanol 10 Mol Wasser zufügen? (HS14)

### 5.2 Ideales Gas, Energie und Entropie, Fortführung von 4.3 (HS14)

Zur Erinnerung: wir betrachten ein ideales Gas, das auf drei verschiedene Prozesse seinen Druck und seine Temperatur ändert.

- Welcher der drei Wege führt zu einer maximalen Entropie des Endzustandes? Beantworten Sie diese Frage qualitativ aufgrund Ihres theoretischen Wissens. (2 P)
- Belegen Sie nun Ihre Vorhersage numerisch, d.h. berechnen Sie die Entropie des Endzustandes in Abhängigkeit des Weges. (4 P)

### 5.3 Energieänderungen und spontane Prozesse, Fortführung von 4.2

Berechnen Sie die Entropieänderung des System und der Umgebung für alle in 4.2 gelisteten Situationen.

### 5.4 Mischung von Stickstoff und Wasserstoff. Fortführung von 1.2 (FS14)

- Um wieviel hat die Entropie zugenommen im rechten mit Wasserstoff gefüllten Kompartiment nachdem das System nach dem Lösen der Arretierung wieder ins Gleichgewicht gefunden hat? (2 P)
- Um wieviel nimmt die Entropie zu im gesamten Zylinder, wenn man statt die Arretierung der Trennwand zu lösen, die Trennwand rausnimmt und wartet, bis das System wieder in ein Gleichgewicht kommt (ohne die chemische Reaktion zu berücksichtigen)? (3 P)
- Wie gross ist die Entropieänderung, wenn man zuerst die Arretierung der Trennwand löst, das System ins Gleichgewicht kommen lässt und dann die Trennwand herausnimmt? (1 P)

### 5.5 Wasser im Gleichgewicht, Fortführung von 2.5

Berechnen Sie  $\Delta s_A$  und  $\Delta s_B$  für die Teilsysteme sowie  $\Delta s_{tot}$ .

## 5.6 Gefrieren von unterkühltem Wasser

Wir betrachten das Gefrieren von 100 g unterkühltem Wasser bei der Temperatur  $T = 269 \text{ K}$  und dem konstanten Druck von  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ . Dabei gilt im Temperaturbereich zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  für die Wärmekapazitäten von Wasser und Eis

$$C_p(\text{Eis}) = 38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
$$C_p(\text{Wasser}) = 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die molare Schmelzenthalpie von Eis bei  $273 \text{ K}$  und  $1 \text{ bar}$  beträgt  $\Delta_m H^\ominus = 6026 \text{ J/mol}$ . Die Umgebung kann als ideales Wärmebad bei  $T = 269 \text{ K}$  betrachtet werden.

- a) Bestimmen Sie die Wärmemenge, die es braucht, um 100 g Eis und 100 g unterkühltes Wasser von  $269 \text{ K}$  auf  $273 \text{ K}$  zu erwärmen.
- b) Bestimmen Sie die entsprechenden Entropieänderungen.
- c) Wie gross ist die Entropieänderung des Wasser beim Gefrieren bei  $269 \text{ K}$ ?
- d) Welche Wärmemenge wird beim Gefrieren des unterkühlten Wassers bei  $269 \text{ K}$  zwischen Wasser und Umgebung transferiert? Wird dabei die Wärme dem Wasser entzogen oder beigesteuert?
- e) Wie gross ist die Entropieänderung der Umgebung?
- f) Durch das Gefrieren des Wassers nimmt seine Entropie ab. Wieso läuft dieser Prozess trotzdem spontan ab?

## 6 Reaktionsthermodynamik

- Stoffumwandlungsprozesse, aka chemische Reaktionen
- Systeme von Reaktionen, lineare Abhängigkeiten
- $\Delta H$ ,  $\Delta_r H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta_r G$  und deren Tabellierung
- Satz von Hess
- Fundamentalgleichung  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

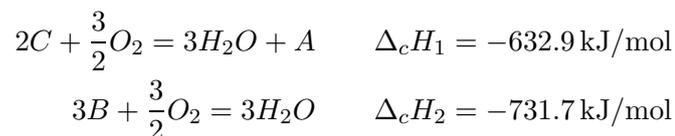
### 6.1 Theoriefragen

- Was ist der Zusammenhang zwischen  $\Delta H$  und  $\Delta_r H$ ? Gilt das analog für  $\Delta S$ ,  $\Delta_r S$  und  $\Delta G$ ,  $\Delta_r G$ ?
- Was besagt der Satz von Hess?
- Wann ist eine Reaktion exotherm/ endotherm? Was ist der Unterschied zu exergonen/ endergonen Reaktionen?
- Wie kann eine endotherme Reaktion trotzdem spontan ablaufen?

### 6.2 Unbekannte chemische Reaktion (HS15)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Ein Forscher hat einen Katalysator gefunden, welcher die Herstellung einer Verbindung C ermöglicht. Dabei entstehen aus einem Mol der Substanz A und drei Mol der Substanz B zwei Mol der Substanz C. Die Reaktion läuft in der Gasphase ab. Zur Einreichung der Patentschrift muss die Reaktion thermodynamisch charakterisiert werden. Die Namen der beteiligten Stoffe sind noch unter Verschluss.

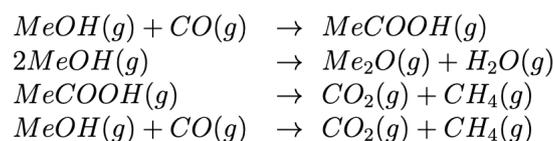
- Schreiben Sie die Reaktionsgleichung auf. (1 P)
- Die Bestimmung der Verbrennungsenthalpien ( $\Delta_c H$ ) bei 500 K und Standarddruck ergibt folgendes Ergebnis



Beachten Sie, dass A nicht verbrennt, sondern bei der Verbrennung des Produkts C entsteht. Bestimmen Sie die Enthalpie der Reaktion von A und B zu C mit Hilfe dieser Daten. (3 P)

### 6.3 Satz von Hess, Berechnung von Standardreaktionsgrößen (HS14)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Die folgenden Reaktionen spielen in der industriellen Synthese von Essigsäure aus Methanol eine Rolle



Zusätzlich finden sich in der untenstehenden Tabelle Bildungsenthalpien und Entropien der beteiligten Stoffe bei 600 K. Die aufgeführten Daten sind auf ganzzahlige Werte abgerundet.

Substanz	MeOH	CO	MeCOOH	Me <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-210	-110	-443	-197	-244	-393	-83
$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	277	218	342	325	213	243	216

- a) Besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen den Reaktionen? Wenn ja, welche? Wenn nein, zeigen Sie das. (1 P)
- b) Bestimmen Sie  $\Delta_R G^\ominus$  und  $K_p$  für die vier Reaktionen bei 600 K. (5 P)
- c) Klassifizieren Sie die Reaktionen als exotherm/ endotherm und exergonen/ endergonen. Sind die Reaktionen Entropie- oder Enthalpie-getrieben?
- d) Drücken Sie die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^\ominus$  einer der linear abhängigen Reaktion mittels der entsprechenden Grössen der beiden anderen Reaktionen aus. Wie können Sie diese Beziehung für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der abhängigen Reaktion nutzen, d.h. wie bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der linear abhängigen Reaktion? (2 P)
- e) Angenommen in obiger Tabelle würde die Angabe für die Bildungsenthalpie von  $H_2O$  fehlen. Wie würden Sie vorgehen, um diese Datenlücke zu schliessen, d.h. wie würden Sie eine Schätzung für diesen Wert vornehmen? Nehmen Sie zum Beispiel an, Ihnen stünde eine Tabelle mit Bindungsenthalpien zur Verfügung. (2 P)

#### 6.4 Halgenverbindungen, Fortführung von 1.1

Wir betrachten einen Kolben, in dem sich eine Anfangsmischung von 10 g  $Cl_2(g)$ , 25 g  $Br_2(g)$  und 20 g  $I_2$  bei einer Temperatur von 500 K befindet. Dabei stellen sich die folgenden Gleichgewichte ein.

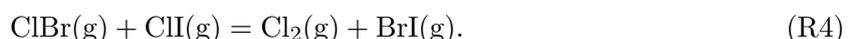


Die relevanten thermodynamischen Daten finden sich in folgender Tabelle.

Stoffindex $i$	1	2	3	4	5	6
Substanz $A_i$	$Cl_2(g)$	$Br_2(g)$	$I_2(g)$	$ClBr(g)$	$ClI(g)$	$BrI(g)$
$\Delta_f H_i^\ominus(500 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$				-0.808	-13.680	-5.777
$\Delta_f G_i^\ominus(500 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$				-3.694	-16.554	-8.748
$C_p^{\ominus*}(500 \text{ K}) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	36.064	37.077	37.464	36.586	36.849	37.316

- a) Wie lautet die stöchiometrische Matrix der Reaktionsgleichungssystems (R1)-(R3)? Verwenden Sie die Reihenfolge der Substanzen, wie sie in der Tabelle aufgeführt sind.
- b) Bestimmen Sie die Standardreaktionsgrössen  $\Delta_r H^\ominus$  und  $\Delta_r G^\ominus$  der Reaktionen (R1)-(R3) bei 500 K.

Man kann auch zusätzliche Gleichgewichte im Reaktionsgefäss untersuchen, wie z.B.



- c) Drücken Sie die Reaktion (R4) als Linearkombination der Reaktionen (R1)-(R3) aus und ermitteln Sie die Standardreaktionsgrößen  $\Delta_r H^\ominus$  und  $\Delta_r G^\ominus$  der Reaktion (R4) bei 500 K.

## 6.5 Enthalpieänderungen bei Phasenübergängen

Der Tripelpunkt einer neuen Substanz (X) wurde auf 1 bar und 280 K bestimmt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass diese Substanz in einem Gleichgewicht zwischen Monomer- und Dimerform gemäss der Reaktionsgleichung  $2X \rightleftharpoons X_2$  existiert. Das Monomer-Dimer-Gleichgewicht wird sowohl im gasförmigen als auch im flüssigen Zustand festgestellt. Die folgende Tabelle zeigt die thermodynamischen Werte gemessen bei 1 bar und 280 K.

Tripelpunkt von X	$T_{\text{tripel}}$	280 K
Schmelzenthalpie von X	$\Delta_{\text{fus}} H_X$	$30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sublimationsenthalpie von X	$\Delta_{\text{sub}} H_X$	$90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Flüssigkeits-Dimerisationsenthalpie	$\Delta_{\text{dimer}} H_{(l)}$	$-100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Verdampfungsenthalpie von $X_2$	$\Delta_v H_{X_2}$	$20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Verdampfungsenthalpie von X	$\Delta_v H_X$	
Gas-Dimerisationsenthalpie	$\Delta_{\text{dimer}} H_{(g)}$	

- a) Skizzieren Sie die Zusammenhänge der Reaktionen, d.h. Zeichnen Sie einen Born-Haber Kreisprozess der Reaktionen. Wie könnten Sie diese Skizze nutzen, um die fehlenden Größen zu berechnen?
- b) Berechnen Sie die zwei fehlenden Größen.
- c) Was können Sie über die intermolekularen Kräfte  $X(l)$  und  $X_2(l)$  aussagen?

## 7 Gleichgewichtskonstanten

### 7.1 Theoriefragen

- a) Man sagt, eine chemische Reaktion sei exergonisch, sobald die freie Enthalpie  $\Delta_R G$  negativ ist. Was bedeutet dies für die Gleichgewichtskonstante  $K$ ? (1 P)
- b) Was sagt das Prinzip von Le Châtelier?
- c) Was ist der Unterschied zwischen  $K_p$  und  $K_p^\dagger$  bzw.  $K_x$  und  $K_x^\dagger$ ?

### 7.2 Thermodynamik des Stresshormones CRF (HS18)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Das Hormonprotein CRF informiert eine Zelle über Existenz von Stress durch Bindung an seinen G-Protein gekoppelten Rezeptor (CRF-R). Der Reaktionsmechanismus sei  $\text{CRF} + \text{CRF-R} \rightleftharpoons \text{CRF/CRF-R-Komplex}$ . Bei einer Temperatur von  $37^\circ\text{C}$  und unter Standardbedingungen bindet CRF an seinen Rezeptor mit einer Gleichgewichtskonstante  $K_D$  von 22 nM mit dem CERF/CRF-F-Komplex als Edukt. Dabei formt der in Lösung ungefaltete Ligand sich zu einer Helix im Komplex.

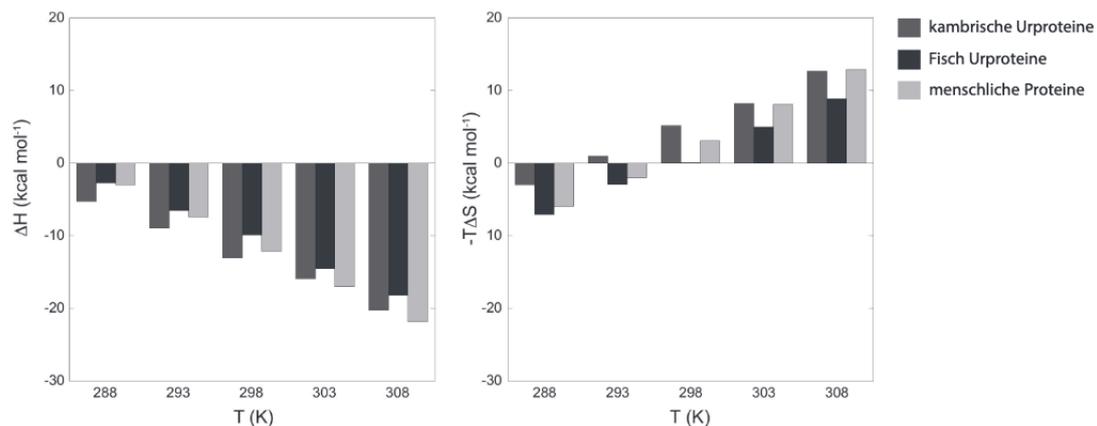
- a) Mit was für einer von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System im Gleichgewicht beschreiben? Schreiben Sie die Formel dieser Grösse in Abhängigkeit der an der Reaktion beteiligten Stoffe. (1 P)
- b) Ist diese Reaktion unter Standardbedingungen freiwilliger Natur (mit Begründung)? (1 P)
- c) Wie viel nutzbare Arbeit könnten 1 mol Proteine bei der Komplexbildung leisten? (1 P)

### 7.3 Evolution eines Proteinkomplexes (FS18)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Um die Evolution von Protein-Protein Interaktionen zu verstehen, wurde die Thermodynamik der Komplexbildung zweier intrinsisch ungefalteter menschlicher Proteine A und B, sowie die Thermodynamik der Komplexbildung deren 400 (Fisch) und 600 Mio (Kambrium) Jahre alten Urnahmen bestimmt, welche man mittels evolutiver Biologie rekonstruiert hat. Im Folgenden werden die vor 600 Mio Jahr existierenden Protein kambrisch genannt.

- a) Mit was für einer von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System (d.h. A und B und sein Komplex AB) im Gleichgewicht beschreiben. Schreiben Sie die Formel dieser Grösse in Abhängigkeit der an der Komplexbildungsreaktionen beteiligten Stoffe. (1 P)
- b) Was passiert mit der Komplexbildungsreaktionen und der Gleichgewichtskonstante, falls man dshalbe Volumen des Systems im Reagenzglas (aus Versehen) wegleert ? (1 P)

Mittels isothermischer Kalorimetrie wurden die folgenden Werte der Komplexbildung von A und B bei verschiedenen Temperaturen von den drei Systemen bestimmt: (i) kambrische Urproteine, die vor 600 MioJahre existiert haben (jeweils linker Wert), Fisch Urproteine, die vor 400 Mio Jahre existiert haben(jeweils mittlerer Wert) und die menschliche Proteine (d.h. 0 Mio Jahre, jeweils rechter Wert).



- c) Auf welcher Seite des Gleichgewichts sind die Komplexbildungsreaktionen?
- d) Bestimme die freien Reaktionsenthalpien bei 20°C von den menschlichen Proteinen und kambrischen Proteinen. (1.5 P)
- e) Bestimme die thermodynamische Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktionen beiden menschlichen und den kambrischen (vor 600 Mio Jahre existierenden) Proteinen bei 20°C. (1.5 P)

## 7.4 Unbekannte chemische Reaktion, Fortführung von 6.2 (HS15)

Wir betrachten weiterhin eine Reaktion  $A + 3B \rightleftharpoons 2C$ .

- Wo sehen Sie für diese Reaktion hinsichtlich der Lage des Gleichgewichts ein Problem und was empfiehlt in diesem Fall das Prinzip von Le Châtelier? (1 P)
- Offensichtlich stellt sich für diese Reaktion nicht zuletzt dank des Katalysators ein chemisches Gleichgewicht ein, bei welchem ein vernünftiger Anteil an Produkt C vorliegt. Was können Sie aus dieser Tatsache für die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  ableiten? (2 P)
- Welchen Einfluss hat der Katalysator auf die Thermodynamik dieser Reaktion? (1 P)

Aus den ersten Versuchen liegen Gleichgewichtskonstanten  $K$ , gemessen bei zwei verschiedenen Temperaturen, vor. Bei  $T = 400\text{ K}$  wurde ein  $K_p$  von 35.6 und bei  $T = 500\text{ K}$  ein  $K_p$  von 0.0995 gemessen (beide dimensionslos).

- Bestimmen Sie aufgrund dieser Messdaten die Reaktionsenthalpie.
- Wie können Sie die Reaktionsentropie bestimmen? Berechnen Sie diese.
- Aus der vorherigen Frage geht hervor, dass bei höheren Temperaturen sich das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschiebt. Beschreiben Sie qualitativ, wie sich das Gleichgewicht bei einer Druckerhöhung verändern würde. Wie ändert sich dabei die Gleichgewichtskonstante?

## 7.5 Thermodynamik der Ammoniak-Synthese (FS14)

[LINK ZUR PRÜFUNG] Wir betrachten die Reaktion  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  bei einer Temperatur  $T = 300\text{ K}$ . Die Reaktion hat eine freie Standardreaktionsenthalpie von  $\Delta_R G^\ominus = -32.37\text{ kJ/mol}$ .

- Schreiben Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  in Abhängigkeit der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe. (1 P)
- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Ammoniaksynthese unter den gegebenen Bedingungen. (2 P)

Experimentell hat man  $K^\dagger$  bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wie in der Tabelle aufgelistet.

$T$	550 K	625 K	715 K	830 K
$K^\dagger$	$1.8 \times 10^{-2}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-6}$

- Zeichnen Sie einen Graphen mit  $\ln K^\dagger$  versus  $1/T$ .
- Bestimmen Sie aus dem Graphen (oder rechnerisch) Standardreaktionsenthalpie und Standardreaktionsentropie.

## 7.6 Halgenverbindungen, Fortführung von 1.1

- Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstanten  $K_p(500\text{ K})$  und  $K_x(500\text{ K})$  für die drei Reaktionen (R1)-(R3). Wie ändern sich diese Werte, wenn der Druck im Reaktionsgefäß von 1 bar auf 2 bar erhöht wird?

- b) Bestimmen Sie die Werte der Gleichgewichtskonstanten, wenn die Reaktionsmischung eine Temperatur von 550 K aufweist. Machen Sie geeignete Näherungen.

## 8 Gleichgewichte berechnen

### 8.1 Theoriefragen

- a) Wahr oder falsch? Reaktionslaufzahl  $\xi$  ist dimensionslos. (HS14)  
 b) Wahr oder falsch?  $\xi$  kann nicht grösser als Eins werden, d.h.  $\xi \geq 1.0$  liegt ausserhalb des Definitionsbereichs der Grösse. (HS14)

### 8.2 Unbekannte chemische Reaktion, Fortführung von 6.2 (HS15)

Wir betrachten weiterhin eine Reaktion  $A + 3B \rightleftharpoons 2C$ .

- a) Stellen Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K$  als Funktion der Reaktionslaufzahl auf.  
 b) Da Ihnen die Gleichgewichtskonstante bekannt ist, können Sie die Stoffmengen im Gleichgewicht berechnen. Wie würden Sie dies tun, und weshalb ist dies nicht so einfach?

### 8.3 Thermodynamik der Ammoniak-Synthese, Fortführung von 7.5 (FS14)

In 7.5 haben wir  $K_p = 4.33 \cdot 10^5$  bar berechnet. Berechnen Sie, wie viel  $\text{NH}_3$  entstanden ist im Gleichgewicht im 2l Zylinder. (4P)

*Hinweis: Vernachlässigen Sie höher als quadratische Terme, d.h.  $(n_{\text{NH}_3})^3 = (n_{\text{NH}_3})^4 = 0$ .*

### 8.4 Dimerisierung von Stickstoffdioxid (Bonus)

Stickstoffdioxid liegt im Gleichgewicht mit seinem Dimeren Distickstofftetroxid vor



In einem Experiment werden 2 g gasörmiges  $\text{N}_2\text{O}_2$  ( $M_{\text{N}_2\text{O}_2} = 92.01$  g/mol) in einen starren, fest verschlossenen Kolben von 1 L Volumen gegeben. nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, wird bei 300 K ein Druck von 0.675 bar gemessen und bei 350 K ein Druck von 1.083 bar.

- a) Wie würden Sie Temperatur und Druck wählen, um möglichst viel  $\text{NO}_2$  zu erhalten? Begründen Sie qualitativ.  
 b) Berechnen Sie für beide Temperaturen die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und  $K_x$ .  
 c) Schätzen Sie mit Hilfe dieser Daten die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\ominus$  und die Reaktionsentropie  $\Delta_r S^\ominus$  ab.

## 9 Phasengleichgewichte

### 9.1 Theoriefragen

- a) Zeichnen Sie ein Phasendiagramm von Wasser und einem anderen Stoff und zeigen Sie die Unterschiede auf.  
 b) Was besagt die Gibbsche Phasenregel?

## 9.2 Sauerstoff in einem geschlossenen System

Ein geschlossener Zylinder, der in einem Temperaturbad mit  $T = 60\text{ K}$  liegt, ist durch eine Trennwand in zwei gleichgrosse Kompartimente mit Volumen  $1\text{ l}$  aufgeteilt. Die Wand sei am Anfang fixiert und undurchlässig. Im linken Kompartiment hat es  $0.25 \cdot 10^{-3}\text{ mol } O_2$  und im rechten Kompartiment hat es  $10^{-3}\text{ g } H_2$ .

- a) Zeichnen Sie semiquantitativ ein Phasendiagramm von Sauerstoff und zeigen Sie den Zustand des linken Kompartiments ins Phasendiagramm. (3 P)  
*Hinweis: Der Tripelpunkt von Sauerstoff liegt bei  $54.4\text{ K}$  und  $0.152\text{ kPa}$ .*
- b) In welchem Aggregatzustand befindet sich Sauerstoff im linken Kompartiment? (1 P)
- c) Beschreiben Sie qualitativ und durch Eintrag in das Phasendiagramm den Prozess des linken Kompartiments, wenn die Temperatur des Temperaturbades langsam auf  $40\text{ K}$  gesenkt wird. (1 P)

## 9.3 Mischung von Stickstoff und Wasserstoff, Fortführung von 1.2 (FS14)

Wie viele Freiheitsgrade hat ein Kompartiment des Systems und was bedeutet das?