

# Musterlösung Physikalische Chemie

Prüfungstag 08.08.2014

## Bitte beachten Sie

- Erlaubt sind 4 Seiten Zusammenfassung.
- Erlaubt ist ein Taschenrechner.
- Alle Hilfsmittel, die nicht explizit erlaubt sind, sind verboten!
- Alle Arten von Informationsaustausch (elektronisch oder anders) sind verboten!
- Bitte schalten Sie ihr Mobiltelefon ab.
- Wenn Sie eine Frage haben, heben Sie die Hand. Ein Assistent kommt dann zu Ihnen.
- Dauer der Prüfung ist **2 Stunden**.

## Hinweis:

- Am Anfang jeder Aufgabe finden Sie jeweils die dafür erreichbare Maximalpunktzahl.
- Die maximale Note 6 erreichen Sie mit ungefähr 75% der Punkte.
- Die Note wird berechnet nach der Formel  $Note = 1 + 5 \cdot \left( \frac{\text{gesamte Punkte}}{\text{Anzahl Punkte nötig für Note 6}} \right)$
- Ein korrekter Lösungsweg (Gedanken und Gleichungen) ergibt auch dann Punkte, wenn das numerische Ergebnis falsch ist oder fehlt.
- Falls Sie wissen, dass Ihr Ergebnis falsch ist, schreiben Sie dies bitte dazu. So geben Sie uns zu verstehen, dass Sie sich des Fehlers bewusst sind. Dies wird in entsprechender Weise berücksichtigt.
- Ein numerisches Ergebnis mit fehlenden Masseinheiten ist falsch (keine Punkte).

Folgende Größen könnten bei der Lösung der Aufgaben hilfreich sein:

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
Svedberg	S	1S = $10^{-13}$ s
Masseneinheit Dalton	Da	1Da = $1.66 \times 10^{-27}$ kg
Diffusionskonstante von Kalium Ionen $K^+$	$D_{K^+}$	$D_{K^+} = 1.95 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$
Diffusionskonstante von Chloridionen $Cl^-$	$D_{Cl^-}$	$D_{Cl^-} = 2.02 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

## 1 Theorie (16 Punkte)

1. Beschreiben Sie mit eigenen Worten die ideale Gasgleichung. (2 Pkte)
2. Was heisst, das System ist im Gleichgewicht? (2 Pkte)
3. Erklären Sie mit eigenen Worten, wieso die Sonne essentiell ist für das Leben auf der Erde. (2 Pkte)
4. Was ist ein Phasenübergang aus physikochemischer und mathematischer Sicht? (2 Pkte)
5. Albert Einstein hat mal erwähnt, dass die Theorie der Thermodynamik alle anderen Theorien (klassische Physik, Quanten Mechanik, etc) überdauern wird. Wieso? (2 Pkte)
6. Beschreiben Sie den Unterschied der van der Waals Gleichung für reale Gase und der idealen Gasgleichung. (2 Pkte)
7. Erklären Sie den Unterschied zwischen  $C_V$  und  $C_p$  und drücken Sie die beiden Grössen dazu als partielle Ableitungen aus. (2 Pkte)
8. Beschreiben Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik mit eigenen Worten. (2 Pkte)

## 2 Mischung von Stickstoff und Wasserstoff (19 Pkte)

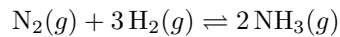
Ein geschlossener Zylinder, der in einem Temperaturbad mit  $T = 300\text{ K}$  liegt, ist durch eine Trennwand in zwei gleichgrosse Kompartimente mit Volumen  $1\text{ l}$  aufgeteilt. Die Wand sei am Anfang fixiert und undurchlässig. Im linken Kompartiment hat es  $28\text{ g}$  gasförmiger  $\text{N}_2(g)$  (Die Atommasse von Stickstoff ist  $14\text{ u}$  und  $\text{N}_2(g)$  sei ein ideales Gas) und im rechten Kompartiment hat es  $6\text{ g}$  Wasserstoff  $\text{H}_2(g)$  (Die Atommasse von Wasserstoff ist  $1\text{ u}$  und  $\text{H}_2(g)$  sei auch ein ideales Gas). Der Zylinder zusammen mit dem Temperaturbad umfassen ein abgeschlossenes System.

1. Machen Sie eine Zeichnung des beschriebenen Systems. (1 Pkt)
2. Wieviele Freiheitsgrade hat das System und was bedeutet das? (1.5 Pkte)
3. Wieviele Moleküle hat es im ganzen Zylinder (nicht in Einheiten von mol)? (1 Pkt)
4. Wie gross ist die kinetische Energie eines Moleküls im Mittel? (1 Pkt)
5. Wie gross ist die kinetische Energie des gesamten Inhalts des Zylinders? (1 Pkt)
6. Wie viel schneller bewegen sich die Wasserstoffmoleküle im Vergleich zu den Stickstoffmolekülen? (1 Pkt)
7. Wie gross ist der Druckunterschied zwischen beiden Kompartimenten? (2 Pkte)
8. Jetzt wird die Arretierung gelöst und die Wand bewegt sich frei und reversibel bei konstanter Temperatur.
  - (a) Berechnen Sie das Volumen in beiden Kompartimenten des Zylinders nachdem das System sich wieder in ein Gleichgewicht gegeben hat. (2 Pkte)

- (b) Berechnen Sie den Druck der Kompartimente. Braucht es spezielle Behälter, um dieses Experiment zu studieren? (1.5 Pkte)
9. 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. (Hinweis: Falls Sie Aufgabe 8 nicht lösen konnten, so nehmen Sie an, dass das Volumen des rechten Kompartimentes auf 1.5 l expandiert ist) (2 Pkte)
10. Was macht die Entropie des gesamten Systems (Zylinder und Temperaturbad)? (1 Pkt)
11. 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 Pkte)
12. Anstatt wie in Aufgabe 11 hat man zuerst die Arretierung der Trennwand gelöst, gewartet bis das System ins neue Gleichgewicht kam, und anschliessend die Trennwand rausgenommen. Wie gross ist die Entropieänderung dann und wieso? (1 Pkte)

### 3 Thermodynamik der Ammoniak-Synthese (23 Pkte)

Das System von Aufgabe 2 wird weiterhin betrachtet. Es besteht aus einem geschlossenem Zylinder, der sich in einem Temperaturbad mit  $T = 300\text{ K}$  befindet. Der Zylinder mit Volumen  $2\text{ l}$  ist in der Mitte unterteilt durch eine Trennwand. Im linken Kompartiment hat es  $28\text{ g}$  gasförmiger Stickstoff  $\text{N}_2(g)$  und im rechten Kompartiment  $6\text{ g}$  Wasserstoff  $\text{H}_2(g)$ . Nach dem Entfernen der Trennwand entsteht Ammoniak gemäss folgendem Reaktionsmechanismus:



1. Mit was für einer von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System im Gleichgewicht beschreiben? (1 Pkt)
2. Schreiben Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  auf in Abhängigkeit der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe. (1Pkt)
3. Schreiben Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  auf in Abhängigkeit der Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Stoffe und setzen Sie diese Grösse in Bezug zu der in Aufgabe 2 beschriebenen Gleichgewichtskonstante  $K_c$ . (2 Pkte)
4. Warum läuft die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen spontan ab? (1 Pkt)
5. In der Tabelle 1 sind die Standardbildungsenthalpie und Standardentropie für die Verbrennung der beteiligten Stoffe bei Referenzdruck  $p^\circ = 1\text{ bar}$  und Referenztemperatur  $T^\circ = 298.15\text{ K}$  gegeben.

Tabelle 1:

	$\text{N}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{NH}_3(g)$
$\Delta_B H^\circ \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	0	0	-45.9
$\Delta_B S^\circ \left[ \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$	191.6	130.7	192.8

Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie, Standardreaktionsentropie und freie Standardreaktionsenthalpie der Ammoniaksynthese bei  $T = 300\text{ K}$  unter der Annahme, dass sowohl die Standardreaktionsenthalpie als auch die Standardreaktionsentropie unabhängig von der Temperatur und Druck sind. (2 Pkte)

6. Sobald die Reaktion das Gleichgewicht erreicht hat, wurde das Volumen des Zylinders auf 1 l verringert. Das System wird so ein neues Gleichgewicht erreichen. Mit dem Wissen, dass  $K_p$  druckunabhängig ist, wie ändert sich der Molenbruch  $N_2$ , verglichen mit dem anfänglichen Molenbruch im Gleichgewicht in 2 l? (1 Pkt)
7. Ausgehend von Aufgabe 5 berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Ammoniaksynthese unter den gegebenen Bedingungen. (Falls Sie Aufgabe 5 nicht lösen konnten, so nehmen Sie irgendeinen sinnvollen Wert an.) (2 Pkte)
8. Ausgehend von Aufgabe 7 berechnen Sie, wieviel  $\text{NH}_3$  entstanden ist im Gleichgewicht im 2 l Zylinder. Tipp: Bei der mathematischen Lösung für  $n_{\text{NH}_3}$  soll man Terme, die höher als quadratisch sind, vernachlässigen, d.h.  $(n_{\text{NH}_3})^3 = (n_{\text{NH}_3})^4 = 0$ . (4 Pkte)

9. Experimentell hat man  $K^\ddagger$  bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wie in der Tabelle 2 aufgelistet. Zeichnen Sie einen Graphen mit  $\ln K^\ddagger$  versus  $\frac{1}{T}$  und bestimmen Sie daraus die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie (4 Pkte).

Tabelle 2:

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

10. Ist diese Reaktion bei 300 K enthalpie- oder entropie-getrieben (mit Rechnung)? (Falls Sie die Werte aus Aufgaben 5 oder 9 nicht berechnen konnten, nehmen Sie die folgenden Werte für die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^\ominus = -100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  und für die Standardreaktionsentropie  $\Delta_R S^\ominus = -200 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ .) (2 Pkte)
11. Was bedeutet das, wenn die Gibbs'sche Standardenergie entropie-dominiert ist oder nicht? Beschreiben Sie. (1 Pkt)
12. In Aufgabe 5 haben wir angenommen, dass die Reaktionsenthalpie unabhängig vom Druck ist. Wieso dürfen wir das tun? (2 Pkte)

## 4 Die Stirlingmaschine (8 Pkte)

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→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→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→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→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 benimmt.

1. Zeichnen Sie den betrachteten Kreisprozess schematisch in ein  $p - V$ -Diagramm ein. Vermerken Sie die Zustände 1-4, sowie die Schritte A-D auf diesem Diagramm. (3 Pkte)

2. Erklären Sie, wo die gesamte Volumenarbeit  $W$ , welche am System während des gesamten Kreisprozesses verrichtet wird, in diesem Diagramm abgelesen werden kann. (2 Pkte)

3. In welche Richtung muss die Maschine ablaufen, damit sie Arbeit leistet (mit Erklärung)? (2 Pkte)



4. 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 Pkt)