

Klausur Physikalische Chemie I

Prüfungstag 23.01.2015

Bitte beachten Sie

- Erlaubt sind 4 Seiten Zusammenfassung plus ein Periodensystem.
- Erlaubt ist ein Taschenrechner.
- Alle Hilfsmittel, die nicht explizit erlaubt sind, sind verboten!
- Jegliche Art von Informationsaustausch (elektronisch oder anders) ist verboten!
- Bitte schalten Sie ihr Mobiltelefon aus.
- Falls Sie eine Frage haben, heben Sie bitte die Hand.
- Dauer der Klausur ist **2 Stunden**.

Hinweise:

- Am Anfang jeder Aufgabe finden Sie jeweils die dafür erreichbare Maximalpunktzahl.
- Die maximale Note 6 erreichen Sie mit rund 75% der maximal möglichen Punkte.
- Der Berechnung der Note aus den Punkten folgt 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 fehlt oder falsch ist.
- Falls Sie wissen, dass Ihr Ergebnis (numerisch) falsch ist, schreiben Sie dies bitte hin. So geben Sie uns zu verstehen, dass Sie sich des Fehlers bewusst sind. Dies wird bei der Bewertung 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	$8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$

Aufgabe 1: Verschiedene Fragen**(13 P)**

Bezeichnen Sie folgende Aussagen als **richtig** oder **falsch**. Korrekte Antworten werden mit einem Punkt bewertet; für falsche Antworten wird ein Punkt in Abzug gebracht. **(5 P)**

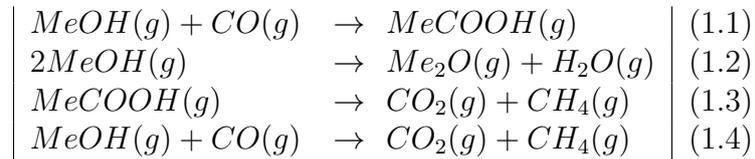
- a) Eis kann sublimieren, auch bei Raumbedingungen.
- b) Die Reaktionslaufzahl ζ ist dimensionslos.
- c) ζ kann nicht grösser als Eins werden, d.h $\zeta \geq 1.0$ liegt ausserhalb des Definitionsbereichs der Grösse.
- d) Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_{p,n}$ misst sich in Einheiten von inversen Kelvin.
- e) α kann sowohl positive wie auch negative Werte annehmen.

Beantworten Sie folgende Fragen qualitativ (in Worten und allenfalls mittels Skizzen). Für jede korrekte Antwort wird ein Punkt vergeben. **(8 P)**

- f) 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?
- g) Zeichnen Sie ein Druck-Volumen sowie ein Entropie-Volumen Diagramm für den Carnot Kreisprozess.
- h) Unter welchen Bedingungen läuft ein isotherm-isobar geführter Vorgang freiwillig ab? Wann trifft dies für einen isotherm-isochor geführten Prozess zu?
- i) Was ist der Unterschied zwischen Enthalpie und freier Enthalpie (Gibbs)?
- j) Das chemische Potential μ_i eines Stoffes i wird als partielles Differential der Energie nach der Stoffmenge definiert. Weshalb trifft man viel häufiger die Definition über das Differential nach der Gibbs Energie G , d.h. $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j}$ an, als beispielsweise jene nach der inneren Energie U ?
- k) 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?
- l) Der Dampfdruck von Wasser am Gefrierpunkt beträgt 610 Pa. Wie gross ist der Dampfdruck am Siedepunkt, und wie würden Sie auf den Dampfdruck bei 323 K schliessen?
- m) Wie unterscheidet sich das chemische Potential von Dampf ($H_2O(g)$) von jenem des flüssigen Wassers an der Phasengrenze?

Aufgabe 2: Reaktionsthermodynamik**(23 P)**

Die folgenden Reaktionen spielen bei der industriellen Synthese von Essigsäure aus Methanol eine Rolle:



- a) Bezeichnen Sie die Hauptreaktion, d.h. die Reaktion, welche zum gewünschten Produkt führt, und erläutern Sie die Rolle mindestens einer der übrigen Reaktionen. **(1 P)**
- b) Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen drei Reaktionen. Welche Reaktionen sind betroffen? **(1 P)**
- c) In der untenstehenden Tabelle finden sich Bildungsenthalpien und Entropien der beteiligten Stoffe bei 600 K. Die aufgeführten Daten sind auf ganzzahlige Werte abgerundet.

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

- Bestimmen Sie daraus $\Delta_r G^\ominus$ und K_p für die vier Reaktionen bei 600 K. **(5 P)**
- 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)**
- f) Wie würden Sie vorgehen, wenn in obiger Tabelle auch die Entropie einer der Reaktanden fehlte? Welche thermodynamischen Grössen würden Sie benötigen, und wie würden Sie daraus den Wert für die Entropie dieses Stoffes bei 600 K bestimmen? **(2 P)**
- g) In ein starres Gefäss wird 0.1 mol Methanol eingefüllt und auf 600 K erwärmt (siehe Reaktion 1.2). Wie ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat? Möglicher Lösungsansatz: Drücken Sie die Stoffmengen als Funktion der Reaktionslaufzahl ζ aus, und lösen die Gleichung für die Gleichgewichtskonstante nach ζ . **(4 P)**
- h) Zur Aufgabe (g): Wie hoch ist der Druck im Gefäss (Volumen = 1.5 L; ideales Gas) zu Beginn der Reaktion, und wie hoch ist dieser im Gleichgewichtszustand? **(1 P)**
- i) Betrachten Sie nun Reaktion 1.1, bei welcher Methanol mit CO zu Essigsäure reagiert. Würden Sie die Reaktion bei hohem oder tiefem Druck durchführen, um möglichst viel Produkt zu erhalten? Bestätigt die Lage des Gleichgewichts das Prinzip von Le Châtelier? **(2 P)**

- j) Erstellen Sie für Reaktion 1.4 aus Ihren berechneten Daten eine Skizze für Logarithmus der Gleichgewichtskonstante als Funktion der inversen Temperatur (van't Hoff). Bei welcher Temperatur würden Sie aus dieser Skizze eine Gleichverteilung von Edukten und Produkten ($K_p = 1.0$) ablesen? Hinweis: Lösungsansatz nur schematisch angeben; eine exakte (graphische oder numerische) Lösung ist nicht verlangt. **(3 P)**

Aufgabe 3: Ideales Gas, Energie und Entropie **(18 P)**

1 mol eines idealen Gases soll von seinem Ausgangszustand (Raumbedingungen, d.h. $T = 300$ K, $p = 1$ bar) in einen bestimmten Endzustand überführt werden ($T = 600$ K, $p = 2$ 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 $C_p = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, womit für den Poisson Koeffizienten γ gilt: $\gamma = C_p/C_v = 1.40$.

- a) Skizzieren Sie die Druck-Temperatur Diagramme für die drei Prozesse. **(1 P)**
- b) Berechnen Sie die ausgetauschte Wärme q und mechanische Arbeit w sowie die Änderung der inneren Energie Δu des Systems für die Prozesse A und B. **(6 P)**
- c) Berechnen Sie q , w und Δu nun auch für den Prozess C. **(4 P)**
- d) Kommentieren Sie Ihre wichtigsten Beobachtungen und Zusammenhänge zwischen den drei verschiedenen Prozessen. **(1 P)**
- e) Welcher der drei Wege führt zu einer maximalen Entropie des Endzustandes? Beantworten Sie diese Frage qualitativ aufgrund Ihres theoretischen Wissens. **(2 P)**
- f) Belegen Sie nun Ihre Vorhersage numerisch, d.h. berechnen Sie die Entropie des Endzustandes in Abhängigkeit des Weges. **(4 P)**