

Prüfung Physikalische Chemie

Prüfungstag 1.2.2016

Bitte beachten Sie

- Erlaubt ist die Verwendung der eigenen Notizen (vier A4 Seiten) plus eines Periodensystems.
- Erlaubt ist ein Taschenrechner (graphisch, programmierbar).
- Alle andern Hilfsmittel sind verboten!
- Jegliche Art von Informationsaustausch ist untersagt!
- Bitte schalten Sie ihr Mobiltelefon ab!
- Wenn Sie eine Frage haben, heben Sie die Hand. Ein Assistent wird sich bei Ihnen melden.
- Dauer der Klausur ist **2 Stunden**.

Hinweise:

- Im Titel jeder Aufgabe finden Sie jeweils die dafür erreichbare Maximalpunktzahl.
- Die maximale Note 6 erreichen Sie mit ungefähr 75% der 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 falsch ist.
- 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	$8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
Dichte von Wasser	ρ_{H_2O}	$998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

1 Diverse Themen (22 Punkte)

1. Es ist gemeinhin bekannt, dass zur Erwärmung von 1 L Wasser um 1 K bei 1 kcal an Energie benötigt wird. Zeigen Sie, dass dies einer Wärmekapazität $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 75 \text{ J/Kmol}$ entspricht. (1 Pkt)
2. Machen Sie drei möglichst unabhängige Aussagen, welche für das chemische Gleichgewicht zutreffen, respektive dieses beschreiben. (2 Pkte)
3. Man sagt, eine chemische Reaktion sei exergonisch, sobald die freie Enthalpie $\Delta_r G$ negativ ist. Was bedeutet dies für die Gleichgewichtskonstante K ? (1 Pkt)
4. Welches sind die Voraussetzungen, damit das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion unter konstantem Druck bei *allen* Temperaturen auf der Seite der Produkte liegt? (1 Pkt)
5. Weshalb wird die freie Energie (F) im Kontext chemischer Reaktionen eher selten verwendet? (1 Pkt)
6. Würden Sie einen systematischen Unterschied in den Wärmekapazitäten (C_p oder C_v) für eine ein-, zwei- oder mehratomige Verbindung erwarten? Begründen Sie Ihre Antwort auf diese Frage. (1 Pkt)
7. Schreiben Sie das totale Differential für das Volumen V eines Gases als Funktion von Druck p , Temperatur T und der Stoffmengen n_i . Welche physikalische Bedeutung haben die Differentialquotienten? (1 Pkt)
8. Die Schmelz- und Erstarrungsenthalpien eines reinen Stoffes sind betragsmässig gleich gross. Welche Beziehung gilt folgedessen für die Schmelz- und Erstarrungsentropien? (1 Pkt)
9. Welches ist nach Ihrer Meinung *die* Zentrale Aussage des Carnot-Prozess? (2 Pkte)
10. Zeichnen Sie neben dem pV -Diagramm auch die SV - und UV -Diagramme (Entropie S und innere Energie U) für den Carnot-Prozess. (2 Pkte)
11. Illustrieren Sie am Beispiel des Carnot-Prozess (oder einem Beispiel Ihrer Wahl) die Tatsache, dass Arbeit und Wärme Prozessgrössen sind, und die innere Energie eine Zustandsfunktion ist. (2 Pkte)
12. Was ist der Unterschied zwischen einem reversibel und einem irreversibel geführten Prozess? (2 Pkte)
13. Für die meisten Verbindungen beobachten wir, dass die Gleichgewichtslinie im (p, T) -Phasendiagramm für den Schmelzprozess sehr viel steiler ist als diejenige des Verdampfungsprozesses. Können Sie dies erklären? (2 Pkte)
14. Zwei Bergsteiger gönnen sich auf dem Gipfel eines Viertausenders einen warmen Tee. Sie messen einen Luftdruck von 600 hPa. Bei welcher Temperatur wird ihr Teewasser sieden? (3 Pkte)

100 P.

2 Gase: Mischung und Kompression (23 Punkte)

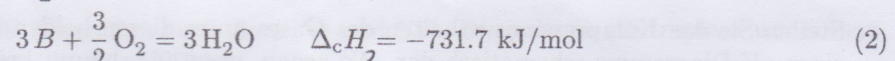
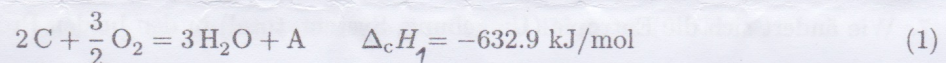
Je ein halbes Mol zweier Edelgase A und B sollen gemischt und anschliessend komprimiert werden. ^{-> wichtig wegen Uf. (rehev.)}
Anmerkung: Sollten in dieser Aufgabe Angaben zu benötigten Grössen fehlen, machen Sie bitte geeignete Annahmen!

1. Ist die Mischungsentropie eine intensive oder eine extensive Grösse? Zeigen Sie weshalb! (1 Pkt)
2. Gibt es ein Mischverhältnis (ideales Gasverhalten), für welches die Entropie für diese Mischung maximal ist? Sollte die analytische Lösung des Problems zu schwierig sein, bedienen Sie sich der graphischen Lösung, oder Sie gehen das Problem durch Einsetzen geeigneter Werte für das Mischungsverhältnis numerisch an. (3 Pkte)
3. Wie gross ist die freie Enthalpie für den obigen Mischprozess? (2 Pkte)
4. Welche weiteren Grössen müssten zur Berechnung der freien Enthalpie bekannt sein, würde es sich hier um zwei reale Gase handeln? (2 Pkte)
5. Das Gasgemisch (Stoffmenge 1 Mol; Temperatur 300 K), welches sich nun wie *ein* ideales Gas verhalte, werde in einen Behälter von 1m^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 des Gases wird durch ein Bad konstant gehalten, und der Prozess soll reversibel verlaufen. (4 Pkte)
6. Der gleiche Prozess soll nun unter adiabatischen Bedingungen durchgeführt werden, d.h. die Temperatur des Gases ist nicht mehr notwendigerweise konstant. Nehmen Sie jedoch an, die Wärmekapazität bleibe über den gesamten Temperaturbereich konstant. (4 Pkte)
7. Wie ändert sich die Entropie (Umgebung, System, total) in den beiden Prozessen? (4 Pkte)
8. Stellen Sie das Kompressionsverhalten des Gases unter diesen beiden Prozessbedingungen mittels eines pV -Diagramms schematisch dar. Wo genau, wenn überhaupt, kreuzen sich die Adiabate und die Isotherme? Hinweis: Erstellen Sie eine Tabelle mit Druck und Volumen für die beiden Prozesse. (2 Pkte)
9. Ist die Annahme eines idealen Gasverhaltens unter diesen überhaupt Bedingungen angebracht? Falls ja, weshalb? (1 Pkt)

3 Unbekannte Chemische Reaktion (24 Punkte)

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 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 Pkt)
- 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 Pkt)
- 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 Pkte)
- Welchen Einfluss hat der Katalysator auf die Thermodynamik dieser Reaktion? (1 Pkt)
- Drücken Sie die Stoffmengen der Reaktionsteilnehmer mittels der Reaktionslaufzahl ξ aus. Die Ausgangsstoffe A und B sollen zu Beginn der Reaktion zu proportionalen Anteilen vorliegen. (2 Pkte)
- 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 Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie. (6 Pkte)
- Die Bestimmung der Verbrennungsenthalpien ($\Delta_c H$) bei 500 K und Standarddruck ergibt folgendes Ergebnis:



Beachten Sie: A verbrennt nicht, entsteht aber bei der Verbrennung des Produkts C.

Bestimmen Sie die Enthalpie der Reaktion von A und B zu C mit Hilfe dieser Daten! (3 Pkte)

- Für die Reaktion errechnet sich aus den thermodynamischen Tabellen für die Standardbildungsentropie $\Delta_r S^\ominus = -198 \text{ J/Kmol}$. Für die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck findet man 28.8 (A), 29.1 (B) und 35.7 J/Kmol (C). Berechnen Sie die Reaktionsentropie bei der Reaktionstemperatur von 500 K, und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit den in Frage 6 bestimmten Werten. (3 Pkte)
- Aus Frage 6 geht hervor, dass bei höheren Temperaturen sich das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschiebt. Wie sieht es nun mit der Druckabhängigkeit der Reaktion aus? Legen Sie bei einer Reaktionstemperatur von 500 K einen Druck von 10 bar an, und kommentieren Sie das Ergebnis. (2 Pkte)
- Stellen Sie den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K als Funktion der Reaktionslaufzahl auf. Nun, da Ihnen die Gleichgewichtskonstante bekannt ist, können Sie die Stoffmengen im Gleichgewicht berechnen. Wie würden Sie dies tun, und weshalb ist dies doch nicht ganz so einfach? (2 Pkte)
- Um welche chemische Reaktion könnte es sich hier handeln, respektive welche Reaktionsteilnehmer konnten Sie aus den Daten erkennen? (1 Pkt)