

Basisprüfung

Sie dürfen entweder mit Aufgabe 1, Aufgabe 2 oder Aufgabe 3 beginnen. Geben Sie alle Zwischenresultate Ihrer Lösungen an. Vermerken Sie alle verwendeten Approximationen. Die für jede Teilaufgabe erreichbare Punktzahl ist am Seitenrand angegeben. Um eine 6 zu erreichen, müssen nicht alle Aufgaben perfekt gelöst werden.

Hinweis: Resultate mit falscher oder fehlender Masseinheit sind **falsch**. Der Lösungsweg (inklusive Gleichungen) wird mit mehr Punkten bewertet als das „nackte“ Resultat!

Sollten Sie bei einer Aufgabe ein nötiges Zahlenresultat einer früheren Teilaufgabe nicht zur Verfügung haben, empfehlen wir Ihnen, formal weiterzurechnen.

Aufgabe 1: Halogenverbindungen

(Max. Punktzahl: 30)

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



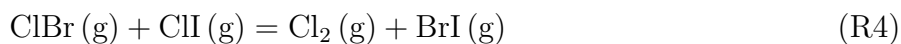
Die relevanten thermochemischen Daten sind in Tabelle 1.1 aufgelistet.

Tabelle 1.1: Thermochemische Daten

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 K)/kJ mol ⁻¹				-0.808	-13.680	-5.777
$\Delta_f G_i^\ominus$ (500 K)/kJ mol ⁻¹				-3.694	-16.554	-8.748
$C_p^{\ominus*}$ (500 K)/J mol ⁻¹ K ⁻¹	36.064	37.077	37.464	36.586	36.849	37.316

- a) Berechnen Sie das Volumen der Anfangsmischung bei einer Temperatur von 500 K und einem Druck von $p^\ominus = 1$ bar. Treffen Sie eine geeignete Näherung. 3 P
- b) Wie lautet die stöchiometrische Matrix des Reaktionsgleichungssystems (R1)-(R3)? Verwenden Sie die Reihenfolge der Substanzen, wie sie in Tabelle 1.1 aufgeführt sind. 3 P
- c) Bestimmen Sie die Standardreaktionsgrößen $\Delta_r H^\ominus$ und $\Delta_r G^\ominus$ der Reaktionen (R1)-(R3) bei 500 K. 3 P

Man kann auch zusätzliche Gleichgewichte im Reaktionsgefäß wie z. B.



untersuchen.

- d) 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. 3 P
- e) 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? 5 P
- f) Bestimmen Sie die Werte der Gleichgewichtskonstanten, wenn die Reaktionsmischung eine Temperatur von 550 K aufweist. Machen Sie geeignete Näherungen. 5 P
- g) Leiten Sie das Gleichungssystem her, das die Gleichgewichtszusammensetzung im Reaktionsgefäß bestimmt? 4 P
- h) Bei der numerischen Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit dem unter g) hergeleiteten Gleichungssystem erhält man für die Temperatur von 500 K unter anderem folgende Lösungen: 3 P

$$\text{Lösung 1:} \quad \xi_1^{\text{eq}} = 0.00364 \text{ mol} \quad \xi_2^{\text{eq}} = 0.13759 \text{ mol} \quad \xi_3^{\text{eq}} = 0.20366 \text{ mol} \quad (\text{L1})$$

$$\text{Lösung 2:} \quad \xi_1^{\text{eq}} = 0.04760 \text{ mol} \quad \xi_2^{\text{eq}} = -0.01547 \text{ mol} \quad \xi_3^{\text{eq}} = 0.09427 \text{ mol} \quad (\text{L2})$$

$$\text{Lösung 3:} \quad \xi_1^{\text{eq}} = 0.05697 \text{ mol} \quad \xi_2^{\text{eq}} = 0.01005 \text{ mol} \quad \xi_3^{\text{eq}} = 0.06874 \text{ mol} \quad (\text{L3})$$

$$\text{Lösung 4:} \quad \xi_1^{\text{eq}} = 0.00673 \text{ mol} \quad \xi_2^{\text{eq}} = 0.13438 \text{ mol} \quad \xi_3^{\text{eq}} = 0.61629 \text{ mol} \quad (\text{L4})$$

Welche der Lösungen (L1) bis (L4) ist die einzige physikalisch sinnvolle Lösung? Wieso?

- i) Welche zusätzlichen Reaktionsgleichgewichte müsste man bei einer Temperatur von 1000 K berücksichtigen? 1 P

Aufgabe 2: Gefrieren von unterkühltem Wasser (Max. Punktzahl: 25)

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°C und 0°C für die Wärmekapazitäten von Wasser und Eis

$$C_p(\text{Eis}) = 38\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad (2.1)$$

$$C_p(\text{Wasser}) = 75\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}. \quad (2.2)$$

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

- Bestimmen Sie die Wärmemengen, die es braucht, um 100 g Eis und 100 g unterkühltes Wasser von 269 K auf 273 K zu erwärmen. 3 P
- Bestimmen Sie die entsprechenden Entropieänderungen. 3 P
- Wie gross ist die Entropieänderung des Wassers beim Gefrieren bei 269 K ? 5 P
- Welche Wärmemenge wird beim Gefrieren des unterkühlten Wassers bei 269 K zwischen Wasser und Umgebung transferiert? Wird dabei die Wärme dem Wasser entzogen oder beigesteuert? 3 P
- Wie gross ist die Entropieänderung der Umgebung? 2 P
- Durch das Gefrieren des Wassers nimmt seine Entropie ab. Wieso läuft dieser Prozess trotzdem spontan ab? 2 P
- Wieso kann unterkühltes Wasser überhaupt entstehen? 1 P

Auf den Strassen wird im Winter Streusalz (NaCl) eingesetzt, um den Schnee und das Eis zu schmelzen. Durch Beimischen von Salz wird der Schmelzpunkt des Wassers gesenkt.

- Welche Masse NaCl muss dem 100 g unterkühlten Wasser (269 K) mindestens beigesteuert werden, damit das Wasser flüssig bleibt? 6 P

Aufgabe 3: Isotherme, isochore und adiabatische Prozesse und die Wärmepumpe (Max. Punktzahl: 32)

Ein Mol eines einatomigen idealen Gases wird bei 400 K isotherm von 200 kPa auf 100 kPa expandiert.

Hinweis: 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 mit der Umgebung ausgetauschte Arbeit, wenn der Aussendruck (i) $p_{\text{aus}} = p_{\text{in}}$, bzw. (ii) $p_{\text{aus}} = 100\text{ kPa}$ beträgt. 4 P

- b) Welche der beiden Fälle ((i) oder (ii)) entspricht dabei einer reversiblen Durchführung des Prozesses? 1 P

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') $p_{\text{ausser}} = p_{\text{innen}}$, bzw. (ii') $p_{\text{ausser}} = 100 \text{ kPa}$ unterschieden.

Hinweis: Die reversible adiabatische Expansion eines einatomigen idealen Gases kann durch die Adiatatengleichung

$$p \cdot V^\gamma = \text{konstant} \quad (3.1)$$

beschrieben werden, wobei $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ ist.

- c) Was beträgt γ für ein einatomiges ideales Gas? 2 P
- d) Welche der Größen p , V und T bleiben bei einer reversiblen adiabatischen Expansion konstant? Begründen Sie Ihre Antwort kurz. 3 P
- e) Wie gross ist die Endtemperatur im Fall (i')? 3 P
- f) Wie gross ist die Endtemperatur im Fall (ii')? 3 P
- g) Schreiben Sie den ersten Hauptsatz für einen adiabatischen Prozess in seiner infinitesimalen Form. Wie viel Arbeit leistet ein einatomiges ideales Gas in den zwei diskutierten Fällen? Warum sind die geleisteten Arbeiten in den Prozessen (i') und (ii') verschieden? 4 P

Wir betrachten nun eine reversibel arbeitende Wärmepumpe, die mit 1 mol eines einatomigen idealen Gases als Arbeitsmedium zwischen den beiden Temperaturen -10°C und 20°C betrieben wird. Dabei werden mittels isothermen, isochoren und adiabatischen Prozessen ein Maximaldruck von $p_{\text{max}} = 5 \text{ bar}$ erreicht.

- h) Zeigen Sie, dass sich mit den obigen Angaben ein Kreisprozess bestehend aus einer isothermen Volumenänderung, einer isochoren Temperaturänderung und einer adiabatischen Volumenänderung konstruieren lässt und bestimmen Sie die Eckpunkte in einem (p, V) -Diagramm. Geben Sie den Umlaufsinn für den Betrieb des Kreisprozesses als Wärmepumpe an. 5 P
- i) Welche Wärmemenge Q wird pro Zyklus gewonnen? Welche Arbeit muss dabei investiert werden? 5 P
- j) Um wie viel haben sich die innere Energie des Gases und seine Entropie nach Ablauf eines Zyklus geändert? Begründen Sie Ihre Antwort kurz. 2 P