

Basisprüfung

Sie dürfen entweder mit Aufgabe 1, Aufgabe 2 oder Aufgabe 3 beginnen. Geben Sie alle Zwischenergebnisse 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: Selektive Hydrierung von Acetylen zu Ethylen (Max. Punktzahl: 26)

Unter industriellen Bedingungen wird die Hydrierung von Acetylen zu Ethylen bei 40 °C bei einem Anfangsmengenverhältnis $n(\text{H}_2(\text{g})) : n(\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}))$ von 1 : 1 durchgeführt.¹ In dieser Aufgabe sollen einige Aspekte dieser Reaktion aus einem vereinfachten thermodynamischen Blickwinkel untersucht werden. Wir betrachten das Reaktionssystem, das aus den fünf Reaktionen



besteht.

☒ Welche dieser fünf Reaktionen sind Bildungsreaktionen? 2 P

b) Bestimmen Sie die Anzahl der linear unabhängigen Reaktionen. 2 P

Für die Lösung der folgenden Teilaufgaben stehen Ihnen die in Tabelle 1.1 zusammengestellten thermodynamischen Daten zur Verfügung.

☒ Bestimmen Sie die Reaktionsenthalpien $\Delta_r H^\circ$ der Reaktionen (R1) und (R2) bei 40 °C. 2 P

☒ Bestimmen Sie die Reaktionsentropien $\Delta_r S^\circ$ der Reaktionen (R1) und (R2) bei 40 °C. 2 P

☒ Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstanten $K_{x,\text{(R1)}}$ und $K_{x,\text{(R2)}}$ der Reaktionen (R1) und (R2) bei 40 °C und einem Gesamtdruck von 2 bar. 4 P

¹T. Hermann, «Selektivhydrierung von Acetylen unter industriellen tail-end Bedingungen», Dissertation, TU-Darmstadt, 2014.

Tabelle 1.1: Thermodynamische Daten von Acetylen, Ethylen, Ethan und H_2 bei $p = 1$ bar und $\vartheta = 40$ °C.

	$C_{p,m}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	45.0	227.4	203.2
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	44.4	51.9	221.4
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	54.4	-84.7	231.7
$\text{H}_2(\text{g})$	29.0		131.8

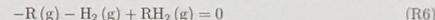
Wir betrachten jetzt die zwei sukzessiven Hydrierungsschritte (Reaktionen (R1) und (R2)) in einer Reaktionsmischung, die ursprünglich aus 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ und 1 mol $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ besteht, mit dem Ziel, die Gleichgewichtszusammensetzung abzuschätzen.

☒ Drücken Sie die Gleichgewichtskonstanten $K_{x,\text{(R1)}}$ und $K_{x,\text{(R2)}}$ der Reaktionen (R1) und (R2) in Abhängigkeit der Reaktionslaufzahlen ξ_1 und ξ_2 aus. 5 P

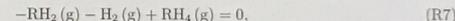
g) Bestimmen Sie den Raum der physikalisch sinnvollen Wertepaare ξ_1 und ξ_2 . 3 P

h) Schätzen Sie aus dem Verhältnis $K_{x,\text{(R1)}}/K_{x,\text{(R2)}}$, den Ausdrücken für $K_{x,\text{(R1)}}$ und $K_{x,\text{(R2)}}$ aus Teilaufgabe f) und den numerischen Werten für $K_{x,\text{(R1)}}$ und $K_{x,\text{(R2)}}$ aus Teilaufgabe e) die Molzahlen von $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ und $\text{H}_2(\text{g})$ im Gleichgewicht bei einem Druck von 2 bar ab. 4 P

Wir betrachten schliesslich die zwei sukzessiven Hydrierungsreaktionen (R stellt ein nicht spezifiziertes Molekül dar)



und



die äquivalent sind zu den Reaktionen (R1) und (R2).

i) Schätzen Sie die Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionssystems unter der Annahme ab, dass die Reaktionsmischung am Anfang aus 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ und 1 mol $\text{R}(\text{g})$ besteht, und dass $K_{x,\text{(R6)}} \gg 1$, $K_{x,\text{(R7)}} \gg 1$ und $K_{x,\text{(R7)}} \gg K_{x,\text{(R6)}}$ gilt. 2 P

Aufgabe 2: Thermische Äquilibriumierung (Max. Punktzahl: 25)

Ein thermisch isoliertes Gefäss wird mit 100 g Eis bei einer Temperatur von -20°C befüllt und mit einer thermisch isolierenden Zwischenwand verschlossen. Anschliessend wird der Rest des Gefässes mit einer Wasserdampf/Argon-Mischung (Massenverhältnis 1:1) mit einer Gesamtmasse von 200 g bei einer Temperatur von 800°C befüllt und mit einem thermisch isolierenden (verschiebbaren) Kolben verschlossen, so dass im gesamten Gefäss ein konstanter Druck $p_{\text{ext}} = 1$ bar herrscht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 2-1 schematisch dargestellt.

Die für diese Aufgabe notwendigen thermodynamischen Angaben finden Sie in Tabelle 2.1. Treffen Sie geeignete Näherungen und vermerken Sie diese.

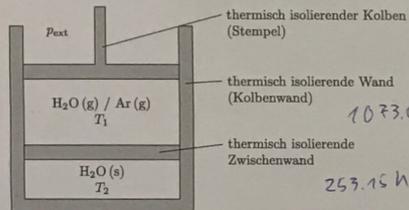


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus.

1073.15
253.15 K

Tabelle 2.1: Wärmekapazitäten und latente Wärmen von Wasser bei $p^{\circ} = 1$ bar.

	Wärmekapazität $C_{p,m}(T) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	latente Wärme $\Delta_{\phi}H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (von -20°C bis 0°C)	36.0	
$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (bei 0°C)		6.026
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (von 0°C bis 100°C)	75.7	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (bei 100°C)		40.671
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (von 100°C bis 800°C)	37.8	

a) Bestimmen Sie die Zusammensetzung des Wasserdampf/Argon-Gemisches im oberen Teil des Gefässes und geben Sie die jeweiligen Molzahlen und Molenbrüche an. 2 P

b) Bestimmen Sie die Mischungsentropie des Wasserdampf/Argon-Gemisches. 2 P

Im Folgenden wird die thermisch isolierende Zwischenwand entfernt und das Eis in direkten thermischen Kontakt mit der Wasserdampf/Argon-Mischung gebracht. Im Gleichgewichtszustand steht flüssiges Wasser im Gleichgewicht mit Wasserdampf.

c) Was ist die Temperatur im Gefäss? 1 P

d) Welcher Prozentsatz des Wassers liegt in flüssiger Form vor? 10 P

Hinweis: Teilen Sie den Gesamtprozess in geeignete Unterprozesse.

e) Bestimmen Sie die entsprechende Zusammensetzung der Gasphase. Wie gross ist die Mischungsentropie der Gasphase? 2 P

f) Berechnen Sie die Entropieänderung des Gesamtprozesses und zeigen Sie, dass der Prozess irreversibel ist. 8 P

Aufgabe 3: Gleichgewicht von Mischungen (Max. Punktzahl: 26)

Ein evakuiertes Gefäss wird zur Hälfte mit reinem Benzol gefüllt und in ein Wärmebad der Temperatur T gebracht. Nach einer gewissen Zeit stellt sich ein Gleichgewichtsdampfdruck $p(T)$ ein.

a) Bestimmen Sie die Zahl der Freiheitsgrade des Systems mit der Phasenregel. 2 P

Der Gleichgewichtsdampfdruck wird bei 77°C und 82°C mit einem Manometer gemessen. Die folgenden Wertepaare werden erhalten:

Temperatur / $^{\circ}\text{C}$	77.0	82.0
Druck / bar	0.918 91	1.0730

b) Bestimmen Sie aus diesen Daten die Verdampfungsenthalpie von Benzol. 5 P

Eine Analyse weiterer Messungen ergibt die folgenden, im Bereich um 90°C in guter Näherung gültigen Ausdrücke für den Dampfdruck von Benzol und Toluol:

$$\frac{p_{\text{Benzol}}^{\text{Benzol}}(T)}{\text{bar}} = 39.067 - 0.24673 \frac{T}{\text{K}} + 3.9349 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2, \quad (3.1)$$

$$\frac{p_{\text{Toluol}}^{\text{Toluol}}(T)}{\text{bar}} = 18.933 - 0.11843 \frac{T}{\text{K}} + 1.8665 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2. \quad (3.2)$$

Das Gefäss wird nun mit einer Mischung von Benzol und Toluol befüllt und auf 90°C temperiert. Nehmen Sie an, dass sich die Mischungen sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase ideal verhalten.

c) Bestimmen Sie die Zahl der Freiheitsgrade mit der Phasenregel. Geben Sie Ausdrücke für die chemischen Potentiale beider Substanzen in beiden Phasen. 3 P

d) Stellen Sie das Verhalten des Gesamtdruckes quantitativ als Funktion des Molenbruchs von Benzol in der flüssigen Phase ($x_{\text{Benzol}}^{\text{l}}$) sowie qualitativ als Funktion des Molenbruchs von Benzol in der gasförmigen Phase ($x_{\text{Benzol}}^{\text{g}}$) graphisch dar. 5 P

e) Nachdem sich ein Gleichgewichtsdampfdruck p'_{eq} eingestellt hat, wird das Gefäss erneut evakuiert. Dann wird wieder gewartet, bis sich ein neuer Gleichgewichtsdampfdruck p''_{eq} eingestellt hat. Ist p'_{eq} grösser, kleiner oder gleich gross wie p''_{eq} ? Begründen Sie Ihre Antwort. 4 P

Das Gefäss wird nun mit einem verschiebbaren Kolben versehen, so dass der Druck konstant $p = 1$ bar bleibt. Die Temperatur des Wärmebades wird so lange erhöht, bis die Flüssigkeit zu Sieden beginnt.

f) Eine Mischung von Toluol und Benzol siedet bei 90°C . Wie gross ist der Molenbruch von Benzol in der flüssigen Phase? 3 P

g) Bestimmen Sie den Siedepunkt einer Mischung mit $x_{\text{Benzol}}^{\text{l}} = 0.5$. 4 P