

Lösung

Nachholklausur zur Vorlesung Physikalische Chemie I - Sommersemester 2002 16. Oktober 2002, 9¹⁵ - 11⁴⁵ Uhr

Hinweise

- Bitte Namen auf jedes Blatt schreiben.
- Auch Blatt-Rückseiten beschreiben.
- Ggf. weitere leere Blätter vom Assistenten verlangen, keine mitgebrachten Blätter abgeben.
- Zugelassene Hilfsmittel sind sämtliche Aufzeichnungen und Bücher sowie Taschenrechner ohne Programm-Funktionen.
- Auch der Lösungsweg wird bewertet und muss daher festgehalten werden.
- Verlassen des Platzes/Saales nur nach Meldung beim Assistenten.
- Täuschungsversuch führt zum Ausschluss von der Klausur.
- Die Klausur gilt ab 50 Punkten als bestanden.

| Aufgabe | Punkte erreicht | Punkte erreichbar |
|------------------|-----------------|-------------------|
| 1. | | $4+7+4 = 15$ |
| 2. | | $5+7+10 = 22$ |
| 3. | | $10+5 = 15$ |
| 4. | | $5+5+2+3 = 15$ |
| 5. | | 15 |
| 6. | | $3+6+4 = 13$ |
| 7. | | 5 |
| Gesamtpunktzahl: | | 100 |

bestanden

nicht bestanden

Aufgabe 1

Betrachten Sie ein Mol Wasser, das bei 100 °C und 1 bar verdampft.

- Welches Volumen nimmt das flüssige bzw. das gasförmige Wasser ein? (4 Punkte)
- Berechnen Sie die von dem System geleistete Volumenarbeit $-w$ sowie die Änderung der inneren Energie ΔU und die Entropieänderung ΔS . (7 Punkte)
- Vergleichen Sie die freie Enthalpie ΔG mit der freien Energie ΔA für diesen Verdampfungsprozess. (4 Punkte)

Wasser (g) verhalte sich ideal

Dichte von Wasser (l): $\rho_{\text{flüssig}} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Verdampfungsenthalpie von Wasser: $\Delta H = 41 \text{ kJ/mol}$

Lösung:

a)

$$V_{\text{flüssig}} = n \cdot M / \rho = 1 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 18 \text{ ml}$$

$$V_{\text{gasförmig}} = n \cdot R \cdot T / p = 1 \text{ mol} \cdot 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 373 \text{ K} / 1 \text{ bar} = 31,0 \text{ Liter}$$

b)

$$\text{Volumenarbeit isobar und isotherm: } -w = p \cdot \Delta V = 1 \text{ bar} \cdot (31,0 - 0,018) \text{ L} = 3,098 \text{ kJ}$$

$$\text{Änderung der inneren Energie: } \Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V = \Delta H_{\text{verd}} - (-w) = 37,9 \text{ kJ}$$

$$\text{Entropieänderung } \Delta S: \Delta S = q / T = \Delta H_{\text{verd}} / T_{\text{siede}} = 41 \text{ kJ/mol} / 373 \text{ K} = 109,9 \text{ J/K}$$

c)

$$\text{Freie Enthalpie } \Delta G: \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H_{\text{verd}} - \Delta H_{\text{verd}} = 0$$

$$\text{Freie Energie } \Delta A: \Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S = \Delta H_{\text{verd}} + w - \Delta H_{\text{verd}} = w = -3,098 \text{ kJ}$$

Aufgabe 2

Ein Mol eines idealen, monoatomaren Gases durchläuft folgenden Kreisprozess:

- 1) isotherme Expansion von $T_1 = 500 \text{ K}$, $V_1 = 10 \text{ l}$ auf $T_2 = 500 \text{ K}$, $V_2 = 30 \text{ l}$.
- 2) isochore Abkühlung von $T_2 = 500 \text{ K}$, $V_2 = 30 \text{ l}$ auf $T_3 = 300 \text{ K}$, $V_3 = 30 \text{ l}$.
- 3) isotherme Kompression von $T_3 = 300 \text{ K}$, $V_3 = 30 \text{ l}$ auf $T_4 = 300 \text{ K}$, $V_4 = 10 \text{ l}$.
- 4) isochore Erwärmung von $T_4 = 300 \text{ K}$, $V_4 = 10 \text{ l}$ auf $T_1 = 500 \text{ K}$, $V_1 = 10 \text{ l}$.

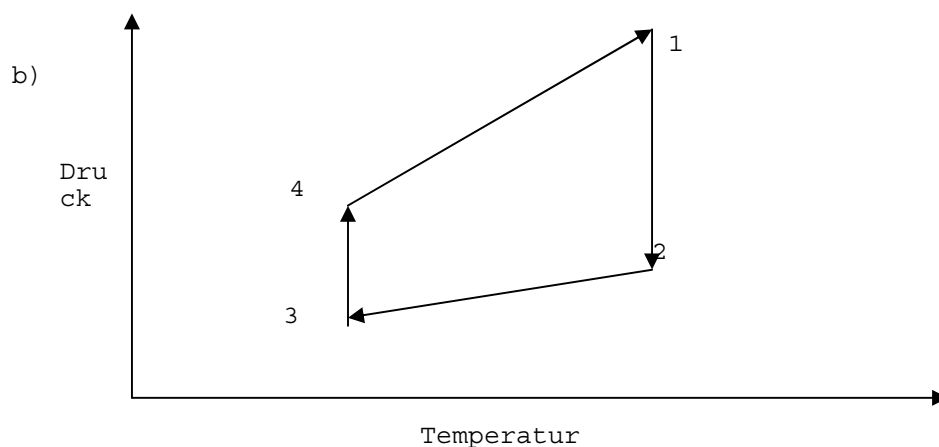
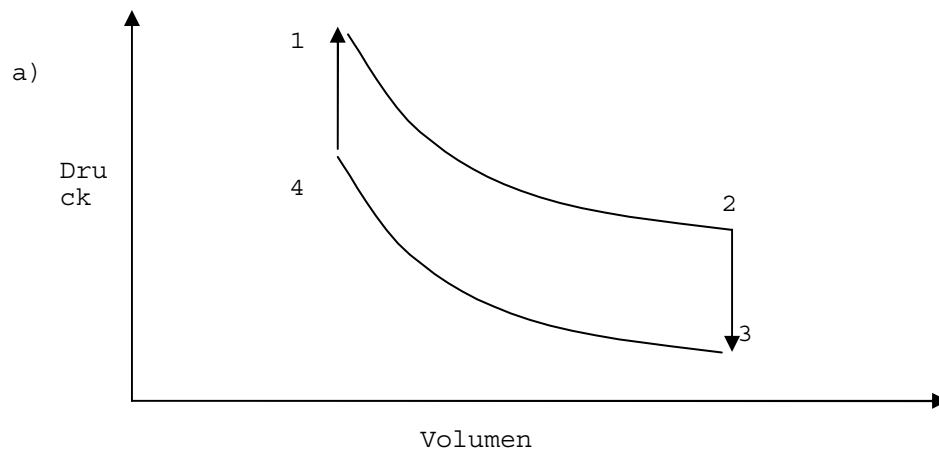
a) Zeichnen Sie diesen Prozess in ein p, V -Diagramm ein. (5 Punkte)

b) Skizzieren Sie diesen Prozess in einem p, T -Diagramm.

In dieser Auftragsung wird der Prozess ausschließlich durch Geraden beschrieben. Was besagen die beiden *endlichen* Steigungen der Geraden? (7 Punkte)

c) Berechnen Sie für jeden der Schritte ΔU , w , q und ΔS . (10 Punkte)

Benutzen Sie $C_p = 5/2 R$ und $C_v = 3/2 R$

Lösung:

Steigung $m = \Delta p / \Delta T = nR / V \Rightarrow 1/m \sim V$ (= const. für Isochore)

Name :

c)

$$1) \text{ isotherm} \Rightarrow \Delta U_1 = 0 \Rightarrow \delta q_1 = -\delta w_1 \quad q_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} dV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 4,56 \text{ kJ} = -w_1$$

$$\Delta S_1 = \frac{q_1}{T_1} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 9,13 \text{ J/K}$$

$$2) \text{ isochor} \Rightarrow w_2 = 0 \Rightarrow \Delta U_2 = q_2 = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R \cdot (300 - 500) \text{ K} = -2,49 \text{ kJ}$$

$$dS_2 = \frac{dq_2}{T} = \frac{C_V dT}{T} \Rightarrow \Delta S_2 = C_V \int_{T_2}^{T_3} \frac{1}{T} dT = C_V \cdot \ln \left(\frac{T_3}{T_2} \right) = -6,37 \text{ J/K}$$

$$3) \text{ analog 1) } \rightarrow \Delta U_3 = 0 \quad q_3 = RT_3 \ln \frac{V_4}{V_3} = -2,74 \text{ kJ} = -w_1 \quad \Delta S_3 = \frac{q_3}{T_3} = R \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = -9,13 \text{ J/K}$$

$$4) \text{ analog 2) } \rightarrow w_4 = 0 \Rightarrow \Delta U_4 = q_4 = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R \cdot (500 - 300) \text{ K} = 2,49 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_4 = C_V \cdot \ln \left(\frac{T_1}{T_4} \right) = 6,37 \text{ J/K}$$

Name :

Aufgabe 3

In einem thermisch isolierten Gefäß befinden sich 10 mol Wasser mit einer Temperatur von 100 °C. Hierin werden 10 mol Eis mit einer Temperatur von 0 °C gegeben.

- a) Welche Endtemperatur wird sich einstellen? (10 Punkte)
- b) Berechnen Sie die Entropiezunahme bei diesem Vorgang. (5 Punkte)

Schmelzenthalpie von Eis: $\Delta H_{\text{Schm}} = 6,00 \text{ kJ/mol}$

Wärmekapazität flüssigen Wassers: $C_p = 75,2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

Lösung:

a)

kein Wärmefluss nach außen:

$$\sum q_{\text{vorher}} = \sum q_{\text{nachher}} \rightarrow$$
$$q(10 \text{ mol Eis}, 0^\circ\text{C}) + [q(10 \text{ mol Eis}, 0^\circ\text{C}) + 10 \text{ mol} \cdot \Delta H_{\text{Schmelz}} + 10 \text{ mol} \cdot C_p \cdot (100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C})] =$$
$$q(20 \text{ mol Eis}, 0^\circ\text{C}) + 20 \text{ mol} \cdot \Delta H_{\text{Schmelz}} + 20 \text{ mol} \cdot C_p \cdot (T_{\text{End}} - 0^\circ\text{C})$$

\Leftrightarrow

$$10 \text{ mol} \cdot C_p \cdot 100 \text{ K} = 10 \text{ mol} \cdot \Delta H_{\text{Schmelz}} + 20 \text{ mol} \cdot C_p \cdot (T_{\text{End}} - 0^\circ\text{C})$$

\Leftrightarrow

$$(T_{\text{End}} - 0^\circ\text{C}) = \frac{1}{2} \left(100 \text{ K} - \frac{\Delta H_{\text{Schmelz}}}{C_p} \right) = 10,1 \text{ K} \Rightarrow T_{\text{End}} = 10,1^\circ\text{C}$$

b)

$$\Delta S_{\text{ges}} = S_{\text{Schmelz}} + \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad \text{mit}$$

$$\Delta S_{\text{Schmelz}} = n \Delta H_{\text{Schm}} / 273 \text{ K} = 60,0 \text{ kJ} = 220 \text{ J/K}$$

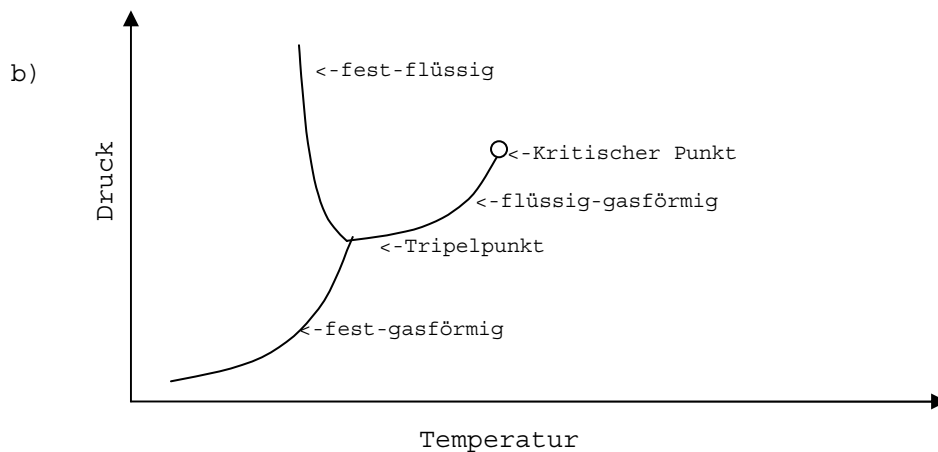
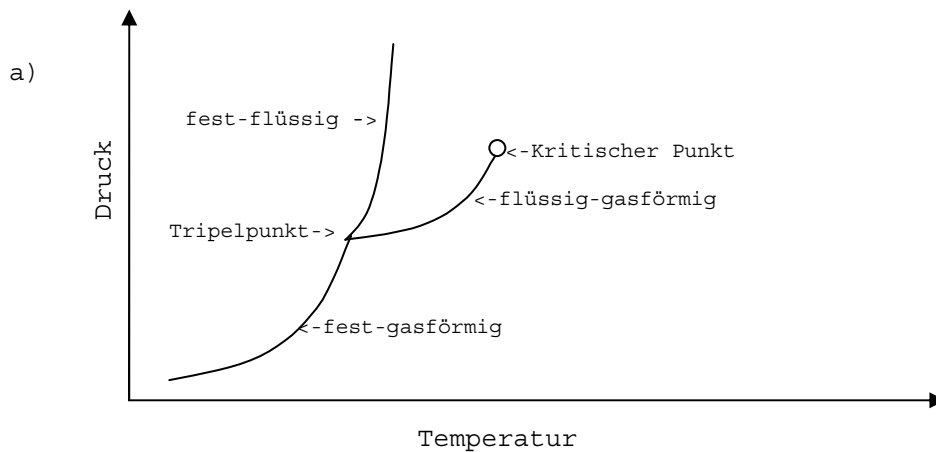
$$\Delta S_1 = n \cdot C_p \cdot \ln((273 + 10,1) / 273) = 27,3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_2 = n \cdot C_p \cdot \ln((273 + 10,1) / 373) = -207,4 \text{ J/K}$$

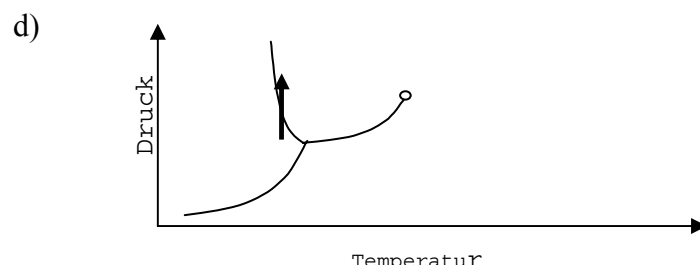
$$\Delta S_{\text{ges}} = 39,9 \text{ J/K}$$

Aufgabe 4

- a) Skizzieren Sie das p, T -Diagramm für eine Substanz A, deren Molvolumen beim Schmelzen *zunimmt*. Geben Sie an, welche Phasen jeweils im Gleichgewicht miteinander stehen und benennen Sie auch End- und Kreuzungspunkte der Linien. (5 Punkte)
- b) Zeichnen Sie ein zweites p, T -Diagramm für eine Substanz B, deren Molvolumen beim Schmelzen *abnimmt*. (5 Punkte)
- c) Welches der beiden Diagramme beschreibt das Verhalten von Wasser? (2 Punkte)
- d) „Eis schmilzt unter Druck.“ Tragen Sie einen Weg in das p, T -Diagramm ein, aus dem diese Eigenschaft des Wassers ersichtlich wird. (3 Punkte)

Lösung:

c) Wasser verhält sich wie Substanz B.



Name :

Aufgabe 5

Die Dichte eines Stoffes mit der empirischen Formel C_xH_y beträgt im Gaszustand 2,55 g/l bei einem Druck von $1,013 \cdot 10^5$ Pa und einer Temperatur von 100 °C.

Bestimmen Sie das Molgewicht dieser Verbindung und leiten Sie hieraus die Koeffizienten der Summenformel ab. (15 Punkte)

Im Gaszustand verhalte sich die Verbindung "ideal".

Lösung:

1) ideales Gasgesetz: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V ?, n ?$

2) Dichte: $\rho = m / V = n \cdot M / V \Rightarrow V = (n \cdot M) / \rho$

2) in 1):

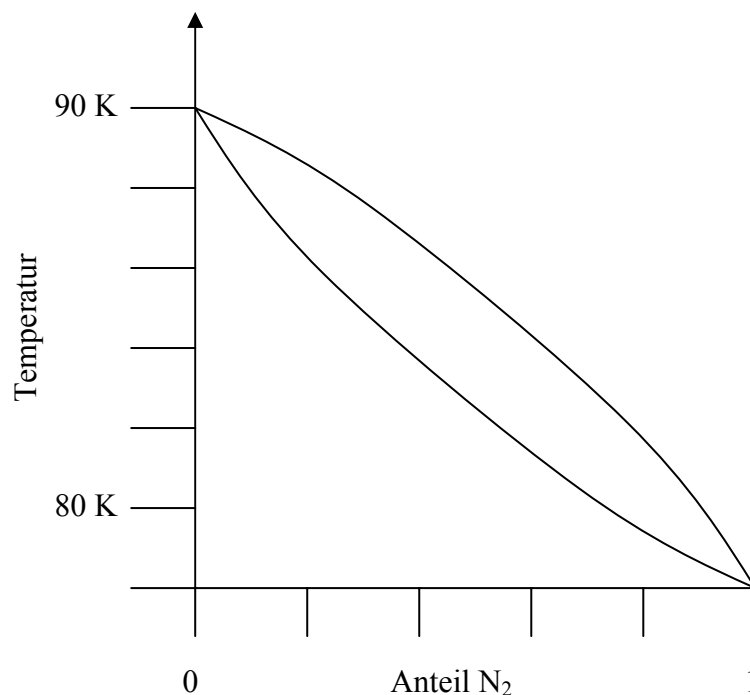
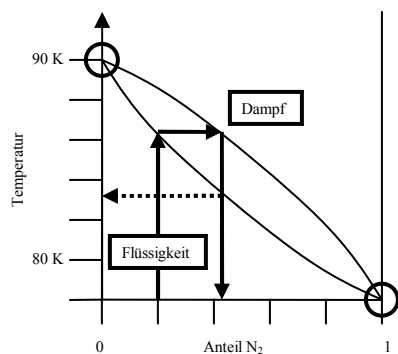
$$p \cdot (n \cdot M) / \rho = n \cdot R \cdot T \Rightarrow M = (R \cdot T \cdot \rho) / p = (8,31 \cdot 373 \cdot 2,55) / (1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,01 \text{ g/mol})) = 78 \text{ g/mol}$$

$$M_C = 12 \text{ g/mol}; M_H = 1 \text{ g/mol} \quad \text{mit} \quad 78 / 12 = 6,5 \rightarrow 78 = 6 \cdot 12 + 6 \cdot 1 \rightarrow C_6H_6 \text{ (Benzol)}$$

Aufgabe 6

Die Abbildung unten zeigt das Siedediagramm der Mischung N_2/O_2 bei 1 bar Außendruck.

- Entnehmen Sie der Abbildung die Siedetemperaturen von N_2 und O_2 bei 1 bar. (3 Punkte)
- Eine Mischung aus 20% N_2 und 80% O_2 werde zum Sieden gebracht. Welche Zusammensetzung hat der Dampf und damit auch das Kondensat? Lesen Sie auch diesen Wert aus dem Diagramm ab, und zeichnen Sie dabei die Vorgehensweise nach. (6 Punkte)
- Bei welcher Temperatur siedet das Kondensat aus b) ? (4 Punkte)

**Lösung:**

- $T_{\text{Siede}}(\text{O}_2) = 90 \text{ K}$,
 $T_{\text{Siede}}(\text{N}_2) = 78 \text{ K}$
- 43 % N_2 im Kondensat
- Das Kondensat siedet bei etwa $T_{\text{Siede}} = 83,2 \text{ K}$

Name :

Aufgabe 7

Ein metallischer Eisenstab taucht in eine eisen- und zinkhaltige Elektrolytlösung, die von einem metallischen Zinkbecher gehalten wird. Die Konzentration der Eisen- und Zink-Ionen sei zunächst gleich groß.

Beurteilen Sie aufgrund der unten angegebenen Standard-Elektrodenpotentiale, welches der beiden Metalle sich aus dieser Lösung abscheidet (kurze Begründung!). (5 Punkte)

Die Standardpotentiale der beiden Halbzellen betragen:

$$E^\circ_{\text{Fe(II)}} = -0,44 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn(II)}} = -0,76 \text{ V}$$

Lösung:

Aufgrund des kleineren Standardpotentials des „unedleren“ Zinks wird der Zinkbecher angelöst, während sich das „edlere“ Eisen abscheidet:

