

Klausur PC 1

Sommersemester 2009 – 03.08.2007 – 10:15 bis 11:45

Name: _____

Vorname: _____

geb. am: _____ in: _____

Matrikelnummer: _____

Unterschrift: _____

Für die Beantwortung der Fragen verwenden Sie bitte den freigelassenen Raum, notfalls die Rückseite des Blattes sowie die Ersatzblätter. Soweit Erklärungen gefordert sind, schreiben Sie in Stichworten. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Punktzahl an, die Sie bei erschöpfender Antwort auf die Frage erhalten. Die Kästchen am rechten Rand lassen Sie bitte frei.

Rydberg-Konstante $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht 13.60 eV)
Lichtgeschwindigkeit $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
Plancksche Konstante $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$
Bohrscher Radius $a_0 = 52.92 \text{ pm}$
Masse Proton $m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ($\approx \text{amu}$)
Masse des Elektrons $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Dielektrizitätskonst. d. Vak. $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Gaskonstante $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Erlaubte Hilfsmittel: Taschenrechner, DIN A4 Blatt, beidseitig selbst beschrieben.

Dieses Feld nicht beschriften!				
A1	A2	A3	A4	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 100px; height: 50px; margin: 0 auto;">60 P</div>

Aufgabe 1 (Grundbegriffe)

a) Geben Sie die Zustandsgleichungen für das ideale Gas und für reale Gase (van der Waals-Gleichung) an und vergleichen Sie diese. Welche anschauliche Bedeutung haben die Zusatzterme in der van der Waals-Gleichung?

4 P

b) Definieren Sie die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen mit Hilfe der geeigneten energetischen Zustandsgrößen. Wie heißen diese Zustandsgrößen und wie nennt man Vorgänge, die bei konstantem Druck bzw. konstanten Volumen ablaufen?

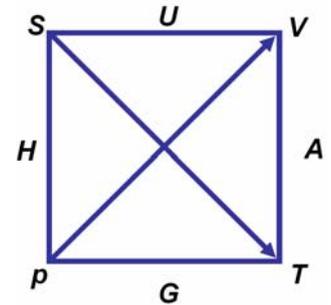
3 P

c) Formulieren Sie den 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Worten (maximal zwei Sätze) sowie durch einen mathematischen Ausdruck auf Grundlage der Entropie.

2 P

d) Geben Sie für eine *Mischphase* die totalen Differentiale der thermodynamischen Potentiale an. Wie nennt man die dabei auftretenden Differentialquotienten nach den Stoffmengen, μ_i ?

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (\text{Beispiel})$$



$dH =$

$dA =$

$dG =$

4 P

e) Nennen Sie für die folgenden Systeme jeweils *ein* Kriterium für das Vorliegen eines thermodynamischen Gleichgewichts:

Geschlossenes System, isotherm-isobar: $dG = 0$ (Beispiel)

Geschlossenes System, isotherm-isochor:

Abgeschlossenes System:

2 P

f) Zeigen Sie mit Hilfe des SCHWARZschen Satzes die Gültigkeit der folgenden MAXWELLSchen Gleichung:

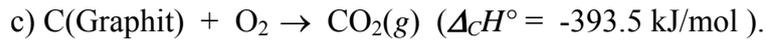
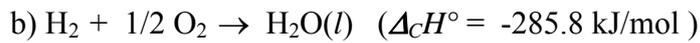
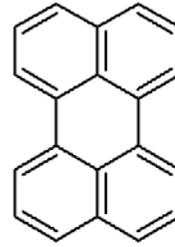
$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

5 P

Hinweis: Gehen Sie von dem thermodynamischen Potential $U = U(S, V)$ aus.

Aufgabe 2 (Bildungsenthalpien)

a) Die Standardbildungsenthalpie von Perylen, $\Delta_B H^\circ(\text{C}_{20}\text{H}_{12})$ kann nicht durch direkte Untersuchung der Bildungsreaktion bestimmt werden. Bestimmen Sie die Standardbildungsenthalpie deshalb aus den angegebenen Standardverbrennungsenthalpien $\Delta_C H^\circ$ der Reaktionspartner:



Fassen Sie die einzelnen Reaktionen zunächst zu einem thermodynamischen Kreisprozess zusammen (Enthalpie-Diagramm) und entwickeln Sie so die zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie benötigte Gleichung.

b) Bei der Bestimmung der Verbrennungswärme im isochoren Bombenkalorimeter erhält man zunächst die Verbrennungsenergie $\Delta_c U^\circ$. Wie kann daraus die Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H^\circ$ berechnet werden (Gleichung)? Berechnen Sie aus dem angegebenen Wert für $\Delta_c H^\circ$ die isotherm-isochore Verbrennungswärme $\Delta_c U^\circ$ von Perylen bei 298 K.

3 P

Aufgabe 3 (Mischphasenthermodynamik)

Wir betrachten eine Mischung von 2 mol einer Komponente A und 1 mol einer Komponente B. Die Dampfdrücke bei 293 K betragen 800 Pa für Komponente A und 2400 Pa für Komponente B. Die Mischung kann zunächst als ideal angesehen werden.

- (a) Berechnen Sie den Wert folgender Mischungsgrößen beim Standarddruck und 293 K:

Mischungsenthalpie, $\Delta_{\text{mix}} H^0(293 \text{ K})$

Mischungsentropie, $\Delta_{\text{mix}} S^0(293 \text{ K})$

Mischungsvolumen, $\Delta_{\text{mix}} V^0(293 \text{ K})$

Freie Mischungsenthalpie, $\Delta_{\text{mix}} G^0(293 \text{ K})$

4 P

- (b) Zeichnen Sie ein Dampfdruckdiagramm für das System und geben Sie Ausdrücke für die Siede- und Kondensationskurve an.

2 P

Die Mischung wird durch Verringerung des Drucks bei konstanter Temperatur $T = 293 \text{ K}$ zum Sieden gebracht.

- (c) Berechnen Sie Druck und Zusammensetzung des Dampfes zu Beginn des Siedevorgangs.

2 P

- (d) Berechnen Sie Druck und Zusammensetzung der flüssigen Phase zum Ende des Siedevorganges.

2 P

- (e) Skizzieren Sie das Gleichgewichtsdiagramm für das System und zeichnen Sie Zusammensetzungen der Gas- und Flüssigphasen für eine Rektifikationskolonne mit 3 theoretischen Böden ein (unendliches Rücklaufverhältnis). Welche Reinheit erreicht man durch diese Rektifikation für das Toluol?

5 P

- (f) Zusatzaufgabe: Eine genauere Messung ergibt folgende Werte für den Aktivitätskoeffizienten der Komponente A in der Mischung mit B:

$$T = 293 \text{ K} \quad x_A = 0.67 \quad f_A = 1.0568 \quad f_B = 1.0135$$

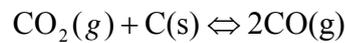
$$T = 343 \text{ K} \quad x_A = 0.67 \quad f_A = 1.0484 \quad f_B = 1.0115$$

Berechnen Sie die Freie Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{mix}}G^0$ bei $T = 293 \text{ K}$, $x_A = 0.67$ sowie die Mischungsentropie $\Delta_{\text{mix}}S^0$ im angegebenen Temperaturbereich, nun unter der Annahme, dass es sich um eine nicht-ideale Mischung handelt.

1P + 4ZP

Aufgabe 4 (Chemisches Gleichgewicht)

Das **Boudouard-Gleichgewicht** ist das nach Octave Leopold Boudouard (1872–1923) benannte Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Kohlenstoffmonoxid (CO), das sich bei der Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit glühendem Kohlenstoff einstellt:



Folgende thermodynamische Daten sind gegeben:

	$S_{\text{m}}^0(298\text{ K})$ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$H_{\text{f}}^0(298\text{ K})$ kJmol^{-1}	$C_{\text{pm}}^0(298\text{ K})$ $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
CO(g)	197.66	-110.53	_____
CO ₂ (g)	213.79	-393.52	_____
C(s)	5.6	_____	8.43

(a) Vervollständigen Sie die obige Tabelle, indem Sie die fehlenden Daten abschätzen bzw. ergänzen. Beachten Sie hierbei, dass wir besonders den Bereich hoher Temperaturen (1000 – 1500 K) betrachten.

3 P

Achtung! Falls Sie A nicht lösen können, setzen Sie für alle fehlenden Werte den Zahlenwert „10“ in die obige Tabelle ein!

(b) Berechnen Sie $\Delta_{\text{r}}H^0(1000\text{ K})$ unter der Annahme, dass $\Delta_{\text{r}}C_p^0 \neq 0$ aber temperaturunabhängig ist.

3 P

(c) Berechnen Sie $\Delta_r S^0(1000\text{ K})$ unter der Annahme, dass $\Delta_r C_p^0 \neq 0$ aber temperaturunabhängig ist.

3 P

(d) Berechnen Sie $\Delta_r G^0(1000\text{ K})$ aus (b) und (c).

1 P

(e) Berechnen Sie K_p und K_x bei 1000 K.

3 P

(f) Welcher Partialdruck von CO stellt sich ein, wenn ein Gemisch aus 50 % CO und 50 % CO_2 bis zur Gleichgewichtseinstellung bei 1000 K über glühende Kohle geleitet wird. Der Gesamtdruck betrage 1 bar.

1 P + 4 ZP