

Musterlösung Physikalische Chemie

Prüfungstag 08.08.2014

Bitte beachten Sie

- Erlaubt sind 4 Seiten Zusammenfassung.
- Erlaubt ist ein Taschenrechner.
- Alle Hilfsmittel, die nicht explizit erlaubt sind, sind verboten!
- Alle Arten von Informationsaustausch (elektronisch oder anders) sind verboten!
- Bitte schalten Sie ihr Mobiltelefon ab.
- Wenn Sie eine Frage haben, heben Sie die Hand. Ein Assistent kommt dann zu Ihnen.
- Dauer der Prüfung ist **2 Stunden**.

Hinweis:

- Am Anfang jeder Aufgabe finden Sie jeweils die dafür erreichbare Maximalpunktzahl.
- Die maximale Note 6 erreichen Sie mit ungefähr 75% der Punkte.
- Die Note wird berechnet 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 oder fehlt.
- 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	$8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
Elementarladung	e_0	$1.60218 \times 10^{-19} \text{C}$
Elektrische Feldkonstante	ϵ_0	$8.85419 \times 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}}$
Faraday-Konstante	F	$9.64853 \times 10^4 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
Dichte von Wasser	ρ_{H_2O}	$998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Viskosität von Wasser	η_{H_2O}	$0.9 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$
durchschnittliche Lipiddichte	$\bar{\rho}_{Lipid}$	$1.1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchschnittliche Proteindichte	$\bar{\rho}_{Prot}$	$1.4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchschnittliche Detergenzdichte	$\bar{\rho}_{Detergenz}$	$1.12 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
durchsch. spezif. Volumen eines Proteins	\bar{V}_{Prot}	$0.73 \pm 0.02 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
durchsch. Gewicht einer Aminosäure	\bar{m}_{As}	115 Da
Svedberg	S	1S = 10^{-13} s
Masseneinheit Dalton	Da	1Da = 1.66×10^{-27} kg
Diffusionskonstante von Kalium Ionen K^+	D_{K^+}	$D_{K^+} = 1.95 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$
Diffusionskonstante von Chloridionen Cl^-	D_{Cl^-}	$D_{Cl^-} = 2.02 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$

1 Theorie (16 Punkte)

1. Beschreiben Sie mit eigenen Worten die ideale Gasgleichung. (2 Pkte)

Lösung: $pV = nRT$ Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional zum Volumen. Bei konstantem Druck ist das Volumen des Gases proportional zur Temperatur und bei konstantem Volumen ist der Druck proportional zur Temperatur. Die Proportionalität hängt ab von der molaren Menge des Gases. Das Produkt von den makroskopischen Grössen von Druck und Volumen ist gleich das Produkt von der molaren Menge des Gases (n) und der Temperatur mal die Gaskonstante

2. Was heisst, das System ist im Gleichgewicht? (2 Pkte)

Lösung: Ein System ist im Gleichgewicht, wenn keine makroskopischen Grössen sich ändern im Mittel und wenn die Entropie konstant ist, nicht mehr zunimmt. Mikroskopisch passiert immer was.

3. Erklären Sie mit eigenen Worten, wieso die Sonne essentiell ist für das Leben auf der Erde. (2 Pkte)

Lösung: Die Sonne strahlt kurzwelliges und damit tief entropisches Licht auf die Erde, welches langwelliges hoch entropisches Licht ins Universum ausstrahlt. Wir können dadurch leben.

4. Was ist ein Phasenübergang aus physikochemischer und mathematischer Sicht? (2 Pkte)

Lösung: Am Phasenübergang besteht das System sowohl in einem als auch im anderen Phasen-zustand. Das System ist dadurch recht gut bestimmt (hat ein Freiheitsgrad weniger, als wenn es innerhalb eines Phasenübergangs ist). Mathematisch jedoch ist der Phasenübergang eine unstetige Stelle.

5. Albert Einstein hat mal erwähnt, dass die Theorie der Thermodynamik alle anderen Theorien (klassische Physik, Quanten Mechanik, etc) überdauern wird. Wieso? (2 Pkte)

Lösung: Weil es eine makroskopische Theorie ist, die keine detaillierten Annahmen macht, und dadurch unabhängig vom wissenden Detail besteht.

6. Beschreiben Sie den Unterschied der van der Waals Gleichung für reale Gase und der idealen Gasgleichung. (2 Pkte)

Lösung: In the Van der Waals equation the pressure and volume of a real gas are corrected for the intermolecular attractive forces and the volume of the gas molecules respectively. Thus compared to the ideal gas equation, $pV = nRT$, the Van der Waals equation $\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$, predicts that the pressure will be lower by $\frac{n^2 a}{V^2}$ and the Volume will be larger by nb . The attractive forces, parameterized by the coefficient a , affect the pressure in proportion to the square of the molar density $\left(\frac{n}{V}\right)^2$. The molecular Volume, parameterized by the coefficient b , affects the Volume in proportion to the number of particles n .

7. Erklären Sie den Unterschied zwischen C_V und C_p und drücken Sie die beiden Grössen dazu als partielle Ableitungen aus. (2 Pkte)

Lösung: $nC_V = c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$ and $nC_p = c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$. The molar heat capacity at constant volume (C_V) is the proportionality factor between a change in temperature and a change in the inner energy of a system. The molar heat capacity at constant pressure (C_p) is the proportionality factor between a change in temperature and a change in the enthalpy of a system.

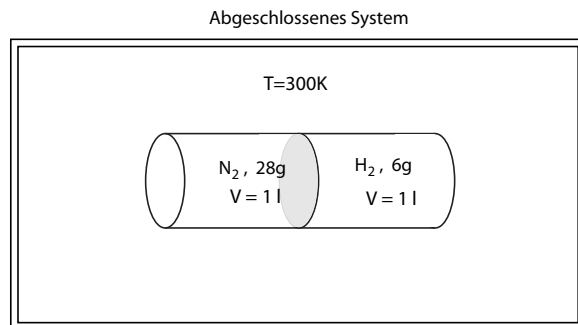
8. Beschreiben Sie den 1. Hauptsatz der Thermodynamik mit eigenen Worten. (2 Pkte)

Lösung: The first law of thermodynamics describes the conservation of energy. It says that energy can never be created nor destroyed, however different forms of energy can be interconverted (for example work and heat). When these two forms are the only ones considered, then the first law can be contained in the relation $du = dq + dw$, which holds true only for a closed system (geschlossenes System) in which only heat and work are exchanged with its surroundings. The first law also tells us that $du = dq + dw = 0$ for an isolated system (abgeschlossenes System) in which case work and heat can interconvert within the system but only to the extent that their quantities are equal and opposite: $dq = -dw$.

2 Mischung von Stickstoff und Wasserstoff (19 Pkte)

Ein geschlossener Zylinder, der in einem Temperaturbad mit $T = 300\text{ K}$ liegt, ist durch eine Trennwand in zwei gleichgrosse Kompartimente mit Volumen 1 l aufgeteilt. Die Wand sei am Anfang fixiert und undurchlässig. Im linken Kompartiment hat es 28 g gasförmiger $\text{N}_2(g)$ (Die Atommasse von Stickstoff ist 14 u und $\text{N}_2(g)$ sei ein ideales Gas) und im rechten Kompartiment hat es 6 g Wasserstoff $\text{H}_2(g)$ (Die Atommasse von Wasserstoff ist 1 u und $\text{H}_2(g)$ sei auch ein ideales Gas). Der Zylinder zusammen mit dem Temperaturbad umfassen ein abgeschlossenes System.

1. Machen Sie eine Zeichnung des beschriebenen Systems. (1 Pkt)



Lösung:

2. Wieviele Freiheitsgrade hat das System und was bedeutet das? (1.5 Pkte)

Lösung: Für jedes Kompartiment $F = K + 2 - P = 1 + 2 - 1 = 2$. Es braucht für jedes Kompartiment zwei intensive Variablen/Grössen, um das System beschreiben zu können. Hier ist es die Temperatur und der Druck über die ideale Gasgleichung.

3. Wieviele Moleküle hat es im ganzen Zylinder (nicht in Einheiten von mol)? (1 Pkt)

Lösung: N_2 : $28\text{ g} \div 28\text{ g/mol} = 1\text{ mol}$; H_2 : $6\text{ g} \div 2\text{ g/mol} = 3\text{ mol}$; gesamte: $4\text{ mol} \cdot 6.02214 \times 10^{23} \frac{\text{moleküle}}{\text{mol}} = 2.41 \times 10^{24}$ Moleküle

4. Wie gross ist die kinetische Energie eines Moleküls im Mittel? (1 Pkt)

Lösung: $E_{Kin} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \cdot 1.38066 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300\text{ K} = 6.21 \times 10^{-21}\text{ J}$ Eigentlich sind beide Moleküle aus zwei Atomen bestehend und dann ist die $E_{Kin} = \frac{5}{2}kT = 1.03 \cdot 10^{-20}\text{ J}$

5. Wie gross ist die kinetische Energie des gesamten Inhalts des Zylinders? (1 Pkt)

Lösung: 2.4×10^{24} Moleküle $\cdot 1.03 \times 10^{-20}\text{ J/Moleküle} = 2.48 \times 10^4\text{ J}$

6. Wie viel schneller bewegen sich die Wasserstoffmoleküle im Vergleich zu den Stickstoffmolekülen? (1 Pkt)

Lösung: $\frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}k_B T \implies v \sim \sqrt{\frac{1}{m}} \implies (28\text{ g}/2\text{ g})^{0.5} = 3.7$ mal schneller.

7. Wie gross ist der Druckunterschied zwischen beiden Kompartimenten? (2 Pkte)

Lösung: $pV = nRT \implies p = nRT/V$ Both compartments have the same volume so $\frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{3}$
 $p_{\text{N}_2} = \frac{1\text{ mol} \cdot 8.314\text{ J/K mol} \cdot 300\text{ K}}{1 \times 10^{-3}\text{ m}^3} = 2.49 \times 10^6\text{ Pa} = 24.9\text{ bar}$
 $p_{\text{H}_2} - p_{\text{N}_2} = 3p_{\text{N}_2} - p_{\text{N}_2} = 49.8\text{ bar}$

8. Jetzt wird die Arretierung gelöst und die Wand bewegt sich frei und reversibel bei konstanter Temperatur.

(a) Berechnen Sie das Volumen in beiden Kompartimenten des Zylinders nachdem das System sich wieder in ein Gleichgewicht gegeben hat. (2 Pkte)

Lösung: $p_{\text{N}_2} = p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{V_{\text{N}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V_{\text{H}_2}}$ und $V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = 2\text{ l}$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}} (21 - V_{\text{H}_2})$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}} 21 \div \left(1 + \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}_2}}\right) = \frac{3}{1} 21 \div \left(1 + \frac{3}{1}\right) = 1.5 \text{ l}$$

$$V_{\text{N}_2} = 0.5 \text{ l}$$

(b) Berechnen Sie den Druck der Kompartimente. Braucht es spezielle Behälter, um dieses Experiment zu studieren? (1.5 Pkte)

Lösung: der Druck ist $p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 300 \text{ K} \cdot 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}}{0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 49.8 \text{ bar}$, ja es braucht spezielle Behälter, da sehr hoher Druck.

9. Um wieviel hat die Entropie zugenommen im rechten mit Wasserstoff gefüllten Kompartiment nachdem das System nach dem Lösen der Arretierung wieder ins Gleichgewicht gefunden hat. (Hinweis: Falls Sie Aufgabe 8 nicht lösen konnten, so nehmen Sie an, dass das Volumen des rechten Kompartimentes auf 1.5 l expandiert ist) (2 Pkte)

Lösung:

$$ds_{\text{gas}} = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{du - \delta w}{T} = \frac{0 + pdV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

$$\Delta s_{\text{gas}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{6 \text{ g}}{2 \text{ gmol}^{-1}} (8.314 \text{ J/K mol}) \ln \frac{1.5}{1} = 10.1 \text{ J/K}$$

10. Was macht die Entropie des gesamten Systems (Zylinder und Temperaturbad)? (1 Pkt)

Lösung: Bleibt konstant, ist abgeschlossen.

11. Um wieviel nimmt die Entropie zu im gesamten Zylinder, wenn man statt die Arretierung der Trennwand zu lösen, die Trennwand rausnimmt und wartet bis das System wieder in ein Gleichgewicht kommt (ohne die chemische Reaktion zu berücksichtigen)? (3 Pkte)

Lösung: $\Delta s_{\text{gesamte}} = \Delta s_{\text{expansion}} + \Delta s_{\text{compression}} + \Delta s_{\text{Mischung}}$

$$\Delta s_{\text{Expansion}} = 10.1 \text{ J/K (Aufgabe 9)}$$

$$\Delta s_{\text{Kompression}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{28 \text{ g}}{28 \text{ gmol}^{-1}} (8.314 \text{ J/K mol}) \ln \frac{0.5}{1}$$

$$= -5.76 \text{ J/K}$$

$$\Delta s_{\text{Mischung}} = n_1 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2}$$

$$= 3 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J/K mol} \ln \frac{4}{3} + 1 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J/K mol} \ln \frac{4}{1}$$

$$= 18.7 \text{ J/K}$$

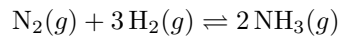
$$\Delta s_{\text{gesamte}} = 10.1 \text{ J/K} - 5.76 \text{ J/K} + 18.7 \text{ J/K} = 23.04 \text{ J/K}$$

12. Anstatt wie in Aufgabe 11 hat man zuerst die Arretierung der Trennwand gelöst, gewartet bis das System ins neue Gleichgewicht kam, und anschliessend die Trennwand rausgenommen. Wie gross ist die Entropieänderung dann und wieso? (1 Pkte)

Lösung: Die Entropieänderung ist gleich wie bei 11, da die Entropie eine Zustandsfunktion ist und darum wegunabhängig.

3 Thermodynamik der Ammoniak-Synthese (23 Pkte)

Das System von Aufgabe 2 wird weiterhin betrachtet. Es besteht aus einem geschlossenen Zylinder, der sich in einem Temperaturbad mit $T = 300\text{ K}$ befindet. Der Zylinder mit Volumen 2 l ist in der Mitte unterteilt durch eine Trennwand. Im linken Kompartiment hat es 28 g gasförmiger Stickstoff $\text{N}_2(\text{g})$ und im rechten Kompartiment 6 g Wasserstoff $\text{H}_2(\text{g})$. Nach dem Entfernen der Trennwand entsteht Ammoniak gemäss folgendem Reaktionsmechanismus:



1. Mit was für einer von den Ausgangskonzentrationen unabhängigen Grösse kann man dieses System im Gleichgewicht beschreiben? (1 Pkt)

Lösung: Mit der Gleichgewichtskonstante K_p oder hier auch K_c . Sie ist eine Grösse, die unabhängig ist von den Ausgangskonzentrationen der Stoffe.

2. Schreiben Sie die Gleichgewichtskonstante K_c auf in Abhängigkeit der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Stoffe. (1Pkt)

Lösung: $K_c = \left(\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \right)_{eq}$

3. Schreiben Sie die Gleichgewichtskonstante K_p auf in Abhängigkeit der Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Stoffe und setzen Sie diese Grösse in Bezug zu der in Aufgabe 2 beschriebenen Gleichgewichtskonstante K_c . (2 Pkte)

Lösung:

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \right)_{eq}$$

und da für jedes ideale Gas die ideale Gasgleichung gilt mit $pV = nRT \implies p = nRT/V = [x]RT$

$$K_p = \left(\frac{([\text{NH}_3]RT)^2}{([\text{N}_2]RT) \cdot ([\text{H}_2]RT)^3} \right)_{eq} = \left(\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \right)_{eq} (RT)^{-2} = K_c (RT)^{-2}$$

4. Warum läuft die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen spontan ab? (1 Pkt)

Lösung: The equilibrium concentration of $\text{NH}_3(\text{g})$ is defined by the equilibrium constant according to $[\text{NH}_3]_{eq} = \sqrt{K_c([\text{N}_2][\text{H}_2]^3)_{eq}}$. The equilibrium constant, in turn, is defined by the standard free energy of the reaction according to $K = e^{-\Delta G^\circ/RT}$. Therefore, as long as $\Delta G^\circ < \infty$, K and therefore $[\text{NH}_3]_{eq}$ will be non-zero. Since ΔG° cannot be infinite, the reaction will proceed spontaneously from the given starting conditions of zero product.

5. In der Tabelle 1 sind die Standardbildungsenthalpie und Standardentropie für die Verbrennung der beteiligten Stoffe bei Referenzdruck $p^\circ = 1\text{ bar}$ und Referenztemperatur $T^\circ = 298.15\text{ K}$ gegeben.

Tabelle 1:

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_B H^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	0	0	-45.9
$\Delta_B S^\circ \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$	191.6	130.7	192.8

Berechnen Sie die Standardreaktionsenthalpie, Standardreaktionsentropie und freie Standardreaktionsenthalpie der Ammoniaksynthese bei $T = 300\text{ K}$ unter der Annahme, dass sowohl die Standardreaktionsenthalpie als auch die Standardreaktionsentropie unabhängig von der Temperatur und Druck sind. (2 Pkte)

Lösung: Nehme den Satz von Hess (analog zum Energieerhaltungssatz, 1. Hauptsatz)

$$\Delta_R H^\circ = \sum \nu_i \Delta_B H^\circ = (-1 \cdot 0 - 3 \cdot 0 + 2 \cdot -45.9) \text{ kJ mol}^{-1} = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_R S^\circ = \sum \nu_i \Delta_B S^\circ = (-1 \cdot 191.6 - 3 \cdot 130.7 + 2 \cdot 192.8) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -198.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1} + 300\text{ K} \cdot 198.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -32.37 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6. Sobald die Reaktion das Gleichgewicht erreicht hat, wurde das Volumen des Zylinders auf 1 l verringert. Das System wird so ein neues Gleichgewicht erreichen. Mit dem Wissen, dass K_p druckunabhängig ist, wie ändert sich der Molenbruch N_2 , verglichen mit dem anfänglichen Molenbruch im Gleichgewicht in 2 l? (1 Pkt)

Lösung: The formation of ammonia according to the given reaction mechanism involves a decrease in the number of molecules (4 mol reactants form 2 mol product). Since the decrease in volume from 2 to 1 l will double the pressure. Le Chatelier's principle tells us that the reaction will proceed toward the products in order to counter the pressure increase. This can also be shown by solving for the final concentration of N_2 at both equilibria (in 1 or 2 l volume). Therefore, the mol fraction of N_2 defined as $\chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3}}$ will decrease in response to a decrease in the volume of the cylinder.

7. Ausgehend von Aufgabe 5 berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p der Ammoniaksynthese unter den gegebenen Bedingungen. (Falls Sie Aufgabe 5 nicht lösen konnten, so nehmen Sie irgendeinen sinnvollen Wert an.) (2 Pkte)

Lösung:

$$K_p = K_p^\dagger \cdot (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = e^{(-\Delta_R G^\ominus / RT)} \cdot 1 \text{ bar}^{-2} \\ = e^{(32.37 \text{ kJ mol}^{-1} / 8.31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K})} = 4.33 \times 10^5 \text{ bar}^{-2}$$

8. Ausgehend von Aufgabe 7 berechnen Sie, wieviel NH_3 entstanden ist im Gleichgewicht im 2 l Zylinder. Tipp: Bei der mathematischen Lösung für n_{NH_3} soll man Terme, die höher als quadratisch sind, vernachlässigen, d.h. $(n_{NH_3})^3 = (n_{NH_3})^4 = 0$. (4 Pkte)

Lösung: with the definition of the extent of reaction (Reaktionslaufzahl) $\xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$

$$\xi = \frac{\Delta n_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{n_{N_2} - 1}{-1} \\ = \frac{\Delta n_{H_2}}{\nu_{H_2}} = \frac{n_{H_2} - 3}{-3} \\ = \frac{\Delta n_{NH_3}}{\nu_{NH_3}} = \frac{n_{NH_3} - 0}{2}$$

solving for n_{N_2} and n_{H_2} in terms of n_{NH_3} :

$$n_{N_2} = 1 - \xi = 1 - \frac{1}{2}n_{NH_3} \\ n_{H_2} = 3 - 3\xi = 3 - \frac{3}{2}n_{NH_3}$$

and with the ideal gas equation the moles of each substance can be replaced with their partial pressures. Then using the equilibrium constant calculated from Aufgabe 7, $K_p = \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} \right)_{eq} =$

$4.33 \times 10^5 \text{ bar}^{-2}$ we have:

$$K_p = \left(\frac{(n_{NH_3} \frac{RT}{V})^2}{((1 - \frac{1}{2}n_{NH_3}) \frac{RT}{V}) ((3 - \frac{3}{2}n_{NH_3}) \frac{RT}{V})^3} \right)_{eq} = 4.33 \times 10^5 \text{ bar}^{-2}$$

$$\left(\frac{(n_{NH_3})^2}{(1 - \frac{1}{2}n_{NH_3}) (3 - \frac{3}{2}n_{NH_3})^3} \right) = \left(\frac{RT}{V} \right)^2 4.33 \times 10^5 \text{ bar}^{-2} = 6.56 \times 10^{17} \text{ mol}^2$$

with $x = n_{NH_3}$ and $y = 6.56 \times 10^{17}$ the above can be rearranged as:

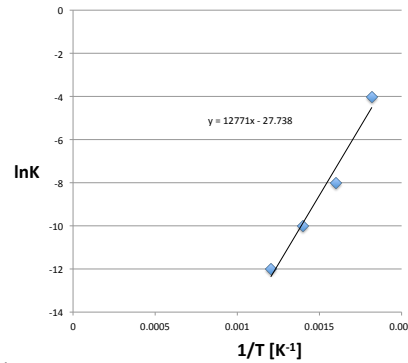
$$-16x^2 + 432y - 864xy + 648x^2y - 216x^3y + 27x^4y = 0$$

Solving for x yields 4 solutions. Two are imaginary numbers and one is larger than 2. So only the solution $x=1.99996$ is possible. The fact that the solution is very close to 2 (complete conversion to NH_3) is expected based on the large value of the equilibrium constant and the high pressure.

9. Experimentell hat man K^\dagger bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wie in der Tabelle 2 aufgelistet. Zeichnen Sie einen Graphen mit $\ln K^\dagger$ versus $\frac{1}{T}$ und bestimmen Sie daraus die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie (4 Pkte).

Lösung: Die lineare Form der van't Hoff-Gleichung ist gegeben durch:

$$\ln K = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S^\ominus}{R}$$



Plotting the data in Table 2 gives:

Die Steigung ist $12771 \text{ K} \Rightarrow \Delta_R H^\ominus = -12771 \text{ K} \cdot 8.314 \text{ J/K mol} = -1. \times 10^{-2} \text{ K} \cdot 8.31451 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = -106 \text{ kJ/mol}$

Der y-Achsenabschnitt ist ca $-27.8 \Rightarrow \Delta_R S^\ominus = -27.8 \cdot R = -24 \cdot 8.31451 \text{ J/K mol} = -0.23 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

Tabelle 2:

T	550 K	625 K	715 K	830 K
K^\dagger	1.8×10^{-2}	3.3×10^{-4}	4.5×10^{-5}	6.1×10^{-6}

10. Ist diese Reaktion bei 300 K enthalpie- oder entropie-getrieben (mit Rechnung)? (Falls Sie die Werte aus Aufgaben 5 oder 9 nicht berechnen konnten, nehmen Sie die folgenden Werte für die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\ominus = -100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und für die Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\ominus = -200 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$.) (2 Pkte)

Lösung: $\Delta_R H^\ominus \approx -100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ der Entropiebetrag zur Gibb'schen Standardenergie ist $-T \Delta_R S^\ominus = 300 \text{ K} \cdot 0.2 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 60 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ Die Reaktion ist bei 300K daher Enthalpie getrieben.

11. Was bedeutet das, wenn die Gibbs'sche Standardenergie entropie-dominiert ist oder nicht? Beschreiben Sie. (1 Pkt)

Lösung: Given that $\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus$, when the standard reaction enthalpy has the same sign as the standard reaction entropy then the relative sizes of the two quantities determines whether a process is spontaneous or not. For every reaction that meets the aforementioned conditions, there will be a temperature, $T = \Delta_R H^\ominus / \Delta_R S^\ominus$ at which the standard free reaction enthalpy is 0 (although this can be just a hypothetical situation because the temperature fall outside of the range in which the reaction occurs). Above this temperature, the entropy is the driving force of the process (or less colorful terms: the entropy plays a larger roll in determining the free enthalpy change of the process above $T = \Delta_R H^\ominus / \Delta_R S^\ominus$).

12. In Aufgabe 5 haben wir angenommen, dass die Reaktionsenthalpie unabhängig vom Druck ist. Wieso dürfen wir das tun? (2 Pkte)

Lösung: $H = U + pV$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V = T \left(\frac{nR}{V}\right) \left(-\frac{nRT}{p^2}\right) + V = -\frac{nRT \cdot nRT}{p \cdot nRT} + V = -V + V = 0 \text{ da}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(nRT/V)}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \text{ und } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial(nrt/p)}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$$

oder

$$H = U(T) + pV = U(T) + nRT \text{ da } U(T) = 3/2RT \text{ also unabhängig vom Druck}$$

4 Die Stirlingmaschine (8 Pkte)

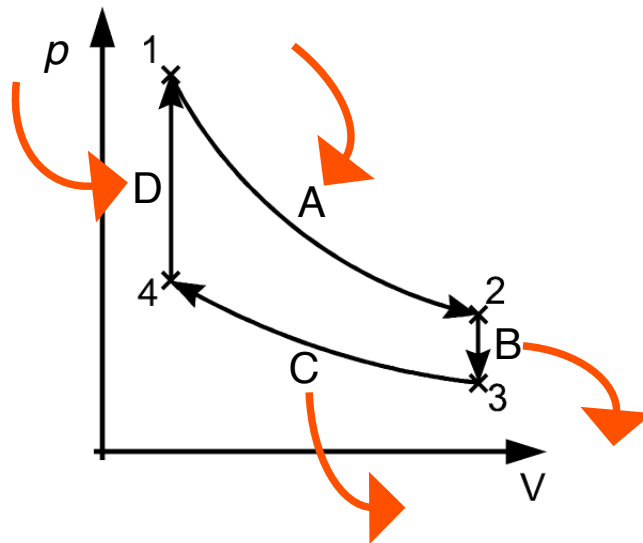
Eine Stirling-Maschine ist eine geschlossene Wärmekraftmaschine, die analog zu einer Carnot-Maschine funktioniert. Diese Maschine beruht auf einem thermodynamischen Zyklus, in welchem n Mol eines Gases den folgenden Kreisprozess durchlaufen. Der Prozess beginnt mit Zustand 1 mit dem Volumen $V_1 = V_D$ und der Temperatur $T_1 = T_A$:

- Schritt A, Zustand 1→2: reversible isotherme Expansion in Kontakt mit einem heissen Wärmebad der Temperatur T_A (Endvolumen $V_2 = V_B$, Endtemperatur $T_2 = T_A$)
- Schritt B, Zustand 2→3: isochore Abkühlung durch Kontakt mit einem kalten Wärmebad der Temperatur T_C (Endvolumen $V_3 = V_B$, Endtemperatur $T_3 = T_C$)
- Schritt C, Zustand 3→4: reversible isotherme Kompression in Kontakt mit dem kalten Wärmebad der Temperatur T_C (Endvolumen $V_4 = V_D$, Endtemperatur $T_4 = T_C$)
- Schritt D, Zustand 4→1: isochore Erwärmung durch Kontakt mit dem heissen Wärmebad der Temperatur T_A (Endvolumen $V_1 = V_D$, Endtemperatur $T_1 = T_A$)

Die Parameter des Zyklus sind n , T_A , V_B , T_C , V_D wobei $T_A > T_C$ und $V_B > V_D$. Es wird angenommen, dass sich das Gas ideal benimmt.

1. Zeichnen Sie den betrachteten Kreisprozess schematisch in ein $p - V$ -Diagramm ein. Vermerken Sie die Zustände 1-4, sowie die Schritte A-D auf diesem Diagramm. (3 Pkte)

Lösung: As shown in the diagram below, the heat flows into the cycle from the hot bath during steps A and D and out of the engine into the cold bath during steps B and C.



2. Erklären Sie, wo die gesamte Volumenarbeit W , welche am System während des gesamten Kreisprozesses verrichtet wird, in diesem Diagramm abgelesen werden kann. (2 Pkte)

Lösung: Work is only performed in the isothermal expansion and compression steps (A and C). In step A the system does work on the environment and in C work is done on the system. The quantity of work ω is the area under the line in the pV diagram and the sign of ω is determined by the direction of the path. By the convention used in the script, ω is negative for work done by the system. In other words, during an expansion dV is positive and by $\omega_{vol} = -p dV$ the work is negative. The total work performed in the idealized Stirling cycle is then the sum of ω_A and ω_C which is equal to the area inside of the cycle on the pV diagram.

3. In welche Richtung muss die Maschine ablaufen, damit sie Arbeit leistet (mit Erklärung)? (2 Pkte)

Lösung: See answer to Aufgabe 2 for an explanation of where the work is performed during the cycle. However from the direction of the heat flow in the cycle, one can also determine which direction will be able to produce work. As shown by the red curved arrows in the diagram from Aufgabe 1, the heat flows from the high temperature bath to the low temperature bath when the cycle moves in the

clockwise direction (in the order state 1,2,3,4). The flow of heat from high to low temperature is a spontaneous process and is coupled to the production of work. Running the cycle in reverse would require work to be done on the system in order to extract heat from the low temperature bath and move it to the high temperature bath.

4. Die Stirlingmaschine kann als ideales System betrachtet werden. In diesem Fall ist die maximale Effizienz gleich wie für einen idealen Carnot Zyklus. (Es hängt nur von den Temperaturen der zwei Wärmebäder ab). Um die Effizienz der Stirlingmaschine zu erhöhen, ist es besser die Temperatur des wärmeren Bades um 10°C zu erhöhen oder die Temperatur des kälteren Bades um 10°C zu verringern (mit Erklärung)? (1 Pkt)

Lösung: The maximal efficiency of a heat engine is given by $\epsilon = 1 - \frac{T_k}{T_w}$ and so the smaller the value of $\frac{T_k}{T_w}$, the closer the machine can get to a complete transfer of heat to work. Therefore, a decrease in the cold bath by 10°C improves the efficiency of the engine more than an increase of 10°C .