

Ergebnis: \_\_\_\_\_

Punkte (100 Punkte = 100 %)

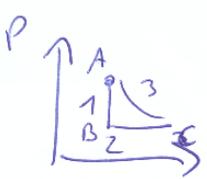
**Aufgabe 1 (Thermodynamik):**

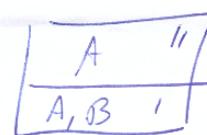
**/\* max. 70 Punkte \*/**

- 1.1. a) Geben Sie 3 verschiedene Formulierungen für den 2. Hauptsatz der Thermodynamik an. **(6 P)**  
 b) Welche anschauliche Bedeutung hat die Änderung der freien Energie bzw. der freien Enthalpie? **(4 P)**
- 1.2. Gegeben sei ein thermodynamischer Kreisprozess, für Arbeitsmittel 1 mol ideales Gas, mit den folgenden 3 Eckpunkten im p-V-Diagramm:  $(p_1, V_1) = (1 \text{ bar}, 20 \text{ L})$ ,  $(p_2, V_2) = (0.5 \text{ bar}, 20 \text{ L})$ ,  $(p_3, V_3) = (0.5 \text{ bar}, 40 \text{ L})$ .  
 a) Skizzieren Sie diesen Kreisprozess zunächst in einem p-V-Diagramm. **(2 P)**  
 b) Berechnen Sie nun den Wirkungsgrad dieses Kreisprozesses. **(8 P)**
- 1.3. Leiten Sie eine Formel für die Siedepunktserhöhung her (Annahme einer stark verdünnten Lösung, Vereinfachungen so weit wie möglich!) **(10 P)**

① 1.1. a) Wärme fließt freiwillig von  $T_w$  nach  $T_k$   
 $\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$   
 $\eta_{\text{rev}} = \eta_{\text{Carnot}} = \eta_{\text{max}}$

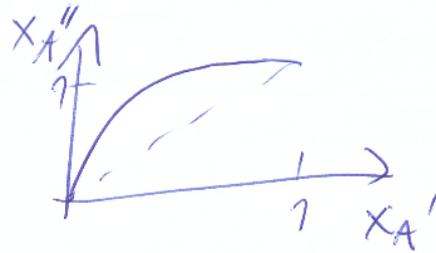
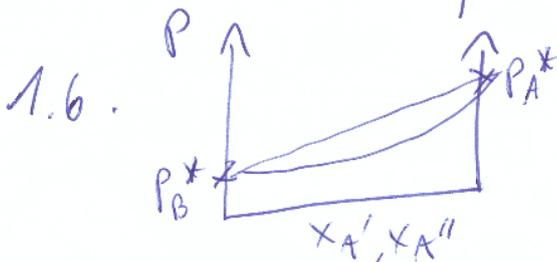
b)  $\Delta G_{p,T} \triangleq W_{\text{max}}$  ohne Volumenarbeit  
 $\Delta A_T \triangleq \text{'' ;}$

1.2.   $\Rightarrow \eta = \frac{|W_2 + W_3|}{Q_2}$   $T_A = \frac{10^5 \cdot 0,02}{8,314} = 240,56 \text{ K}$   
 $\Rightarrow T_B = \frac{1}{2} T_A = 120,28 \text{ K}$   
 $\Rightarrow W_2 = -p \Delta V = -R \Delta T = -R \cdot 120,28 = -1000 \text{ J}$   
 $W_3 = -R T_C \ln \frac{V_A}{V_C} = -R \cdot 240,56 \cdot \ln 0,5 = 1386,3 \text{ J}$   
 $Q_2 = C_p \Delta T = \frac{5}{2} R \cdot 120,28 = 2500 \text{ J}$   
 $\Rightarrow \eta = \frac{|-1000 + 1386,3|}{2500} = \underline{\underline{0,1545}}$

1.3.   $\mu_A^I = \mu_A^{II}$   
 $\mu_A^{*I} + RT \ln X_A^I = \mu_A^{*II}$   
 $\mu_A^{*II} - \mu_A^{*I} = \Delta \mu_A^* = -RT \ln X_A^I$   
 $\Delta \mu_{HA}^* - T \Delta \mu_{SA}^* = -RT \ln X_A^I$   
 NB:  $\Delta \mu_{HA}^* - T_A^* \Delta \mu_{SA}^* = 0$   
 $\Rightarrow \frac{\Delta \mu_{HA}^*}{R} \left( -\frac{1}{T} + \frac{1}{T_A^*} \right) \approx X_B^I$   
 $\frac{\Delta \mu_{HA}^*}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_A^{*2}} \approx \frac{n_B^I}{m_A^I / M_A}$   
 $\Rightarrow \Delta T = \frac{T_A^{*2} \cdot R \cdot M_A}{\Delta \mu_{HA}^*} \cdot \frac{n_B^I}{m_A^I}$

- 1.4. Berechnen Sie den Schmelzpunkt und den Siedepunkt (jeweils in °C !) einer 2-molaren wässrigen  $\text{MgCl}_2$ -Lösung. Die kryoskopische Konstante für Wasser beträgt  $-1.853 \text{ K kg/Mol}$ , die ebullioskopische Konstante beträgt  $0.513 \text{ K kg/Mol}$ . **(10 P)**
- 1.5. Skizzieren Sie das  $p$ - $T$ -Diagramm für reines Wasser sowie für eine verdünnte wässrige Zuckerlösung (in 1 Diagramm!) **(5P)**. Skizzieren Sie entsprechend den Verlauf des chemischen Potentials als Funktion der Temperatur (1 Diagramm, reines Wasser und wässrige Zuckerlösung im Vergleich!)(**5P**). **(10 P)**
- 1.6. Skizzieren Sie das isotherme Siedediagramm sowie die zugehörige Koexistenzkurve einer idealen binären Mischung, falls die Komponente B die weniger flüchtige ist. **(10 P)**

1.4.  $m_{A'} \approx 1 \text{ kg}$ ,  $n_{B'} = 2 \cdot 3 = 6 \text{ mol}$   
 $\Rightarrow \Delta T_m = -1,853 \cdot 6 = -11,118 \text{ K} \Rightarrow T_m \approx -11,1 \text{ °C}$   
 $\Delta T_v = 0,513 \cdot 6 = +3,078 \text{ K} \Rightarrow T_v \approx 103 \text{ °C}$



- 1.7. Berechnen Sie die relative Änderung der Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion mit Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^0 = 40 \text{ kJ/mol}$  von  $20^\circ\text{C}$  nach  $50^\circ\text{C}$  (7P). Begründen Sie Ihr Ergebnis kurz mit dem Prinzip von Le Chatelier (3P). (10 P)

**Aufgabe 2 (Kinetik):**

**/\* max. 30 Punkte \*/**

- 2.1. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante und die Halbwertszeit einer radioaktiven Zerfallsreaktion, falls die Strahlungsintensität nach 100000 Jahren um 25 % gefallen ist. (Einheiten bitte in Jahren). (10 P)
- 2.2. Eine Elementar-Reaktion 2ter Ordnung zeigt, bei einer Ausgangskonzentration von  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ , nach  $t = 2 \text{ h}$  90 % Umsatz. Berechnen Sie die zugehörige Geschwindigkeitskonstante. (10 P)
- 2.3. Skizzieren Sie die Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten entsprechend der Arrhenius-Gleichung (3P). Wie muss man die Geschwindigkeitskonstante auftragen, um einen linearen Zusammenhang zu erhalten (3P)? Welche praktische und welche thermodynamische Bedeutung hat der präexponentielle Faktor (4P)? (10 P)

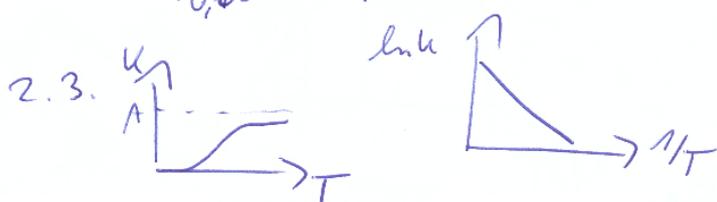
$$1.7. \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2} \Rightarrow \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta_R H^0}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{K_2}{K_1} = \exp(1,5236) \approx 4,59$$

Le-Chatelier  $\Rightarrow$  endotherme Hinreaktion bei T-Erhöhung  
günstiger im Zwanig zu minimieren ✓

(2) 2.1.  $\ln(C_A/C_{A,0}) = -k_1 \cdot t$   
 $\ln(0,75) = -k_1 \cdot 10^5 \text{ a}$   $\rightarrow k_1 = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ a}^{-1}$   
 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = 2,41 \cdot 10^5 \text{ a}$

2.2.  $-1/C_A + 1/C_{A,0} = -k_2 \cdot t$   
 $-1/0,05 + 1/0,5 = -k_2 \cdot 7200 \text{ s}$   $\rightarrow k_2 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ l/(mol.s)}$



$$A \triangleq k_{\max}(T \rightarrow \infty)$$

$$A \triangleq \Delta S^\ddagger$$