

Ihre Lösung ist bis zum 27.11.2013 um 12 Uhr in das Postfach von Prof. Dr. Heiko Rieger im Erdgeschoß von Gebäude E2 6 einzuwerfen.

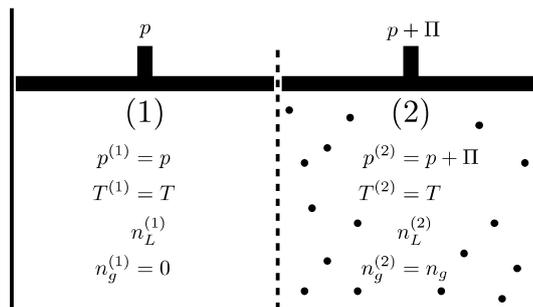
1. [4 Punkte] Schlittschuhläufer

Betrachten Sie einen Schlittschuhläufer auf einer Eisfläche. Das Gleiten der Schlittschuhe auf dem Eis rührt von einem dünnen Wasserfilm her, der sich zwischen den Kufen der Schlittschuhe und der Eisoberfläche bildet. Überprüfen Sie, ob die Gefrierpunktserniedrigung, welche durch den Druck der Schlittschuhe auf dem Eis erzeugt wird, ausreicht, um diesen Wasserfilm zu erzeugen. Berechnen Sie dazu die Gefrierpunktserniedrigung nach Clausius-Clapeyron. Erläutern Sie hierbei zunächst anhand des Phasendiagramms von Wasser in ein bis zwei Sätzen, welchen Effekt eine Druckerhöhung auf $p_0 + p_{\text{Eisläufer}}$ hat ($p_0 = 10^5 \text{ N/m}^2$). Nehmen Sie in Ihrer Rechnung an, dass die Masse des Eisläufers 80 kg beträgt und dass seine Schlittschuhe jeweils auf einer Länge von 10 cm und einer Breite von 4 mm auf dem Eis aufliegen.

Hinweis: Es gilt: $v_{\text{Wasser}} \approx 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $v_{\text{Eis}} = 1,1 \cdot v_{\text{Wasser}}$.

2. [6 Punkte] Osmotischer Druck

Ein Behälter sei durch eine semipermeable Membran in zwei gleiche Volumina $V^{(1)} = V^{(2)} = V$ geteilt. Während sich im Teilvolumen (1) ausschließlich Lösungsmittel befindet, enthält Teilvolumen (2) zusätzlich die Stoffmenge n_g eines gelösten Stoff. Für die Stoffmenge des Lösungsmittels gilt $n_L^{(1)} + n_L^{(2)} = n_L$.



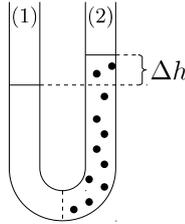
Die semipermeable Membran ist für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten Stoff jedoch nicht. Infolgedessen wird Lösungsmittel versuchen, durch die semipermeable Membran von Teilvolumen (1) in Teilvolumen (2) überzutreten, um einen Konzentrationsausgleich herbeizuführen. Die Volumina der beiden Teilvolumen werden konstant gehalten. Im Gleichgewicht wird sich somit ein höherer Druck in Teilvolumen (2) einstellen, wobei $p^{(1)} = p$ und $p^{(2)} = p + \Pi$. Π bezeichnet man als osmotischen Druck. Die Temperatur des Systems ist konstant $T^{(1)} = T^{(2)} = T$. Im Gleichgewicht verbleibt somit nur noch die Bedingung der Gleichheit der chemischen Potentiale in den beiden Teilvolumina:

$$\mu^{(1)}(p) = \mu^{(2)}(p + \Pi) \quad .$$

- 1 (a) Erläutern Sie mithilfe von Entropieargumenten, weshalb Osmose abläuft.
- 3 (b) Nehmen Sie an, dass die Konzentration des gelösten Stoffes in Teilvolumen (2) gering ist. Entwickeln Sie $\mu^{(2)}(p + \Pi)$ sowohl nach der Konzentration des gelösten Stoffes als auch nach dem Druck und folgern Sie damit aus der Gleichgewichtsbedingung für die chemischen Potentiale die van't Hoff'sche Gleichung

$$\Pi = cRT = \frac{n_g}{V} RT \quad .$$

- 2 (c) Betrachten Sie ein U-Rohr, dessen Schenkel durch eine semipermeable Membran getrennt sind und die nach oben hin offen sind. Das U-Rohr ist mit dem Volumen V eines Lösungsmittels der Dichte ρ gefüllt und hat die Querschnittsfläche A . In einem Schenkel befindet sich die Stoffmenge n_g eines gelösten Stoffes.



Im Gegensatz zum vorherigen Aufbau entfällt beim U-Rohr die Einschränkung $V^{(1)} = V^{(2)}$. Berechnen Sie mithilfe der van't Hoff'schen Gleichung den Höhenunterschied Δh der Flüssigkeitsäulen in den beiden Schenkeln des U-Rohres im Gleichgewicht. Die Konzentration des gelösten Stoffes können Sie dabei als so gering betrachten, dass die Dichte der Lösung mit der des reinen Lösungsmittels übereinstimmt.

3. [9 Punkte] Chemische Reaktionen

Betrachten Sie die chemische Reaktion $\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0$ zwischen m idealen Gasen bei Temperatur T .

- 1 (a) Zeigen Sie, dass $p = \sum_i p_i$ ist, wobei p_i den Partialdruck des i -ten Gases bezeichnet und $p_i = n_i k_B T$ ist mit $n_i = N_i/V$ und N_i der Anzahl der Teilchen der Sorte i .
Hinweis: $p = nk_B T$ mit $n = \sum_{i=1}^m n_i$
- 2 (b) Zeigen Sie, dass das Massenwirkungsgesetz in die Form $p_1^{b_1} \cdot p_2^{b_2} \cdot \dots \cdot p_m^{b_m} = K_p(T)$ gebracht werden kann, wobei $K_p(T)$ nur von der Temperatur abhängt.
- 2 (c) Zeigen Sie für den Fall, dass obige Reaktion bei konstantem Druck abläuft, dass die spezifische Reaktionswärme (also die Wärmemenge, die nötig ist um jeweils $|b_i|$ Teilchen der reagierenden Gase in jeweils $|b_i|$ Teilchen der Reaktionsprodukte umzuwandeln) durch die Enthalpie-Änderung $\Delta H = \sum_{i=1}^m b_i h_i$ gegeben ist, wobei h_i die Enthalpie pro Teilchen des i -ten Gases bei der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Druck ist.
- 2 (d) Zeigen Sie $\frac{d \ln(K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{k_B T^2}$ und erläutern Sie die Bedeutung dieser Relation.
- 2 (e) Nehmen Sie an, dass ν_0 H_2O -Moleküle in einen Behälter mit dem konstanten Volumen V gefüllt werden, und zwar bei einer so niedrigen Temperatur, dass praktisch das gesamte Gas als undissoziiertes Wasserdampf vorliegt. Bei höheren Temperaturen kann Dissoziation nach der Reaktion $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ stattfinden. Sei ξ der Bruchteil der bei einer beliebigen Temperatur und dem entsprechenden Gesamtdruck dissoziierten H_2O -Moleküle. Geben Sie eine Beziehung zwischen ξ , p , und $K_p(T)$ an.

4. [8 Punkte] van-der-Waals-Gas

- 3 (a) Berechnen Sie den zweiten Virialkoeffizienten $b(T)$ für die folgende Modell-Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung:

$$v(r) = \begin{cases} +\infty & \text{für } r < r_0 \\ -U_0 (r_0/r)^6 & \text{für } r > r_0 \end{cases} .$$

Nehmen Sie hierbei an, dass $U_0 \ll T$ ist.

- 2 (b) Man kann $b(T)$ wie folgt aufspalten: $b(T) = b - \frac{a}{k_B T}$. Leiten Sie aus der Zustandsgleichung $p = nk_B T (1 + b(T)n)$ die Form der van-der-Waals-Gleichung $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = k_B T$ her. v bezeichnet dabei das molare Volumen, a ist der Kohäsionsdruck und b das Kovolumen.
- 3 (c) Berechnen Sie $c_p - c_v$ für dieses van-der-Waals-Gas sowie α und $\kappa_T - \kappa_S$.

5. [3 Punkte] Ammoniak

Der Dampfdruck p von festem Ammoniak ist gegeben durch $\ln(p) = 23,03 - \frac{3754}{T}$ und der von flüssigem Ammoniak durch $\ln(p) = 19,49 - \frac{3063}{T}$.

- 1 (a) Bei welcher Temperatur liegt der Tripelpunkt von Ammoniak?
- 2 (b) Berechnen Sie am Tripelpunkt die latente Wärme für
i. Sublimation,
ii. Verdampfen,
iii. Schmelzen.