

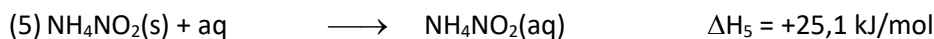
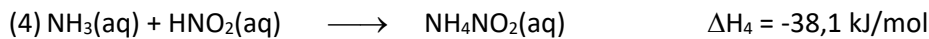
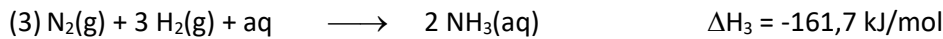
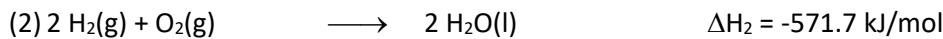
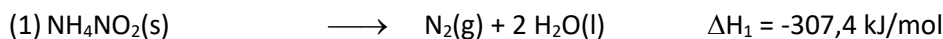
Beispiel 1 Erhaltung der Energie

Ein sehr gut isoliertes Kalorimeter wurde mit Wasser der Temperatur 22,55 °C gefüllt. Nach Zugabe und vollständiger Auflösung von 1,565 g Zinksulfat stieg die Temperatur auf 23,52 °C.

In einem zweiten Experiment wurde dasselbe Kalorimeter mit Wasser der Temperatur 22,15 °C gefüllt. Nach Zugabe von 13,16 g Zinksulfat-Heptahydrat und vollständiger Auflösung sank die Temperatur auf 21,84 °C.

Die Wärmekapazität des Systems ist in beiden Fällen 0,900 kJ/K.

- a) Berechnen Sie die Enthalpie ΔH_r für die Reaktion $\text{ZnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- b) Berechnen Sie die Bildungsenthalpie von Salpetriger Säure (HNO_2) in wässriger Lösung bei konstantem Druck aus den unten gegebenen Reaktionsenthalpien.



Beispiel 2 Viele Fragen zur Thermodynamik

In einem Volumen von 11,2 dm³ befinden sich 2 mol Sauerstoffgas bei 273 K. Dieses Gas wird als ideal angesehen. Der C_V -Wert beträgt 21,1 J · mol⁻¹ · K⁻¹ und soll als temperaturunabhängig angesehen werden.

- a) Berechnen Sie den Druck des Gases.
- b) Geben Sie die unterschiedliche Bedeutung von C_p und C_V an. Begründen Sie, warum diese Größen unterschiedlich sein müssen. Berechnen Sie C_p .

Die oben beschriebene Gasportion werde reversibel bei konstantem Volumen auf 373 K erwärmt.

- c) Wieviel Arbeit wird am System geleistet?
- d) Berechnen Sie den Anstieg der inneren Energie.
- e) Berechnen Sie, wieviel Wärme dem System hinzugefügt wurde.
- f) Wie groß ist der Enddruck?
- g) Um welchen Wert nimmt die Enthalpie H zu?

Nun dehnt sich diese Gasportion (2 mol bei 373 K in 11,2 dm³) - soweit es geht - gegen einen Stempel, auf dem ein Außendruck von 2026 hPa lastet, aus. Dabei wird die Temperatur konstant gehalten.

- h) Berechnen Sie die Arbeit, die bei der Expansion an der Umgebung geleistet wird.
- i) Wie groß ist die Änderung der inneren Energie und der Enthalpie des Gases?

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Grundlagen der Thermodynamik

j) Berechnen Sie die Wärme, die vom Gas aufgenommen wurde.

Die Abhängigkeit des Siedepunktes T_s von Methan vom Druck ist durch die folgende empirisch gefundene Formel gegeben:

$$\log(p/\text{bar}) = 3,99 - \frac{443}{T_s/\text{K} - 0,49}$$

k) Bestimmen Sie den Siedepunkt von Methan bei einem Druck von 3000 hPa.

Die Differenz zwischen innerer Energie von flüssigem und gasförmigem Methan beträgt beim Siedepunkt bei einem Druck von 1013 hPa (112 K) 7,25 kJ/mol.

Durch Verdampfen von $\text{CH}_4(\text{l})$ an seinem Siedepunkt wird ein Körper abgekühlt.

l) Welches Volumen hat das dabei entstehende Gas (bei 1013 hPa und 112 K), wenn dem Körper dabei 32,5 kJ entzogen werden?

Beispiel 3 Neue und wohlweislich vergessene Kühlmittel

Die Suche nach einem idealen Kühlmittel für Kühlsysteme und Klimaanlage zog im letzten Jahrhundert viel Aufmerksamkeit in Wissenschaft und Technik auf sich. Insgesamt wurden vier Generationen von Kühlmitteln entwickelt. Ammoniak, der ersten Generation zugehörig, wurde in den ältesten Kühlsystemen verwendet. Es wurde später durch FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, i. E. Derivate von Methan und Ethan mit den Substituenten Chlor und Fluor) ersetzt.

In der „Bakkonditioner“-Fabrik in Baku wurde die erste sowjetische Serienproduktion der BK-1500 Klimaanlage gestartet. In dieser kam ein Kühlmittel der zweiten Generation, Chlordifluormethan CHF_2Cl , zum Einsatz.

In dieser Aufgabe sollen verschiedene Kühlmittel hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften verglichen werden.

Tab.: Ausgewählte thermodynamische Eigenschaften verschiedener Kühlmittel

Kühlmittel	Generation	$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bei 280 K)	$C_{v(\text{gas})} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21,3	26,7
CHF_2Cl	2	20,0	48,8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22,1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19,1	120

Es soll ein modellhafter Kühl-Kreislaufprozess mit vier Schritten betrachtet werden, der im folgenden p-U-Diagramm (Druck gegen Innere Energie, Abb. 1) hervorgehoben ist.

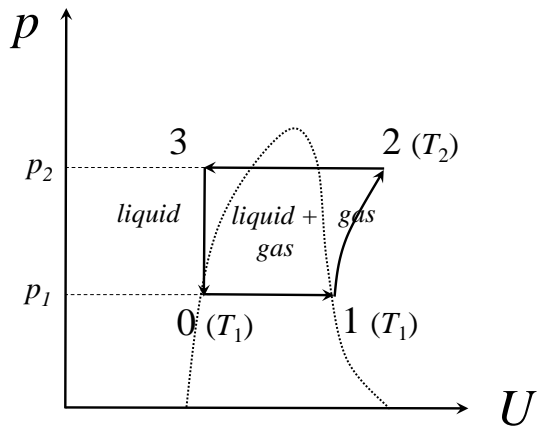


Abb.1: Abhängigkeit des Drucks von der inneren Energie für einen Kühl-Kreislaufprozess (gestrichelte Linie = Phasenübergänge)

Im ersten Schritt (Linie 0-1) siedet das flüssige Kühlmittel bei konstantem Druck p_1 und konstanter (Siede)temperatur T_1 , bis es vollständig verdampft ist. In diesem Schritt nimmt die Kühleinheit Wärme aus der Umgebung auf. Im zweiten Schritt wird das Kühlmittel adiabatisch reversibel (d.h. ohne Aufnahme oder Abgabe von Wärmeenergie) komprimiert, wobei es sich auf Temperatur T_2 aufheizt (Linie 1-2). Anschließend wird das komprimierte Kühlmittel im Kondensator bei konstantem Druck p_2 gekühlt (Linie 2-3) und erreicht danach wieder den Ausgangszustand (Linie 3-0).

Nehmen Sie an, dass der Kreisprozess mit 1 mol Kühlmittel durchgeführt wird, das zu Beginn (Punkt 0) vollständig flüssig vorliegt. Es sind $T_1 = 280 \text{ K}$ und $T_2 = 380 \text{ K}$. Der Kühlmitteldampf verhält sich wie ein ideales Gas. Die thermodynamischen Daten der Kühlmittel sind in der Tabelle oben gegeben.

- a) Berechnen Sie für die Kühlmittel Ammoniak und Chlordifluormethan jeweils i) die Wärmemenge Q , die von der Kühleinheit beim Wärmeaustausch 0-1 aufgenommen wird, und ii) die Arbeit W , die für die adiabatische Kompression 1-2 des Dampfs benötigt wird.
- b) Welche der folgenden Größe(n) bleibt/bleiben bei der adiabatischen Kompression konstant? Kreisen Sie die richtig(e) ein: U H S G V

Um die Energieeffizienz des Kühlprozesses bei verschiedenen Bedingungen und mit verschiedenen Kühlmitteln zu vergleichen, wird der sog. *coefficient of performance (COP)* verwendet. Dieser ist definiert als das Verhältnis zwischen der aus dem gekühlten System abgeführten Wärme Q und der Arbeit des Kompressors W : $COP = Q/W$.

- c) Berechnen Sie die COP-Werte für den oben betrachteten Kreisprozess mit Ammoniak und Chlordifluormethan.
- d) Warum wurde seinerzeit Ammoniak in Haushaltskühlgeräten durch FCKW ersetzt? Kreuzen Sie die richtige Antwort an! (Nur eine Antwort ist korrekt)
- i) um die Energieeffizienz des Kreisprozesses zu erhöhen

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Grundlagen der Thermodynamik

- ii) weil unter gleichen Bedingungen die Dichte von Ammoniak geringer als die der Luft ist
- iii) aus sicherheitstechnischen Erwägungen

Als klar geworden war, dass der Einsatz von FCKW zu irreparablen Schäden an der schützenden Ozonschicht in der Atmosphäre führt, suchte man nach alternativen Kühlmitteln. Die dritte, ozonfreundliche Kühlmittelgeneration wurde entwickelt. Es handelt sich dabei typischerweise um Fluoralkane.

e) *Worauf beruht die ozonschädigende Wirkung der FCKW? Kreuzen Sie die richtige Antwort an! (Nur eine Antwort ist korrekt)*

- i) Das Ozonmolekül addiert leicht an die C–F-Bindung.
- ii) Die C–F-Bindung wird durch Strahlung leicht gespalten, wobei freie Radikale entstehen.
- iii) Das Ozonmolekül addiert leicht an die C–Cl-Bindung.
- iv) Die C–Cl-Bindung wird durch Strahlung leicht gespalten, wobei freie Radikale entstehen.

Mit dem Kyoto-Protokoll aus 1997 mussten allerdings auch die Fluoralkane ersetzt werden, da sie sich in der Atmosphäre anreichern und dort durch starke IR-Absorption einen Anstieg der Temperatur bewirken (Treibhauseffekt). Kühlmittel der vierten Generation wie 2,3,3,3-Tetrafluorpropen $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ wurden eingeführt und werden mehr und mehr verwendet.

f) *Warum verstärkt 2,3,3,3-Tetrafluorpropen den Treibhauseffekt weniger als Fluoralkane? Kreuzen Sie die richtige Antwort an! (Nur eine Antwort ist korrekt)*

- i) Es ist reaktiver und leichter abbaubar.
- ii) Es reagiert bereitwillig mit Ozon.
- iii) Es ist besser wasserlöslich.

g) *Berechnen Sie für den oben betrachteten Kreisprozess die COP-Werte für zwei Kühlmittel der dritten bzw. vierten Generation: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ und $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. Wurde die Energieeffizienz im Vergleich zu CHF_2Cl erhöht?*

Im Unterschied zu Haushaltsgeräten verwenden industrielle Kühlsysteme nach wie vor oft Ammoniak. Es trägt weder zum Treibhauseffekt bei noch schädigt es die Ozonschicht. Industrieanlagen können von beachtlicher Größe sein und verursachen hohe Kosten. Ihrer Konstruktion geht daher eine Modellierung voraus, welche viele verschiedene Faktoren berücksichtigt. In realen Systemen liegt zu Beginn des Wärmeaustauschs mit der Umgebung (Punkt 0 in untenstehendem Diagramm, Abb. 2) ein Teil des Kühlmittels bereits gasförmig vor. Am Ende (Punkt 1) ist es stets über seinen Siedepunkt hinaus erhitzt.

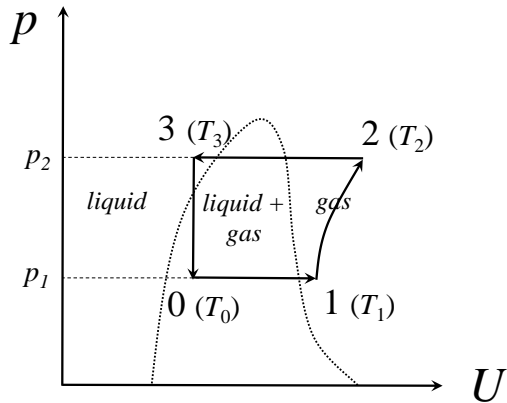


Abb. 2: Abhängigkeit des Drucks von der inneren Energie für einen Kühl-Kreislaufprozess (gestrichelte Linie = Phasenübergänge)

Betrachten Sie wieder einen Kreisprozess mit 1 mol Ammoniak (thermodynamische Daten: Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{vap}} = 23,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei $T_{\text{vap}} = 239,8 \text{ K}$ (= Siedetemperatur bei 1 bar); Wärmekapazitäten: flüssig $C_{\text{v(liqu)}} = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, gasförmig $C_{\text{v(gas)}} = 26,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nehmen Sie an, dass die Wärmekapazitäten temperaturunabhängig sind und sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält. Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von Ammoniak wird durch folgende empirische Gleichung beschrieben:

$$\log(p/\text{bar}) = 4,87 - 1114 / (T/\text{K} - 10,4).$$

Im ersten Schritt des Kreisprozesses (Linie 0-1 in Diagramm 2) nimmt die Gleichgewichtsmischung von flüssigem und gasförmigem Kühlmittel bei konstantem Druck $p_1 = 3,0 \text{ bar}$ Wärme aus der Umgebung auf. Das Kühlmittel verdampft vollständig und überhitzt sich auf die Temperatur $T_1 = 275 \text{ K}$. Zu Beginn des Kreisprozesses (Punkt 0) beträgt der Stoffmengenanteil an gasförmigem Ammoniak $x = 0,13$.

h) Berechnen Sie die Anfangstemperatur T_0 des Kühlmittels, seine Volumenänderung ΔV und die vom Kühlsystem in diesem Schritt aufgenommene Wärme Q . Bedenken Sie, dass die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} **nicht** vernachlässigt werden darf.

Im Anschluss wird das Kühlmittel reversibel adiabatisch komprimiert, wobei es sich auf die Temperatur $T_2 = 393 \text{ K}$ erwärmt (Linie 1-2).

i) Berechnen Sie die Arbeit W , die zur Kompression erforderlich ist und berechnen Sie den COP-Wert für das System. Falls Sie in h) keine Lösung erhalten haben, verwenden Sie für $Q = 20,15 \text{ kJ}$.

Im nächsten Schritt (entsprechend Linie 2-3 im Diagramm) wird das Kühlmittel im Kondensator bei konstantem Druck gekühlt. Danach kehrt es durch adiabatische Expansion ohne Arbeit in den Anfangszustand zurück (Linie 3-0).

j) Bestimmen Sie an Punkt 3 die Temperatur T_3 , auf die gekühlt wird.

Bei der Herstellung von Kühleinheiten ist es nötig, Umweltfaktoren zu berücksichtigen: Wird ein Kondensator durch die Umgebungsluft gekühlt, steigt die Temperatur T_3 mit der Umgebungstemperatur.

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Grundlagen der Thermodynamik

k) In welcher Weise wird sich der COP-Wert bei Erhöhung von T_3 verändern, wenn T_0 , T_1 , T_2 gleich bleiben?

i) zunehmen

ii) gleich bleiben

iii) abnehmen

Beispiel 4 Zustandsdiagramme

Das folgende Bild zeigt das Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid.

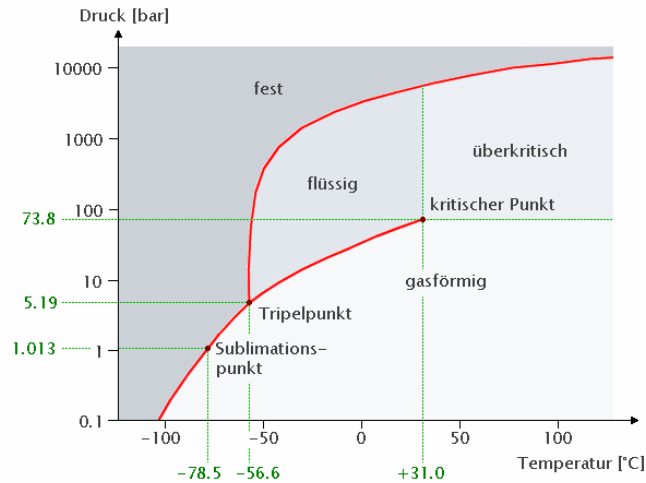


Abb.: Phasendiagramm von Kohlenstoffdioxid

a) Was passiert mit CO_2 -Gas, wenn der Druck bei $-80\text{ °C}/0\text{ °C}/100\text{ °C}$ kontinuierlich von 0,5 bar auf 7000 bar erhöht wird?

b) Wie kann man bei Normaldruck (1,013 bar) flüssiges Kohlenstoffdioxid erhalten?

Man kann Gasflaschen, die CO_2 enthalten, kaufen. Diese Gasflaschen halten einen Druck von mehr als 100 bar aus. Dabei soll in diesen Flaschen möglichst viel CO_2 enthalten sein.

c) In welcher Phase liegt CO_2 in diesen Flaschen vor? Schätzen Sie mit Hilfe des Diagramms ab, welcher Druck in diesen Flaschen direkt nach der Füllung herrscht (bei 25 °C , beachten Sie, dass die Druckskala logarithmisch aufgetragen ist.) Wie kann man feststellen, ob sich der Inhalt langsam dem Ende nähert?

Für Phasenübergänge von Reinstoffen gilt die Clapeyron-Gleichung: $\left(\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V}\right)$. In dieser Gleichung tauchen die Ausdrücke $\frac{dp}{dT}$, wie auch ΔH (die molare Enthalpie des Phasenübergangs) und ΔV (die Differenz der Molvolumina der beiden Phasen) auf.

d) Geben Sie an, welche Bedeutung der Term $\frac{dp}{dT}$ in einem Phasendiagramm hat.

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Grundlagen der Thermodynamik

Eine feste Substanz hat am Schmelzpunkt bei 350,75 K und einem Druck von 1,013 bar ein Molvolumen von 161,0 cm³/mol. Bei demselben Druck und derselben Temperatur beträgt das Molvolumen der Flüssigkeit 163,3 cm³/mol.

Bei einem Druck von 101,3 bar steigt der Schmelzpunkt auf 351,26 K.

e) Berechnen Sie die Schmelzenthalpie. Geben Sie an, warum es sich nur um eine Näherung handeln kann.

Das folgende Phasendiagramm eines Reinstoffes ist etwas ungewöhnlich.

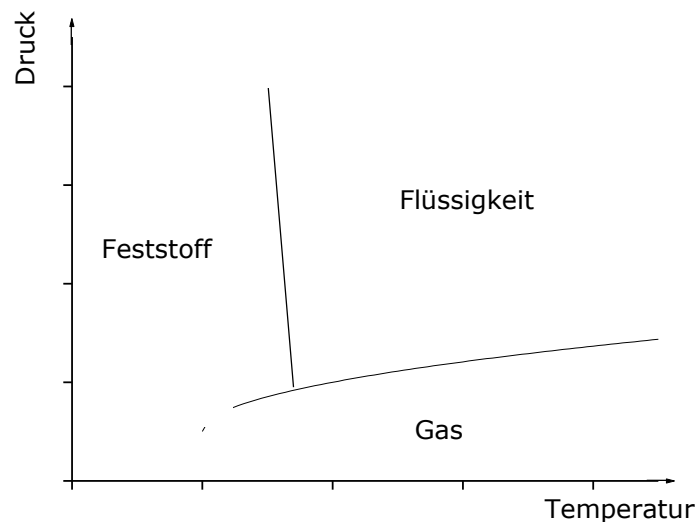


Abb. : Phasendiagramm eines nicht näher spezifizierten Reinstoffes

f) Vergleichen Sie mit Hilfe der Clapeyron-Gleichung die Dichten der Flüssigkeit und des Feststoffes. Bestimmen Sie, welche Dichte größer ist.

Beispiel 5 Wasser

Wasser ist ein ganz besonderer Stoff und besitzt viele ungewöhnliche Eigenschaften.

a) Zeichnen Sie die Strukturformel von Wasser, geben Sie die Strukturparameter (Bindungswinkel, Bindungsabstand) an und kennzeichnen Sie positive und negative Partialladungen des Moleküls mit δ^+ und δ^- .

Die Molekülgeometrie des Wassers leitet sich formal von einem Tetraeder ab. Jedoch ist der Bindungswinkel H-O-H erheblich kleiner als ein idealer Tetraederwinkel. Vereinfacht kann dies mit dem Valenzelektronen-Abstoßungs-Modell (VSEPR) erklärt werden.

b) Welche Annahmen macht dieses Modell? Erklären Sie anhand der für Wasser zutreffenden Annahmen den verringerten Bindungswinkel im Wassermolekül.

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 – Grundlagen der Thermodynamik

In der Reihe der Chalkogenwasserstoffverbindungen unterscheiden sich Schmelz- und Siedepunkt des Wassers erheblich von den Wasserstoffverbindungen der anderen Elemente der Gruppe 16, da Wasser Wasserstoffbrückenbindungen $O-H\cdots O$ ausbildet.

- c) Geben Sie die bevorzugte räumliche Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen $O-H\cdots O$ an. Skizzieren Sie dazu ein Wasser-Dimer.
- d) Wie lauten die Summenformeln und Namen der Chalkogenwasserstoffe?
- e) Welchen Schmelz- und Siedepunkt in $^{\circ}C$ müsste Wasser in der Reihe der Chalkogenwasserstoffe eigentlich aufweisen, wenn die molare Masse der Chalkogenwasserstoffe alleiniger bestimmender Faktor wäre? Ermitteln Sie den hypothetischen Schmelz- und Siedepunkt des Wassers grafisch mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden!

Element	S	Se	Te	Po
Schmelzpunkt der Wasserstoff- verbindung in $^{\circ}C$	-85,6	-65,7	-51,0	-36,1
Siedepunkt der Wasserstoff- verbindung in $^{\circ}C$	-60,3	-41,3	-2,3	35,3

Wasserstoffbrückenbindungen sind nicht ausschließlich an das Element Sauerstoff geknüpft.

- f) Welche anderen Arten von Wasserstoffbrücken gibt es neben reinen $O-H\cdots O$ -Wasserstoffbrücken? Nennen Sie drei Beispiele!

Wasser zeigt eine sogenannte Dichteanomalie.

- g) Was ist darunter zu verstehen? Welche Konsequenzen ergeben sich daraus in Alltag und Umwelt? Nennen Sie zwei Beispiele!

Beispiel 6 Kreisprozess

Ein ideales Gas ($C_p = 5/3 R$, $n = 1$ mol) durchläuft einen dreistufigen Kreisprozess. Zunächst wird es bei 300 K isotherm (Temperatur konstant) von 10 L auf 20 L expandiert. Der zweite Schritt besteht aus einer isobaren (Druck konstant) Abkühlung auf das Anfangsvolumen. Zur Schließung des Kreisprozesses wird das Gas isochor (Volumen konstant) erwärmt.

- a) Zeichnen Sie die drei Zustände (Punkte 1, 2, 3) und die drei Prozesse (isotherme Expansion, isobare Abkühlung, isochore Erwärmung) in ein p - V -Diagramm und beschriften Sie Punkte und Kurven entsprechend.
- b) Bestimmen Sie die fehlenden Zustandsgrößen p und T an den entsprechenden Punkten im Diagramm.

Beispielaufgaben IChO 2. Runde 2019 –Grundlagen der Thermodynamik

Kreisprozesse dienen dazu, Wärme und Arbeit ineinander umzuwandeln. An jedem Punkt des Kreisprozesses gilt der erste Hauptsatz der Thermodynamik, dass die Änderung der inneren Energie gleich der Summe aus Arbeit und Wärme ist:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Dabei wird in der differentiellen Schreibweise zwischen Zustandsgrößen wie U und T (d) und Nichtzustandsgrößen wie W und Q (δ) unterschieden. Des Weiteren wird die Sichtweise vom System aus angenommen, d.h. vom System verrichtete Arbeit und vom System abgegebene Wärme haben negative Vorzeichen. Für die Änderung der inneren Energie und die Arbeit gibt es einfache Formeln:

$$dU = C_p dT$$

$$\delta W = -p \cdot dV$$

Die isotherm ($dU = 0$) verrichtete Arbeit beträgt $W_1 = -1,73$ kJ.

- c) Bestimmen Sie die Gesamtarbeit des oben beschriebenen Kreisprozesses! Berechnen Sie dafür die Arbeit der anderen Schritte W_2 und W_3 . (Hinweis: Die Gesamtarbeit wird von der eingeschlossenen Fläche im p - V -Diagramm beschrieben.)
- d) Wie groß ist die Änderung der inneren Energie im letzten Schritt?

Hinweis: Sollten Sie Aufgabenteil b) nicht gelöst haben, aber die Werte von p oder T in den anderen Aufgabenteilen benötigen, so nehmen Sie für $p = 120,0$ kPa und für $T = 155$ K an.