

# Klausur zur Physikalischen Chemie I

13.02.2002

**Bitte zuerst ausfüllen:**

Name	
Vorname	
Matrikelnummer	
Semesterzahl	

- Legen Sie diese Deckblatt ausgefüllt, zusammen mit ihrem Studentenausweis zur Kontrolle bereit.
- Bitte verwenden Sie für jede Aufgabe ein neues Blatt, und beschriften Sie vor Gebrauch jedes Blatt mit ihrem Namen und ihrer Matrikelnummer.
- Schreiben Sie deutlich!

**Viel Erfolg**

Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	Gesamt
Mögliche Punktzahl	10	12,5	12,5	15	14	12	14	10	100
Erreichte Punktzahl									

	Klausur	Übungen	Gesamt
Mögliche Punktzahl	100	25	125
Erreichte Punktzahl			

487

- 1.) Im Temperaturintervall  $300 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$  wird die molare spezifische Wärme von Ethylen ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ ) durch den folgenden Ausdruck beschrieben:

$$C_{v,m}(T)/R = 16,41 - \frac{6085,93\text{K}}{T} + \frac{822826\text{K}^2}{T^2}$$

Wie ändert sich die Entropie des Gases,  $\Delta S_V$ , wenn es bei konstanten  $V$  von  $300 \text{ K}$  auf  $600 \text{ K}$  erhitzt wird? Wie groß ist  $\Delta S_p$ , wenn das Gas bei konstantem Druck von  $300 \text{ K}$  auf  $600 \text{ K}$  erhitzt wird unter der Annahme, dass ideale Gasbedingungen vorliegen?

- 2.) Man gehe vom totalen Differential der freien Enthalpie,  $G(T, p)$ , eines reinen Stoffes aus und zeige, dass allgemein folgende Maxwellrelation gilt:

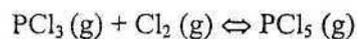
$$-(\partial s / \partial p)_T = (\partial V / \partial T)_p$$

Wie groß ist die Entropieänderung  $\Delta S$  in einem Kristall aus Molybdän von  $1 \text{ cm}^3$ , der einen thermischen Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p = V^{-1} (\partial V / \partial T)_p = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  hat und von  $p_1 = 1 \text{ bar}$  auf  $p_2 = 1000 \text{ bar}$  komprimiert wird? Ist das Vorzeichen von  $\Delta S$  konsistent mit dem dritten Hauptsatz?

- 3.) Von der Gibbs-Helmholtzbeziehung ausgehend zeige man, dass die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion allgemein gegeben ist zu:

$$\partial \ln K(T) / \partial T |_p = \Delta_r H^\ominus / RT^2$$

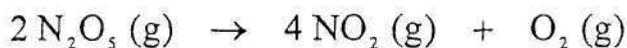
wobei  $\Delta_r H^\ominus$  die Standardreaktionsenthalpie ist. Für die Reaktion



Sei  $\Delta_r H^\ominus = -70 \text{ kJmol}^{-1}$  im  $T$ -Intervall  $500 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ , weiterhin sei  $k_p(500\text{K}) = 0,05$ . Wie groß ist  $k_p(700\text{K})$ ?

- 4.) Man betrachte eine ideale binäre Mischung. Man gehe von der molaren Mischungsentropie aus und berechne die partiellen molaren Mischungsentropien der Komponenten  $\Delta S_1$  und  $\Delta S_2$ . Man zeige, dass die  $\Delta S_i$  die Gibbs-Dühem Gleichung erfüllen. Man berechne ebenso die partiellen molaren freien Mischungsenthalpien und Volumina. Wie groß sind die chemischen Potentiale  $\mu_i$  einer Mischung, die das Raoult-Gesetz erfüllt?

- 5.) Betrachtet wird folgende chemische Reaktion:



Die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt sich bei einer Temperaturerhöhung von  $22,5^\circ\text{C}$  auf  $27,47^\circ\text{C}$ .

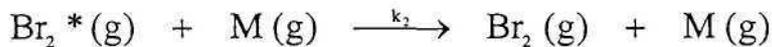
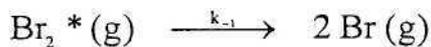
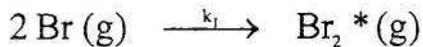
**!!! Beachten Sie die Rückseite !!!**

46

- a) Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie nach Arrhenius.  
 b) Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante bei 50°C? Der präexponentiellen Faktor beträgt  $10^{10} \text{ l s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .  
 c) Berechnen Sie den Wirkungsquerschnitt ( $= \pi \sigma_{AB}^2$ ) für den Stoß zweier  $\text{N}_2\text{O}_5$  Teilchen aus dem präexponentiellen Faktor nach dem line-of-centers Modell bei 50°C.

$$(M(\text{N}_2\text{O}_5) = 108 \text{ g/mol}, k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})$$

- 6.) Der folgende Mechanismus wurde für die Rekombination von Bromatomen vorgeschlagen:



Stellen Sie das Geschwindigkeitsgesetz für  $[\text{Br}]$  auf. Nehmen Sie dabei  $[\text{Br}_2^*]$  als quasi stationär an.

Betrachten Sie  $\frac{d[\text{Br}]}{dt}$  für den Grenzfall einer sehr großen bzw. sehr kleinen Konzentration von  $[\text{M}]$ .

- 7.) Betrachtet wir der Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ . Die Konzentration der  $\text{N}_2\text{O}$  Moleküle wurde zeitabhängig bei 900K gemessen.

t / s	0	3146	6494	13933
$[\text{N}_2\text{O}] / \text{mol dm}^{-3}$	0,521	0,416	0,343	0,246

a) Zeigen Sie, dass es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$ .

b) Die Reaktion findet in einem 1 Liter großen Reaktionsgefäß statt. Berechnen Sie die Gesamtanzahl der Stöße zwischen zwei  $\text{N}_2\text{O}$  Molekülen pro Sekunde in diesem Behälter zu Beginn der Reaktion. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{max}}$ ) der Reaktion für den Fall, dass jeder dieser Stöße zu einer Reaktion führt.

$$(M(\text{N}_2\text{O}) = 44 \text{ g/mol}, k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, \pi \sigma^2 = 0,5 \text{ nm}^2)$$

- 8.) Die Maxwell-Boltzmann Verteilung kann auch über die kinetische Energie  $E = \frac{1}{2} m v^2$

ausgedrückt werden mit  $F(E) dE = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$ . Berechnen Sie die

wahrscheinlichste und die mittlere Energie eines Moleküls in der Gasphase.

$$\left( \int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-ax} dx = \frac{3}{4} a^{-5/2} \pi^{1/2} \right)$$