

# Klausur zur Physikalischen Chemie I

12. Februar 2003

*Bitte zuerst ausfüllen:*

Name	
Vorname	
Matrikelnummer	
Semesterzahl	

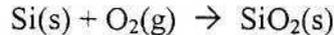
- Legen Sie diese Deckblatt ausgefüllt, zusammen mit ihrem Studentenausweis zur Kontrolle bereit.
- Bitte verwenden Sie für jede Aufgabe ein neues Blatt, und beschriften Sie vor Gebrauch jedes Blatt mit ihrem Namen und ihrer Matrikelnummer.
- Schreiben Sie deutlich!

*Viel Erfolg*

---

Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Gesamt
Mögliche Punktzahl	8	10	12	12	8	10	10	8	10	12	100
Erreichte Punktzahl											

**Aufgabe 1:** Man betrachte die folgende Reaktion, die bei  $V = \text{const.}$  abläuft:  
(8 Punkte)



Gegeben seien die Wärmekapazitäten  $C_p(\text{Si}) = 20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_p(\text{O}_2) = 29.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $C_p(\text{SiO}_2) = 44.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , sowie die Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta H_{298}^0 = -908 \text{ kJ/mol.}$$

Man berechne  $\Delta U_{700}^0$  für die Reaktion bei 700 K unter der Annahme, dass  $C_p$  im Intervall  $298 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$  konstant ist.

**Aufgabe 2:** Protonen können im magnetischen Feld  $B$  zwei Einstellungen einnehmen: „spin up“ mit der Energie  $E_1 = 2,8 \cdot \mu_n \cdot B$  und „spin down“ mit der Energie  $E_2 = -2,8 \mu_n B$  (Kernmagneton  $\mu_n = 5 \cdot 10^{-27} \text{ J Tesla}^{-1}$ ).  
(10 Punkte)

Man berechne den Besetzungsunterschied  $n_1 - n_2$  bei einem Feld von  $B = 3 \text{ Tesla}$  und einer Temperatur von 200 K. Man skizziere in einem Graphen  $n_1(T)$  und  $n_2(T)$ . Man berechne allgemein die molare innere Energie

$$U_m(T) = N_A \langle E_i \rangle = N_A \left( \frac{n_1}{N_A} \cdot E_1 + \frac{n_2}{N_A} E_2 \right)$$

Man leite einen allgemeinen Ausdruck für  $C_v(T)$  her und diskutiere  $C_v = C_v(T)$ .

**Aufgabe 3:** Geht man von dem totalen Differential für die innere Energie  $U$  aus, so folgt für den Binnendruck  $p_i$   
(12 Punkte)

$$p_i = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Man zeige, dass  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  gilt, indem man das totale Differential der freien Energie,  $dF = dU - d(TS)$  zu Hilfe nimmt.

Wie groß ist  $p_i$  für ein van-der-Waals Gas?

**Aufgabe 4:** In einer binären Mischung stellt man fest, dass ideales Mischungsverhalten vorliegt. Wie hängen in diesem Fall die chemischen Potentiale, die Mischungsentropie und die freie Mischungsenthalpie von der Zusammensetzung ab?  
(12 Punkte)

Ausgehend von der freien Mischungsenthalpie einer idealen Mischung zeige man, dass die Mischungsenthalpie  $\Delta H$  und das Mischungsvolumen  $\Delta V$  gleich Null sind.

Sind die chemischen Potentiale der beiden Komponenten voneinander unabhängig?  
(Begründung bzw. Herleitung mit der Gibbs-Duhem Beziehung)

**Aufgabe 5:** Man berechne die molare Entropiedifferenz zwischen  $\text{H}_2\text{O(l)}$  und  $\text{H}_2\text{O(s)}$  bei  $-5^\circ\text{C}$ .  
(8 Punkte) Für  $\text{H}_2\text{O}$  gilt im interessierenden Temperaturintervall ( $-5^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$ ):

$$C_{p,m}(\text{l}) - C_{p,m}(\text{s}) = 37.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

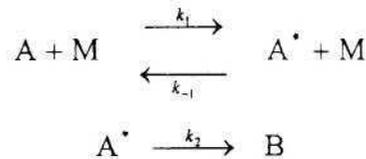
Die Schmelzenthalpie des Eises ist  $6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**Aufgabe 6:** Der Zerfall von tert-Butylbromid wurde bei 25°C untersucht. Dabei wurden in (10 Punkte) Abhängigkeit der Zeit folgende Konzentrationen gefunden:

Zeit / h	$[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] / \text{mol l}^{-1}$
0.0	0.104
6.2	0.076
13.5	0.051
18.3	0.040
26.0	0.026

- Bestimmen Sie grafisch, ob die Reaktion nach einem Mechanismus erster oder zweiter Ordnung verläuft.
- Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante

**Aufgabe 7:** Folgender hypothetischer Reaktionsmechanismus sei gegeben: (10 Punkte)



- Geben Sie die Geschwindigkeitsgesetze der einzelnen Komponenten der Reaktion an.
- Nehmen Sie nun  $\text{A}^*$  als quasistationär an.

Geben Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{A} \xrightarrow{k_{\text{eff}}} \text{B}$  unter der Annahme einer sehr großen Konzentration von M bzw. einer sehr kleinen Konzentration von M an.

**Aufgabe 8:** Die Maxwell-Boltzmann Verteilung kann auch über die kinetische Energie  $E = \frac{1}{2}mv^2$  (8 Punkte) ausgedrückt werden:

$$F(E) dE = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Berechnen Sie die wahrscheinlichste sowie die mittlere Energie eines Moleküls in der Gasphase.

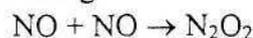
Anmerkung: 
$$\int_0^{\infty} dx x^{3/2} e^{-\alpha x} = \frac{3}{4} \alpha^{-5/2} \pi^{1/2}$$

**Aufgabe 9:** Eine Reaktion erster Ordnung habe eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 104,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (10 Punkte) und einen präexponentiellen Faktor von  $A = 5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Bei welcher Temperatur beträgt die Halbwertszeit

- 1 Minute beziehungsweise
- 30 Tage.

**Aufgabe 10:** In einem Gefäß befindet sich gasförmiges NO ( $M(\text{NO}) = 30 \text{ g/mol}$ ) bei Raumtempera- (12 Punkte) tur (25°C) und einem Druck von  $10^6 \text{ Pa}$ .

- Wie groß ist die mittlere freie Weglänge der NO Moleküle (Verwenden Sie zur Berechnung  $\pi\sigma^2 = 0,4 \text{ nm}^2$ )?
- Welche Menge NO entweicht pro Sekunde ins Vakuum durch ein Loch der Größe  $A = 10^{-2} \text{ mm}^2$ ?
- Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{max}}$ ) der Reaktion



für den Fall, dass jeder Stoß zu einer Reaktion führt?