

- ✓ **Aufg. 1** Zustandsfunktionen spielen in der Thermodynamik eine zentrale Rolle. Man zeige, dass die folgende Funktion $f(x,y)$ eine Zustandsfunktion ist und bilde ihr totales Differential df :
(8 P)

$$f(x,y) = y \cdot e^x + x \cdot y + x \ln y.$$

- ✓ **Aufg. 2** Die Bildungsenthalpie von HCl(g) bei 298,15 K und 1 bar beträgt $\Delta H_f^\circ(\text{HCl(g)}) = -92,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mit Hilfe der folgenden spez. Wärmen berechne man $\Delta H_f^\circ(\text{HCl(g)})$ bei 1450 K:
(10 P)

$$c_{p,m}(\text{H}_2(\text{g})) = \left(29 - 0,83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{T}}{\text{K}} + 20,1 \cdot 10^{-7} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} \right) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$c_{p,m}(\text{Cl}_2(\text{g})) = \left(31,7 + 10,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{T}}{\text{K}} - 40,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} \right) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

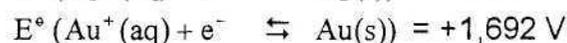
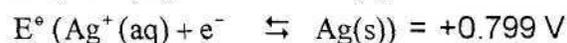
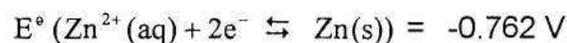
$$c_{p,m}(\text{HCl(g)}) = \left(28,2 + 1,83 \cdot 10^{-3} \frac{\text{T}}{\text{K}} + 15,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{T}^2}{\text{K}^2} \right) \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

- Aufg. 3** Der Binnendruck in einer homogenen Phase ist definiert als $(\partial U / \partial V)_T$. Man gehe von der Mastergleichung für $U = U(S,V)$ aus und zeige mit Hilfe der Maxwellrelation für $F = F(V,T)$, dass allgemein gilt:
(12 P)

$$(\partial U / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - p \quad ?$$

Wie groß ist $(\partial U / \partial V)_T$ für a) ein ideales Gas, b) für ein reales Gas, für das die v. d. Waals Gleichung gilt?

- ✓ **Aufg. 4** Das Standardreduktionspotential E^\ominus für die Reduktion von MnO_4^- zu Mn^{2+} in saurer Lösung beträgt $E^\ominus = +1,51 \text{ V}$. Man berechne die Zellspannungen für die Reduktion des Permanganations und die Oxidation der folgenden Metalle, wenn deren Reduktionspotentiale gegeben sind zu:
(8 P)



(Die Zellspannung berechnet sich aus dem Zusammenschalten der jeweiligen Halbzellen-Potentiale)

In welchen Fällen ist $\Delta G < 0$?

Welche Metalle werden spontan oxidiert?

- Aufg. 5** Das Phasendiagramm einer Cu-Ag-Schmelze ist durch ein Eutektikum gekennzeichnet. Die Mischung kann in guter Näherung als ideale Mischung (12 P) behandelt werden. Mit Hilfe der folgenden Angaben für die reinen Komponenten berechne man die eutektische Temperatur und Zusammensetzung in diesem Phasendiagramm:

Cu: Schmelztemp. = 1083 °C
Schmelzenthalpie = 13 kJ mol⁻¹
Ag: Schmelztemp. = 962 °C
Schmelzenthalpie = 11,9 kJ mol⁻¹

- Aufg. 6** Eine Oberfläche sei zu dreiviertel bedeckt, wenn der Druck 3 bar beträgt. Angenommen, es handelt sich um eine einfache Langmuir Isotherme,

(14 P)

- a) wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K ? (Ergebnis besteht aus Zahl und Einheit !)
- b) In einem ANDEREN Experiment, das von Langmuir durchgeführt wurde, wurde die Adsorption von Stickstoff auf einer Oberfläche bei 20°C gemessen:

Druck / bar	2,8	4,0	6,0	9,4	17,1	33,5
Menge an adsorbiertem Gas / mm ³ bei 20 °C und 1 bar	12,0	15,1	19,0	23,9	28,2	33,0

Wählen sie eine geeignete lineare Auftragung (Hinweis: Ähnlichkeit zu Michaelis-Menten Mechanismus) und bestimmen sie die Gleichgewichtskonstante K. Gehen sie dabei davon aus, dass der Bedeckungsgrad der Menge an adsorbiertem Gas proportional ist.

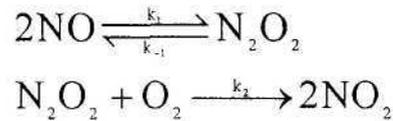
- c) Ein Maximum von etwa 10¹⁵ Molekülen bedeckt normalerweise 1 cm² einer Oberfläche. Berechnen sie, welche effektive Fläche bei Langmuirs Experiment vorhanden war.

- Aufg. 7** Betrachtet wird eine Reaktion dritter Ordnung des Typs 2A + B → P. Die (10 P) Anfangskonzentration beträgt 0,1 mol l⁻¹ für A bzw. 0,09 mol l⁻¹ für B. Nach 20 Minuten ist [B] um 0,02 mol l⁻¹ gefallen. Berechnen Sie die Reaktionskonstante und die Halbwertszeit dieser Reaktion in Bezug auf [B].

- ✓ **Aufg. 8** Eine Faustregel besagt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer typischen (6 P) chemischen Reaktion sich verdoppelt bei einer Erwärmung um 10 Grad. Wie hoch muss die Aktivierungsenergie sein, wenn man von 20 auf 30 °C erwärmt, damit diese Aussage zutrifft ?

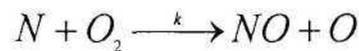
- ✓ **Aufg. 9** Man glaubt, dass die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ durch folgenden Mechanismus abläuft:

(10 P)



- a) Verwenden sie Quasistationarität für N_2O_2 um das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von NO_2 zu finden.
- b) Unter welchen Bedingungen vereinfacht sich $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$ zu einer Reaktion zweiten Ordnung in NO und erster Ordnung in O_2 ?

- Aufg. 10** Bei Untersuchung der Reaktion
(10 P)



wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden:

T / K	586	910
k / $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$1,63 \cdot 10^{10}$	$1,77 \cdot 10^{11}$

- ✓ a) Berechnen sie die Aktivierungsenergie nach Arrhenius
- b) Welche Aktivierungsenergie hätten sie nach dem Line-of-Centers Model erwartet ?
- ✓ c) Welche Aktivierungsenergie hätten sie mit der Annahme erwartet, dass jeder Stoß zu einer Reaktion führt ?

Naturkonstanten:

Molare Masse Sauerstoff = 16 g/mol

Molare Masse Stickstoff = 14 g/mol

$k_B = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$N_A = 6,0221367 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$

$R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$