

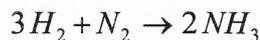
1.) (14 Punkte)

Ein Mol eines einatomigen idealen Gases wird zunächst bei konstantem Volumen reversibel von 300 K auf 500 K erwärmt und anschließend bei konstanter Temperatur reversibel von 75 dm³ auf 125 dm³ expandiert.

- Berechnen Sie die für den Vorgang notwendige Wärmemenge.
- Welche Wärmemenge wird benötigt, wenn das Gas stattdessen erst isotherm auf 125 dm³ expandiert und dann isochor auf 500 K erwärmt wird?
- Wie ändert sich die Entropie des Gases bei den in a) und b) dargestellten Vorgängen?
- Kommentieren Sie kurz die Unterschiede in q und ΔS für die beiden Vorgänge.

2.) (10 Punkte)

Bei 273 K beträgt die Reaktionsenthalpie für die Reaktion



-91,66 kJ mol⁻¹. Wie groß ist die Reaktionsenthalpie bei 493 K, wenn in dem betrachteten Temperaturbereich gilt:

$$c_{p,m}(N_2) = \left(27,27 + 5,22 \cdot 10^{-3} \frac{T}{K} - 0,0042 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{K^2} \right) J K^{-1} mol^{-1}$$

$$c_{p,m}(H_2) = \left(29,04 - 0,836 \cdot 10^{-3} \frac{T}{K} + 2,01 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{K^2} \right) J K^{-1} mol^{-1}$$

$$c_{p,m}(NH_3) = \left(25,87 + 32,55 \cdot 10^{-3} \frac{T}{K} - 3,04 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{K^2} \right) J K^{-1} mol^{-1}$$

3.) (12 Punkte)

Toluol und o-Xylol bilden eine ideale Mischung. Der Dampfdruck des reinen Toluols beträgt bei 90°C 533 mbar, der des o-Xylols 200 mbar.

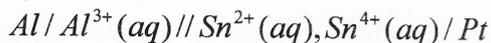
- Welche Zusammensetzung besitzt eine flüssige Mischung aus diesen beiden Komponenten, die bei 90°C unter einem Druck von 0,5 bar siedet?
- Welche Zusammensetzung besitzt der dabei entstehende Dampf? Vergleichen Sie die Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf und begründen Sie die Änderung.
- Berechnen Sie die freie molare Mischungsenthalpie und molare Mischungsentropie der Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur.
- Zeichnen Sie das Dampfdruckdiagramm des Systems (p als Funktion des Molenbruchs einer Komponente in flüssiger und Gasphase).

4.) (6 Punkte)

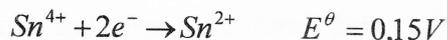
Bei einer Lösung von 200 g eines Stoffes in 850 g Wasser wird eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,26°C beobachtet. Berechnen Sie daraus die Molmasse des Stoffes. Die Schmelzenthalpie $\Delta_m H$ für Wasser beträgt bei 273 K 6009,5 J/mol. ($M_{H_2O} = 18$ g/mol)

5.) (8 Punkte)

Betrachtet wird die folgende elektrochemische Zelle:



Die Elektrodenpotentiale für die Halbzellenreaktionen sind hierbei gegeben zu:



- Wie lautet die ablaufende Gesamtreaktion? Welche Spannung besitzt eine solche Zelle, wenn die Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte in ihren Standardzuständen vorliegen?
- Berechnen Sie aus dem Standardelektrodenpotential die freie Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion bei $25^{\circ}C$?
- Welchen Wert nimmt die Potentialdifferenz der Zelle an, wenn die Aktivitäten der Ionen jeweils gleich 0,1 sind?

6.) (12 Punkte)

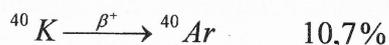
Misst man den Zerfall von N_2O in O_2 und N_2 , ergeben sich für die Konzentration des Eduktes bei 900 K die folgenden zeitabhängigen Werte:

| t / min | $[NO_2] / \text{mol l}^{-1}$ |
|------------------|------------------------------|
| 0 | 0,521 |
| 52 | 0,416 |
| 232 | 0,246 |
| 700 | 0,12 |
| 820 | 0,106 |

- Bestimmen Sie grafisch, ob die Reaktion nach einem Mechanismus erster oder zweiter Ordnung verläuft. Testen Sie hierfür beide grafische Auftragungen und entscheiden Sie dann entsprechend.
- Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

7.) (10 Punkte)

Zur Altersbestimmung in Gesteinen wird das radioaktive Kaliumisotop ^{40}K herangezogen. Es zerfällt in den angegebenen Anteilen über die beiden Kanäle erster Ordnung



Die Halbwertszeit für den Kaliumzerfall beträgt dabei $1,3 \cdot 10^9 a$ ($a = \text{Jahre}$).

- Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Zerfallskanäle.
- Wie groß ist der Gehalt an ^{40}Ca bei $t = 1,3 \cdot 10^9 a$ (Masse an ^{40}K bei $t = 0$ ist 100 g)?
- Das natürliche Verhältnis des nichtradioaktiven Isotops ^{39}K zum radioaktiven ^{40}K beträgt 25000 : 1. Wie alt ist demnach Gestein, das einen Wert von 75000 : 1 aufweist?

8.) (10 Punkte)

Die dreidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung kann als Funktion der kinetischen Energie

$E = \frac{1}{2}mv^2$ ausgedrückt werden als:

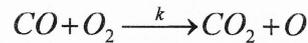
$$F(E)dE = \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

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

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

9.) (13 Punkte)

Betrachtet wird folgende Reaktion zweiter Ordnung:



- Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt $2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 3000 K und $290 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 4000 K. Berechnen Sie den präexponentiellen Faktor und die Aktivierungsenergie dieser Reaktion nach Arrhenius.
- Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante bei 7000 K?
- Berechnen Sie nach dem „line-of-centers-Modell“ die theoretische Reaktionskonstante. E_0 betrage hierbei 650 kJ mol^{-1} bei 3000 K, der Stoßdurchmesser sei 360 pm für O_2 bzw. 370 pm für CO. ($M_{CO} = 28 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{O_2} = 32 \text{ g mol}^{-1}$)

10.) (5 Punkte)

Für die Temperaturabhängigkeit der Zersetzung von Ethylvinylether zu Ethylen und Acetaldehyd gilt die Beziehung

$$k_1 = 2,7 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{183 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ s}^{-1}$$

Berechnen Sie mithilfe der Eyring-Gleichung die Aktivierungsentropie bei 803 K.

Naturkonstanten:

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$$