

**1.) (14 Punkte)**

Ein Mol eines einatomigen idealen Gases durchläuft einen reversiblen Kreisprozess mit den folgenden drei Teilschritten:

1. adiabatische Kompression von  $p_1$  und  $T_1$  auf  $p_2$  und  $T_2$
  2. isotherme Expansion von  $p_2$  auf  $p_1$
  3. isobare Abkühlung auf  $T_1$
- a) Skizzieren Sie die drei Teilschritte in einem p-V-Diagramm und kennzeichnen Sie im Diagramm die geleistete Arbeit für den ersten Schritt.
  - b) Berechnen Sie  $p_2$  als Funktion von  $p_1$ ,  $T_1$  und  $T_2$ .
  - c) Wie groß sind die dem Gas zugeführte Wärme  $q$ , die vom Gas verrichtete Arbeit  $w$ , die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  sowie die Entropieänderung  $\Delta S$  für einen Durchlauf des Kreisprozesses?

**2.) (9 Punkte)**

Schwefel kommt in zwei Modifikationen vor. Bei 298 K und einem Druck von 1 bar beträgt die molare freie Reaktionsenthalpie der Umwandlung des rhombischen Schwefels in monoklinen Schwefel  $75,3 \text{ J mol}^{-1}$ . Das molare Volumen sei unabhängig vom Druck und betrage für die rhombische Form  $16,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für die monokline  $15,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

- a) Welche der beiden Modifikationen ist unter den genannten Bedingungen thermodynamisch stabil? Begründen Sie Ihre Antwort.
- b) Berechnen Sie den Druck, für den bei der gegebenen Temperatur  $\Delta G = 0$  wird.

**3.) (11 Punkte)**

Benzol und Toluol bilden eine ideale Mischung. Der Dampfdruck des reinen Benzols beträgt bei  $100^\circ\text{C}$  1,81 bar, der des Toluols 0,74 bar.

- a) Welche Zusammensetzung besitzt eine flüssige Mischung aus diesen beiden Komponenten, die bei einem Druck von 1 bar bei  $100^\circ\text{C}$  siedet?
- b) Welche Zusammensetzung besitzt der über der Mischung entstehende Dampf?
- c) Berechnen Sie die molare freie Mischungsenthalpie und molare Mischungsentropie der Flüssigkeit bei der gegebenen Temperatur.

#### 4.) (7 Punkte)

Zeigen Sie ausgehend von den totalen Differentialen der thermodynamischen Zustandsfunktionen, dass folgende Beziehung gilt:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

#### 5.) (9 Punkte)

Betrachtet wird das Gasgleichgewicht zwischen  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2$  gemäß



Bei  $25^\circ\text{C}$  und 1 bar betragen die Molenbrüche 0,69 für  $\text{N}_2\text{O}_4$  und 0,31 für  $\text{NO}_2$ .

- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei dieser Temperatur.
- Wie groß ist demnach die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G^0$ ?
- Welchen Wert nimmt die Gleichgewichtskonstante  $K$  bei  $100^\circ\text{C}$  an, wenn Sie  $\Delta_r H^0$  als konstant annehmen können? Die Standardbildungsenthalpien der beteiligten Stoffe betragen hierbei  $\Delta_B H^0(\text{N}_2\text{O}_4) = 9,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  sowie  $\Delta_B H^0(\text{NO}_2) = 33,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

#### 6.) (12 Punkte)

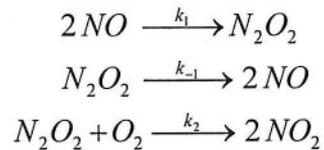
Gemessen wird der Zerfall eines Moleküls A in die Produkte B und C. Für die Konzentration des Eduktes sowie den Kehrwert der Konzentration bei 900 K ergeben sich die folgenden zeitabhängigen Werte:

t / sec	[A] / mol l <sup>-1</sup>	1/[A] / l mol <sup>-1</sup>
0	0,521	1,919
52	0,416	2,404
232	0,246	4,065
700	0,12	8,333
820	0,106	9,434

- Zeigen Sie grafisch, dass es sich hierbei um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt.
- Ermitteln Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.
- Die Reaktion findet in einem 1 Liter großen Reaktionsgefäß statt. Berechnen Sie die Gesamtanzahl der Stöße zwischen zwei Molekülen A pro Sekunde zu Beginn der Reaktion. Die molare Masse des Moleküls A sei  $44 \text{ g mol}^{-1}$ , der Stoßquerschnitt  $\sigma = \pi r_{AA}^2$  betrage  $0,5 \text{ nm}^2$ .

**7.) (10 Punkte)**

Gegeben sei folgender Reaktionsmechanismus:



- Geben Sie die differentiellen Geschwindigkeitsgesetze aller an der Reaktion beteiligter Komponenten an.
- Welcher Ausdruck ergibt sich für  $[N_2O_2]$ , wenn Sie Quasistationarität annehmen können?
- Geben Sie das differentielle Zeitgesetz für  $[NO_2]$  unter Berücksichtigung Ihres Ergebnisses aus b) in Abhängigkeit von  $[NO]$  und  $[O_2]$  an.
- Welche Bedingung muss gelten, damit sich das Zeitgesetz aus c) vereinfacht zu einer Reaktion zweiter Ordnung in  $[NO]$  und erster Ordnung in  $[O_2]$ ? Geben Sie das resultierende Zeitgesetz an.

**8.) (9 Punkte)**

Die Gleichgewichtsreaktion



verlaufe in beiden Richtungen 1. Ordnung und habe die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1 = 0,3 \text{ s}^{-1}$  für die Hin- und  $k_2 = 0,5 k_1$  für die Rückreaktion sowie die Anfangskonzentrationen  $[A]_0 = 1 \text{ mol/l}$  und  $[B]_0 = 0$ .

- Welchen Wert besitzt die Gleichgewichtskonstante  $K$ ?
- Berechnen Sie die Endkonzentrationen der beiden Stoffe.
- Skizzieren Sie die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen beider Spezies mithilfe Ihrer Ergebnisse aus a) und b).

**9.) (8 Punkte)**

Die zweidimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung

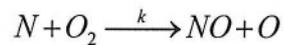
$$F(v)dv = \frac{M}{RT} v \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right) dv$$

kann zur Beschreibung von Elektronengas auf einer Metalloberfläche eingesetzt werden. Berechnen Sie die mittlere sowie die wahrscheinlichste Geschwindigkeit eines Elektrons auf der Oberfläche.

Hinweis: Nutzen Sie  $\int_0^{\infty} x^2 e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4a^3}$ .

**10.) (11 Punkte)**

Betrachtet wird folgende Reaktion zweiter Ordnung:



- Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt  $1,63 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 586 K und  $1,77 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 910 K. Berechnen Sie den präexponentiellen Faktor und die Aktivierungsenergie dieser Reaktion nach Arrhenius.
- Welche kritische Stoßenergie ergibt sich nach dem „line-of-centers-Modell“ für die Reaktion bei 910 K? Der Stoßquerschnitt  $\sigma = \pi r_{AB}^2$  betrage hierbei  $0,5 \text{ nm}^2$ .
- Wie groß wäre die Aktivierungsenergie, wenn Sie annehmen, dass jeder Stoß zur Reaktion führt?

(M(N) = 14 g/mol, M(O) = 16 g/mol)

Naturkonstanten:

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

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

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

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