

TD Freyland  
Kim Vöhlinger/Hippeler

**Aufgaben zur 1. Klausur**  
**PCI: Thermodynamik**

**Aufgabe 1 (10 P):**

Ausgehend von der Mastergleichung für  $U=U(S,V)$  und mit Hilfe der Maxwell-Relation  $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$  leite man die thermodynamische Zustandsgleichung

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

her. Danach berechne man den Binnendruck  $(\partial U/\partial V)_T$  für ein ideales und für ein van der Waals Gas.

**Aufgabe 2 (10 P):**

Man berechne die molare Entropiedifferenz zwischen  $H_2O(l)$  und  $H_2O(v)$  bei  $95^\circ C$  und 1 atm. Man beachte, daß S eine Zustandsfunktion ist. Weiterhin ist gegeben: Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 373 K und 1 atm zu  $40,7 \text{ kJmol}^{-1}$  sowie  $c_{p,m}(v) - c_{p,m}(l) = -42 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  für  $H_2O$  im Temperaturintervall  $95^\circ C \leq T \leq 100^\circ C$ .

**Aufgabe 3: (10 P):**

In harmonischer Näherung haben die Energieniveaus der Schwingung eines Moleküls einen konstanten Abstand, d.h.  $\epsilon_i = \text{const.} + i h\nu$ . Für das  $I_2$ -Molekül beträgt dieser Abstand  $215 \text{ cm}^{-1}$  ( $1000 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 11,96 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Man berechne bei Raumtemperatur (298 K) die Besetzungszahlen  $n_i/N_A$  für  $i = 0, 1, 2$ .

**Aufgabe 4 (10 P):**

Im Temperaturintervall  $298 \leq T/K \leq 400$  läßt sich die molare spezifische Wärme von Äthan ( $C_2H_6(g)$ ) durch den folgenden Ausdruck approximieren:

$$C_{p,m}/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 14,73 + 0,1272 (T/K).$$

Man berechne die Standardbildungsenthalpie von Äthan bei 350 K. (Der Wert bei 298 K sowie  $C_{p,m}(C(s))$  und  $C_{p,m}(H_2(g))$  im interessanten Temperaturintervall sind:

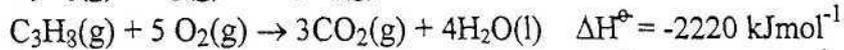
$$\Delta H_f^\circ(C_2H_6(g)) = -84,68 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(C(s)) = [16,86 + 4,77 \cdot 10^{-3}(T/K) - 8,54 \cdot 10^{-5}(T/K)^2] \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

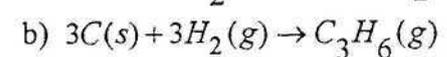
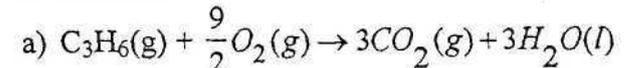
$$C_{p,m}(H_2(g)) = [27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}(T/K) + 0,50 \cdot 10^{-5}(T/K)^2] \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

**Aufgabe 5 (10 P):**

Gegeben sind die Standardenthalpien folgender Reaktionen bei 298 K:



Berechnen Sie daraus die Standardenthalpien der Reaktionen:



**Aufgabe 6****10 Punkte**

Für den thermischen Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (Reaktion 1. Ordnung) wurden bei unterschiedlichen Temperaturen folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden:

$T / \text{K}$	273	338
$k / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	0,0787	487

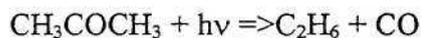
Bestimmen Sie die Aktivierungsenergie und den Vorfaktor der Arrheniusgleichung.

**Aufgabe 7****10 Punkte**

- Berechnen Sie für Sauerstoffmoleküle bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  die mittlere Relativgeschwindigkeit. Die Stoßfrequenz ist bei dieser Temperatur und einem Druck von 1 bar  $6,2 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$
- Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit dafür, daß für ein  $\text{O}_2$ -Molekül bei einer Temperatur von 300 K die Komponente  $v_x$  des Geschwindigkeitsvektors  $-300 \text{ m s}^{-1}$  ist ( $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**Aufgabe 8****10 Punkte**

Die Quantenausbeute für die Photolyse von Aceton



ist bei 300 nm 0,2. Wieviel CO wird pro Sekunde gebildet, wenn die Leistung der absorbierten Strahlung  $10^{-2} \text{ Js}^{-1}$  ist?

**Aufgabe 9****10 Punkte**

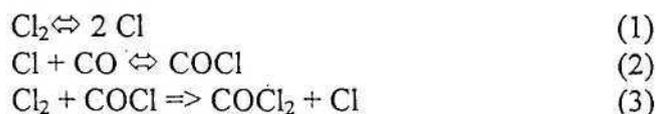
Für den Zerfall von Azomethan wurden bei einem Druck von  $2,18 \times 10^4 \text{ Pa}$  und einer Temperatur von 576 K folgende zeitabhängige Konzentrationen bestimmt:

$t / \text{min}$	0	60	120
$[\text{Azomethan}] / 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	8,7	4,89	2,75

- Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion und die Geschwindigkeitskonstante.
- Wie lange dauert es, bis von einer bestimmten Menge Azomethan bei den oben genannten Bedingungen noch 1% vorhanden ist?

**Aufgabe 10****10 Punkte**

Die Reaktion von CO mit Cl verläuft nach folgendem Mechanismus:



- Geben Sie ein Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von  $\text{COCl}_2$  unter der Annahme an, daß die ersten beiden Reaktionsschritte als vorgelagerte Gleichgewichte behandelt werden können.
- Integrieren Sie die Differentialgleichungen für gleiche Anfangskonzentrationen  $[\text{Cl}_2]_0$  und  $[\text{CO}]_0$