

# Nachklausur PC I

Donnerstag 12.04.2018, 14:00 – 16:00, Fasanengarten-Hörsaal.

Matrikelnummer:
Vorname:
Name:
Fachrichtung:
Semesterzahl:

- Legen Sie dieses Deckblatt ausgefüllt zusammen mit Ihrem Studentenausweis zur Kontrolle bereit.
- Bitte verwenden Sie für jede Aufgabe ein neues Blatt. Beschriften Sie jedes zusätzliche Blatt mit Ihrem Namen, Ihrer Matrikelnummer und der Nummer der Aufgabe, die Sie bearbeiten.
- Der Rechengang muss klar ersichtlich sein. Bitte unterstreichen Sie die Endergebnisse mit **Einheiten**.
- Schreiben Sie bitte deutlich.
- Zugelassene Hilfsmittel: ZWEI beidseitig handgeschriebene DIN A4-Blätter sowie ein nicht programmierbarer / nicht graphischer Taschenrechner.

**Viel Erfolg!**

Aufgabe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gesamt
Mögliche Punktzahl	10	10	15	15	10	10	10	10	10	100
Erreichte Punktzahl										

### Zusätzliche Angaben:

$$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

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

$$R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$1 \text{ u} = 1.661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

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

### Aufgabe 1

(10 Punkte)

1. Skizzieren Sie das p-V-Zustandsdiagramm für ein Van-der-Waals Gas und zeichnen Sie in dieses drei Isothermen bei den Temperaturen  $T_1, T_2, T_3$  ( $T_1 < T_2 = T_K < T_3$ ,  $T_K$  bezeichnet die Temperatur am kritischen Punkt) ein.
2. Skizzieren Sie das p-T-Zustandsdiagramm für Wasser und markieren Sie den kritischen Punkt und den Tripelpunkt und benennen Sie alle Phasen.
  - a. Berechnen Sie die Anzahl der thermodynamischen Freiheitsgrade des Systems am Tripelpunkt sowie am kritischen Punkt.
3. Die molare innere Energie eines Idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab. Ist diese Aussage wahr oder falsch?
4. Wie viele verschiedene Phasen enthält das p-T Zustandsdiagramm eines Idealen Gases?

### Aufgabe 2

(10 Punkte)

Betrachten Sie folgende elektrochemische Zelle:



Die Standardhalbzellenpotentiale betragen  $E_{00}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,763 \text{ V}$  und  $E_{00}(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,440 \text{ V}$ . Die Aktivitätskoeffizienten seien eins. Beachten Sie die Vorzeichenkonventionen.

- a. Wie lauten die Halbzellenreaktionen und die Gesamtzellreaktion?
- b. Berechnen Sie die EMK der Zelle und  $\Delta_R G$  der Gesamtzellreaktion bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1013 \text{ mbar}$ .
- c. Welche Reaktion läuft bei einem Kurzschluss der Halbzellen ab ?

### Aufgabe 3

(15 Punkte)

Ein Stirling Kreisprozess bestehe aus folgenden Schritten, das Arbeitsmedium sei ein 1-atomiges ideales Gas :

1. Isotherme, reversible Entspannung bei der Temperatur  $T_1 = 600 \text{ K}$  vom Volumen  $V_1 = 10 \text{ L}$  auf das Volumen  $V_2 = 20 \text{ L}$
2. Isochore, reversible Abkühlung von der Temperatur  $T_1$  auf die Temperatur  $T_2 = 200 \text{ K}$
3. Isotherme, reversible Kompression bei der Temperatur  $T_2$ , vom Volumen  $V_2$ , auf das Volumen  $V_1$
4. Isochore, reversible Erwärmung beim Volumen  $V_1$  von der Temperatur  $T_2$  auf die Temperatur  $T_1$ .
  - a. Stellen Sie den Kreisprozess jeweils im  $(p,V)$ -,  $(V,T)$ - und  $(p,T)$ -Diagramm (3 Diagramme) für 1 mol eines idealen Gases dar und markieren Sie die einzelnen Teilschritte.
  - b. Berechnen Sie für 1 mol eines einatomigen idealen Gases die Änderung der inneren Energie  $\Delta U$ , die vom Gas geleistete Arbeit  $w$  und die mit dem System ausgetauschte Wärmemenge  $q$  für alle vier Teilschritte.
  - c. Berechnen Sie den Wirkungsgrad des reversiblen Kreisprozesses.

### Aufgabe 4

(15 Punkte)

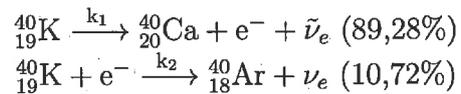
Benzol und Toluol bilden eine ideale Mischung. Bei  $100 \text{ °C}$  beträgt der Dampfdruck des reinen Benzols  $1,81 \text{ bar}$ , der des reinen Toluols  $0,74 \text{ bar}$ .

- a. Zeichnen Sie den Verlauf der einzelnen Dampfdrücke von Benzol und Toluol und den Gesamtdampfdruck  $p$  in Abhängigkeit des Molenbruchs von Benzol.
- b. Welche Zusammensetzung (Molenbrüche von Benzol und Toluol) besitzt die flüssige Mischung, die bei einem Druck von  $1 \text{ bar}$  und  $100 \text{ °C}$  siedet?
- c. Welche Zusammensetzung (Molenbrüche von Benzol und Toluol) besitzt der Dampf, der im Gleichgewicht mit der flüssigen Mischung aus Aufgabe b steht?
- d. Zeigen sie bei welchem Molenbruch von Benzol die Mischungsentropie in der flüssigen Phase maximal wird.

(Hinweis :  $\frac{d \ln(x)}{dx} = \frac{1}{x}$ ) ; Aufgabenteil d lösbar ohne a, b und c)

## 5 Radioaktiver Zerfall (10 Punkte)

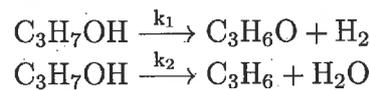
Der Radioaktive Zerfall von Kalium 40 verläuft über folgende Reaktionswege:



Die Halbwertszeit des Kalium 40 beträgt  $1,25 \cdot 10^9$  Jahre. Berechnen Sie das Alter eines Kaliumsteins mit einem Argon/Kalium Verhältnis von 0,0102. Betrachten Sie beide Reaktionen als Prozesse erster Ordnung. Am Anfang gibt es kein Argon.

## 6 Parallelreaktion (10 Punkte)

Der katalytische Zerfall von Isopropanol läuft bei 588 K ab:



5 s nach dem Reaktionsstart wurden folgende Konzentrationen gemessen:  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] = 0,02 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] = 0,01 \text{ mol/l}$ ;  $[\text{C}_3\text{H}_6] = 0,09 \text{ mol/l}$ . Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für alle Reaktionen.

## 7 Stoßtheorie (10 Punkte)

Der Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  verläuft nach einer Reaktion zweiter Ordnung in  $\text{N}_2\text{O}$  Konzentration. Zu Beginn der Reaktion ist  $[\text{N}_2\text{O}] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Berechnen Sie die Gesamtanzahl der Stöße zwischen zwei  $\text{N}_2\text{O}$  Molekülen pro Sekunde in einem Liter bei Raumtemperatur. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{max}$ ) der Reaktion für den Fall, dass jeder dieser Stöße zu einer Reaktion führt. ( $M(\text{N}_2\text{O}) = 44 \text{ g/mol}$ , Stoßquerschnitt  $\sigma_{\text{N}_2\text{O}} = 0,5 \text{ nm}^2$ )

## 8 Temperaturabhängigkeit / Stoßtheorie (10 Punkte)

Betrachtet wird folgende Reaktion zweiter Ordnung bei 3000K:  $\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{k} \text{CO}_2 + \text{O}$

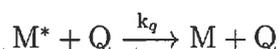
- Berechnen Sie die Reaktionskonstante nach Arrhenius ( $A = 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_a = 2 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ ).
- Berechnen Sie nach dem Harte Kugel line-of-centers Modell die theoretische Ratenkonstante. Der Harte Kugel Stoßdurchmesser beträgt 360 pm für  $\text{O}_2$  und 370 pm für  $\text{CO}$ . ( $M(\text{CO}) = 28 \text{ g/mol}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$ )

## 9 Photoinduzierte Prozesse (10 Punkte)

Das Molekül  $M$  wird mit ultraviolettem Licht in einen Singulett-Zustand angeregt. Dieser geht schnell in einen Triplett-Zustand  $M^*$  über, der Phosphoreszenz zeigt.



In Anwesenheit eines Quencher-Moleküls  $Q$  kann  $M^*$  zudem strahlungslos deaktiviert werden:



Finden Sie einen Ausdruck für die Zeitabhängigkeit von  $[M^*]$  und nehmen Sie hierzu Quasistationarität für die angeregten Zustände von  $M$  an. Verwenden Sie  $I_a = k_a[M][h\nu_1]$  als Maß für die Absorptionsstärke von  $M$ .