

Probe-Klausur zur Vorlesung Physikalische Chemie für Mikrosystemtechnik SS2005

Zeit: 26.07.05, 10-12 Uhr

Ort: Gr.HS d. Chemie, Albertstr. 21

100 Punkte; 45 Punkte = bestanden.

- 1) Geben Sie das vollständige Differential der inneren Energie U an. Berechnen Sie dann die Änderung der inneren Energie von 1 mol Kohlendioxid, wenn das Gas von 2 L auf ein Volumen von 1 L komprimiert wird und gleichzeitig die Temperatur von 200 K auf 400 K verdoppelt wird. Behandeln Sie Kohlendioxid dabei als ideales Gas. Was müssten Sie bei der Berechnung berücksichtigen, wenn Sie Kohlendioxid als reales Gas behandeln sollen? Was ist die Ursache für diesen Unterschied? (10 P)
- 2) Gegeben seien die Standard-Verbrennungsenthalpien von Ethin ($C_2H_2(g)$; $\Delta H^\ominus = -1300 \text{ kJ mol}^{-1}$), Ethen ($C_2H_4(g)$; $\Delta H^\ominus = -1411 \text{ kJ mol}^{-1}$) und von Wasserstoff ($H_2(g)$; $\Delta H^\ominus = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$). Berechnen Sie daraus die Hydrierungsenthalpie, d.h. die Reaktionsenthalpie für die Reaktion $C_2H_2(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g)$, bei Standardbedingungen sowie bei 100°C. Wie groß ist im letzten Fall die Änderung der inneren Energie? Nehmen Sie für alle Gase ideales Verhalten an. (15 P)
- 3) Erfolgt die Oxidation von Acetaldehyd ($CH_3CHO(g)$) zu Essigsäure ($CH_3COOH(l)$) bei 298 K spontan? Wenn ja, was ist die Triebkraft für diese Reaktion? Gegeben seien die Standardbildungsenthalpien $\Delta H_B^\ominus (CH_3CHO(g)) = -166.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_B^\ominus (CH_3COOH(l)) = -484.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ sowie die Standardentropien $S^\ominus(CH_3CHO(g)) = 250.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S^\ominus(CH_3COOH(l)) = 159.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ und $S^\ominus(O_2(g)) = 205.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. (8 P)
- 4) 1 mol eines idealen Gases bei 27°C wird isotherm von einem Anfangsdruck von 3 atm auf einen Enddruck von 1 atm entspannt: (a) reversibel, (b) gegen einen konstanten äußeren Druck von 1 atm. Berechnen Sie für jeden der beiden Wege q , w , ΔH , ΔS_{sys} , ΔS_u und ΔS_{gesamt} . (15 P)
- 5) (a) Skizzieren Sie für die drei Aggregatzustände Gas, Flüssigkeit und Feststoff die Temperaturabhängigkeit und die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials und begründen Sie die Unterschiede der jeweiligen Abhängigkeiten.
(b) Erläutern Sie anhand eines Diagramms μ vs. T das Auftreten der Phasenübergänge fest-flüssig und flüssig-gasförmig.
(c) Wie ändern sich die Schmelzpunkte von CO_2 und Wasser bei Druckerhöhung? Begründen Sie Ihre Antwort durch eine Erweiterung des Diagramms in (b). (10 P)
- 6) Erläutern Sie das Phänomen des osmotischen Druckes anhand eines experimentellen Aufbaus zur Bestimmung des Molekulargewichts von Polymeren. Welches physikalische Prinzip liegt dem Phänomen des osmotischen Druckes zugrunde? Hinweis: Benutzen Sie die Konzepte des chemischen Potentials und der Entropie. (10 P)
- 7) a) Was ist die Ordnung einer Reaktion und wie wird sie bestimmt?
b) Geben Sie zwei Möglichkeiten an, wie man unterscheiden kann, ob eine Reaktion bezüglich eines Reaktanden 1. oder 2. Ordnung ist. (12 P)

- 8) Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ist im Temperaturbereich von 920 K bis 1600 K relativ konstant und beträgt $+224 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei 1280 K beträgt die freie Standardreaktionsenthalpie $+33 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei welcher Temperatur wird die Gleichgewichtskonstante größer als 1? $\Delta H_R^\ominus$ und $\Delta S_R^\ominus$ seien konstant. (10 P)
- 9) Erläutern Sie anhand des Debye-Hückel-Grenzgesetzes, warum sich die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes wie AgCl in Wasser erhöht, wenn man Natriumsulfat hinzufügt. Was ist die physikalische Ursache für diesen Effekt? (10 P)

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.206 \cdot 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ k_B &= 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}; \\ h &= 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}; \\ N_A &= 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}; \\ F &= 96485 \text{ C mol}^{-1}; \\ c &= 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

Formelsammlung:

$$E_n = -\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$E_v = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_0 = (k/\mu)^{1/2}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad I = \mu R^2$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$$

$$\Delta P = \rho gh$$

$$PV = \frac{1}{3} n M v^2, \quad v = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

$$PV_m = RT(1 + B'P + C'P^2 + \dots)$$

$$PV = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1 + \frac{1}{c}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/c}$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\mu_A = \mu_0 + RT \ln x_A$$

$$\mu_A = \mu^* + RT \ln x_A$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad \text{Clapeyron}$$

$$P = P^* + \frac{\Delta H_{sm}}{T^* \Delta V_{sm}} (T - T^*)$$

$$d \ln P = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad \text{Clausius - Clapeyron}$$

$$P = P^* e^{-\chi} \quad \chi = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$\Delta T_{sdp} = \left(\frac{RT_{sdp}^{*2}}{\Delta H_{v,m}} \right) x_B$$

$$\Delta T_{smp} = \left(\frac{RT_{smp}^{*2}}{\Delta H_{sm,m}} \right) x_B = \left(\frac{RT_{smp}^{*2} M_A}{\Delta H_{sm,m}} \right) m_B$$

$$\rho gh = \frac{c_m}{M} RT \left(1 + B \frac{c_m}{M} + \dots \right)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2}$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| I^{1/2}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

$$\Delta G_R = -\nu FE$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$