

Universität Regensburg

Wintersemester 2014/15
07. Februar 2015

FAKULTÄT FÜR
CHEMIE UND PHARMAZIE

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Werner Kunz

Sekretariat:

Telefon +49 941 943-4045

werner.kunz@chemie.uni-regensburg.de

Priv.-Doz. Dr. Rainer Müller

Telefon: +49-941-943-4521

rainer.mueller@chemie.uni-regensburg.de

Physikalische Chemie 1 für Studierende der Biologie, der Biochemie und des Lehramts Chemie

Klausur zur Vorlesung und zu den Übungen

Modulteilprüfung für Studierende der Biologie und des Lehramts,

Modulabschlussprüfung für Studierende der Biochemie

Name: Vorname:

Geburtsdatum: Matrikelnummer:

Studiengang: Fachsemester:

Aufgabe	1	2	3	4	5	6
Erreichte Punkte						
von	30	10	18	12	14	16

Summe der erreichten Punkte: von 100 möglichen Punkten. Note:

Wichtiger Hinweis:

Ohne vorherige Anmeldung in FlexNow erfolgt keine Korrektur!

Bitte schreiben Sie deutlich und verwenden Sie zur Bearbeitung Füller oder Kugelschreiber. Unleserliche oder mit Bleistift geschriebene Antworten werden nicht berücksichtigt!

Als Hilfsmittel ist ausschließlich ein Taschenrechner erlaubt (keine Mobiltelefone)!

Diese Klausur besteht aus insgesamt 12 Seiten. Bitte überprüfen Sie die Vollständigkeit!

Wir wünschen Ihnen viel Erfolg!

Formelblatt

Konstanten:

Allgemeine Gaskonstante: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Avogadro-Konstante: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Elementarladung: $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Faraday-Konstante: $F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$

Erdbeschleunigung: $g = 9.81 \text{ N kg}^{-1}$ bzw. 9.81 m s^{-2}

Umrechnungen:

Standarddruck: $1 \text{ atm} = 101300 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr}$

Standardtemperatur: $298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$

Logarithmen: $\log_a x = \log_b x \cdot \log_a b$

Volumen einer Kugel: $V = 4/3 \pi r^3$

Abkürzungen, englische Ausdrücke:

s = solid = feste Phase

l = liquid = flüssige Phase

g = gaseous = gasförmige Phase

comb = combustion = Verbrennung

vap = vaporization = Verdampfen = (l) \rightarrow (g)

fus = fusion = Schmelzen = (s) \rightarrow (l)

sub = sublimation = Sublimation (s) \rightarrow (g)

Lösung einer quadratischen Gleichung (a-b-c-Formel, Mitternachtsformel):

$$ax^2 + bx + c \quad \rightarrow \quad x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Aufgabe 1: Single Choice (30 Punkte)

Bitte beachten Sie folgende Regeln:

- Es gibt für jede Frage nur eine richtige Antwort.
- Bitte kreuzen Sie diese Antwort in einer eindeutigen Weise an.
- Richtige Antwort 3 Punkte, keine Antwort 0 Punkte, falsche Antwort –1 Punkt.
- Sollte nach Aufsummierung aller Punkte aus den Teilaufgaben eine negative Punktezahl resultieren, so erhalten Sie für die gesamte Aufgabe 1 insgesamt 0 Punkte.
- Führen Sie etwaige Berechnungen auf der Rückseite durch.

1.1 Welche Aussage aus dem Bereich der Thermodynamik ist falsch?

- a) Die Temperatur und der Druck sind intensive Größen.
- b) Innere Energie, Enthalpie, Gibbs'sche Enthalpie sind Zustandsfunktionen.
- c) Die spezifische Wärmekapazität ist eine intensive Größe.
- d) Wärme und Arbeit sind keine Zustandsfunktionen.
- e) Das Volumen ist eine intensive Größe.

1.2 Ein Elektronenmikroskop wird bei Raumtemperatur betrieben und eine Vakuumpumpe entlüftet die Probenkammer bis zu einem Druck von 10^{-7} Pa. Wie viele Moleküle Luft befinden sich unter diesen Bedingungen in der Probenkammer, die ein Volumen von 1 Liter aufweist? Die Luft verhält sich ideal.

- a) $\sim 10^7$
- b) $\sim 10^8$
- c) $\sim 10^9$
- d) $\sim 10^{10}$
- e) $\sim 10^{11}$

1.3 Ein System nimmt Wärme von 21.4 kJ auf und leistet dabei eine Volumenarbeit W_{Vol} von 16.6 kJ und eine Grenzflächenarbeit W_{Grenz} von 6.9 kJ. Wie groß ist die Änderung der inneren Energie (U) des Systems?

- a) + 2.1 kJ
- b) + 11.7 kJ
- c) – 2.1 kJ
- d) – 11.7 kJ
- e) + 31.1 kJ

1.4 Ein 70 Kilogramm schwerer Mensch ist beim Wandern in den Regen geraten. Seine pitschnassen Kleider haben 1,125 kg Wasser aufgesaugt. Dann weht ein kalter Wind, der die Kleider wieder trocknet. Nehmen Sie an, dass die gesamte Verdampfungswärme dem Körper entzogen wird. Um wie viel Kelvin würde die Körpertemperatur absinken, wenn der Körper die für die Verdunstung des Wassers verbrauchte Wärmeenergie nicht aufbringt?

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}, c_{\text{spez}}(\text{Mensch}) = 3.57 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}, \Delta_{\text{vap}}h(\text{Wasser}) = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- a) ca. 10 K
 - b) ca. 8 K
 - c) ca. 6 K
 - d) ca. 4 K
 - e) ca. 2 K
- 1.5 Durch eine ebene Flüssigkeitsschicht der Dicke 1 mm diffundiert stationär ein gelöster Stoff mit dem Teilchenfluss $J_x = 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Konzentrationsdifferenz über die Schicht beträgt $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Welchen Wert hat die Diffusionskonstante des Stoffes??

- a) $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- b) $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- c) $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- d) $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- e) $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

1.6 Welche Aussage trifft vollkommen auf ein geschlossenes thermodynamisches System zu?

- a) kein Materie-, Wärme- und Arbeitsaustausch, Systemgrenze isolierend
- b) kein Materieaustausch, dafür Wärme- und Arbeitsaustausch, Systemgrenze deformierbar
- c) kein Materie- und Wärmeaustausch, dafür Arbeitsaustausch, Systemgrenze starr
- d) kein Materieaustausch, dafür Wärme- und Arbeitsaustausch, Systemgrenze permeabel

1.7 Was beschreibt das Henry-Gesetz?

- a) Die Löslichkeit von Wasser in einer gasförmigen Phase.
- b) Die Gefrierpunktserniedrigung einer Flüssigkeit durch Lösen eines Salzes.
- c) Die Verteilung eines gelösten Stoffes in zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten.
- d) Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit.
- e) Den Dampfdruck der reinen Flüssigkeit als Proportionalitätsfaktor zwischen dem Dampfdruck einer Flüssigkeit in einer Mischung und ihrem Stoffmengenanteil.

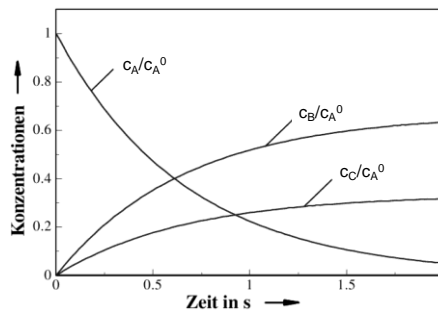
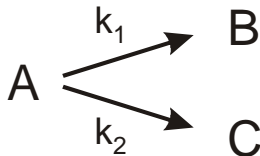
1.8 Ein konstanter Strom von 3.57 A fließt zwischen zwei Nickelelektroden, die in einem Liter einer 2.30 mol L⁻¹ Nickel-(II)-sulfat-Lösung eintauchen. Welche Stoffmengenkonzentration hat die Lösung nach sechs Stunden Stromfluss bei vollständiger Stromausbeute?

- a) 1.50 mol/L
- b) 1.70 mol/L
- c) 1.90 mol/L
- d) 2.30 mol/L
- e) 2.50 mol/L

1.9 Welche Komponente findet man nicht in einer Elektrolyseanordnung?

- a) Ionenbrücke
- b) Anode
- c) Spannungsquelle
- d) Kathode
- e) Elektrolyt

1.10 Welche Aussage zur Kinetik nachfolgender irreversiblen Parallelreaktion erster Ordnung ist falsch?



- a) $\frac{c_B^\infty}{c_C^\infty} = \frac{k_1}{k_2}$
- b) $\frac{1}{t_{1/2}} = \frac{1}{(t_{1/2})_1 + (t_{1/2})_2}$
- c) $\ln \frac{c_A(t_1)}{c_A(t_2)} = (k_1 + k_2) \cdot (t_2 - t_1)$
- d) $\frac{dc_A}{c_A} = -(k_1 + k_2) \cdot dt$
- e) $c_A^0 = c_A(t) + c_B(t) + c_C(t)$

Aufgabe 2: Volumen einer realen flüssigen Mischung (10 Punkte)

Gegeben ist eine Mischung aus Tetrahydrofuran (THF, 1) und Wasser (2). Fügt man unter Standardbedingungen zu einer bestimmten Menge an THF (n_1) eine Menge an Wasser (n_2) hinzu, so ergibt sich folgende Abhängigkeit des Gesamtvolumens von der Menge an Wasser:

$$V(n_2) = A + B \cdot n_2 + C \cdot n_2^2$$

- a) Wie ist das partielle molare Volumen des Wassers v_2 definiert? Geben sie mit Hilfe des angegebenen Polynoms einen analytischen Ausdruck für v_2 an. (2 Punkte)

- b) Geht man von 1 mol THF aus, so ergeben sich folgende Polynomparameter:

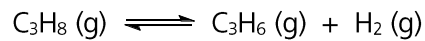
$$A = 81.775 \text{ cm}^3, \quad B = 16.044 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}, \quad C = 0.4142 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-2}$$

Berechnen Sie für eine Mischung mit einem Stoffmengenanteil an THF von $x_1 = 0.40$ das partielle molare Volumen von Wasser v_2 . (4 Punkte)

- c) Wie groß ist für diese Mischung das partielle molare Volumen des THF v_1 ? (4 Punkte)

Aufgabe 3: Thermochemie und chemisches Gleichgewicht (18 Punkte)

Wir betrachten die Dehydrierungsreaktion von Propan zu Propen:



Das Gleichgewicht dieser Reaktion bei Standarddruck und Standardtemperatur soll ermittelt werden.

Thermodynamische Daten der beteiligten Komponenten:

$$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}): \quad \Delta_B H_{298}^0 = -104.7 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad S_{298}^0 = 269.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 (\text{g}): \quad \Delta_B H_{298}^0 = 20.4 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad S_{298}^0 = 266.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{H}_2 (\text{g}): \quad S_{298}^0 = 130.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

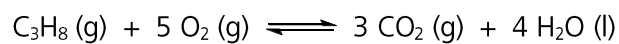
a) Berechnen Sie die Enthalpieänderung $\Delta_R H_{298}^0$ der Reaktion! (2 Punkte)

b) Berechnen Sie die Entropieänderung $\Delta_R S_{298}^0$ der Reaktion! (2 Punkte)

c) Berechnen Sie die Änderung der Gibbs'schen Enthalpie $\Delta_R G_{298}^0$ der Reaktion sowie die Gleichgewichtskonstante K_{p/p^0} ! (4 Punkte)

- d) Definieren Sie die Gleichgewichtskonstante K_{p/p_0} mit Hilfe der Partialdrücke der Reaktionspartner. Zu Beginn der Reaktion lag ausschließlich das Edukt Propan vor, im Gleichgewicht hat das System einen Gesamtdruck von $2 p_0$. Wie groß ist der Gleichgewichtspartialdruck von H_2 bei 25°C und diesem Gesamtdruck? Nehmen Sie für die gasförmigen Komponenten ideales Verhalten an. Tipp: Lösen Sie die quadratische Gleichung mit Hilfe der Mitternachtsformel und setzen Sie Zahlenwerte erst zum Schluss ein. (5 Punkte)

- e) Bei der vollständigen Verbrennung von Propan unter Standardbedingungen wird eine molare Verbrennungsenthalpie von $\Delta_{comb}H_{298}^0 = -2220 \text{ kJ mol}^{-1}$ frei.



Welche molare Verbrennungsenthalpie ergibt sich für die vollständige Verbrennung von Propan unter Standardbedingungen? Zur Lösung der Aufgabe benötigen Sie den Ansatz und das Ergebnis aus Teilaufgabe a) sowie die Standardbildungsenthalpie von Wasser.

$$\Delta_B H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5 \text{ Punkte})$$

Aufgabe 4: Phasengleichgewicht (12 Punkte)

Dem studentischen Bergsteiger Max Kraxl ist der Höhenmesser in eine Gletscherspalte gefallen, glücklicherweise hat er aber noch seinen Kocher, ein Thermometer, seine Formelsammlung (die er zur Vorbereitung der PC-Klausur mitgenommen hat) und seinen Taschenrechner im Rucksack.

Um festzustellen, in welcher Höhe h er sich befindet, bringt er mit seinem Kocher klares Wasser zum Sieden und misst dabei eine Siedetemperatur von 92°C . Seiner Formelsammlung entnimmt er die Clapeyron-Gleichung, die barometrische Höhenformel und die Verdampfungsenthalpie des Wassers.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_U h}{T \cdot \Delta_U v} \quad , \quad \frac{dp}{dh} = -\frac{p \cdot M \cdot g}{R \cdot T} \quad , \quad \Delta_{vap} h (\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Der Einfachheit halber nimmt Kraxl für die von ihm nun durchgeführte Rechnung an, dass Luft ein ideales Gas der einheitlichen Molmasse von $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$ ist und dass die Lufttemperatur unabhängig von der Höhe 10°C beträgt. Außerdem weiß er, dass der Luftdruck in Meereshöhe ($h = 0 \text{ m}$) ungefähr zu 1.0 bar angenommen werden kann.

a) Welcher Luftdruck ergibt sich aus der gemessenen Siedetemperatur des Wassers? (7 Punkte)

b) In welcher Höhe befindet sich der Bergsteiger? Falls Sie Aufgabe a) nicht lösen konnten, nehmen Sie 0.6 bar als Luftdruck an. (5 Punkte)

Aufgabe 5: Elektrochemie (14 Punkte)

Folgende galvanische Zelle eignet sich zur pH-Wert-Messung einer Salzsäurelösung unbekannter Konzentration:



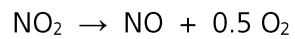
$$E_{\text{AgCl/Ag}}^0 = +0.222 \text{ V}$$

c_{Cl^-} [mol L ⁻¹]	0.0001	0.001	0.01	0.1	1.0
Aktivitätskoeffizient γ_{Cl^-}	0.991	0.966	0.902	0.770	0.607

- a) Formulieren Sie die Redoxgleichungen beider Halbzellen! (4 Punkte)
- b) Berechnen Sie das Potenzial der Silber/Silberchlorid-Elektrode bei einer Konzentration des Elektrolyten KCl von 10^{-4} mol L⁻¹ bei 25°C. Beachten Sie die Aktivitätskoeffizienten. (4 Punkte)
- c) Die Konzentration des Elektrolyten in der Silber/Silberchlorid-Elektrode wird auf 1 mol L⁻¹ erhöht. Die Gleichgewichtsspannung der galvanischen Zelle beträgt bei 25°C 350 mV. Berechnen Sie die Aktivität der Säure und den pH-Wert! Der Aktivitätskoeffizient der Protonen kann vernachlässigt werden, der Partialdruck an Wasserstoff entspricht dem Standarddruck. (6 Punkte)

Aufgabe 6: Reaktionskinetik (16 Punkte)

Stickstoffdioxid zerfällt in einer Reaktion zweiter Ordnung in Stickstoffmonoxid und Sauerstoff.



- a) Formulieren Sie das differenzielle und das integrale Zeitgesetz der Änderung der Konzentration an Stickstoffdioxid. (4 Punkte)

- b) Die Konzentration an Stickstoffdioxid erniedrigt sich nach einer Reaktionsdauer von 200 s von $c_0 = 0.05 \text{ mol cm}^{-3}$ auf $0.005 \text{ mol cm}^{-3}$. Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und geben Sie deren Einheit an. (3 Punkte)

- c) Nach welcher Zeit sind 50% der Ausgangsstoffe umgesetzt? (3 Punkte)

- d) Für die Zerfallsreaktion von Stickstoffdioxid wurden bei unterschiedlichen Temperaturen die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Ermitteln Sie die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion mit Hilfe einer geeigneten graphischen Auftragung. Tragen sie die dafür benötigten Größen in die leeren Zeilen der Tabelle ein. (6 Punkte)

$\theta / ^\circ\text{C}$	320	330.5	353	378.5
$k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.522	0.755	1.700	4.020

