

7

**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) Die Entropie ist eine intensive Größe.
- c) Die spezifische Wärmekapazität ist eine intensive Größe.
- d) Wärme und Arbeit sind keine Zustandsfunktionen.
- e) Das Volumen ist eine extensive Größe.

3

$1 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5$

$pV = nRT$

1.2 10 g eines Stoffes sind in einem Behälter mit einem Volumen von 1 Liter bei 300°C vollständig und ohne Zersetzung verdampft worden. Dabei stellte sich im thermischen Gleichgewicht ein Druck von 6.346 bar ein. Das Gas verhält sich ideal. Um welchen Stoff handelt es sich?

$n = \frac{6,346 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{8,314} = 0,13$

$n = \frac{m}{M} = \frac{10g}{0,133 \text{ mol}} = 74,9 \text{ g/mol}$

$M = \frac{m}{n} = \frac{10g}{0,133 \text{ mol}} = 74,9 \text{ g/mol}$

- a) Glycin ( $M = 75.07 \text{ g mol}^{-1}$ )
- b) Alanin ( $M = 89.10 \text{ g mol}^{-1}$ )
- c) Lysin ( $M = 146.19 \text{ g mol}^{-1}$ )
- d) Phenylalanin ( $M = 165.95 \text{ g mol}^{-1}$ )
- e) Tryptophan ( $M = 204.23 \text{ g mol}^{-1}$ )

3

1.3 Einem Gas, das sich in einem geschlossenen thermodynamischen Zylinder befindet, wird elektrische Energie von 5 kJ zugeführt. Gleichzeitig wird es mit einer Volumenarbeit  $W_{\text{Vol}}$  von 16.6 kJ komprimiert. Wie groß ist die Gesamtänderung der inneren Energie ( $U$ ) des Gases, nachdem das Gas zusätzlich von einem Thermostaten 11.7 kJ an Wärme aufgenommen hat?

- a) + 0.1 kJ
- b) + 9.8 kJ
- c) - 33.3 kJ
- d) - 9.9 kJ
- e) + 33.3 kJ

-1

X

1.4 Zwei Freunde, beide Brillenträger, kehren nach einem ausgedehnten Winterspaziergang in ein wohligh warmes Café ein. Beide Brillen beschlagen beim Eintritt in den warmen Raum sofort mit einem dünnen Wasserfilm. Die Freunde stellen fest, dass es bei der Brille mit Kunststoffgläsern länger dauert, bis der Wasserfilm verdunstet ist, als bei der Brille mit Gläsern aus Mineralglas. Beide Gläserarten haben dieselbe Masse und dieselbe Oberfläche. Erklären Sie den Befund.

- a) Der thermische Ausdehnungskoeffizient des Kunststoffglases ist höher als der der Mineralglases.
- b) Die Wärmekapazität des Mineralglases ist höher als die des Kunststoffglases.
- c) Die Wärmeleitfähigkeit des Kunststoffglases ist höher als die des Mineralglases.
- d) Die Wärmekapazität des Kunststoffglases ist höher als die des Mineralglases.

1.5 Eine Lösung von 2.5 g Acetylsalicylsäure in 1 L Wasser wird mit 0.3 L Ether extrahiert. Danach befinden sich noch 1 g Acetylsalicylsäure in der wässrigen Phase. Wie groß ist der Verteilungskoeffizient  $K(\text{Ether/Wasser})$ ?

- a) 3.5
- b) 4.0
- c) 4.5
- d) 5.0
- e) 5.5

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 starr
- c) kein Materie- und Wärmeaustausch, dafür Arbeitsaustausch, Systemgrenze leitend
- d) kein Materieaustausch, dafür Wärme- und Arbeitsaustausch, Systemgrenze leitend

1.7 Welche Aussage zum Raoult'schen Gesetz ist falsch?

- a) Es beschreibt den Dampfdruck einer Mischung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der gasförmigen Phase.
- b) Unter idealen Bedingungen ergibt es eine Gerade.
- c) Der Proportionalitätsfaktor ist der Dampfdruck der reinen Flüssigkeit.
- d) Unter realen Bedingungen muss der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt werden.
- e) Es gilt für das Gleichgewicht flüssig-gasförmig für eine Mischung verschiedener Komponenten.



1.8 An einer als Kathode geschalteten Kupferelektrode wird durch Elektrolyse Kupfer aus einer  $\text{CuSO}_4$ -Lösung abgeschieden. Wie groß ist die Stoffmenge an abgeschiedenem Metall, nachdem mit einem konstanten Strom von 4 A vier Stunden lang mit vollständiger Stromausbeute elektrolysiert wurde?

- a) ca. 0.3 mol  
 b) ca. 0.4 mol  
 c) ca. 0.5 mol  
 d) ca. 0.6 mol  
 e) ca. 0.7 mol

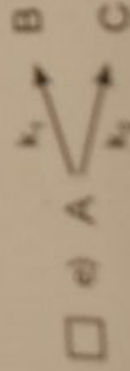
1.9 Warum kann die Ruhespannung einer galvanischen Zelle nur in stromlosen Zustand bestimmt werden?

- a) Da bei Stromfluss Überspannung entsteht.  
 b) Da bei Stromfluss Spannung am inneren Widerstand abfällt.  
 c) Da bei Stromfluss die Ruhespannung nicht gleich der Zersetzungsspannung ist.  
 d) Da bei Stromfluss die Summe der Spannungen in der Masche nicht gleich null ist.

1.10 Bei der Untersuchung der Konzentration  $c_A$  eines Stoffes B ergibt sich bei konstanter Temperatur und im materiell geschlossenen System nebenstehender Zeitverlauf:



Welche der folgenden Reaktionsordnungen bzw. Mechanismen ist mit dem skizzierten Konzentrationsverlauf vereinbar?



Irreversible Reaktion 2. Ordnung

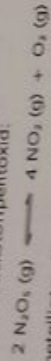
Folgereaktion 1. Ordnung

Reversible Reaktion 1. Ordnung

Irreversible Reaktion 1. Ordnung

Parallelreaktion 1. Ordnung

**Aufgabe 3: Thermochemie und chemisches Gleichgewicht (16 Punkte)**  
Wir betrachten die Dissoziation von Distickstoffpentoxid:



Thermodynamische Daten der beteiligten Komponenten:

$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}): \Delta_f H_{298}^\circ = 11,30 \text{ kJ mol}^{-1}; S_{298}^\circ = 346,55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; c_p^\circ = (23,85 + 0,338 \cdot T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 $\text{NO}_2(\text{g}): \Delta_f H_{298}^\circ = 33,10 \text{ kJ mol}^{-1}; S_{298}^\circ = 240,04 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; c_p^\circ = (16,11 + 0,076 \cdot T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
 $\text{O}_2(\text{g}): S_{298}^\circ = 205,15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; c_p^\circ = (31,32 - 2,02 \cdot 10^{-3} \cdot T) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

a) Läuft die Reaktion bei Raumtemperatur spontan in der gegebenen Richtung von links nach rechts ab?

läuft spontan ab, da aus Produktseite mehr gasförmige Teilchen → Entropie-Zunahme

Das nicht reicht!

Ausrechnen:  $\Delta G$ !

(3 Punkte)

b) Begründen Sie qualitativ, wie sich eine Temperaturerniedrigung bzw. eine Druckerniedrigung auf die Gleichgewichtslage der Reaktion auswirkt.

exotherme Reaktion → Temperaturerniedrigung → Produktseite

(2 Punkte)

Druckerhöhung verschiebt Gleichgewicht auf Eduktseite

5.0

c) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie bei  $-40^\circ\text{C}$  ( $\Delta_R H_{233}^\circ$ )!

(4 Punkte)

$$\Delta_R H_{233}^\circ = \Delta_f H_{233}^\circ + c_p \int_{298}^{233} dT$$

$$\text{N}_2\text{O}_5: \Delta_f H_{233}^\circ = 11300 \text{ J/mol} + [23,85 (233-298) + \frac{1}{2} \cdot 0,338 \cdot (233^2 - 298^2)] \text{ J/mol}$$

$$= 3916,7 \text{ J/mol}$$

$$\text{NO}_2: \Delta_f H_{233}^\circ = 33100 \text{ J/mol} - [16,11(T_2-T_1) + \frac{1}{2} \cdot 0,076 \cdot (T_2^2 - T_1^2)] \text{ J/mol}$$

$$= 28698,4 \text{ J/mol} \quad 30741,78 \text{ J/mol}$$

$$\text{O}_2: \Delta_f H_{233}^\circ = [31,32 (233-298) - \frac{1}{2} \cdot 2,02 \cdot 10^{-3} \cdot (233-298)^2] \text{ J/mol}$$

$$= -2035,8 \text{ J/mol} \quad -2000,9 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_R H_{233}^\circ = 113130,8 \text{ J/mol}$$

(P10 Formelumsatz)

$$\Delta_f H_{233}^\circ = \sum n_{\text{Edukt}} \Delta_f H_{233}^\circ - \sum n_{\text{Produkt}} \Delta_f H_{233}^\circ$$

$$= 4 \cdot 30741,78 - 2 \cdot 11300$$

4



(4 Punkte)

d) Berechnen Sie die Reaktionsentropie bei  $-40^\circ\text{C}$  ( $\Delta_r S_{233}^\circ$ )!

$$\Delta_B S_{233}^\circ = \Delta_B S_{298}^\circ + \int \frac{C_p}{T} dT$$

$$\text{N}_2\text{O}_5: \Delta_B S_{233}^\circ = 346,55 \text{ J/Kmol} + [23,85 \cdot \ln \frac{233}{298} + 0,338 \cdot (233-298)] \text{ J/Kmol}$$

$$= 318,7 \text{ J/Kmol}$$

$$\text{NO}_2: \Delta_B S_{233}^\circ = 240,04 \text{ J/Kmol} + [16,11 \cdot \ln \frac{233}{298} + 0,076 \cdot (233-298)] \text{ J/Kmol}$$

$$= 231,1 \text{ J/Kmol}$$

$$\text{O}_2: \Delta_B S_{233}^\circ = 205,15 \text{ J/Kmol} + [31,32 \cdot \ln \frac{233}{298} - 2,02 \cdot 10^{-3} \cdot (233-298)] \text{ J/Kmol}$$

$$= 197,1 \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta_R S_{233}^\circ = \sum n_{\text{Produkte}} \cdot \bar{S}_{\text{Produkte}} - \sum n_{\text{Edukte}} \cdot \bar{S}_{\text{Edukte}}$$

$$= 4 \cdot 231,1 \text{ J/Kmol} + 197,1 \text{ J/Kmol} + 2 \cdot 318,7 \text{ J/Kmol} - 3 \cdot 197,1 \text{ J/Kmol}$$

(1 Punkt)

e) Läuft die Reaktion bei  $-40^\circ\text{C}$  spontan in der gegebenen Richtung ab?

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S = 113,130,18 \text{ J/mol} - (233 \cdot 485,17) \text{ J/mol} = -8418,17 \text{ J/mol}$$

$\rightarrow$  läuft spontan ab, da  $\Delta_R G < 0$

(2 Punkte)

f) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K bei  $-40^\circ\text{C}$ .

$$K = \exp \left[ -\frac{\Delta_R G}{RT} \right] = \exp \left[ -\frac{-8418,17}{8,314 \cdot 233} \right] = 0,937$$

J/Kmol

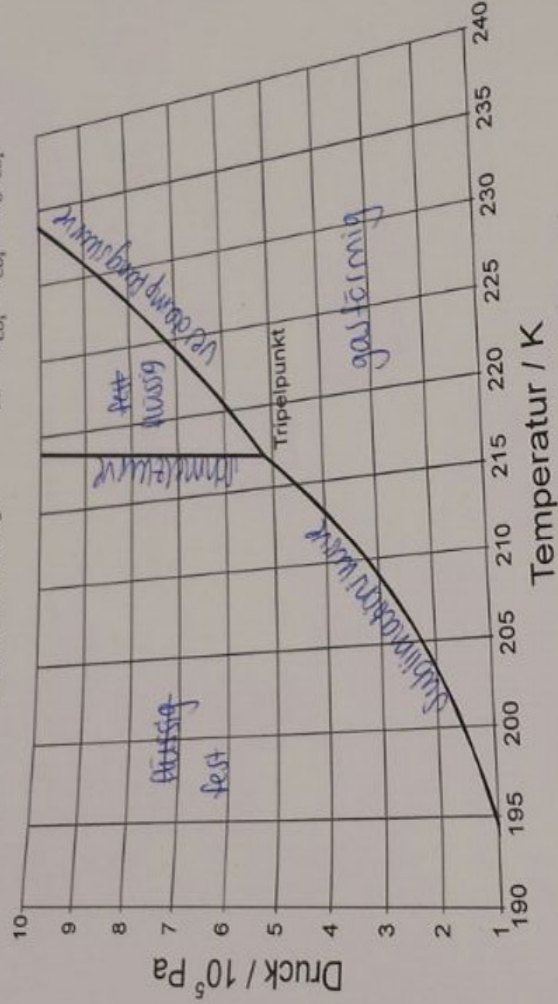
mol J/K

**Aufgabe 4: Phasengleichgewicht (12 Punkte)**

Die nachfolgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Kohlendioxid. Als Trockenreis wird festes Kohlendioxid bezeichnet, welches bei Standarddruck sublimiert.

Für die drei möglichen Phasenübergänge ( $\alpha \rightarrow \beta = U$ ) des Reinstoffes  $\text{CO}_2$  gilt allgemein die Clapeyron-Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{\text{CO}_2}^{\beta} - s_{\text{CO}_2}^{\alpha}}{v_{\text{CO}_2}^{\beta} - v_{\text{CO}_2}^{\alpha}} = \frac{\Delta_U s_{\text{CO}_2}}{\Delta_U v_{\text{CO}_2}}$$



- a) Ergänzen Sie in obigem Phasendiagramm die Phasenbeschriftungen „fest“, „flüssig“ und „gasförmig“ und markieren Sie die Sublimationskurve. (2 Punkte)
- b) Geben Sie die drei Umformungen bzw. Näherungen wieder, die zur Vereinfachung der Clapeyron-Gleichung führen, wenn die Gasphase am Phasenübergang beteiligt ist (z.B. beim Herleiten der Clausius-Clapeyron-Gleichung). (3 Punkte)

• für die gasförmige Phase gilt ideales Gasgesetz

$$pV = nRT$$

• Volumen d. gasförmigen Phase viel größer als das der flüssigen

$$\Delta v \approx \frac{RT}{p}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} h}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

• Enthalpie Temperaturabhängig

2



- c) Welche Temperatur hat Trockeneis?  
Geben Sie das Ergebnis in Kelvin und in °C an

(2 Punkte)

190°C bis 218°C  
463 K bis 491 K

Hei!

0

- d) Bestimmen Sie die Sublimationsenthalpie von Kohlendioxid!

(5 Punkte)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} h}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{5,3}{1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} h}{8,314 \text{ J/mol}} \cdot \left( \frac{1}{463 \text{ K}} - \frac{1}{491 \text{ K}} \right)$$

In der Skizze stehen  
bereits Kelvin!

$$\ln 5,3 \cdot 8,314 \text{ J/mol} = \Delta_{\text{sub}} h \cdot \left( \frac{1}{463 \text{ K}} - \frac{1}{491 \text{ K}} \right)$$

$$-112572,98 \text{ J/mol} = \Delta_{\text{sub}} h = \underline{\underline{112,6 \text{ kJ/mol}}}$$

S.

3

Aufgabe 3: Elektrochemie (14 Punkte)

Das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  von Eisen(II)-hydroxid soll mit Hilfe folgender galvanischer Zelle bestimmt werden, in der eine Eisenhalbzelle gegen eine Kupfhalbzelle geschaltet ist:

Die Lösungen verhalten sich ideal.  $E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,340 \text{ V}$

Bei neutralem pH-Wert wird eine reversible Zellspannung von  $\Delta E = 0,83 \text{ V}$  gemessen. Nach Zugabe von Natriumlauge zur Eisenhalbzelle (pH = 12) steigt die reversible Zellspannung auf  $\Delta E = 1,09 \text{ V}$ .

Ausfällen von Eisen(II)-hydroxid bei pH = 12:  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$

a) Formulieren Sie die Redoxgleichungen beider Halbzellen!

Ox:  $\text{Fe}^0(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Red:  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0(\text{s})$

b) Berechnen Sie das Standardpotential des Redoxpaares  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$ .

$E_{\text{Red}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} = 0,340 \text{ V} + \frac{0,025 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{0,5}{1} = 0,33 \text{ V}$

$\Delta E = E_{\text{Red}} - E_{\text{Ox}} \rightarrow E_{\text{Ox}} = E_{\text{Red}} - \Delta E = 0,33 \text{ V} - 0,83 \text{ V} = -0,50 \text{ V}$

$E_{\text{Ox}}^0$

8

4

3

c) Berechnen Sie die Konzentration an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen unter basischen Bedingungen und daraus das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

$E_{\text{Ox}} = 0,33 \text{ V} - 1,09 \text{ V} = -0,76 \text{ V}$

$-0,76 \text{ V} =$

$E_{\text{Ox}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe}^0)}$

$-0,76 \text{ V} = 0 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log a(\text{Fe}^{2+})$

$-25,96 = \log a(\text{Fe}^{2+})$

$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$

$-0,76 \text{ V} = -0,499 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \log a(\text{Fe}^{2+})$

(5 Punkte)

$\Delta E = -\log a(\text{H}^+)$

$\log a(\text{Fe}^{2+}) = -0,26$

$a(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-0,26}$

$\log a(\text{Fe}^{2+}) = -0,26$

$a(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-0,26}$



Aufgabe 6: Reaktionskinetik (16 Punkte)  
 Ein Edukt A zerfällt in einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung.

a) Formulieren Sie das differentielle und das integrale Zeitgesetz für diese Reaktion. (2 Punkte)

diff:  $\frac{dC_A}{C_A^2} = -k_2 \cdot dt$

int:  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_2 \cdot t$   
 $\frac{dC_A}{C_A^2} = -k_2 \cdot dt$   
 Nein!

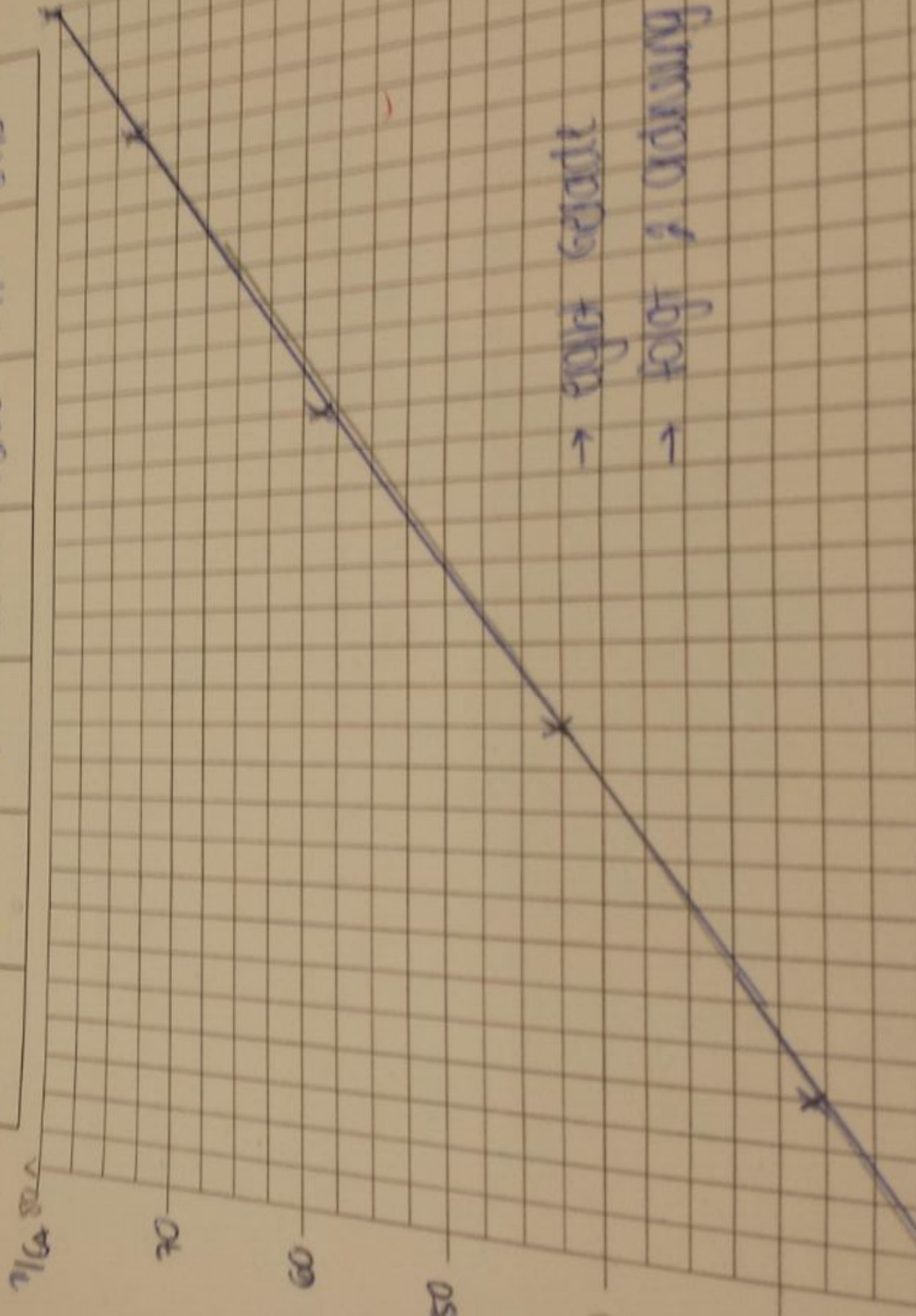
12  
 1



(5 Punkte)

b) Zeigen Sie durch eine geeignete graphische Auswertung der Messdaten, dass es sich tatsächlich um eine Reaktion zweiter Ordnung in A handelt. Nutzen Sie dazu die freien Kästchen in der Tabelle sowie den teilweise vorgefertigten Graphen.

t / min	0	100	300	500	700	800
$C_A / (\text{mol/L})$	0.05	0.0355	0.0228	0.0168	0.0135	0.0123
$\frac{1}{C_A} (\text{l/mol})$	20	28.17	43.86	59.52	74.07	81.3



→ ergibt Gerade

→ folgt 2. Ordnung

c) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion (incl. Einheits). (2 Punkte)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{100 \text{ min}} \ln \frac{2,8}{2,8 - 2,0} = 0,0214 \text{ min}^{-1}$$

d) Bestimmen Sie die Halbwertszeit der Reaktion. (2 Punkte)

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{1}{0,0214 \text{ min}^{-1}} \cdot 0,693 = 32,4 \text{ min}$$

e) Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die Zerfallsreaktion untersucht.

$\theta / ^\circ\text{C}$	320	353
$k / \text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	0,0313	0,1020

Ermitteln Sie aus den angegebenen Messdaten die Aktivierungsenergie  $E_A$ . (5 Punkte)

$$\ln k = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$m = -\frac{E_A}{R} \Rightarrow E_A = -m \cdot R = \frac{\ln 0,1020 - \ln 0,0313}{\frac{1}{353} - \frac{1}{320}} \cdot (-8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}) = 57865 \text{ J} = 57,9 \text{ kJ}$$

$$E_A = 0,036 \text{ (} -0,8314 \text{ J/mol)} = -0,297 \text{ J/mol}$$

$$\frac{k}{\text{mol min K}}$$

$$E_A = \frac{1,18 \text{ J/mol min}}{578 \text{ K}} \cdot (-8,314 \text{ J/mol K})$$

$$= -0,0169 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3 \cdot \text{J}}{\text{mol}^2 \cdot \text{K}^2 \cdot \text{min}}$$