

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?

- 3
- a) Die Temperatur T ist eine intensive Größe. ✓
- b) Die Innere Energie U ist eine extensive Größe. ✓
- c) Die molare Wärmekapazität c_p ist eine extensive Größe. ✗
- d) Die Stoffmengenkonzentration c ist eine intensive Größe. ✓
- e) Das Volumen V ist eine extensive Größe. ✓

1.2 5 g eines Alkans nehmen im gasförmigen Zustand bei 600 K und $1.0 \cdot 10^5$ Pa ein Volumen von 3.46 L ein. Um welches Alkan handelt es sich, wenn es sich ideal verhält?

- 3
- a) Methan ($M = 16 \text{ g mol}^{-1}$)
- b) Ethan ($M = 30 \text{ g mol}^{-1}$)
- c) Propan ($M = 44 \text{ g mol}^{-1}$)
- d) Butan ($M = 58 \text{ g mol}^{-1}$)
- e) Pentan ($M = 72 \text{ g mol}^{-1}$)

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT}$$

$$n = 0,069$$

$$n = \frac{m}{M} \quad M = \frac{m}{n} = \frac{5 \text{ g}}{0,069} = 72,6 \text{ g mol}^{-1}$$

$p = 10^5 \text{ Pa}$
 $m = 5 \text{ g}$
 $T = 600 \text{ K}$
 $V = 3,46 \text{ L} = 3,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
 $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

1.3 An einem System wird chemische Arbeit von 15.6 kJ geleistet. Dabei leistet das System selbst eine Volumenarbeit W_{Vol} von 2.6 kJ und gibt zudem 10.9 kJ in Form von Wärme an die Umgebung ab. Wie groß ist die Änderung der inneren Energie (U) des Systems?

- 3
- a) +2.1 kJ
- b) +7.3 kJ
- c) -2.1 kJ
- d) -7.3 kJ
- e) +23.9 kJ

$$+15,6 - 2,6 - 10,9 = +2,1$$

1.4 Ein ruhender Mensch gibt pro Sekunde etwa 100 J Wärme an die Umgebung ab. Wie viel Entropie erzeugt somit ein Mensch bei einer Umgebungstemperatur von 20°C pro Tag in seiner Umgebung?

- 3
- a) ca. 10 kJ K⁻¹
 - b) ca. 20 kJ K⁻¹
 - c) ca. 30 kJ K⁻¹
 - d) ca. 40 kJ K⁻¹
 - e) ca. 50 kJ K⁻¹

$$\delta W = 100 \text{ J} \cdot 24 \cdot 3600$$
$$T = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$$

$$S = \frac{\delta W}{T} \approx 30 \text{ kJ}$$

1.5 Welche Aussage zum Carnot'schen Kreisprozess ist falsch?

- 3
- a) Der freiwillig ablaufende Kreisprozess erfüllt die Funktion eines Kühlschranks.
 - b) Beim freiwillig ablaufenden Prozess wird Wärme aus dem heißen Reservoir in das kalte Reservoir übertragen.
 - c) Der Wirkungsgrad des Kreisprozesses wird durch die Temperaturen des heißen und des kalten Wärmereservoirs bestimmt.
 - d) Das als Arbeitsmedium verwendete ideale Gas erfährt nach Durchlauf eines vollständigen Kreisprozesses keine Änderung der inneren Energie U .
 - e) Der Kreisprozess kombiniert 2 isotherme und 2 adiabatische Teilprozesse miteinander.

1.6 Was sind kolligative Eigenschaften?

- 3
- a) Osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerhöhung, Siedepunktserniedrigung
 - b) Osmotischer Druck, Gefrierpunktserhöhung, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung
 - c) Osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerhöhung, Siedepunktserhöhung
 - d) Osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung

1.7 Welcher mathematische Satz liegt den so genannten Maxwell-Relationen zugrunde?

- 3
- a) Satz von Gauß
 - b) Satz von Gibbs
 - c) Satz von Hess
 - d) Satz von Stokes
 - e) Satz von Schwarz

1.8 Bei einer Elektrolyse wird an der Kathode 5 g Kupfer abgeschieden. Wie viel g Silber löst sich aus der Anode derselben Elektrolyse? $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ag}) = 107.9 \text{ g mol}^{-1}$

- a) ca. 11 g
 b) ca. 13 g
 c) ca. 15 g
 d) ca. 17 g
 e) ca. 19 g

Handwritten calculations:

$$n(\text{Cu}) = \frac{m}{M} = \frac{5 \text{ g}}{63.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.08 \text{ mol}$$

$$n(\text{Cu}) = n(\text{Ag})$$

$$q = n \cdot z \cdot F \rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{z_2}{z_1} \rightarrow n_2 = \frac{z_1}{z_2} \cdot n_1$$

$$n_2 \cdot M = 0.16 \text{ mol} \cdot 107.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 17.264 \text{ g}$$

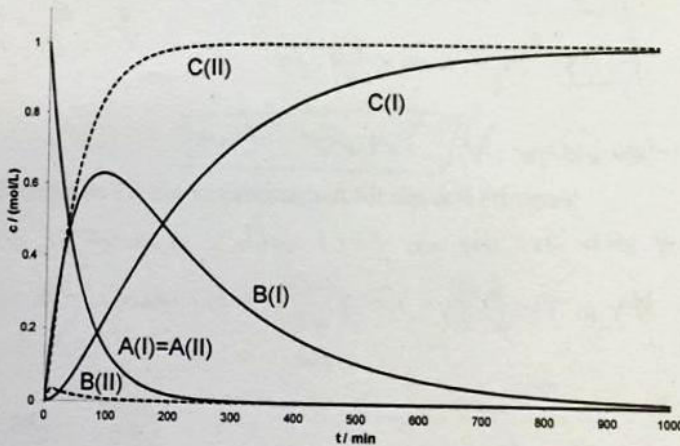
1.9 Welche Komponente findet man nicht in einer elektrolytischen Zelle?

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

1.10 Der zeitabhängige Konzentrationsverlauf einer irreversiblen Folgereaktion 1. Ordnung ist in nachfolgender Abbildung dargestellt. Für die mit den durchgezogenen Linien dargestellten Konzentrationsverläufe (I) haben die Geschwindigkeitskonstanten folgende Werte:

$k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.005 \text{ min}^{-1}$.

Welche Werte müssen die Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, damit die mit den gestrichelten Linien dargestellten Konzentrationsverläufe (II) erhalten werden?



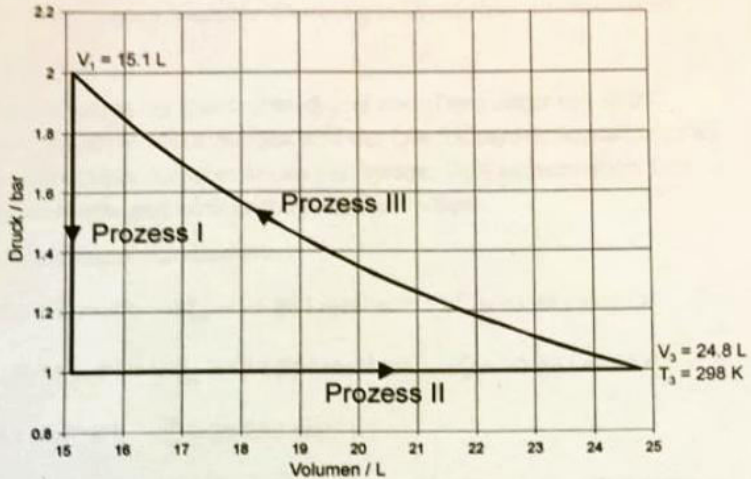
- a) $k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.5 \text{ min}^{-1}$
 b) $k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.0005 \text{ min}^{-1}$
 c) $k_1 = 0.002 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.005 \text{ min}^{-1}$

Aufgabe 2: Kreisprozess und Volumenarbeit (12 Punkte)

Ein Mol eines idealen, **zwei**atomigen Gases unterliegt in einem thermodynamischen Zylinder nebenstehendem Kreisprozess.

Für das ideale Gas gilt:

$$c_p = \frac{7}{2}R \text{ und } c_v = \frac{5}{2}R$$



a) Unter welchen Randbedingungen verlaufen die Prozesse I und II? (2 Punkte)

Prozess I = isochor
Prozess II = isobar

b) Zeigen Sie durch Rechnung unter welcher Randbedingung der Prozess III verläuft! (4 Punkte)

Prozess III

Annahme isochor $\rightarrow \frac{p_1 \cdot V_1}{T} = \text{const.} = \frac{p_3 \cdot V_3}{T_3} \rightarrow \frac{2 \text{ bar} \cdot 15,1 \text{ L}}{T} = \frac{1 \text{ bar} \cdot 24,8 \text{ L}}{298 \text{ K}} \mid \cdot T$

Annahme adiabatisch: $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5}$

Adiabaten Gleichung:
 $p_1 \cdot V_1^\gamma = 2 \text{ bar} \cdot (15,1 \text{ L})^{\frac{7}{5}} = 89,48$
 $p_3 \cdot V_3^\gamma = 1 \text{ bar} \cdot (24,8 \text{ L})^{\frac{7}{5}} = 89,18$

$T = \frac{2 \text{ bar} \cdot 15,1 \text{ L}}{\frac{1 \text{ bar} \cdot 24,8 \text{ L}}{298}} = 367,89 \text{ K}$

↳ nicht isochor, da $T \neq T_3$

$p_1 \cdot V_1^\gamma = p_3 \cdot V_3^\gamma$ \checkmark V-adiabatisch

c) Berechnen Sie die Volumenarbeit für die drei Prozesse! (6 Punkte)

Prozess I: isochor: $\delta W_{\text{vol}} = 0$, da ~~was~~ sich das Volumen nicht ändert

Prozess II: isobar: $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = \delta Q + \delta W + \dots$

isobar

$dU = \delta Q + \delta W$
 $= c_v dT + p dV$

$\delta W_{\text{vol}} = p dp$ $p = \frac{2}{7}R$
 $\hookrightarrow \frac{2}{7}R (T_2 - T_1)$

$\delta W_{\text{vol}} = p dV = -p_3 (V_3 - V_2)$
 $= -10^5 \text{ Pa} \cdot (24,8 - 15,1)$
 $= +970 \text{ J}$

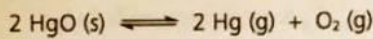
Prozess III: adiabatisch: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \delta Q + \delta W$
 reines Gas adiabatisch.

$\hookrightarrow \delta W_{\text{vol}} = c_v dT = c_v (T_3 - T_1) = \frac{5}{2} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (367,89 \text{ K} - 298 \text{ K})$

$= 1348,74 \text{ J}$

Aufgabe 3: Thermochemie und chemisches Gleichgewicht (18 Punkte)

Erhitzt man Quecksilberoxid zerfällt es nach folgender Gleichung in Quecksilber und Sauerstoff:



Es soll das Gleichgewicht dieser Reaktion bei Standarddruck und einer Temperatur von 450°C bestimmt werden. Unter den vorliegenden Bedingungen wird das Quecksilberoxid ausnahmslos als Feststoff und das elementare Quecksilber ausnahmslos als gasförmiger Stoff angenommen. Dies bedeutet, dass keine Phasenumwandlungen berücksichtigt werden müssen.

Thermodynamische Daten der beteiligten Komponenten:

$$\text{HgO (s): } \Delta_B H_{298}^0 = -90.71 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad S_{298}^0 = 71.96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad c_p^0 = 43.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Hg (g): } \Delta_B H_{298}^0 = 61.30 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad S_{298}^0 = 174.87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad c_p^0 = 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{O}_2 \text{(g): } S_{298}^0 = 205.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad c_p^0 = 29.25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

a) Berechnen Sie die Enthalpieänderung $\Delta_R H_{723}^0$ der Reaktion bei 450°C! (5 Punkte)

$$\Delta_R H_{723}^0 = n \cdot \Delta_B H_{723}^0(\text{O}_2) + n(\text{Hg}) \cdot \Delta_B H_{723}^0(\text{Hg}) - n(\text{HgO}) \cdot \Delta_B H_{723}^0(\text{HgO})$$

$$\Delta_B H_{723}^0(\text{O}_2) = c_p dT \Rightarrow c_p \cdot \int_{298\text{K}}^{723\text{K}} dT = c_p \cdot (723\text{K} - 298\text{K}) = 12431,25 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_B H_{723}^0(\text{Hg}) = \Delta_B H_{298}^0 + c_p \int_{298\text{K}}^{723\text{K}} dT = 61300 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 20,79 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} (723\text{K} - 298\text{K}) = 70735,75 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_B H_{723}^0(\text{HgO}) = \Delta_B H_{298}^0 + c_p \int_{298\text{K}}^{723\text{K}} dT = -90710 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 43,86 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (723 - 298) = -77069,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R H_{723}^0 = 1 \text{ mol} \cdot 12431,25 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 2 \text{ mol} \cdot 70735,75 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 77069,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot 2 \text{ mol} = \underline{\underline{296841,75 \text{ J}}} \\ \approx 296,8 \text{ kJ}$$

b) Berechnen Sie die Entropieänderung $\Delta_R S_{723}^0$ der Reaktion bei 450°C! (5 Punkte)

$$\Delta_R S_{723}^0 = n \cdot \Delta_B S_{723}^0(\text{O}_2) + n(\text{Hg}) \cdot \Delta_B S_{723}^0(\text{Hg}) - n(\text{HgO}) \cdot \Delta_B S_{723}^0(\text{HgO})$$

$$\Delta_B S_{723}^0(\text{O}_2) = S_{298}^0 + \int_{298}^{723} \frac{c_p}{T} dT = S_{298}^0 + c_p \int_{298}^{723} \frac{dT}{T} = S_{298}^0 + c_p \cdot \ln\left(\frac{723\text{K}}{298\text{K}}\right) = 205,14 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 29,25 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln\left(\frac{723}{298}\right) \\ \approx 231,06 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta_B S_{723}^0(\text{Hg}) = S_{298}^0 + c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 174,87 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 20,79 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln\left(\frac{723}{298}\right) \approx 193,30 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta_B S_{723}^0(\text{HgO}) = S_{298}^0 + c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = 71,96 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 43,86 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln\left(\frac{723}{298}\right) = 110,83 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$\Delta_R S_{723}^0 = 1 \text{ mol} \cdot 231,06 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 2 \text{ mol} \cdot 193,30 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 2 \text{ mol} \cdot 110,83 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \underline{\underline{396 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}}$$

- c) Berechnen Sie die Änderung der Gibbs'schen Enthalpie $\Delta_R G_{723}^0$ der Reaktion bei 450°C sowie die Gleichgewichtskonstante K ! (4 Punkte)

Zwischenergebnisse: $\Delta_R H_{723}^0 = 300 \text{ kJ}$; $\Delta_R S_{723}^0 = 400 \text{ J K}^{-1}$

$$\Delta_R H_{723}^0 = 296841,75 \text{ J} \quad \Delta_R S_{723}^0 = 396 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4

① $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

$$\Delta_R G_{723}^0 = 296841,75 \text{ J} - 723 \text{ K} \cdot 396 \frac{\text{J}}{\text{K}} = 10533,75 \text{ J} = 10,53 \text{ kJ}$$

② $\Delta G = -RT \cdot \ln K$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{10533,75 \text{ J}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 723 \text{ K}}\right) = 0,17$$

- d) Berechnen Sie mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante $K = K_{p/p_0}$ den Gleichgewichtspartialdruck von Quecksilber (Hg) bei 450°C . Beachten Sie dabei den umseitigen Hinweis zum HgO und nehmen Sie für die beiden gasförmigen Komponenten ideales Verhalten an. (4 Punkte)

$$K_{p/p_0} = \frac{p(\text{O}_2)}{p_0} \cdot \left(\frac{p(\text{Hg})}{p_0}\right)^2 \quad !! \quad \begin{aligned} p(\text{Hg}) &= 2 \cdot p(\text{O}_2) \\ p(\text{O}_2) &= \frac{1}{2} \cdot p(\text{Hg}) \end{aligned}$$

$$K_{p/p_0} = \frac{1 \cdot p(\text{Hg})}{2 \cdot p_0} \cdot \frac{p(\text{Hg})}{p_0} = \frac{p(\text{Hg})^2}{2 p_0^2}$$

$$p(\text{Hg}) = \sqrt{K_{p/p_0} \cdot 2 \cdot p_0^2} = \sqrt{0,17 \cdot 2 \cdot (1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa})^2}$$

$$\approx 0,59 \text{ bar} = 59067,54 \text{ Pa}$$

2

Aufgabe 4: Phasengleichgewicht (10 Punkte)

10

Die nachfolgende Clapeyron-Gleichung beschreibt das Gleichgewicht einer Phasenumwandlung ($\alpha \rightarrow \beta$) eines Einkomponentensystems mit der Komponente A.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_A^{\beta,*} - s_A^{\alpha,*}}{v_A^{\beta,*} - v_A^{\alpha,*}} = \frac{\Delta_{\text{Umwandlung}} s_A^*}{\Delta_{\text{Umwandlung}} v_A^*}$$

Nachfolgend ist die Clausius-Clapeyron-Gleichung wiedergegeben. Sie gilt für den Phasenübergang flüssig-gasförmig eines Einkomponentensystems und beschreibt somit das Verdampfen/Sieden.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \cdot \Delta_{\text{vap}} h_A^*}{RT^2}$$

- a) Geben Sie die drei Umformungen bzw. durchgeführten Näherungen wieder, die beim Übergang von der Clapeyron- zur Clausius-Clapeyron-Gleichung nötig sind. (3 Punkte)

1. $\Delta_U s_A^* = \frac{\Delta_{\text{vap}} h_A^*}{T}$

2. $v^{\text{fl}} = \frac{RT}{p}$

3. $v^{\text{gas}} \gg v^{\text{fl}}$

3

- b) Berechnen Sie die Siedetemperatur von Wasser in einem Dampfkochtopf, wenn im Inneren des Topfes der doppelte Standarddruck vorherrscht. (4 Punkte)

$\Delta_{\text{vap}} h_{\text{H}_2\text{O}}^* = 40.68 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{40680 \text{ J mol}^{-1}}{1000}$

$T_b = 373 \text{ K}$

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}} h_A^*}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$\rightarrow \text{gas} = T$

$n = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$
 $T_b = 373 \text{ K}$

4

Integral ↓

$$\ln \frac{p_{\text{ges}}}{p_0} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} h_A^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$T_b = \frac{1}{2,54 \cdot 10^{-3}} = 393,81 \text{ K}$

$$-\frac{\ln(2)}{\frac{\Delta_{\text{vap}} h_A^*}{R}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \quad \left| + \frac{1}{T_b} \right. \rightarrow \frac{1}{T} = -\frac{\ln(2)}{\frac{\Delta_{\text{vap}} h_A^*}{R}} + \frac{1}{T_b} = -\frac{\ln(2)}{\frac{40680 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}} + \frac{1}{373 \text{ K}}$$

- c) Bei einer Siedetemperatur von 230°C explodiert der Dampfkochtopf. Welchem Druck konnte der Topf nicht mehr standhalten? $= 503 \text{ K} = T_1$ (3 Punkte)

$\rightarrow \text{gas} = p_{\text{ges}}$
 $p_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

$$\ln \frac{p_{\text{ges}}}{p_0} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} h_A^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\frac{p_{\text{ges}}}{p_0} = \exp \left(-\frac{\Delta_{\text{vap}} h_A^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_b} \right) \right) \cdot p_0$$

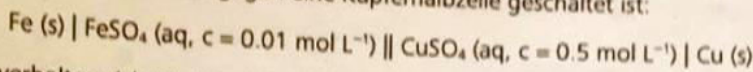
$$p_{\text{ges}} = \exp \left(-\frac{40680 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}} \cdot \left(\frac{1}{503 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}} \right) \right) \cdot 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 3006046,973 \text{ Pa}$$

3006046,973 Pa
30060,46973 bar

3

Aufgabe 5: 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 Kupferhalbzelle geschaltet ist:

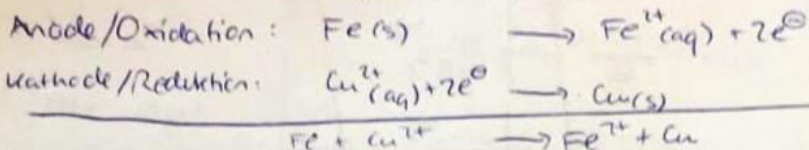


Die Lösungen verhalten sich ideal. $E_0 (\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0.340 \text{ V}$

Bei neutralem pH-Wert wird eine reversible Zellspannung von $\Delta E = 0.83 \text{ V}$ gemessen. Nach Zugabe von Natronlauge 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! (4 Punkte)



- b) Berechnen Sie das Standardpotenzial des Redoxpaares Fe/Fe^{2+} . (5 Punkte)

$$\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$$

$$\Delta E = \left(E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} \right) - \left(E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Fe})} \right)$$

$$\Delta E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})} \quad \left(+ E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E \right)$$

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - \Delta E - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.340 \text{ V} - 0.83 \text{ V} - \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \log \left(\frac{0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \right) \approx \underline{\underline{-0.54 \text{ V}}}$$

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

$$[\text{Fe}^{2+}] = a(\text{Fe}^{2+})$$

$$\Delta E = 1.09 \text{ V}$$

(5 Punkte)

$$\Delta E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})} \quad \left| + \left(\frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})} \right) - \Delta E \right.$$

$$\frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E \quad \left| : \frac{RT}{2F} \right.$$

$$\ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})} = \frac{E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E}{\frac{RT}{2F}} \quad \left| \text{exp} \right.$$

$$\frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})} = \exp \left(\frac{E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E}{\frac{RT}{2F}} \right) \quad \left| a(\text{Fe}^{2+}) = \exp(\dots) \right.$$

$$a(\text{Fe}^{2+}) = \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{\exp \left(\frac{E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta E}{\frac{RT}{2F}} \right)} = \frac{0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{\exp \left(\frac{0.340 \text{ V} + 0.54 \text{ V} - 1.09 \text{ V}}{\frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485}} \right)} = 6.3443073 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_L = \frac{a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{OH}^-)^2}{a(\text{Fe}) \cdot 1} = a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{OH}^-)^2 \approx 634,430 \frac{\text{mol}^3}{\text{L}^3}$$

\downarrow $634,430 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ \downarrow 10^{-2}

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-2} = 10^{-14 + \text{pH}}$$

$$\Delta E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\Delta E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \log \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

$$\Delta E - E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \log \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

$$- \frac{\Delta E - E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0}{\frac{0,059 \text{ V}}{z}} = \log \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\Delta E = 1,09 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,34 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0,54 \text{ V}$$

(ges $a(\text{Fe}^{2+})$)

Aufgabe 6: Reaktionskinetik (16 Punkte)

16

Der zeitliche Konzentrationsverlauf eines Eduktes A ist während einer irreversibel verlaufenden chemischen Reaktion bestimmt worden. Es soll untersucht werden, ob die Reaktion erster oder zweiter Ordnung in der Konzentration an A verläuft.

- a) Formulieren Sie die differentiellen und integralen Zeitgesetze der Änderung der Konzentration an A für beide Reaktionstypen. (4 Punkte)

1. Ordnung: $-\frac{dc_A}{dt} = +k_1 \cdot c_A$ (diff)

$\int \ln \frac{c_A}{c_A^0} = -k_1 \cdot (t_2 - t_1)$ (int)

2. Ordnung: $-\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_A^2$ (a.4)

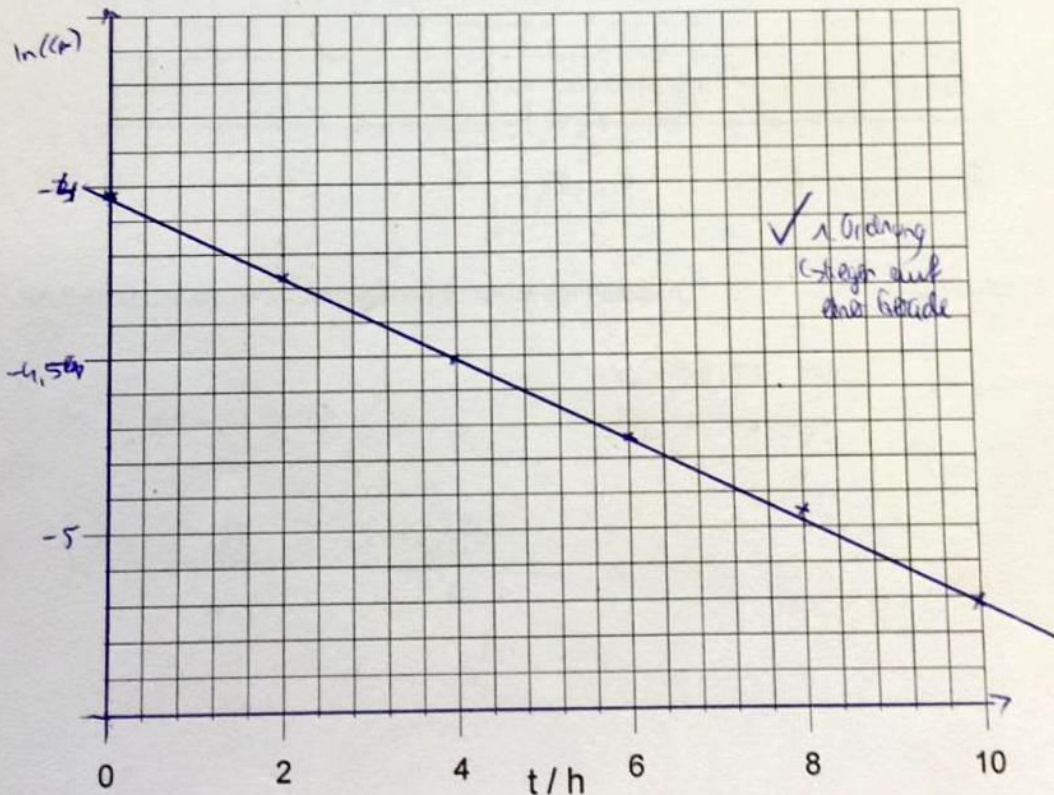
$\int \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} = k_2 \cdot (t_2 - t_1)$ (int)

4

- b) Zeigen Sie, ob die Messdaten einer Reaktion erster Ordnung in A entsprechen. Nutzen Sie dazu die freien Kästchen in der Tabelle sowie den teilweise vorgefertigten Graphen. (5 Punkte)

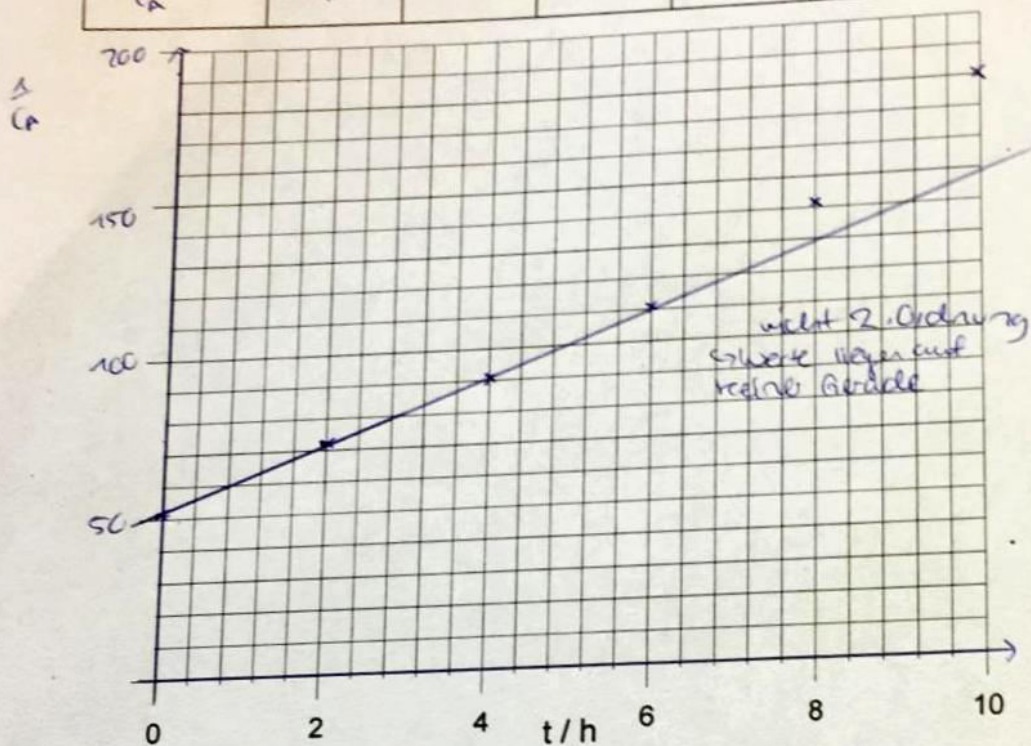
t/h	0	2	4	6	8	10
$c_A / (\text{mol L}^{-1})$	0.0180	0.0140	0.0111	0.0088	0.0070	0.0055
$\ln(c_A)$	-4,017	-4,269	-4,501	-4,733	-4,962	-5,103

5



- c) Zeigen Sie, ob die Messdaten einer Reaktion zweiter Ordnung in A entsprechen. Nutzen Sie dazu die freien Kästchen in der Tabelle sowie den teilweise vorgefertigten Graphen. (5 Punkte)

t/h	0	2	4	6	8	10
$c_A / (\text{mol L}^{-1})$	0.0180	0.0140	0.0111	0.0088	0.0070	0.0055
$\frac{1}{c_A}$	55,556	71,429	90,09	113,636	142,857	181,818



- d) Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

(2 Punkte)

$$\ln \frac{c_A}{c_A^0} = -k \cdot (t_2 - t_1)$$

$$c_A = 0,0055 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$t_A = 10 \text{ h}$$

$$c_A^0 = 0,018 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$t_0 = 0 \text{ h}$$

$$k = -\frac{\ln \frac{c_A}{c_A^0}}{t_A} = -\frac{\ln \frac{0,0055}{0,018}}{10 \text{ h}} \approx 0,12 \frac{1}{\text{h}}$$