

Übungsaufgaben SS 1999

Physikalische Chemie für Biologen und Biophysiker

1. Welche elektrostatische Kraft wirkt auf zwei Ionen von Ca^{2+} und NO_3^- im Abstand von 500 pm in Wasser?

$$(\varepsilon = 80; \text{Elementarladung } e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}; 4\pi\varepsilon_0 = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$

2. An welcher Stelle r_{eq} liegt das Minimum

(a) des Morse-Potentials

$$E_{\text{pot}} = f(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2$$

(b) des Lennard-Jones-Potentials

$$E_{\text{pot}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

3. Zwei Mol eines einatomigen, idealen Gases werden isotherm auf ein e-tel des Ausgangsvolumens komprimiert. Wie ändert sich dabei die Entropie? Welche Integrale beschreiben die geleistete Volumenarbeit und die ausgetauschte Wärme, und welche Werte haben sie?

$$(\text{Zustandsgleichungen: } P \cdot v = n \cdot R \cdot T \text{ und } u = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T)$$

4. Von einem idealen Gas (dreiatomiges, gewinkeltes Molekül) liegen 4 mol im Ausgangszustand bei 32°C und 60 kPa vor.

Man berechne die Volumenarbeit, Δu und Δh , wenn das ideale Gas

(a) isobar

(b) isotherm-reversibel

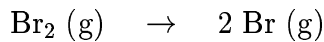
jeweils auf ein Viertel des Ausgangsvolumens komprimiert wird. (Ohne Berücksichtigung der Schwingungszustände des Moleküls)

5. Ein Autoreifen wird an einem Wintertag bei -16°C auf einen Druck von 1.65 bar aufgepumpt. Welchen Druck erreicht der Reifen, wenn er danach während einer Autobahnfahrt eine Temperatur von 40°C erreicht? (das Volumen sei konstant)

6. Eine Probe von 3.0 mol O_2 wird bei konstantem Druck von 3.28 bar von -10°C auf Raumtemperatur (22°C) erwärmt. Berechnen Sie für diese Zustandsänderung die zugeführte Wärme, die Änderung der Inneren Energie und die Änderung der Enthalpie! Die molare Wärmekapazität C_p beträgt $29.4 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$

7. Zwei Mol eines einatomigen, idealen Gases (Neon) mit 2 bar und 600 K werden, bei konstanten Volumina, in thermischen Kontakt mit einem Mol Helium bei 5 bar und 300 K gebracht. Welche Temperaturen und Drücke stellen sich in beiden Subsystemen ein?

8. Welche Wärmemenge wird benötigt, um 100 g flüssigen Stickstoff bei einem Druck von 1 bar zu verdampfen ($\Delta_V S = 75.22 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$) und von seinem Siedepunkt ($T_S = 77.4\text{K}$) auf Raumtemperatur (25°C) isobar zu erwärmen? Welche Arbeit wird dabei geleistet?
9. Berechnen Sie die Entropieänderung, wenn man 18 g hochreines Wasser von einer Ausgangstemperatur von 30°C auf -20°C (Endzustand) isotherm erstarren läßt.
Erstarrungsenthalpie des Wassers: $-6.008 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$;
 $C_P(l, \text{Wasser}) = 75.81 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, $C_P(s, \text{Eis}) = 38.07 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
10. Die molare Bildungsenthalpie von Wasserdampf hat bei 25°C den Wert $-241.82 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, die von flüssigem Wasser den Wert $-285.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Berechnen Sie bitte beide Werte für 100°C und -0.1°C , wobei folgende molare Wärmekapazitäten gegeben sind:
11. Berechnen Sie bitte die Standardreaktionsentropie für die thermische Dissoziation von gasförmigem Brom bei 1000 K und 1 atm.

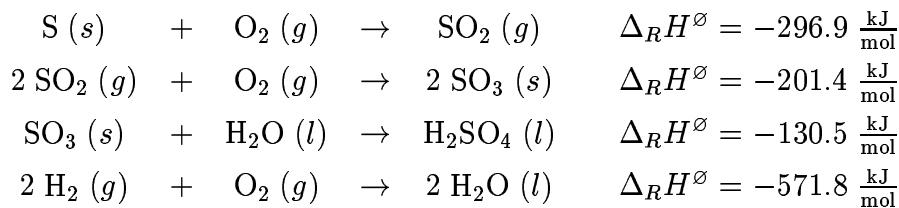


Folgende Daten seien gegeben:

$$S^\circ(\text{Br} (g)) = 174.8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad S^\circ(\text{Br}_2 (g)) = 245.4 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$C_p(\text{Br} (g)) = 20.9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad C_p(\text{Br}_2 (g)) = \left(30.9 + 4.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{T}}{\text{K}} \right) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

12. Die Standardverbrennungsenthalpie des Cyclopropan (C_3H_6) beträgt bei einer Temperatur von 298 K $-2091.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie und die Standardbildungsenergie unter Verwendung der Standardverbrennungsenthalpien des Wasserstoffs ($-286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) und des Kohlenstoffs ($-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).
13. Aus folgenden Reaktionsgleichungen und Standardreaktionsenthalpien ist die Standardbildungsenthalpie von Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_4 (l)$) zu berechnen:



14. Berechnen Sie den Dampfdruck einer idealen Mischung aus Benzen ($x_B = 0.4$) und Toluol bei 40°C . Die normalen Siedepunkte liegen bei 80.1°C für Benzen und 110.6°C für Toluol.
Der Dampfdruck des reinen Benzens beträgt bei 25°C 0.0126 bar. Nehmen Sie gleiche Verdampfungsentropien für diese chemisch ähnlichen Substanzen an (TROUTONSche Regel).
15. Die Steigung einer Koexistenzlinie im Phasendiagramm $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{koex}}$ ist nach CLAUSIUS durch den Quotienten $\frac{\Delta_V S}{\Delta_V V}$ gegeben. In welchen Fällen kann diese Steigung negativ sein?

16. Trockene Luft hat etwa die folgende Zusammensetzung (in Massenprozenten):

| | | | | |
|------------|--------|-----|--------------|--------|
| Stickstoff | 75.52% | | Sauerstoff | 23.15% |
| Argon | 1.28% | und | Kohlendioxid | 0.046% |

Wie groß sind die Partialdrücke der Komponenten (in kPa) bei einem Gesamtdruck von 1 atm?

17. Die folgende Tabelle enthält die molaren Verdampfungsenthalpien und Standardsiedepunkte einiger Flüssigkeiten.

Berechnen Sie bitte jeweils die molare Verdampfungsentropie:

| | $\Delta_v H \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ | $T_s \text{ [}^\circ\text{C]}$ |
|---------------------|--|--------------------------------|
| Methan | 8.18 | -161.5 |
| Benzen | 30.7 | 80.1 |
| Tetrachlormethan | 30.0 | 76.7 |
| Wasser | 40.7 | 100.0 |
| Schwefelwasserstoff | 18.7 | -60.4 |

18. Die Lagerung von Ether im Labor erfolgt in Aluminiumfässern, die bis zu einem MPa druckfest sind.

Auf welche Temperatur können sich die Fässer (etwa im Brandfalle) erhitzen, ohne daß sie platzen?

Ether hat unter Normaldruck einen Siedepunkt von 307.6 K. Die molare Verdampfungsenthalpie des Ethers hat den Wert $20.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ unter Standardbedingungen.

19. Berechnen Sie näherungsweise die Gefrierpunktserniedrigung, die durch Lösen von 3.0 g Rohrzucker ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) in 100 ml Wasser entsteht. Die molare Schmelzenthalpie des Wassers beträgt $6.007 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

20. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion 1. Ordnung, deren Halbwertszeit 1 Minute beträgt?

Nach welcher Zeit waren ein Zehntel umgesetzt?

21. Bei einer alkalischen Esterhydrolyse werden Ester und Natronlauge jeweils 0.5 M eingesetzt. Nach 30 min. sind 90% umgesetzt. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante? Reaktionsgleichung:



22. Eine Reaktion 1. Ordnung (Geschwindigkeitskonstante k_1) bildet ein seinerseits (mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2) nach einem Gesetz 1. Ordnung zerfallendes Zwischenprodukt (Reaktionsschema: $R \rightarrow Z \rightarrow 2P$).

Stellen Sie bitte die Gleichungen für $\frac{d[R]}{dt}$, $\frac{d[Z]}{dt}$ und $\frac{d[P]}{dt}$ auf und zeigen Sie, daß

$$[R] = [R]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad \text{und} \quad [Z] = [R]_0 \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

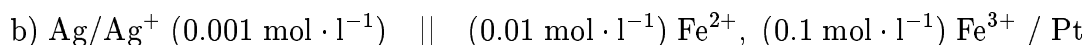
dieses Gleichungssystem lösen. ($[Z]_0 = 0$, $[P]_0 = 0$)

23. Die Reaktion zwischen Iodid und Peroxidsulfat verläuft insgesamt nach einer Reaktion 2. Ordnung. Für welche Sonderfälle können Sie das Geschwindigkeitsgesetz relativ (!) leicht integrieren, und wie lauten diese Lösungen? Welche Gleichung müßten Sie im allgemeinen Fall integrieren?
24. Warum ist die Gleichgewichtszusammensetzung bei einem Isomerisierungsgleichgewicht konzentrationsunabhängig, bei einem Dissoziationsgleichgewicht aber konzentrationsabhängig?
25. Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion möge gemäß ARRHENIUSchem Ansatz temperaturabhängig sein. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch Abkühlen von 25°C auf 0°C um 90% gesenkt werden kann, wie groß ist dann die Aktivierungsenergie?
26. Wie groß ist das Potential einer Wasserstoffelektrode, wenn die Protonenaktivität $10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ beträgt und der Wasserstoffpartialdruck 1.4 bar ist? (Temperatur 25°C)
27. Wie groß sind die Zellspannungen folgender galvanischer Elemente ($T = 25^\circ\text{C}$):



$$\varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\ominus} = -0.76 \text{ V}$$

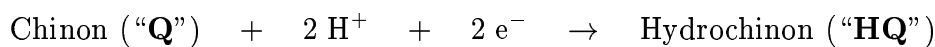
$$\varepsilon_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = -0.44 \text{ V}$$



$$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^{\ominus} = +0.80 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{\ominus} = +0.77 \text{ V}$$

28. Eine 12 V Autobatterie, bestehend aus 6 Zellen á 2.03 V (Bleisulfat/Bleiodioxid gegen Blei/Bleisulfat in Schwefelsäure), habe vollgeladen eine "Kapazität" von 44 Ah. Wie groß ist der (hypothetische) Maximalumsatz (in mol) bis zur vollständigen Entladung?
29. Zur pH-Messung kann man eine Chinon-Hydrochinon-Elektrode einsetzen



$$\varepsilon^{\ominus} = +0.700 \text{ V.}$$

Welche Zellspannung wird an einer Pufferlösung mit $\text{pH} = 6.88$ gemessen (Gleiche Aktivitäten von Chinon und Hydrochinon vorausgesetzt) zwischen der Chinon-Hydrochinon-Elektrode und einer gesättigten Kalomelektrode als Referenzelektrode? ($\varepsilon_{\text{Kal}}^{\ominus} = +0.241 \text{ V}$; Temperatur gleich 25°C)