

**Universität Stuttgart**  
**Übungen zur Vorlesung**  
**Physikalische Chemie I**

lfd.Nr. \_\_\_\_\_

2.Klausur Physikalische Chemie I, WS 2004/05

8. Dezember 2004 13<sup>30</sup>–15<sup>30</sup> V53.01

**Zugelassene Hilfsmittel:**

- ein nicht programmierbarer Taschenrechner
- Formelsammlung (mit Klausur verteilt)
- Schreibzeug, Geodreieck/Lineal

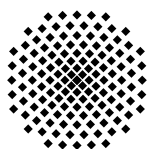
Name: \_\_\_\_\_ Vorname: \_\_\_\_\_

Matrikel-Nr.: \_\_\_\_\_

Aufgabe	mögliche Punktzahl	erreichte Punktzahl
2.1	18	
2.2	22	
2.3	20	
2.4	24	
2.5	16	
Summe	100	

**Hinweise:**

Keine Bücher oder Skripten benutzen  
Endergebnisse/Zwischenresultate kennzeichnen, z.B. unterstreichen  
Viel Erfolg !!!



# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

## Klausur 2

8. Dezember 2004

---

### Aufgabe 2.1

#### 18 Punkte

Beantworten Sie die folgenden Fragen in wenigen Worten.

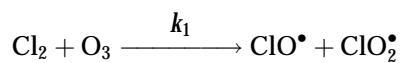
- Bei der Reaktion welcher Ordnung(en) hängt die Halbwertszeit nicht von der Anfangskonzentration ab? Begründen Sie kurz. (4P.)
- Skizzieren Sie das Phasendiagramm eines binären Systems mit Eutektikum und Mischungslücke im festen Zustand und tragen Sie in jedes Feld die Anzahl der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen ein. (6P.)
- Kreuzen Sie die zutreffende(n) Antwort(en) an und begründen Sie sie:  
Bei einer Enzymreaktion, die der Michaelis-Menten-Kinetik gehorcht,  
☐ ist die maximale Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Anfangskonzentration des Enzyms,  
☐ setzt ein kompetitiver Inhibitor die maximale Reaktionsgeschwindigkeit herab,  
☐ ist die Reaktionsgeschwindigkeit immer proportional zur Anfangskonzentration des Enzyms. (3P.)
- Scheiden sich zweiatomige Gase immer bei derjenigen Elektrolysespannung ab, die ihrem Standard-Reduktionspotential entspricht? Begründen Sie Ihre Antwort. (3P.)
- Wie groß ist die Änderung der Freien Enthalpie eines chemisch reversibel reagierenden Systems im Gleichgewicht? (2P.)

## Aufgabe 2.2

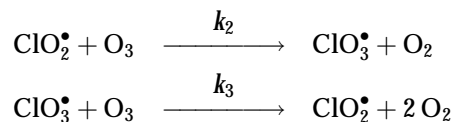
22 Punkte

Der Abbau des Ozons in der Stratosphäre wird durch Chlor bzw. daraus entstehende Radikale katalysiert und verläuft vereinfacht nach folgendem Mechanismus:

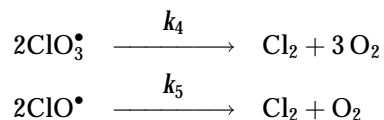
Startreaktion:



Kettenreaktionen:



Abbruchreaktionen:



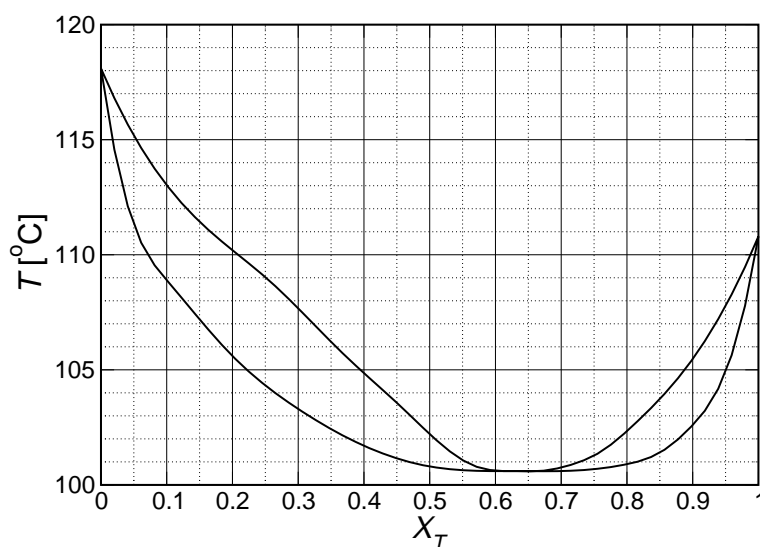
- Stellen Sie für alle Spezies die Geschwindigkeitsgesetze auf. (12P.)
- Wenden Sie das Stationaritätsprinzip nach Bodenstein auf die intermediären Radikale an und ermitteln Sie Ausdrücke für deren stationäre Konzentrationen. (6P.)
- Leiten Sie unter der Annahme, dass die Startreaktion wesentlich langsamer ist als die Kettenreaktionen, ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz für den Verbrauch des Ozons ab und geben Sie die Reaktionsordnungen bezüglich Chlor und Ozon an. (4P.)

### Aufgabe 2.3

#### 20 Punkte

In einem binären Gemisch aus Essigsäure ( $T_s = 118,1^\circ\text{C}$ ) und Toluol ( $T_s = 110,8^\circ\text{C}$ ) wurden bei  $80,5^\circ\text{C}$  die Molenbrüche des Toluols in der flüssigen und in der Gasphase ermittelt. Sie betrugen  $X_T^{(l)} = 0,0545$  bzw.  $X_T^{(g)} = 0,1721$ . Der Gesamtdruck über der Mischung beträgt bei dieser Temperatur  $33,3\text{ kPa}$ , der Dampfdruck des reinen Toluols  $39,2\text{ kPa}$ .

- Überprüfen Sie anhand dieser Daten, ob das Raoult'sche Gesetz für diese Mischung gilt. Das Dalton'sche Gesetz der Partialdrücke sei immer gültig. (4P.)
- Welchen Dampfdruck hat reines Toluol an seinem Siedepunkt bei Normaldruck? (2P.)
- Gegeben sei das nachstehende Siedediagramm:



Bezeichnen Sie die Linien und diejenigen ausgezeichneten Punkte, an denen diese zusammenfallen. (4P.)

- Kann man Essigsäure und Toluol durch mehrstufige Destillation in die reinen Komponenten trennen? Begründen Sie Ihre Antwort. (2P.)
- Wann beginnt eine Mischung mit 30 Mol-% Toluol, die ausgehend von Zimmertemperatur erwärmt wird, zu sieden? (2P.)
- Wann ist die gesamte Mischung dampfförmig? (2P.)
- Welche Zusammensetzung und welche Mengenverhältnisse haben Gas- und flüssige Phase, wenn man die Mischung auf  $104^\circ\text{C}$  erhitzt? (4P.)

## Aufgabe 2.4

### 24 Punkte

Zur potentiometrischen Bestimmung der Konzentration einer Eisen(II)-sulfatlösung taucht eine Platin-Elektrode bei 25° C in ein Gefäß mit einer Lösung, die 0,1 M Eisen(II)-sulfat  $\text{FeSO}_4$  und 0,01 M Eisen(III)-sulfat ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) enthält. Eine Eisen-Elektrode taucht in ein zweites Gefäß mit der zu bestimmenden Eisen(II)-Lösung. Beide Gefäße sind über eine Salzbrücke miteinander verbunden. Es wird eine Spannungsdifferenz der Elektrode mit der Fe(II)-Lösung relativ zur Elektrode mit der Referenzlösung von -1,207 V gemessen.

- a) Skizzieren und formulieren Sie den Versuchsaufbau. (4P.)
- b) Formulieren Sie die Halbzellenreaktionen und ihre Nernst-Gleichungen. (4P.)
- c) Wie groß ist die  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration in der zu bestimmenden Lösung? Nehmen Sie ideales Verhalten aller Lösungen an. (4P.)
- d) Berechnen Sie das Standard-Reduktionspotential der Reaktion  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$ . (4P.)
- e) Die Analytlösung sollte in einem Puffer mit möglichst gleicher Ionenstärke wie die Referenzlösung zubereitet werden. Warum? (2P.)
- f) Welchen Schmelzpunkt hat die Referenzlösung? Ihre Dichte sei gleich der von reinem Wasser. (4P.)

Standard-Reduktionspotentiale:

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}: \quad -0,409 \text{ V}$$

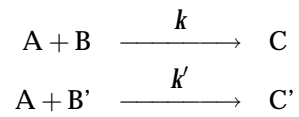
$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}: \quad +0,771 \text{ V}$$

Schmelzenthalpie von Eis: 6 kJ/mol.

### Aufgabe 2.5

#### 16 Punkte

Eine Substanz A reagiert gleichzeitig mit zwei verschiedenen Stoffen B und B'



Die Reaktionen seien erster Ordnung bezüglich A und bezüglich B bzw. B'. Zu Beginn liegen nur die Edukte A, B und B' vor.

- Der Umsatz der ersten Reaktion sei  $x$ , der der zweiten sei  $y$ . Stellen Sie eine Tabelle auf, in der die Konzentrationen von A, B, B', C und C' zur Zeit  $t = 0$  und  $t > 0$  aufgeführt sind. (5P.)
- Wie lauten die differentiellen Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung von C und C'? (4P.)
- Bilden Sie den Quotienten der differentiellen Geschwindigkeitsgesetze und zeigen Sie durch Lösen der entstehenden Differentialgleichung für die Umsätze, dass im Falle gleicher Geschwindigkeitskonstanten ( $k' = k$ ) allgemein für alle Zeiten gilt:

$$\frac{[\text{C}']}{[\text{C}]} = \frac{[\text{B}']_0}{[\text{B}]_0} \quad .$$

(7P.)