

**Staatsexamensklausur für Lehramtskandidaten der Chemie, März 2009:
Physikalische Chemie (4 Std., 6 Aufgaben, 132 Punkte)**

(1) Gasprozesse

(6 + 6 + 6 + 6 = 24 Punkte)

Berechnen Sie die jeweiligen Temperatur-Änderungen sowie die mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemengen für folgende Prozesse:

- (i) Isobare Kompression von He von $V = 2 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar} \rightarrow V = 1 \text{ L}$
- (ii) Isochore Entspannung von C_2H_2 von $V = 2 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar} \rightarrow p = 0.5 \text{ bar}$
- (iii) Adiabatische Kompression von H_2S von $V = 2 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar} \rightarrow p = 2 \text{ bar}$
- (iv) Isotherme Kompression von CO_2 von $V = 2 \text{ L}$, $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar} \rightarrow p = 2 \text{ bar}$

Hinweis: Betrachten Sie sämtliche Gase als ideale Gase. Nehmen Sie weiterhin an, dass sämtliche Freiheitsgrade der Gasmoleküle thermisch angeregt sind.

(2) Phasenverhalten

(6 + 6 = 12 Punkte)

- (i) Skizzieren Sie das Phasenverhalten von CO_2 im p-T-Diagramm (mit Kennzeichnung der 3 Phasen sowie Bezeichnung der Phasenbegrenzungslinien).
- (ii) Skizzieren Sie den Verlauf der Gibbsschen freien Enthalpie G als Funktion der Temperatur für 2 verschiedene Drücke, und erläutern Sie hieran knapp die Verschiebung des Schmelzpunktes mit steigendem Druck.

(3) Kreisprozesse

(8 + 10 = 18 Punkte)

- (i) Skizzieren Sie den Stirling-Prozess im T-S-Diagramm, benennen Sie die Teilschritte und geben Sie für jeden einzelnen ΔU , q und W (Änderung der inneren Energie, ausgetauschte Wärmemenge und Arbeit als Funktion der Variablen T , V) aus der Sicht des Arbeitsmittels (1 mol ideales 1-atomiges Gas) an.
- (ii) Berechnen Sie den Wirkungsgrad folgendes Kreisprozesses (id. 1-atomig. Gas, $n = 1 \text{ mol}$):

Schritt 1: isobar von $p = 1 \text{ bar}$, $T = 300 \text{ K} \rightarrow V = 10 \text{ L}$

Schritt 2: isochor $\rightarrow T = 300 \text{ K}$

Schritt 3: isotherm $\rightarrow p = 1 \text{ bar}$

Handelt es sich hierbei um eine Wärmekraftmaschine oder um eine Wärmepumpe (mit kurzer Begründung) ?

(4) Kolligative Phänomene

(10 + 6 + 6 = 22 Punkte)

- (i) Leiten Sie, ausgehend vom chemischen Potential und dem stationären Gleichgewicht, eine Formel für die Gefrierpunktserniedrigung sowie für die Siedepunktserhöhung her (Annahme einer hochverdünnten Lösung).
- (ii) Leiten Sie, ausgehend vom chemischen Potential, die van't Hoff Gleichung für den osmotischen Druck ($\pi = \frac{n_2 RT}{V}$) her (n_2 Mol gelöstes Substrat im Lösungsvolumen V).
- (iii) Skizzieren Sie das chemische Potential von reinem Wasser sowie, im direkten Vergleich, das einer verdünnten wässrigen Zuckerlösung als Funktion der Temperatur im Bereich $-50^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ ($p = 1 \text{ bar}$).

(5) Elektrochemie**(8 + 6 + 16 = 30 Punkte)**

- (i) Geben Sie für die elektrochemische Standard-Zelle $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}$ die Elektrodenreaktionen sowie die Gesamtreaktion an. Ist es auch denkbar, dass die Reaktionen freiwillig in umgekehrter Richtung ablaufen?
- (ii) Leiten Sie einen Zusammenhang zwischen dem Löslichkeitsprodukt von AgCl sowie den elektrochemischen Standardpotentialen 2er geeigneter Elektroden her.
- (iii) Eine Batterie des Typs $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}//\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ enthalte vor Betrieb in der einen Kammer 1 mol Cu^{2+} , in der anderen 0.001 mol Cu^{2+} , gelöst in jeweils 1 L Wasser bei $T = 298 \text{ K}$.
1. Berechnen Sie die Spannung der Batterie 0, 10 und 25 min nach Inbetriebnahme, falls diese konstant 1 A Strom liefert.
 2. Wie lange liefert die Batterie maximal Strom?
 3. Wie können Sie den Spannungsabfall dieser Batterie verhindern? Geben Sie die Reaktionsgleichung für die modifizierte Galvanische Kette an.

(6) Quantenchemie/Spektroskopie**(12 + 8 + 6 = 26 Punkte)**

- (i) Skizzieren Sie das Energieniveau-Schema und die Wellenfunktionen, jeweils für die ersten 3 Eigenwerte, für folgende quantenchemischen Modelle:
(a) Harmonischer Oszillator, (b) Teilchen im 1D-Kasten, (c) Starrer Rotator
Anm.: Zeichnen Sie als Referenz jeweils die Null-Linie der Energie ein, und begründen Sie kurz die Existenz bzw. das Fehlen einer sogenannten Nullpunktsenergie!
- (ii) Ein 2-atomiges Molekül absorbiert Licht der Wellenlänge 2000 nm. Geben Sie die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit der entsprechenden Schwingungszustände, N_2/N_1 , bei den Temperaturen $T = 0 \text{ K}$, 25°C , 500°C sowie $T \rightarrow \infty$ an.
- (iii) Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit von N_2 -Molekülen bei $T = 25^\circ\text{C}$ und 500°C .

Erlaubte Hilfsmittel: Taschenrechner.

Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K mol})$; Avogadrozahl $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmannkonstante $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$; Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Lichtgeschwindigkeit $c = 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; Plancksches Wirkungsquantum $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$;

Faradaykonstante $F = 96480 \text{ C Mol}^{-1}$