

Übungen

zum Physikalisch-chemischen Praktikum
für Studierende der Pharmazie

Umrechnungsfaktoren und Konstanten:

$$N_A = 6.02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314515 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.205623 \cdot 10^{-2} \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ Torr} = 1.01325 \text{ bar}$$

Ein elektrochemisches System besteht aus einem Zinkstab, der in eine wässrige ZnSO_4 -Lösung [$c(\text{ZnSO}_4) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$] taucht, einer Salzbrücke und einem Kupferstab in einer wässrigen CuSO_4 -Lösung [$c(\text{CuSO}_4) = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$]. Mit einem hochohmigen Voltmeter wird zwischen diesen beiden Elektroden bei 25°C eine Potentialdifferenz von $\Delta E = 1.073 \text{ V}$ gemessen.

- Formulieren Sie das schematische Phasendiagramm der Zelle und geben Sie die Teilreaktionen in den beiden Halbzellen. In welcher findet Oxidation, in welcher Reduktion statt? Ist Cu^{++} Oxidations- oder Reduktionsmittel?
- Die Potentialdifferenz ΔE zwischen beiden Halbzellen ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\Delta E = E^\circ(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{++}/\text{Zn}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c(\text{Cu}^{++})}{c(\text{Zn}^{++})}$$

Berechnen Sie mit Hilfe des gemessenen Spannungswertes das Standardpotential E° des Systems Cu^{++}/Cu bei 25°C ! Das Standardpotential des Systems Zn^{++}/Zn bezogen auf die Kalomel-elektrode ($E_{\text{Kalomel}} = 0.244 \text{ V}$) beträgt $E_{\text{Kalomel}}^\circ(\text{Zn}^{++}/\text{Zn}) = -1.007 \text{ V}$.

Mischphasen:

- Skizzieren Sie das Phasendiagramm von reinem Wasser und benennen Sie die charakteristischen Teile!
- In einer idealen Lösung einer nicht-flüchtigen Komponente (2) in einem flüchtigen Lösungsmittel (1) ist der Dampfdruck gegenüber dem reinen Lösungsmittel erniedrigt. Welches Gesetz beschreibt dieses Phänomen (Name, Gleichung, Bedeutung der Symbole)?
- Zeichnen Sie die Dampfdruckkurve einer idealen wässrigen Lösung in das Phasendiagramm von a)!

Welche der folgenden Aussagen sind richtig (**r**), welche falsch (**f**)?

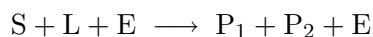
Die Dampfdruckerniedrigung bewirkt eine

- Gefrierpunktserhöhung
 - Siedepunktserhöhung
 - Gefrierpunktserniedrigung
 - Siedepunktserniedrigung
-

Erläutern Sie **kurz** folgende Begriffe aus der Refraktometrie:

- Snellius'scher Brechungssatz (mit Skizze)
- Totalreflexion
- Dispersion

Für die Reaktion



findet man das differentielle Zeitgesetz

$$-\frac{dc_S}{dt} = k \cdot c_S \cdot c_L \cdot c_E$$

- a) Wozu vereinfacht sich diese Gleichung, wenn E als Katalysator wirkt und L gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet wird?
- b) Wie groß ist nach dem vereinfachten Zeitgesetz von a) die
- Teilordnung in S?
 - experimentell gemessene Gesamtordnung?
- c) Integrieren Sie unter der Anfangsbedingung $c_S(t=0) = c_S^0$ bei $t = 0$ das differentielle Zeitgesetz von a)!

Die einzelnen Rechenschritte müssen nachvollziehbar sein!

Schwache Säuren, bei denen die undissoziierte (HR) und die dissoziierte Form (R^-) unterschiedliche Absorptionsspektren besitzen, eignen sich als Farbindikatoren für Säure-Base-Titrationsen. Dabei wird die Lage des Gleichgewichtes



gegeben durch die Protonenkonzentration $[H^+]$ und durch die Dissoziationskonstante des Indikators,

$$K_S = [H^+] \cdot \frac{[R^-]}{[HR]}$$

- a) Geben Sie einen Ausdruck für die messbare Extinktion E bei einer gegebenen Wellenlänge λ_1 , wenn ϵ_{HR} der Extinktionskoeffizient der undissoziierten, und ϵ_{R^-} der Extinktionskoeffizient der dissoziierten Form des Indikators ist? Wie heißt das zugrundeliegende Gesetz? Was bedeuten die zusätzlich benötigten Größen?
- b) Für Bromphenolblau ($pK_S = 4.0$) ergaben sich folgende Werte ($d = 1 \text{ cm}$):

λ [nm]	$E(\lambda)$ —	ϵ_{HR} [dm ³ (mol cm) ⁻¹]	ϵ_{R^-} [dm ³ (mol cm) ⁻¹]
440	0.00184	0.195	0.140
580	0.00093	0.003	0.451

Berechnen Sie die Konzentrationen $[HR]$ und $[R^-]$!

- c) Welchen pH -Wert besitzt die Lösung?
-

Die Dichte einer Ethanol(1)/Wasser(2)-Mischung mit 15 Gew.% Ethanol wurde bei 20 °C zu $\rho = 0.97687 \text{ kg dm}^{-3}$ bestimmt. Die Molmassen betragen $M_1 = 46.1 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_2 = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$.

- Berechnen Sie die Molenbrüche x_i von Wasser und Ethanol!
 - Wie groß ist die molare Konzentration von Ethanol, c_1 ?
 - Schätzen Sie mit Hilfe einer linearen Interpolation den Brechungsindex n_D^{20} der Lösung ab, wenn für 10 Gew.% Ethanol $n_D^{20} = 1.3390$ und für 20 Gew.% Ethanol $n_D^{20} = 1.3363$ gemessen wurden!
-

In einem adiabatischen Bombenkalorimeter wurden 0.200 g Benzoesäure, $C_7H_6O_2$, bei 298.15 K verbrannt. Deren Verbrennungsenthalpie ist $\Delta_{VB}H_{298}^o = -3228.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Als Zündvorrichtung dienten ein Baumwollfaden ($q_1 = -50 \text{ J}$) und ein Zünddraht ($q_1 = -30 \text{ J}$). Es wurde ein Temperaturanstieg von $\Delta T = 0.264 \text{ K}$ beobachtet.

- Skizzieren Sie den Temperaturverlauf des Experimentes und kennzeichnen Sie die Charakteristischen Teile Vor-, Reaktions- und Nachperiode!
 - Formulieren Sie für Benzoesäure die Reaktionsgleichungen der Verbrennung und der Bildungsreaktion!
 - Leiten Sie, ausgehend von der Beziehung $H = U + pV$ einen Ausdruck her, mit dem sie Verbrennungsenthalpie $\Delta_{VB}H$ in die Verbrennungsenergie $\Delta_{VB}U$ umrechnen können und berechnen Sie $\Delta_{VB}U_{298}$ für Benzoesäure! Welche Näherungen werden dabei gemacht?
 - Berechnen Sie die Kalorimeterkonstante C_{Kal} für die gegebenen Daten!
 $M(\text{Benzoesäure}) = 122.1 \text{ g mol}^{-1}$
-

Mittels einer potentiometrischen Redoxtitration wird die Konzentration einer $FeSO_4$ -Lösung bestimmt. Hierzu werden 15.0 cm^3 Lösung zunächst mit 15.0 cm^3 1 molarer Schwefelsäure verdünnt und anschließend mit $Ce(SO_4)_2$ -Lösung der Konzentration $0.140 \text{ mol dm}^{-3}$ in 1M Schwefelsäure titriert. Als Referenzelektrode wird eine gesättigte Kalomelektrode, als Arbeitselektrode eine Platinelektrode verwendet. Gemessen wird in Abhängigkeit von der Zugabe die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden. Die Auswertung der Ergebnisse ergibt einen Verbrauch von 9.80 cm^3 an $Ce(SO_4)_2$ -Lösung am Äquivalenzpunkt.

- Welche Redoxreaktion läuft bei der Titration ab? Klären Sie die Begriffe *Reduktion*, *Oxidation*, *Reduktionsmittel* und *Oxidationsmittel*, indem Sie die entsprechenden Reaktionen bzw. *Mittel* für das obige Beispiel angeben!
 - Formulieren Sie für die *Reduktionsreaktion* das Nernstsche Gesetz! Benennen Sie die von Ihnen verwendeten Symbole!
 - Berechnen Sie die Konzentration der $FeSO_4$ -Lösung im Konzentrationsmaß *Molarität*! ($\rho_{Lsg} = 1.010 \text{ kg dm}^{-3}$)
 - Berechnen Sie unter Angabe des Rechenweges die Konzentration der $FeSO_4$ -Lösung im Konzentrationsmaß *Molalität*!
 - Neben Redox-titrations können auch andere Arten von Titrations potentiometrisch verfolgt werden. Nennen Sie zwei weitere Beispiele!
-

a) Welche der folgenden Eigenschaften einer idealen Lösung sind *kolligativ*?

- Osmotischer Druck
- Molmasse des Lösungsmittels
- Molmasse des gelösten Stoffs
- Siedepunktserhöhung der Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel
- Brechungsindex der Lösung
- Kryoskopische Konstante des Lösungsmittels

b) Sortieren Sie die folgenden Verbindungen nach zunehmender Gefrierpunktserniedrigung, wenn jeweils 120 mg der Verbindung in Wasser gelöst werden (ideale Lösung!): Na_2SO_4 ($M = 119.01 \text{ g mol}^{-1}$), LiF ($M = 25.93 \text{ g mol}^{-1}$), Saccharose ($M = 342.42 \text{ g mol}^{-1}$), NaCl ($M = 58.44 \text{ g mol}^{-1}$), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($M = 329.27 \text{ g mol}^{-1}$), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($M = 368.37 \text{ g mol}^{-1}$)

a) Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Kinetik einer Reaktion ist die Halbwertszeit τ . Welche der folgenden Aussagen über τ sind richtig (**r**), welche falsch (**f**)?

- τ ist die Zeit, in der eine Konzentration c_o auf den Wert $c_o/2$ abfällt.
- Die Halbwertszeit einer Reaktion ist von der Temperatur unabhängig.
- Bei konstanter Temperatur ist für eine Reaktion 1. Ordnung die Halbwertszeit konstant.
- τ ist die Zeit, nach der die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion nur noch halb so groß ist wie zu Beginn der Reaktion.

b) Für die Reaktion von Chlormethan (**1**) mit Wasser (**2**) wurde das folgende differentielle Zeitgesetz gefunden:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k \cdot c_1(t) \cdot c_2(t)$$

Welche der folgenden Aussagen sind richtig (**r**), welche falsch (**f**)?

- Die Gesamtordnung der Reaktion ist 2.
 - Die Teilordnungen der Reaktion in Wasser und Chlormethan sind jeweils 1.
 - Die Teilordnungen der Reaktion in Wasser und Chlormethan sind jeweils 0.
 - Aus dem differentiellen Zeitgesetz können die Teilordnungen der Reaktion nicht ermittelt werden.
 - Wenn Wasser zugleich als Lösungsmittel fungiert und daher in großem Überschuss vorliegt, so beobachtet man eine Reaktion pseudo-1. Ordnung.
 - Wenn Chlormethan zugleich als Lösungsmittel fungiert und daher in großem Überschuss vorliegt, so beobachtet man eine Reaktion pseudo-1. Ordnung.
-

Die Phasenregel von Gibbs lautet $F = K - P + 2$.

- Welche Zustandsgrößen benötigen Sie zur Charakterisierung des Phasendiagramms eines Zweikomponentensystems?

- In einem Mehrstoffsystem stehen zwei Phasen im Gleichgewicht. Sie können Druck und Temperatur unabhängig verändern. Wieviele Komponenten enthält das System mindestens?

In einem adiabatischen Bombenkalorimeter wurden 0.5255 g einer Substanz verbrannt, bei der es sich um Ethanol oder 1-Propanol handeln könnte. Die Verbrennung der leichtflüchtigen Verbindung erfolgte bei einer Temperatur von $T = 298.15 \text{ K}$ in einer Gelatinekapsel ($q_1 = -2280 \text{ J}$) durch Zünden mit Hilfe eines Drahtes ($q_2 = -30 \text{ J}$) und eines Baumwollfadens ($q_2 = -50 \text{ J}$). Als Ergebnis des Versuchs wurde ein Temperaturanstieg von 1.871 K registriert, wobei die Kalorimeterkonstante zuvor zu $C = 9575 \text{ J/K}$ bestimmt worden war.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Verbrennung von Ethanol und 1-Propanol!
- Berechnen Sie für beide Verbindungen die Verbrennungsenergien $\Delta_{VB}U$ aus den jeweiligen Enthalpiewerten ($\Delta_{VB}H_{298}^0(C_2H_6O) = -1366.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{VB}H_{298}^0(C_3H_8O) = -2017.3 \text{ kJ/mol}$)!
- Entscheiden und begründen Sie, ob es sich bei der gesuchten Substanz um Ethanol ($M = 46.1 \text{ g/mol}$) oder 1-Propanol ($M = 60.1 \text{ g/mol}$) handelt!
- Formulieren Sie die Standardbildungsreaktion für beide Alkohole!
- Bestimmen Sie für 1-Propanol die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H_{298}^0$ ($\Delta_{VB}H_{298}^0(H_2) = -285.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{VB}H_{298}^0(C) = -393.5 \text{ kJ/mol}$).
- Erläutern Sie die physikalische Bedeutung der Kalorimeterkonstanten C !

Anilin (**A**) und Chlorbenzol (**B**) zeigen in Wasser eine UV-Absorption, deren Maximum bei $\lambda_{max}^A = 230 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{max}^B = 210 \text{ nm}$ zu finden ist. Da sich die beiden Absorptionsbereiche überschneiden, läßt sich in einer Mischung nur die Gesamttextinktion messen.

- Formulieren und erklären Sie das Lambert-Beersche Gesetz zur Beschreibung der Extinktion eines Gemisches mehrerer UV-absorbierender Verbindungen! Benennen Sie die von Ihnen verwendeten Symbole!
- Leiten Sie einen Ausdruck zur quantitativen Bestimmung von Anilin und Chlorbenzol her (Hinweis: $d = 1 \text{ cm}$)!
- Berechnen Sie unter Verwendung der Extinktionskoeffizienten aus Tabelle 1 den Gehalt an **A** und **B**, wenn mit einer 1 cm -Küvette folgende Extinktionswerte gemessen wurden: $E_{230} = 0.863$ und $E_{210} = 0.712$!

Tab. 1: ε -Werte für Anilin und Chlorbenzol

$\frac{\lambda}{\text{nm}}$	$\frac{\varepsilon^A}{1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}}$	$\frac{\varepsilon^B}{1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}}$
230	8600	1500
210	1700	7400

- Berechnen Sie Extinktion und Transmission einer 0.2 molaren Lösung einer UV-absorbierenden Verbindung, wenn die Durchlässigkeit einer 0.8 molaren Lösung

-
- a) Die Grenzflächenspannung $\gamma_{s/l}$ zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper kann nicht direkt gemessen werden. Über welche charakteristische Größe kann $\gamma_{s/l}$ ermittelt werden?
- b) Was impliziert ein Wert von $\gamma_{ij} < 0$ für die Stabilität einer Grenzfläche? Was beobachtet man dann beim Kontakt zwischen zwei Flüssigkeiten, was beim Kontakt zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper?
-

Berechnen Sie die Änderung der Enthalpie, ΔH° , wenn Sie 100 g Wasser ($M = 18.0 \text{ g mol}^{-1}$) bei einem Druck von 1 atm von -50°C auf 150°C erhitzen!

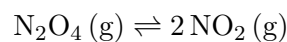
Notwendige Daten (gültig über den gesamten Temperaturbereich):

$\Delta_{\text{fus}}H_{273}^\circ = 6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $T_{\text{fus}} = 273.15 \text{ K}$, $\Delta_{\text{vap}}H_{373}^\circ = 40.654 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $T_{\text{vap}} = 373.15 \text{ K}$,
 $c_p(\text{H}_2\text{O}, s) = 37.5 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $c_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.48 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $c_p(\text{H}_2\text{O}, g) = [30.45 + (10.29 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \cdot T] \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Warum kann mit den gegebenen Daten die Sublimationsenthalpie von Wasser berechnet werden?

- a) Nennen Sie drei der sechs Kristallsysteme! In welchen Systemen kristallisieren Diamant und Graphit?
- b) Bei Temperaturen unterhalb 13.3°C wandelt sich das im tetragonalen Kristallsystem kristallisierende, metallische β -Sn in die kubische α -Sn-Phase um. Welche der beiden allotropen Modifikationen besitzt unter Standardbedingungen eine verschwindende Standardbildungsenthalpie?
-

Stickstofftetroxid dissoziiert teilweise in Stickstoffdioxid nach der Gleichung



Eine Gleichgewichtsmischung enthält bei einer Temperatur von 50°C in einem Volumen von 18.35 dm^3 die Stoffmenge von $0.2672 \text{ mol N}_2\text{O}_4$. Der Gesamtdruck beträgt $9.4544 \cdot 10^4 \text{ Pa}$; beide Gase verhalten sich ideal.

- a) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K_c ?
- b) Berechnen Sie $\Delta_R G_T^\circ$!
-

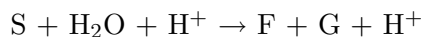
Entscheiden Sie, welches der folgenden Salze am besten als "Streusalz" (Taumittel) geeignet ist:

- Magnesiumchlorid, MgCl_2 : $M = 95.21 \text{ g/mol}$
- Kaliumbromid, KBr : $M = 119.01 \text{ g/mol}$
- Natriumchlorid, NaCl : $M = 58.44 \text{ g/mol}$

Berechnen Sie hierzu die Gefrierpunktserniedrigung ΔT_f einer 1%igen Salzlösung (d.h. 1 g Salz/100 g Lösung)! Die kryoskopische Konstante K_f von Wasser ($M_L = 18.01 \text{ g/mol}$) erhält man aus dessen Schmelzenthalpie, $\Delta_{fus}H = 6.017 \text{ kJ/mol}$, mittels

$$K_f = \frac{M_L \cdot R \cdot T_f^2}{\Delta_{fus}H \cdot 1000 \text{ g/kg}}$$

Für die Hydrolyse von Saccharose (S) in saurer, wäßriger Lösung zu Fructose (F) und Glucose (G) läßt sich folgende Reaktionsgleichung aufstellen:



- Geben Sie für diese Reaktion das differentielle Zeitgesetz an!
- Unter welchen Bedingungen kann man daraus ein differentielles Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung herleiten? Führen Sie diese Herleitung durch! [1.0 Pt.]
- Der Drehwert einer Lösung optisch aktiver Substanzen ist wie folgt definiert:

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \alpha_i \quad \text{mit} \quad \alpha_i = [\alpha_i]_D^T \cdot l \cdot c_i$$

Schätzen Sie den Anfangsdrehwert $\alpha(0)$ einer Mischung von 20 ml einer Saccharoselösung der Konzentration 20g/100ml und 20 ml einer 2 molaren HCl-Lösung ab, wenn die Küvettenlänge $l = 20 \text{ cm}$ beträgt und $[\alpha_S]_D^{20} = 66.55 \text{ °ml/(g dm)}$ ist!

- Warum weicht der erste Meßwert ($t = 5 \text{ min}$, $\alpha = 10.5 \text{ °}$) bei einer Küvette der Länge $l = 20 \text{ cm}$ und einer Reaktionstemperatur $\theta = 25 \text{ °C}$ von diesem abgeschätzten Anfangsdrehwert ab?

Bei der Rückkehr aus dem wohlverdienten Skiurlaub finden Sie in Ihrem Labor zwei alte, beinahe vergessene Meßkolben mit einer Zuckerlösung und einer Lösung einer hochgiftigen Substanz vor. Leider haben sich die Aufkleber in der langen Zeit Ihres Urlaubs von den Meßkolben gelöst und lassen sich den Kolben nicht mehr eindeutig zuordnen. Die Aufschrift der Aufkleber lautet: Saccharoselösung (4.62 g in 50 g Wasser) bzw. Kaliumcyanid (0.25 g in 35 g Wasser).

In Erinnerung Ihres PC-Praktikums beschließen Sie, die Proben mit Hilfe von kryoskopischen Messungen zu identifizieren.

- Geben Sie den Zusammenhang zwischen der Gefrierpunktserniedrigung ΔT_f und der Molalität der gelösten Komponente m_2 an. Wie ist das Konzentrationsmaß Molalität definiert?
- Berechnen Sie die kryoskopische Konstante K_f von Wasser, wobei die molare Masse von Wasser 18.01 g/mol und die Schmelzenthalpie 6.017 kJ/mol beträgt. (2 Punkte)

$$K_f(H_2O) = \frac{M_{H_2O} R (T_{H_2O}^*)^2}{\Delta_{fus}H_{H_2O}}$$

- Für die Lösung im Kolben 1 finden Sie eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.406 K für die Lösung im Kolben 2 eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.498 K. Begründen Sie durch Rechnung, in welchem Kolben sich die Saccharoselösung und in welchem sich die Kaliumcyanidlösung befindet.

$M(\text{Saccharose})=342.30 \text{ g/mol}$, $M(\text{KCN})=65.12 \text{ g/mol}$

-
- a) Welche Funktion hat der Kompensator im Abbe-Refraktometer und warum wird er benötigt?
b) Wie ist der Brechungsindex definiert? Formulieren Sie die Definition auch mit Worten!
-

- a) In einem adiabatischen Bombenkalorimeter wurde 1.234 g Glucose in Sauerstoffatmosphäre verbrannt (bei 298.15 K). Die Temperaturänderung betrug 1.234 K. Wie hoch ist die Wärmekapazität des Kalorimeters? (Brennwert Draht -50 J, Molmasse(Glucose) 180.2 g/mol, $\Delta_R U_{298}(\text{Glucose}) = -2820 \text{ kJ/mol}$.)
- b) Folgende Reaktionen wurden durchgeführt:
 $\text{C}(\text{Graphite}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \Delta_f H_{298}^\circ = -393.71 \text{ kJ/mol}$
 $\text{Ca}(\text{s}) + 1/2 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}), \Delta_f H_{298}^\circ = -635.55 \text{ kJ/mol}$ und
 $\text{CaCO}_3(\text{s, Calcit}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ mit $\Delta_R H_{298}^\circ = +177.82 \text{ kJ/mol}$.
Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie von CaCO_3 (Calcit)!
- c) Eine zweite feste Modifikation von CaCO_3 ist Aragonit. Die innere Energie der Umwandlung von Calcit zu Aragonit beträgt $+0.21 \text{ kJ/mol}$. Berechnen Sie den absoluten und relativen Unterschied zur Umwandlungsenthalpie, wenn man einen konstanten Druck von 1 bar voraussetzt und die Dichten der Feststoffe 2.71 g/cm^{-3} (Calcit) und 2.93 g/cm^{-3} (Aragonit) sind. Die Molmasse beträgt 100 g/mol . Formulieren Sie zunächst die Definition der Enthalpie!
-

- a) Geben Sie die Definitionsgleichung der Grenzflächenspannung und erklären Sie damit die unmittelbare physikalische Bedeutung von γ .
- b) Welche systematischen Fehler müssen beim im Praktikum verwendeten Noüy-Tensiometer berücksichtigt werden und wie korrigiert man diese?
- c) Welche Messgröße kann als Maß für die Grenzflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper verwendet werden? Welche Werte kann diese Größe annehmen? In welcher Größenordnung sollte der Wert liegen, wenn die Flüssigkeit als Schmiermittel verwendet werden soll?
-

Vitamin C (Ascorbinsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) kann potentiometrisch durch Reduktion mit Triiodid, I_3^- , bestimmt werden. Dabei wird in einem Zweielektronenprozess unter Abgabe von Protonen Dehydroascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) gebildet, während I_3^- zu 3 I^- zerfällt.

- a) Formulieren Sie die Bruttoreaktion und die beiden Teilreaktionen dieses Redoxgleichgewichtes.
b) Geben Sie für die beiden Redoxpaare die jeweiligen Nernst-Gleichungen.
c) Was gilt für die Potentiale beider Teilreaktionen, wenn sich letztere im Titrationsgefäß simultan im Gleichgewicht befinden? Was ergibt sich damit für die Aktivitäten der beteiligten Spezies?

- d) Erklären Sie anhand geeigneter Skizzen zwei Ihnen bekannte Elektroden zur potentiometrischen Bestimmung der Aktivität von H_3O^+ -Ionen.
-

- a) Skizzieren Sie den Temperaturverlauf als Funktion der zugeführten Wärmeenergie, wenn man 1 mol Wasser isobar von -50°C auf 150°C erhitzt.
- b) Welche thermodynamischen Größen determinieren die einzelnen, durch Knickpunkte separierten Teile der Kurve?
- c) Zeigen Sie, wie man aus dem Diagramm die Sublimationsenthalpie von Wasser bei 120°C entnehmen kann. Geben Sie den mathematischen Zusammenhang zwischen Sublimations-, Schmelz- und Verdampfungsenthalpie bei einer gegebenen Temperatur.
-

- a) Von welchen Größen hängt die Brechzahl einer Substanz ab?
- b) Formulieren Sie das Snellius'sche Brechungsgesetz und erläutern Sie es kurz anhand einer Skizze!
- c) Welche Eigenschaft muß das Meßprisma besitzen, damit die Messung wie im Praktikum durchgeführt werden kann, also es eine Hell-Dunkel-Grenze gibt?
-

- a) Warum muß beim im Praktikum verwendeten UV/vis-Spektrometer nach jeder Wellenlängenänderung ein Nullabgleich erfolgen?
- b) Sie haben eine farbige Lösung mit zwei Eisenkomplexen A und B. Bei $\lambda = 454\text{ nm}$ betragen die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_A^{454} = 89.0\text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$ und $\varepsilon_B^{454} = 10.2\text{ cm}^2\text{mol}^{-1}$. Die Konzentrationen sind $c_A = 15\text{ mol l}^{-1}$ und $c_B = 65.2\text{ mol l}^{-1}$. Die Schichtdicke beträgt 1 cm. Berechnen Sie die Extinktion der Lösung! Wieviel kleiner als die eingestrahelte Intensität ist die detektierte?
-

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Ethanol!
- b) Wie lautet der Ausdruck für die entsprechende Reaktionsenthalpie?
- c) Sie wollen nun die Standardbildungsenthalpie von Ethanol wissen. Wie lautet die Reaktionsgleichung?
- d) Sie können diese Standardbildungsreaktion allerdings nicht experimentell durchführen. Welche Reaktionen müssen Sie also noch kalorimetrisch vermessen, um die Standardbildungsenthalpie von Ethanol dennoch bestimmen zu können?
- e) Die Verbrennungsenergie $\Delta_c U_{298}$ von Ethanol beträgt -1365.5 kJ/mol . Sie wollen nun ihren Fonduetopf (und den Inhalt) unter Standardbedingungen mit einem Spiritusbrenner erhitzen (Spiritus entspricht Ethanol). Der Topf mit Inhalt hat eine Wärmekapazität von $c_p = 65432\text{ J K}^{-1}$. Berechnen Sie die Temperaturänderung, wenn Sie ein Mol Ethanol zum Erhitzen verwenden und kein Energieverlust auftritt! Erläutern Sie kurz den Rechenweg!

-
- a) Skizzieren und erklären Sie kurz den Aufbau der Wasserstoffelektrode. Wie lautet das zugehörige Redoxgleichgewicht. Unter welchen Bedingungen wird daraus eine Normalwasserstoffelektrode?
- b) Geben Sie eine allgemeine Gleichung für das Potential der Wasserstoffelektrode bei Standarddruck und Standardtemperatur. Leiten Sie daraus einen Ausdruck für das Elektrodenpotential als Funktion des pH -Wertes her, der außer der Temperatur nur noch Konstanten enthält. Gehen Sie dazu davon aus, dass die Wasseraktivität eins ist und dass $\lg x = \ln x / \ln 10$
- c) Welches Potential zeigt die Wasserstoffelektrode bei $pH = 10$?
-

- a) Welche chemischen Gleichgewichte sind bei der Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base in Wasser zu berücksichtigen?
- b) Formulieren Sie die zu a) gehörigen Gleichgewichtskonstanten.
- c) Acetylsalicylsäure ist eine schwache Säure mit $pK_s = 3.49$. Berechnen Sie deren Dissoziationsgrad in einer Pufferlösung mit $pH = 7.00$.
-

- a) Geben Sie die Arbeitsgleichung, die Ihnen für ein Nouy-Tensiometer aus dem Messwert γ_{exp} die genaue Grenzflächenspannung γ liefert.
- b) Für eine Flüssigkeit der Dichte $D = 0.89 \text{ kg dm}^{-3}$ wurde der Wert $\gamma_{\text{exp}} F_1 = 32.24 \text{ mN m}^{-1}$ erhalten. Berechnen Sie den zugehörigen Korrekturfaktor F_k .
Für $\gamma_{\text{exp}} F_1 = 34 \text{ mN m}^{-1}$ ist bei $(D-d) = 0.8 \text{ kg dm}^{-3}$ $F_k = 0.958$ und bei $(D-d) = 1.0 \text{ kg dm}^{-3}$ $F_k = 0.942$; die entsprechenden Werte für $\gamma_{\text{exp}} F_1 = 30 \text{ mN m}^{-1}$ sind $F_k = 0.950$ bzw. $F_k = 0.935$. Die leichtere Phase ist Luft.
- c) Welche Stoffklasse hat, gelöst in Wasser, starken Einfluss auf dessen Oberflächenspannung? Geben Sie ein typisches Beispiel für eine derartige Substanz und erklären Sie die Ursache des Effektes.
- d) Silikonöl hat auf Metall einen Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$, Quecksilber auf Glas dagegen $\theta = 180^\circ$. Was sagt das über die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Silikonöl und Metall bzw. zwischen Quecksilber und Glas verglichen mit den intermolekularen Wechselwirkungen in den beiden Flüssigkeiten aus?
-

Die Temperaturmessung einer Kryoskopieapparatur wird mit Hilfe eines Thermistors durchgeführt, wobei der Zusammenhang zwischen der Gefrierpunktserniedrigung (ΔT_f) und dem Thermistorwiderstand am Gefrierpunkt der Lösung (R_f) gegeben ist durch

$$\Delta T_f = \frac{T_o^2}{B} \cdot \ln \left(\frac{R_f}{R_o} \right)$$

B bezeichnet dabei eine thermistorspezifische Konstante.

Der Ausdruck für die kryoskopische Konstante lautet:

$$K_f = \frac{M_{H_2O} R T_{H_2O}^2}{\Delta_{fus} H_{H_2O}}$$

- a) Wie lautet der Zusammenhang zwischen Gefrierpunktserniedrigung (ΔT_f) und Molalität (m) der gelösten Komponente?
- b) Sie lösen 0.450 g NaCl in 50 g Wasser. Berechnen Sie die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung. Die Schmelzenthalpie von Wasser beträgt 6.017 kJ/mol.
 $M(\text{H}_2\text{O})=18.02 \text{ g/mol}$, $M(\text{NaCl})=58.44 \text{ g/mol}$
- c) Beim Gefrierpunkt dieser Lösung messen Sie einen Thermistorwiderstand von 2641.0 Ω , während Sie am Schmelzpunkt von reinem Wasser einen Thermistorwiderstand von 2576.0 Ω bestimmen. Wie groß ist die Thermistorkonstante B ?

Ergebnis: $B=3249.2 \text{ K}$

- d) Anschließend vermessen Sie ein 0.15 molale Oxalsäurelösung und finden am Gefrierpunkt einen Thermistorwiderstand von 2621.4 Ω . Berechnen Sie die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung.
- e) Berechnen Sie für diese Oxalsäurelösung den von van't Hoff eingeführten empirischen Faktor i . Welche Bedeutung hat dieser Faktor?
- f) Berechnen Sie für diese Oxalsäurelösung den Dissoziationsgrad α (es braucht nur die erste Dissoziationsstufe berücksichtigt werden).

- a) Was gilt für den Dampfdruck über einer idealen Mischung aus n Komponenten? Welche Gleichung ergibt sich für eine binäre Mischung?
- b) Die Abbildung zeigt den Partialdruck von Aceton über einer Mischung von Aceton und Kohlenstoffdisulfid. Bestimmen Sie den Aktivitätskoeffizienten des Acetons beim CS_2 -Molenbruch von 0.5.

