



**Prüfung** zur Veranstaltung PC03: Advanced Topics in Physical Chemistry

**Verantwortlicher:** Prof. Dr. Christopher W. M. Kay

Deckblatt der Prüfung

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

Matrikelnummer: \_\_\_\_\_

Studiengang: \_\_\_\_\_

Datum der Prüfung: 06.03.2023

Erklärung:

Hiermit bestätige ich, dass ich die Klausur nur mit den zugelassenen Hilfsmitteln bearbeitet habe. Insbesondere ist mir bewusst, dass die Teilnahme an der Prüfung einen zu zählenden Prüfungsversuch darstellt.

Ich bestätige die Richtigkeit der oben von mir gemachten Angaben.

Unterschrift:

Von Prüfer/in auszufüllen:

Aufgabe	1 (10 P)	2 (10 P)	3 (11 P)	4 (15 P)	5 (9 P)	6 (7 P)
Erreichte Punkte						

Erreichte Punktzahl:  $\Sigma$  \_\_\_\_ / 62

Prüfung bestanden:  ja  nein

Unterschrift:

## Hinweise zur Bearbeitung:

- Füllen Sie das Deckblatt **vollständig** und **lesbar** aus.
- Beschriften Sie **alle Blätter** mit Ihrem **Namen** und **Matrikelnummer**.
- Dezimaltrennzeichen in der Aufgabenstellung folgen den anglo-amerikanischen Konventionen.
- Die Bearbeitungszeit beträgt 180 Minuten.
- **Täuschungsversuche werden mit einem Fehlversuch geahndet!**

Tabelle: Physikalische Konstanten und Größen.

Physikalische Konstante / Größe	Symbol	Wert
Gaskonstante	$R$	$8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	$k_B$	$1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Avogadro-Konstante	$N_A$	$6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c$	$2.998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h$	$6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Atmosphäre	$p / \text{atm}$	$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$
Torr bzw. mm Hg	$p / \text{torr}$	$1 \text{ torr} \approx 133.322 \text{ Pa}$

## Aufgabe 1 (10 Punkte)

Sie sind als Chemiker/in für den Bau eines neuen Reaktors zur Glycinsynthese verantwortlich. Glycin ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ,  $M = 75 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) wird dabei ausgehend von Essigsäure, Sauerstoff und Ammoniak synthetisiert. Damit die entstehende Wärme der Verbrennungsreaktion abgeführt werden kann, stehen Ihnen mehrere Wasserkühlkreisläufe zur Verfügung, welche jeweils eine Kühlleistung von 220 kW ( $1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ ) aufbringen können.

Tabelle 1: Bildungsenthalpien für die Glycinsynthese.

	Glycin	Essigsäure	$\text{O}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
$\Delta H_B^0$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	-367	-396	0	-26	-268

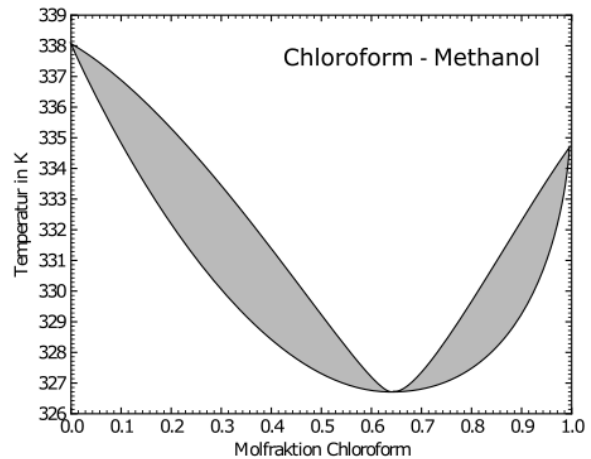
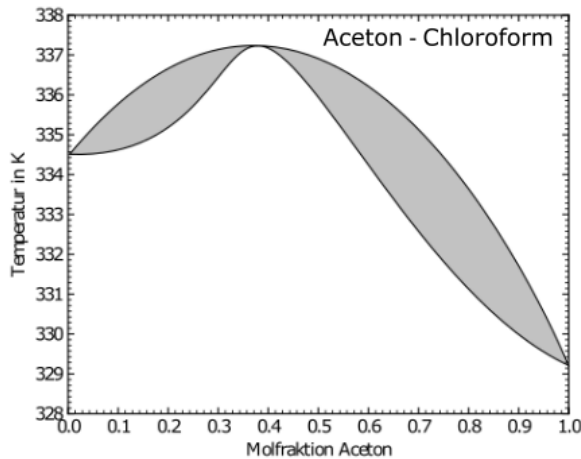
Bearbeiten Sie folgende Aufgaben:

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Glycin auf. (1P)
- Berechnen Sie ausgehend von den tabellierten Bildungsenthalpien die Reaktionsenthalpie. (2P)
- Während einer Schicht kann im Batchverfahren  $5 \text{ m}^3$  Glycin während einer Reaktionszeit von 5 h hergestellt werden. Berechnen Sie ausgehend von Glycin die entstehende Wärmemenge, welche in diesem Verfahren im Reaktor entsteht. (3.5P)
- Berechnen Sie die Kühlleistung, welche aufgewendet werden muss, um die entstandene Wärmemenge abzuführen. (1.5P)
- Geben Sie an, wie viele Wasserkreisläufe theoretisch nötig wären, um die entstandene Energie abzuführen. (1P)
- Die Reaktorplanung hat bereits sehr viel Geld in Anspruch genommen und Ihnen steht nun noch ein Budget für drei Kühlkreisläufe zur Verfügung. Welche Möglichkeiten haben Sie, um dennoch auf einen Umsatz von  $5 \text{ m}^3$  Glycin während einer 8 h-Schicht zu kommen? (1P)

## Aufgabe 2 (10 Punkte)

Im Praktikum haben Sie erfolgreich drei identische Ansätze eines Produktes synthetisiert. Es handelt sich dabei um einen Feststoff, welcher in einer Mischung aus Aceton ( $T_S = 329^\circ\text{C}$ ) und Butanol ( $T_S = 353^\circ\text{C}$ ) im Verhältnis  $x_{\text{Ac}} = 0.8$  gelöst wurde. Mittels Destillation soll das Aceton bestmöglichst entfernt werden, sodass sich das Produkt in einer möglichst reinen Mischung aus Butanol befindet. Nach dreimaliger Destillation bei den Temperaturen  $T_1 = 336^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 342^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 346^\circ\text{C}$  konnten Sie das Aceton anteilig auf  $x_{\text{Ac}} = 0.2$  verringern.

- Skizzieren Sie ein mögliches Siedediagramm inklusive Beschriftung (Achsen, Phasegebiete, Siede- und Taukurve). (4P)
- Bei dem zweiten Ansatz stellen Sie fest, dass Sie anstelle von Butanol versehentlich Chloroform verwendet haben. Das zugehörige Siedediagramm ist unten gegeben. Wie viel Aceton lässt sich innerhalb von drei Destillationsschritten bei gleicher Startkonzentration entfernen? Geben Sie die Zusammensetzung des Destillats an. (1P)
- Beschreiben Sie, wodurch sich diese Mischung auszeichnet? Was passiert mit dem Destillat bei mehrmaliger Destillation? Wie nennt man eine solche Mischung? (3P)
- Bei Ihrem dritten Ansatz ist alles schiefgelaufen und Sie haben zusätzlich anstelle von Aceton Methanol als Lösungsmittel verwendet. Was ändert sich bei der Destillation, wenn mit  $x_{\text{Chloroform}} = 0.8$  gestartet wird? (1P)
- Ist es bei Aufgabenteil (b) und (d) möglich für eine beliebige Startkonzentration das Produkt in einer Aceton bzw. Methanol haltigen Lösung anzureichern? Begründen Sie! (2P)



### Aufgabe 3 (11 Punkte)

Sie möchten im Labor eine Reaktion in siedender wässriger Lösung durchführen.

- a) Nennen Sie eine Möglichkeit, den Siedepunkt des Wassers zu **erniedrigen**. (1P)
- b) Nennen Sie eine Möglichkeit, den Siedepunkt des Wassers zu **erhöhen**. (1P)
- c) Welche Eigenschaften steckt dahinter und wie heißen solche Eigenschaften (Fachbegriffe)? Wovon hängen diese lediglich ab? Erklären Sie **kurz**, warum die Erhöhung des Siedepunkts dadurch funktioniert! (4P)
- d) Sie möchten nun in Ihrem Kolben in 1 L Wasser 30 g Kochsalz (NaCl) lösen. Um wie viel °C verändert sich der Siedepunkt ihrer Lösung dadurch? ( $M(\text{NaCl}) = 58 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $K_{\text{e,H}_2\text{O}} = 0.51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) (3P)
- e) Machen Sie einen Vorschlag, wie Sie die Reaktionsrate abseits der Temperatur verändern können (mit kurzer Begründung). (2P)

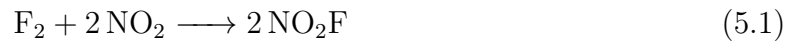
## Aufgabe 4 (15 Punkte)

Die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung stellt eine der fundamentalen Theorien hinter der chemischen Kinetik dar. Bearbeiten Sie dazu folgende Aufgaben:

- a) Erläutern Sie **kurz**, was die Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreibt und geben Sie an, welche Parameter einen Einfluss haben. (2P)
- b) Skizzieren Sie schematisch die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung für ein Molekül bei einer Temperatur von 298 K und für 700 K. Beschreiben Sie **kurz** den Effekt der Temperaturänderung. Denken Sie an die Achsenbeschriftungen! (2P)
- c) Zeichnen Sie qualitativ die Positionen von  $v_{\text{MAX}}$ ,  $\langle v \rangle$  und  $\langle v^2 \rangle$  in Ihre Skizze aus Aufgabenteil (b). (3P)
- d) Berechnen Sie den prozentualen Anteil an Wassermolekülen, die bei einer Temperatur von 450 K eine Geschwindigkeit zwischen  $250 \text{ ms}^{-1}$  und  $260 \text{ ms}^{-1}$  besitzen. Sie können davon ausgehen, dass die Änderung in  $f(v)$  so klein sind, dass Sie eine mittlere Geschwindigkeit von  $255 \text{ ms}^{-1}$  annehmen können! (4P)
- e) Berechnen Sie die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Wassermoleküle bei einer Temperatur von 450 K. (2P)
- f) Welche Temperatur ergibt sich für die gleiche quadratisch gemittelte Geschwindigkeit für  $\text{H}_2\text{Se}$ ? ( $M(\text{H}_2\text{Se}) = 81 \text{ gmol}^{-1}$ .) (2P)

## Aufgabe 5 (9 Punkte)

Betrachten Sie die Reaktion von elementarem Fluor mit Stickstoffdioxid:



Das (qualitative!) Reaktionsprofil dieser Reaktion ist in Abbildung 1 gezeigt. Bearbeiten Sie folgende Aufgaben:

- Stellen Sie unter Zuhilfenahme des Reaktionsprofils in Abbildung 1 einen zwei-stufigen, jeweils bimolekularen Mechanismus für diese Reaktion auf. (Hinweis: Als Intermediat tritt ein Radikal auf.) (2P)
- Welcher der beiden Reaktionen ist geschwindigkeitsbestimmend? Begründen Sie Ihre Aussage! (1P)
- Leiten Sie anhand des Mechanismus das experimentell bestimmte Geschwindigkeitsgesetz her. (Hinweis: Vernachlässigen Sie die Rückreaktionen.) (5P)
- Geben Sie einen Term für  $k_{\text{exp.}}$  an. (1P)

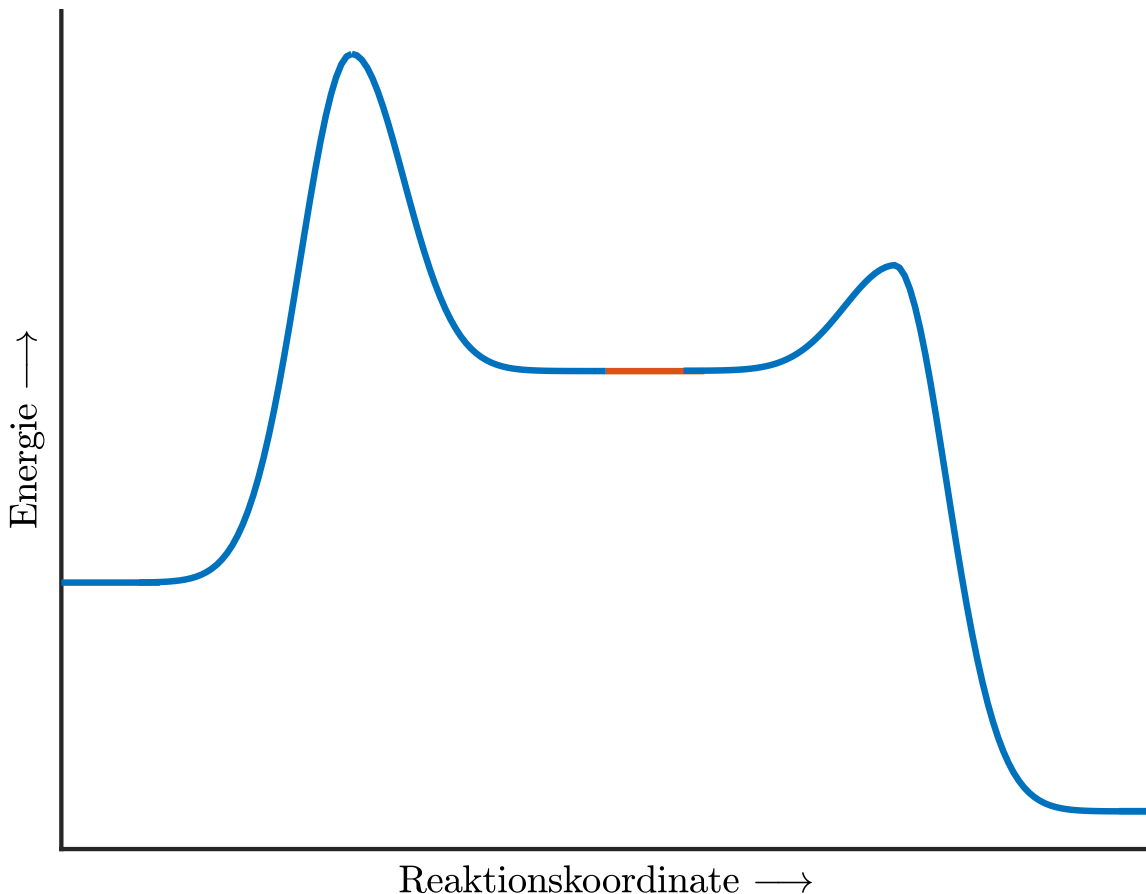


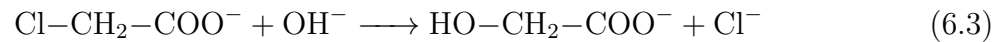
Abbildung 1: Qualitatives Reaktionsprofil für die Reaktion von elementarem Fluor mit Stickstoffdioxid.

Das experimentell bestimmte Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet

$$v = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k_{\text{exp.}} \cdot [\text{F}_2] \cdot [\text{NO}_2] \quad (5.2)$$

## Aufgabe 6 (7 Punkte)

Es wird die nukleophile Substitutionsreaktion des Chloressigsäure-Anions (=Chloracetat) mit Hydroxid-Ionen betrachtet:



Bearbeiten Sie dazu folgende Aufgaben:

- Es wird ein Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger = -6 \text{ cm}^3$  gefunden. Welche Molekularität wird bei dieser Reaktion **nicht** vorliegen (in 1-2 Sätzen beantworten)? (1P)
- Erwarten Sie bei Erhöhung der Polarität (hier: Dielektrizitätskonstante) des Lösungsmittels eine schnellere oder langsamere Reaktion? (2P)
- Erwarten Sie eine langsamere oder schnellere Reaktion bei Erhöhung der Ionenstärke? (2P)
- Wird die Umsetzung mit Thiosulfat  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (statt  $\text{OH}^-$ ) im selben Lösungsmittel bei sonst identischen Bedingungen eher schneller oder langsamer ablaufen (Betrachten Sie dazu den Häufigkeitsfaktor!)? (2P)

Begründen Sie Ihre Antworten mit knappen Sätzen, Skizzen oder anhand **einer** passenden Formel!