

Name: ..... Vorname: .....

Matrikelnummer:.....

geb. am: ..... in: .....

---

## Klausur zur Vorlesung Physikalische Chemie II: Aufbau der Materie / Kinetik

WS 2007/2008 am 15.02.2008

---

**Zugelassene Hilfsmittel:** Taschenrechner.

### Naturkonstanten und andere Größen

Rydberg-Konstante	$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht 13.60 eV)
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
Masse Proton	$m_p = 1.6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse Elektron	$m_e = 9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Atomare Masseneinheit	$\text{amu} = 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Plancksche Konstante	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$
Bohrscher Radius	$r_0 = 52.92 \text{ pm}$
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Gaskonstante	$R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Rotationskonstante	$B = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I}$ mit Trägheitsmoment $I = \sum_i m_i r_i^2 = \mu r^2$

### Ergebnis

Aufgabe	1	2	3	4	5	6
Punkte	max. 10	max. 10	max. 10	max. 12	max. 10	max. 8

**Ges.: /60**

*Zum Bestehen notwendig: 40% (24 Punkte). Die pro Teilaufgabe maximal erreichbare Punktzahl ist in Klammern hinter dem Aufgabentext angegeben. Zusatzpunkte sind zur Erreichen der max. Punktzahl nicht erforderlich. Bewertungsschlüssel: 100.0%-94.1%: 1.0; 94.0%-88.1%: 1.3; 88.0-82.1%: 1.7; 82.0%-76.1%: 2.0; 76.0-70.1%: 2.3; 70.0%-64.1%: 2.7; 64.0%-58.1%: 3.0; 58.0%-52.1%: 3.3; 52.0%-46.1%: 3.7; 46.0%-40.0%: 4.0; <40%: nicht bestanden.*

**Aufgabe 1 (Elementare Quantenmechanik)**

(a) Ist es grundsätzlich möglich, die folgenden physikalischen Observablen in einem quantenmechanischen System **gleichzeitig beliebig genau zu bestimmen**?

( $x$ : Ort in x-Richtung;  $p_{x,y}$ : Impuls in x bzw. y-Richtung;  $T$ : kinetische Energie;  $|L|$ : Bahndrehimpuls;  $l_z$ : Komponente des Bahndrehimpulses in z-Richtung)

(2)

$x, p_x$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein
$T, p$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein
$x, p_y$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein
$ L , l_z$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein

(b) Der Inversionsoperator  $\hat{i}$  ersetzt  $x$  durch  $-x$ . Welche der folgenden Funktionen sind **Eigenfunktion** von  $\hat{i}$ ? Wie lautet der **Eigenwert**?

(3)

(i)  $f(x) = x^5 - ax$  Eigenfunktion:  ja  nein

Eigenwert =

(ii)  $f(x) = \cos^2 x$  Eigenfunktion:  ja  nein

Eigenwert =

(iii)  $f(x) = \sin x + \cos x$  Eigenfunktion:  ja  nein

Eigenwert =

(c) Berechnen Sie den **Kommutator** für folgende Operatoren:

$$\hat{\Omega}_1 = \frac{d}{dx} \quad \hat{\Omega}_2 = x^2 \quad (2)$$

(d) Berechnen Sie den **Erwartungswert** der kinetischen Energie für ein quantenmechanisches Teilchen mit folgender Wellenfunktion. A ist ein frei wählbarer Parameter. **(Rechnung notwendig!)**

$$f(x) = \sin(A) \cdot e^{ikx} + \cos(A) \cdot e^{-ikx} \quad (3)$$

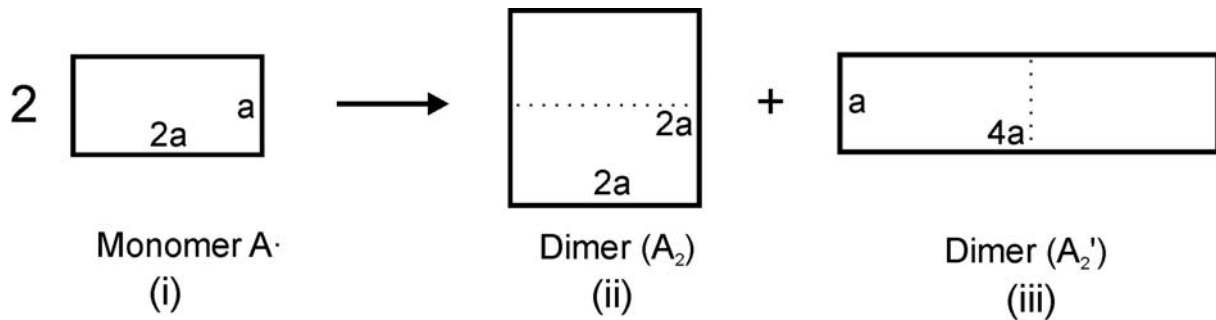
(e) **Zusatzaufgabe:** Welcher Wert muss in Aufgabe (d) für den Parameter A gewählt werden, damit der Erwartungswert für den Impuls des Teilchens gleich Null wird? **(keine Rechnung, nur Ergebnis angeben!)**

**(Zusatzpunkt: 1)**

A = ...

**Aufgabe 2 (Teilchen im Kasten)**

Wir beschreiben ein rechteckiges Molekülradikal mit einem Valenzelektron  $A\cdot$  (i) näherungsweise als **rechteckigen, zweidimensionalen Kasten mit unendlich hohen Wänden**. Der Kasten habe die Kantenlängen  $a = 0.5\text{nm}$  und  $2a = 1.0\text{ nm}$ . Bei der Dimerisierung dieses Kastenradikals können zwei Isomere  $A_2$  (ii) und  $A_2'$  (iii) entstehen:



- (a) Berechnen Sie für drei Spezies (i), (ii) und (iii) die Lage der Energieniveaus als Vielfaches von  $h^2/8m_e a^2$  **für die 3 niedrigsten Niveaus**. Skizzieren Sie die Lage der Niveaus in einem Energiediagramm und geben Sie auch die jeweilige **Entartung** der Zustände an.

(5)

- (b) Im Grundzustand ist jeweils das unterste Orbital der beiden Isomere  $A_2$  (ii) und  $A_2'$  (iii) durch die beiden Valenzelektronen des Dimers doppelt besetzt. Berechnen Sie **Grundzustandsenergien für die Isomere  $A_2$  (ii) und  $A_2'$  (iii) in kJ/mol** (jegliche Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird vernachlässigt).  
**Welches ist das stabilere Isomer?**

(5)

- (c) **Zusatzaufgabe:** Eines der beiden Isomere zeigt im Absorptionsspektrum für einen **Übergang aus dem Grundzustand eine Linie bei 4390 nm**. Handelt es sich dabei um das Isomer  $A_2$  (ii) oder das Isomer  $A_2'$  (iii)? Identifizieren Sie den Übergang.  
**(Zusatzpunkte: 2)**

**Aufgabe 3 (Atomaufbau)**

(a) Wir betrachten ein Kohlenstoffatom im angeregten Zustand mit der Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$ .

(i) Geben Sie für die ungepaarten Elektronen die möglichen Werte der Quantenzahlen  $l$ ,  $m_l$ ,  $s$  und  $m_s$  an.

(1)

(ii) Bestimmen Sie im Rahmen der LS-Kopplung die möglichen Werte für die Quantenzahlen des Gesamtdrehimpulses  $L$  and des Gesamtspins  $S$ .

(1)

(iii) Geben Sie alle möglichen Termsymbole in der LS-Kopplung an sowie die Entartung der entsprechenden Zustände.

(3)

(iv) **Zusatzaufgabe:** Berechnen Sie für den Term  ${}^3F_3$  den Wert des Gesamtspins und des Gesamtdrehimpulses (Einheiten nicht vergessen!).

(Zusatzpunkt: 1)

- (b) Wir betrachten nun ein Kohlenstoffatom mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

(i) Ermitteln Sie die möglichen Terme im Rahmen der LS-Kopplung. **(5)**

- (ii) **Zusatzaufgabe:** Warum sind einige der in Aufgabe 2 (a) (ii) gefundenen Terme nicht erlaubt?

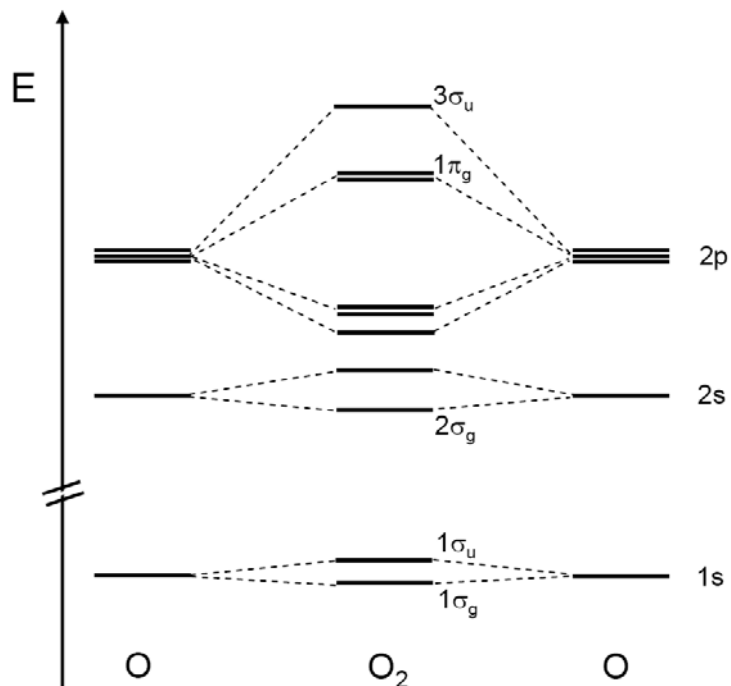
**(Zusatzpunkte: 2)**

**Aufgabe 4 (Chemische Bindung)**

(a) MO-Diagramm von Disauerstoff ( $O_2$ ).

(3)

- (i) Vervollständigen Sie das folgende MO-Energiediagramm für die Grundzustandselektronenkonfiguration von  $O_2$ . Besetzen Sie dazu die Atom- und Molekülorbitale mit Elektronen und ergänzen Sie die fehlenden MO-Bezeichnungen.



- (ii) Wie ändern sich Bindungsdissoziationsenergie, Gleichgewichtsabstand und Schwingungsfrequenz, wenn ein Elektron aus dem  $1\pi_g$ -Orbital entfernt wird?

**Bindungsdissoziationsenergie:**    wird größer ( )            wird kleiner ( )            bleibt etwa gleich ( )

**Gleichgewichtsabstand:**    wird größer ( )            wird kleiner ( )            bleibt etwa gleich ( )

**Schwingungsfrequenz:**    wird größer ( )            wird kleiner ( )            bleibt etwa gleich ( )

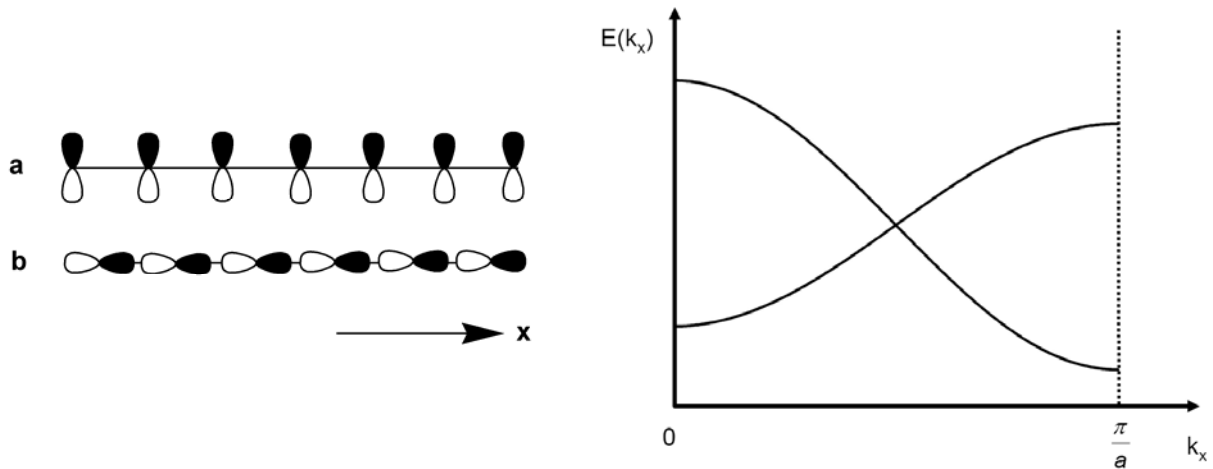
- (iii) **Zusatzaufgabe:** Welches Termsymbol charakterisiert den elektronischen Grundzustand des  $O_2$ -Moleküls?

( )  $1\Sigma_g^+$             ( )  $3\Sigma_g^-$             ( )  $2\Pi_u$             ( )  $1\Delta_g$

(Zusatzpunkt: 1)



(b) Ordnen Sie die Bänder im Bandstrukturdiagramm den beiden (unendlich ausgedehnten) linearen Anordnungen von  $p_z$  bzw.  $p_x$ -Orbitalen zu! (1)



**Zusatzaufgabe:** Wie nennt man den Punkt  $k_x = 0$ ?

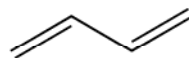
**(Zusatzpunkt: 1)**

(c) Welches der abgebildeten  $\pi$ -Systeme wird durch die topologische Matrix beschrieben?

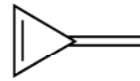
$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$



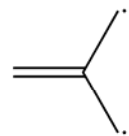
a



b



c

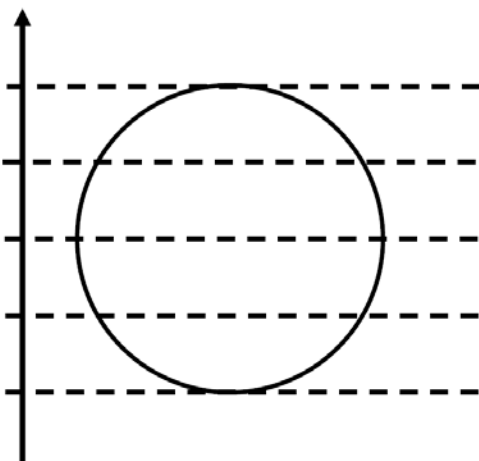


d

(1)

(d) Bestimmen Sie mit Hilfe der FROSTschen Methode näherungsweise die Hückel-Energieeigenwerte  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  und  $\epsilon_3$  des Cyclopropenyl-Ions! Vervollständigen Sie dazu das folgende Diagramm:

(2)



(e) Berechnen Sie mit Hilfe der HMO-Methode die Hückel-Energieeigenwerte  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  von Ethen und zeichnen Sie ein  $\pi$ -MO-Energiediagramm. Berechnen und skizzieren Sie außerdem die beiden normierten  $\pi$ -Molekülorbitale  $\psi_1$  und  $\psi_2$ !

(5)

**Aufgabe 5 (Chemische Reaktionskinetik)**

(a) Die Pyrolyse von Acetaldehyd ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) folgt dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = -k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Integrieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz und leiten Sie einen Ausdruck für die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  als Funktion der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und der Anfangskonzentration  $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$  ab!

(6)

(b) Für die Decarboxylierung von Trichloressigsäure  $\text{Cl}_3\text{CCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CHCl}_3$  wurden die folgenden Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung gefunden:

$T$ in K	363	353
$k$ in $\text{s}^{-1}$	$3.11 \cdot 10^{-4}$	$7.62 \cdot 10^{-5}$

Berechnen Sie die Aktivierungsenergie der Reaktion sowie die Geschwindigkeitskonstante bei 333 K!

(4)

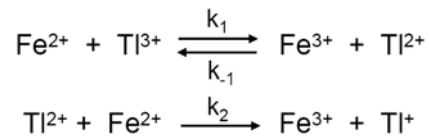
**Zusatzaufgabe:** Eine Probe eines radioaktiven Stoffes habe eine Halbwertszeit von 5 Jahren. Nach welcher Zeit sind 75% dieser Probe zerfallen?

5 Jahre       7.5 Jahre       10 Jahre       15 Jahre

(Zusatzpunkt: 1)

**6. Aufgabe (Reaktionsmechanismen)**

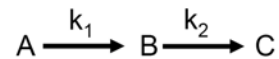
(a) Die Redoxreaktion  $2 \text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^+$  verläuft nach dem Mechanismus:



$\text{Tl}^{2+}$  ist ein kurzlebige Intermediat, auf das das Quasistationaritätsprinzip angewendet werden kann. Leiten Sie unter dieser Voraussetzung das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion her! Unter welchen Bedingungen verläuft die Reaktion nach 1. Ordnung bezüglich  $[\text{Fe}^{2+}]$ ?

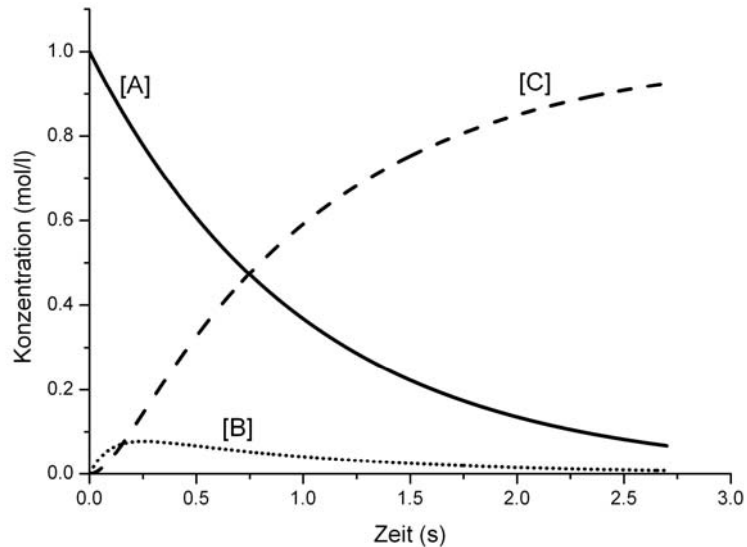
(6)

(b) Das Diagramm zeigt die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer einer Folgereaktion



als Funktion der Zeit. Geben Sie an, wie sich die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen zueinander verhalten:

- $k_1 = k_2$      
   $k_1 = -k_2$      
   $k_1 < k_2$      
   $k_1 > k_2$ 
(1)



Welcher Teilschritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt? (1)

**Zusatzaufgabe:** Wie verläuft die Kurve für [C], wenn die beiden Geschwindigkeitskonstanten vertauscht werden, d.h.,  $A \rightarrow B$  läuft mit  $k_2$  und  $B \rightarrow C$  mit  $k_1$  ab? Tragen Sie die entsprechende Kurve in die Abbildung ein!

(Zusatzpunkt: 1)

**Zusatzblatt**

**Zusatzblatt**