

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

Matrikelnummer:.....

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

---

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

WS 2007/2008 am 15.04.2008

---

**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

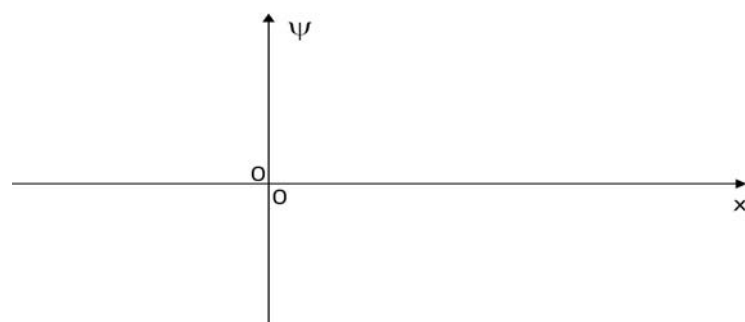
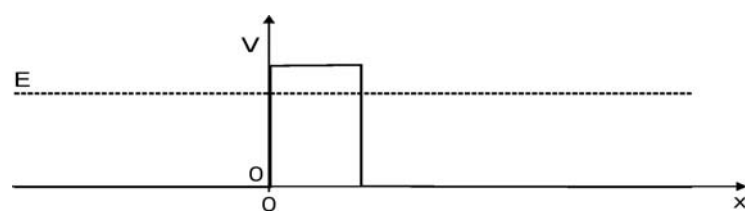
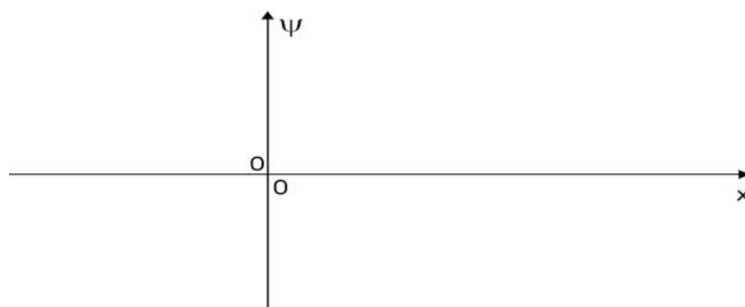
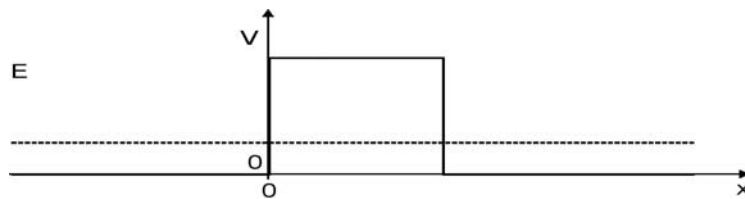
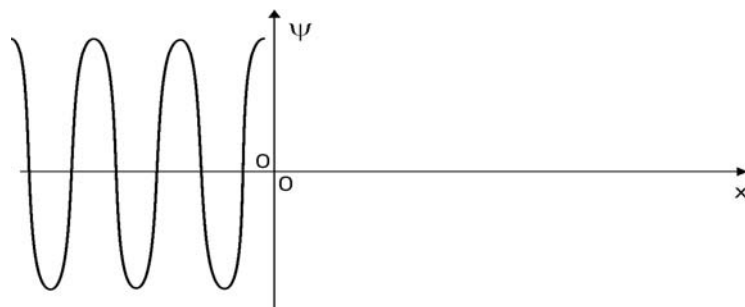
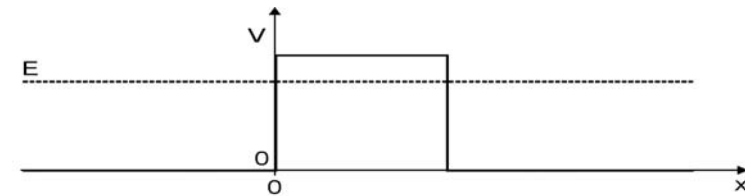
Aufgabe	1	2	3	4	5	6
Punkte	max. 8P	max. 12P	max. 10P	max. 10P	max. 10P	max. 10P

**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 (Allgemeine Quantenmechanik: Tunneleffekt)**

- (a) Ein Elektron tunnelt durch die unten dargestellten Energiebarrieren. Vervollständigen Sie die eingezeichneten Wellenfunktionen. Achten Sie auf die korrekte Darstellung der Details, wie der Steigung der Wellenfunktionen an den Grenzen zur Barriere, der Wellenlänge und den Verlauf der Amplituden im Vergleich zueinander. (3 P)



(b) Nehmen Sie nun an, die Barriere sei unendlich dick und über den gesamten positiven Bereich (d.h.  $x \geq 0$ ) ausgedehnt. Der Verlauf der Wellenfunktion in der Barriere ist beschrieben durch:  $\psi(x) = Ne^{-\kappa \cdot x}$ . Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo in der Barriere ( $x \geq 0$ ) anzufinden, sei auf 1 normiert.

Berechnen Sie einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einem Teilbereich der Barriere zwischen 0 und  $a$  anzufinden. (2 P)

(c) Nehmen Sie wiederum an, die Barriere sei unendlich dick und über den gesamten positiven Bereich (d.h.  $x \geq 0$ ) ausgedehnt. Berechnen Sie unter Zugrundelegung der in (b) angegebenen Wellenfunktion einen Ausdruck für die mittlere Eindringtiefe. (2 P)

Hilfe:  $\int xe^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1)$

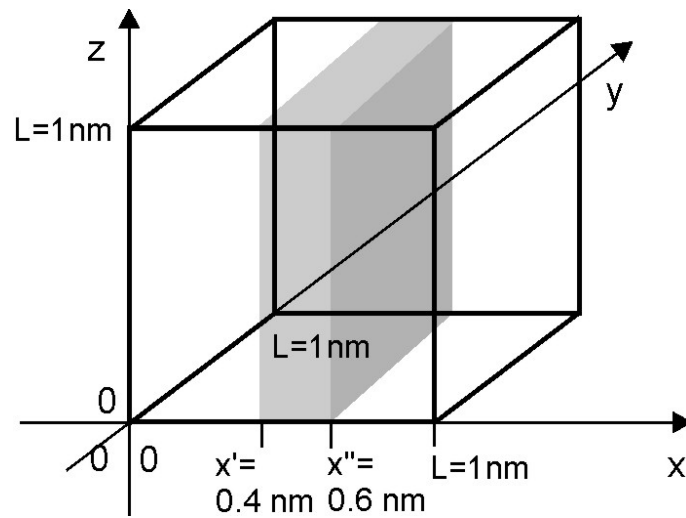
(d) Für ein Proton wäre die Eindringtiefe in die Barriere

grösser       kleiner

als für das Elektron. (1 P)

**Aufgabe 2 (Teilchen im Kasten)**

Wir betrachten ein Elektron in einem **würfelförmigen, dreidimensionalen Kasten** mit unendlich hohen Wänden und einer **Kantenlänge von  $L = 1.0 \text{ nm}$** .



(a) Zeichnen Sie in einem Energieniveaudiagramm der ersten drei Energieniveaus ein. Geben Sie deren Lage in Einheiten von  $h^2/8mL^2$  an und deren Entartung an. (3P)

(b) Berechnen Sie die Wellenlänge für eine Anregung des Elektrons aus dem Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand im Kasten. (2P)

(c) Geben Sie die Grundzustandswellenfunktion für das Elektron an. (2P)

(d) Berechnen Sie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Intervall

$$x' = 0.4 \text{ nm} < x < x'' = 0.6 \text{ nm, (s. Skizze)}$$

$$0 \text{ nm} \leq y \leq 1.0 \text{ nm,}$$

$$0 \text{ nm} \leq z \leq 1.0 \text{ nm.}$$

$$\text{Hilfe: } \int \sin^2 ax dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4a} \sin 2ax \quad (4P)$$

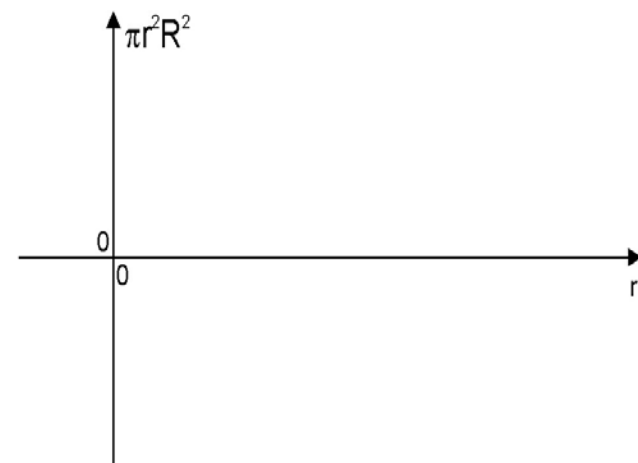
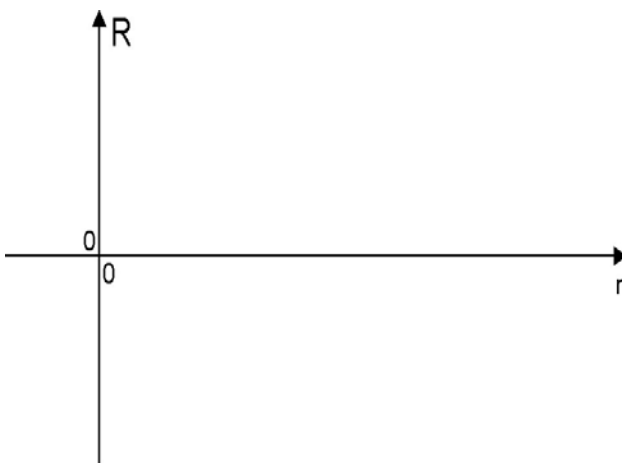
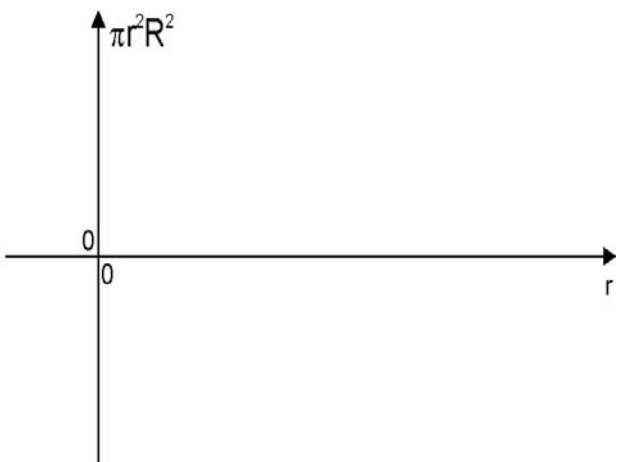
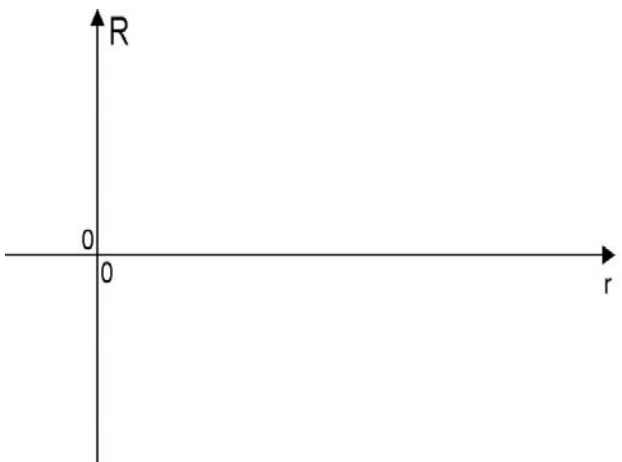
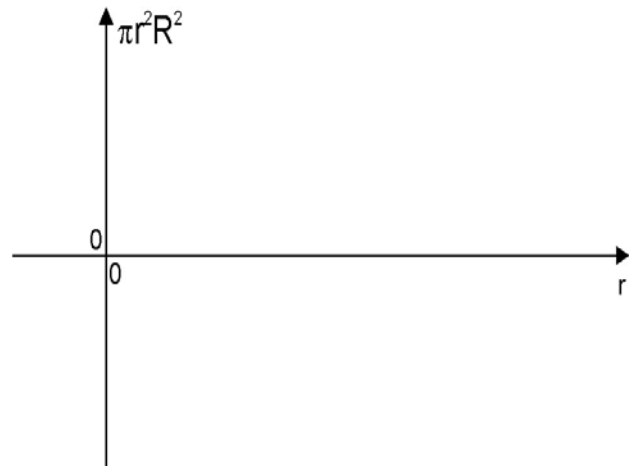
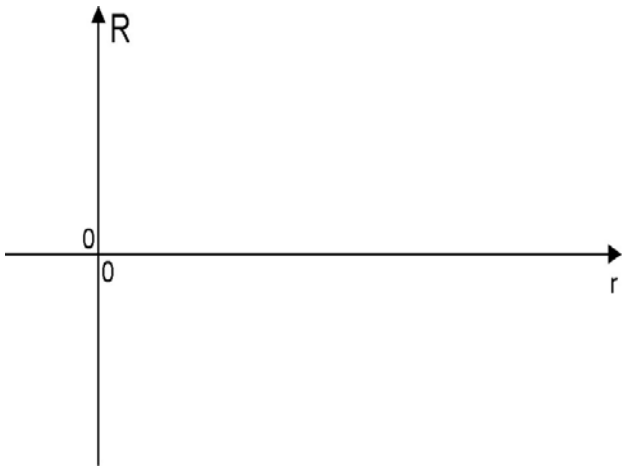
(e) Im Vergleich zum Grundzustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des in (d) angegebenen Raumbereiches im zweiten angeregten Zustand (1P)

größer                       kleiner                       gleich.

(f) Schätzen Sie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb des in (d) angegebenen Raumbereiches für einen sehr hoch angeregten Zustand mit den Quantenzahlen  $n_x = n_y = n_z = 10^7$  ab. Welches Prinzip können Sie anwenden? (Zusatzpunkte: 2P)

**Aufgabe 3 (Atomaufbau)**

- (a) Skizzieren Sie den Radialanteil  $R(r)$  und die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung  $4\pi r^2 R(r)^2$  der atomaren Wellenfunktionen 3s, 3p und 4f. (3P)



(b) Überführen Sie die beiden komplexen p-Orbitale

$$p^+ = Nre^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \vartheta e^{i\varphi} \quad \text{und} \quad p^- = Nre^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$$

in reelle Orbitale  $p_x$  und  $p_y$ . (2P)

(c) Die p-Orbitale aus (b) sind Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators  $\hat{l}_z$  zu folgenden Eigenwerten: (2P)

	Eigenfunktion		Eigenwert
$p_x$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	_____
$p_y$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	_____
$p^+$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	_____
$p^-$	<input type="checkbox"/> ja	<input type="checkbox"/> nein	_____

- (d) Wir betrachten ein leichtes Be-Atom in einem hoch angeregten Zustand mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 4f^1 5f^1$ . Ermitteln Sie innerhalb der LS-Kopplung alle möglichen Terme und geben Sie die Termsymbole sowie deren Entartung an. (3 P)

- (e) In Gegensatz zur Konfiguration  $1s^2 4f^1 5f^1$  ist innerhalb der LS-Kopplung für die Konfiguration nur ein Termsymbol mit  $L = 6$  möglich. Welches Termsymbol ist das? Erklären Sie, warum der andere Term mit  $L = 6$  aus Aufgabe (b) in diesem Falle nicht existiert! (3 Zusatzpunkte)

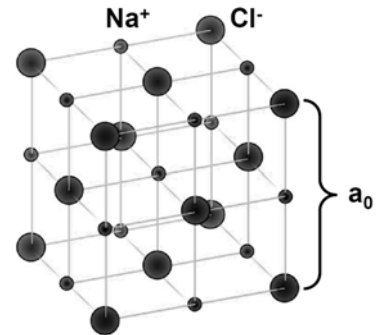


**4. Aufgabe (Ionische Bindung)**

(a) Berechnen Sie die Gitterenergie  $\Delta U_g(\text{NaCl})$  von Natriumchlorid mit Hilfe eines thermodynamischen Kreisprozesses (Born-Haber-Kreisprozess). Verwenden Sie dazu die unten angegebenen Daten und skizzieren Sie den Kreisprozess mit den entsprechenden Reaktionsschritten. (5P)

Bildungsenthalpie von NaCl: $\Delta H_B(\text{NaCl})$	Sublimationsenthalpie von Na: $\Delta H_S(\text{Na})$	Ionisierungsenergie von Na: $IE(\text{Na})$	Dissoziationsenergie von $\text{Cl}_2$ : $\Delta H_{\text{diss}}(\text{Cl}_2)$	Elektronenaffinität von Cl: $EA(\text{Cl})$
-411 kJ/mol	+109 kJ/mol	+496 kJ/mol	+242 kJ/mol	+361 kJ/mol

- (b) Berechnen Sie den Coulomb-Anteil der Gitterenergie von NaCl. Die Gitterkonstante  $a_0$  von NaCl beträgt  $5.6402 \text{ \AA}$ , die Madelungkonstante  $1.74756$ . Hinweis: Beachten Sie bei der Berechnung von  $r_0$  die untenstehende Skizze des NaCl-Gitters. (4P)



- (c) Nennen Sie zwei Energiebeiträge, die für die Differenz zwischen der thermodynamischen Gitterenergie und dem Coulomb-Anteil der Gitterenergie verantwortlich sind! (1P)

- (d) Zusatzaufgabe: Gasförmiges NaCl, das in Form von Ionenpaaren vorliegt, soll zu einem Ionenkristall kondensiert werden. Um welchen Faktor nimmt die Coulomb-Energie bei diesem Vorgang (näherungsweise) ab? Wie nennt man diesen Faktor und warum beschreibt er die Änderung der Coulomb-Energie nur näherungsweise? (2 Zusatzpunkte)

**5. Aufgabe (Chemische Bindung in Molekülen)**

- (a) Ordnen Sie die Moleküle  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  und  $NO$  (i) nach der Stärke der kovalenten Bindung und (ii) nach der Stärke der paramagnetischen Suszeptibilität (proportional zur Anzahl der ungepaarten Elektronen). Begründen Sie Ihre Antwort mit Hilfe eines MO-Diagramms. (4P)

- (b) Berechnen Sie mit Hilfe der HMO-Methode die Hückel-Energieeigenwerte  $\varepsilon_i$  des Cyclopropenyl-Ions ( $C_3H_3^+$ ). Berechnen Sie außerdem die Koeffizienten des  $\pi$ -Molekülorbitals  $\psi_1$ , das zum niedrigsten Energieeigenwert  $\varepsilon_1$  gehört, und normieren Sie diese Wellenfunktion. (Hinweis: Sollte Ihnen das Auffinden der Nullstellen der kubischen Gleichung mathematische Schwierigkeiten bereiten, nehmen Sie die FROSTsche Methode zu Hilfe.)

(6P)

(c) Zusatzaufgabe: Geben Sie an, zu welchen konjugierten  $\pi$ -Systemen die folgenden Hückel-Matrizen gehören: (1,5 Zusatzpunkte)

$$(i) \begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix} \quad (ii) \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \quad (iii) \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

**6. Aufgabe (Chemische Reaktionskinetik)**

(a) Bei einer Reaktion wird festgestellt, dass die Halbwertszeit unabhängig von der Ausgangskonzentration ist und dass nach 4 h noch 25% des Ausgangsstoffes vorhanden sind. Nach welcher Zeit sind nur noch 10% des Ausgangsstoffes vorhanden? (5P)

(b) Die Bildung eines Produktes P aus den Edukten A und B verlaufe über ein Zwischenprodukt Z. Dieses kann wieder in A und B zerfallen oder P bilden. Die Rückreaktion von P nach Z sein vernachlässigbar langsam. Die anderen Geschwindigkeitskonstanten seien derart, dass Z stets in sehr kleiner Konzentration vorliegt.

Stellen Sie eine Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung von P auf, die es gestattet,  $\frac{d[P]}{dt}$  aus den jeweiligen Konzentrationen [A] und [B] zu ermitteln.

(5P)

(c) Zusatzaufgabe: Welche Beobachtungen, die häufig bei unimolekularen Zerfallsreaktionen gemacht werden, können durch den Lindemann-Mechanismus erklärt werden?

(1 Zusatzpunkt)

**Zusatzblatt**