

Klausur
Bachelorstudiengang CBI / LSE
Prüfung Modul Physikalische Chemie und Thermodynamik
Physikalische Chemie

25.03.2010

Name: _____

Vorname: _____

geb. am: _____ **in:** _____

Studienfach: _____

Matrikelnummer: _____

Unterschrift: _____

Für die Beantwortung der Fragen verwenden Sie bitte den freigelassenen Raum, notfalls die Rückseite des Blattes sowie die Ersatzblätter. Soweit Erklärungen gefordert sind, schreiben Sie in Stichworten. Die in Klammern gesetzten Zahlen geben die Punktzahl an, die Sie bei erschöpfender Antwort auf die Frage erhalten. Die Kästchen am rechten Rand lassen Sie bitte frei.

Irgendwelche Hilfsmittel (Skripten, Bücher, etc.) sind nicht zugelassen!

Rydberg-Konstante $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht 13.60 eV)

Lichtgeschwindigkeit $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Elementarladung $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

Plancksche Konstante $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$

Bohrscher Radius $a_0 = 52.92 \text{ pm}$

Masse Proton $m_p = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ($\approx \text{amu}$)

Masse des Elektrons $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Dielektrizitätskonst. d. Vak. $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Gaskonstante $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Dieses Feld nicht beschriften!

A1	A2	A3	A4	A5	A6
10 P	9 P	9 P	8 P	15 P	9 P

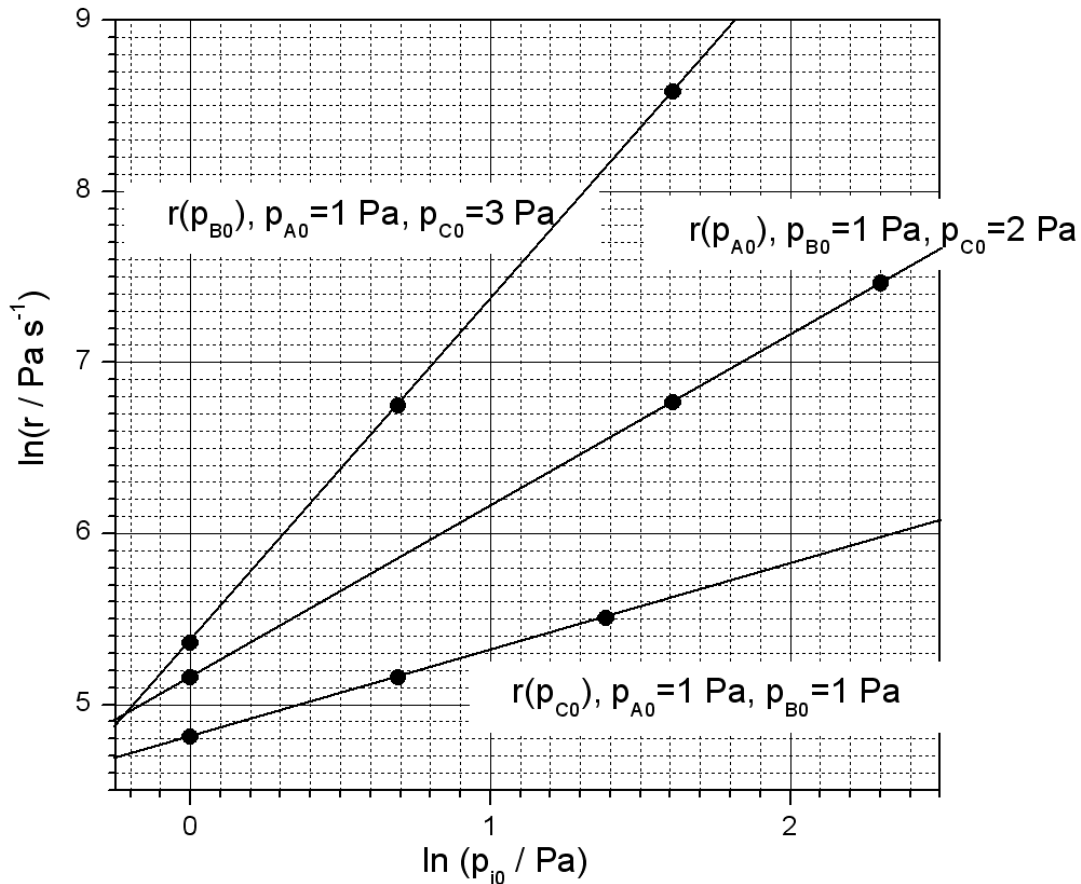
Ges.: 60P

Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (9 P)

Die Reaktion dreier Gase A, B und C zu Produkt P folgt dem formalen Geschwindigkeitsgesetz:

$$r = \frac{dp_P}{dt} = k \cdot p_A^{n_A} \cdot p_B^{n_B} \cdot p_C^{n_C}$$

Die Reaktionsordnungen und Kinetik wurde nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten untersucht. Folgende Messdaten wurden gewonnen:



- (a) Erläutern Sie das Verfahren der Anfangsgeschwindigkeiten zur Bestimmung der Reaktionsordnung. Welche Größen müssen Sie gegeneinander auftragen, um die Teilordnungen in A und B zu bestimmen? (3 P)

(b) Bestimmen Sie die Teilordnungen in A, B und C aus den abgebildeten Daten. (3 P)

(c) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k . Geben Sie diese mit Einheit an. (4 P + 1 ZP)

(d) Handelt es sich bei der Reaktion um eine Elementarreaktion oder läuft sie nach einem komplexeren Mechanismus ab? Begründung! (1 Zusatzpunkt)

Aufgabe 2 (Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten) (9P)

Wir betrachten die monomolekulare thermische Zersetzung eines Eduktes A, das in zwei Produkte B₁ und B₂ zerfallen kann. Für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor wurden folgende Werte gemessen:

	A [s ⁻¹]	E _a [kJmol ⁻¹]
Zerfall zu B ₁ :	5×10 ¹⁴	123
Zerfall zu B ₂ :	5×10 ¹²	91

- (a) Skizzieren Sie für die beiden konkurrierenden Reaktionen qualitativ die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in Form einer Arrhenius-Auftragung in einer gemeinsamen Skizze (Achsen und eingezeichnete Funktionen bezeichnen, beide Kurven in einer Skizze(!), keine Zahlenwerte). (4 P)

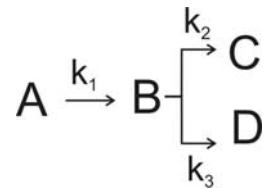
(b) In welchem Temperaturbereich ist die Selektivität für B₂ definiert als

$$S_2 = \frac{r_2}{r_1 + r_2} \quad (r_{1,2}: \text{Reaktionsrate zu B}_1 \text{ bzw. B}_2) \text{ größer als } 90 \%. \quad (5 \text{ P} + 1$$

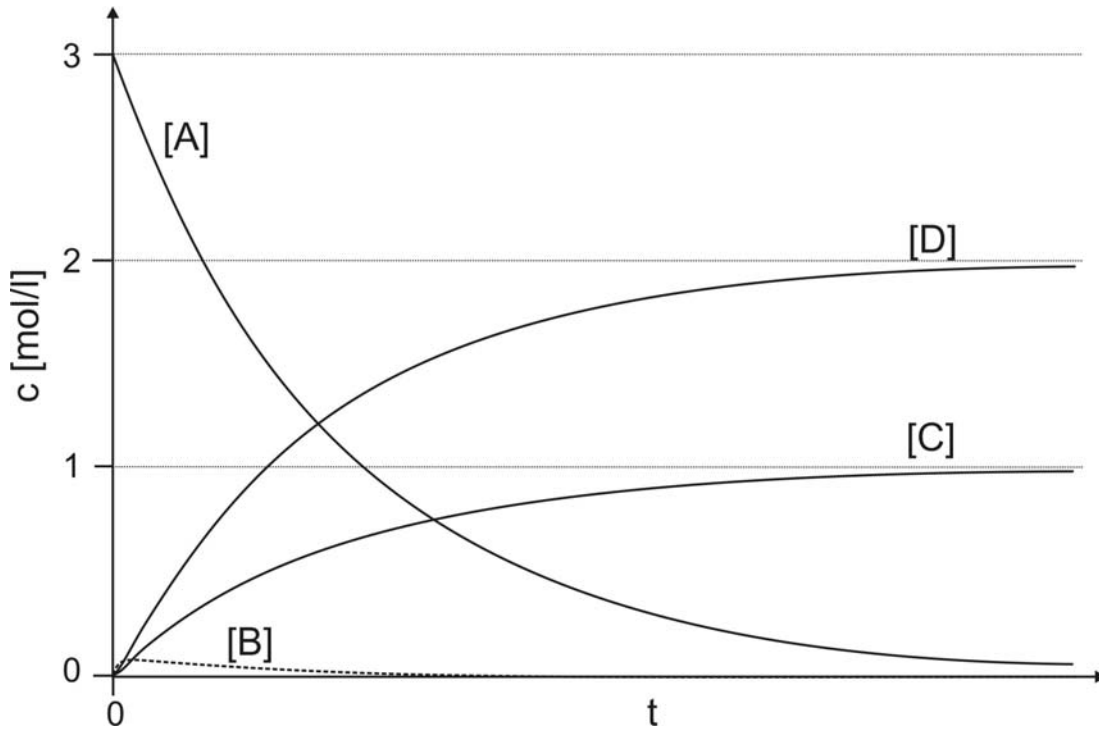
Zusatzpunkt)

Aufgabe 3 (9 P)

Folgendes Reaktionsreaktionsschema beschreibt eine Folgereaktion:



Das untenstehende Diagramm zeigt den zugehörigen zeitlichen Konzentrationsverlauf von A, B, C und D:



(a) Geben Sie Geschwindigkeitsgesetze für die Konzentrationsänderungen von A, B, C und D an. (3 P)

(b) Welche der folgenden Aussagen sind richtig? (bitte ankreuzen) (2 P):

- $k_1 \ll k_2$ $k_1 \gg k_2$ $k_1 \ll k_3$
 $k_1 \gg k_3$ $k_2 > k_3$ $k_2 < k_3$

(c) Welche Näherung können Sie anwenden? (1 P)

(d) Welcher Teilschritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt? (1 P)

(d) Berechnen Sie mittels der Näherung aus (c) das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung der Produkte C und D. (2 P)

Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik) (8 P)

- (a) Die Funktionen f_A und f_B sind **Eigenfunktionen** des Operators \hat{O} zu den Eigenwerten A und B . Welche der folgenden Funktionen sind dann auf jeden Fall auch Eigenfunktionen von \hat{O} (bitte ankreuzen): (2P)

f_B^2 $2f_A + 3f_B$ $\sqrt{f_A}$ $f_A - 2f_B$

- (b) Berechnen Sie den **Erwartungswert** des Impulses über folgende Wellenfunktion: $\psi = A \cdot e^{-i2kx}$. (Rechnung notwendig!). (1 P)
Wie hängen Impuls und kinetische Energie zusammen? Berechnen Sie die kinetische Energie für Teilchen mit der Wellenfunktion ψ . (1 P)

- (c) Welche der folgenden Aussagen sind richtig? Bitte ankreuzen! (4P)
- a. Beim Tunneffekt steigt die Eindringtiefe in die Barriere mit steigender Masse.
Richtig () Falsch ()
- b. Beim Tunneffekt steigt die Eindringtiefe in die Barriere mit steigender Barrierenhöhe.
Richtig () Falsch ()
- c. Die Komponenten des Impulses p_x und p_y können grundsätzlich gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden.
Richtig () Falsch ()
- d. Die Komponenten des Drehimpulses l_x , l_y und l_z können grundsätzlich gleichzeitig beliebig genau bestimmt werden.
Richtig () Falsch ()

e. Für ein Teilchen im Kasten ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an jedem Ort im Kasten im Grenzfall großer Quantenzahlen gleich.

Richtig () Falsch ()

f. Für ein Teilchen im zweidimensionalen quadratischen Kasten ist der erste angeregte Zustand zweifach entartet.

Richtig () Falsch ()

g. Für einen starren Rotator mit raumfester Achse ist der erste angeregte Zustand zweifach entartet.

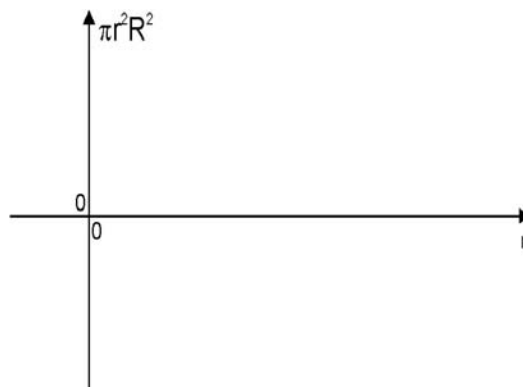
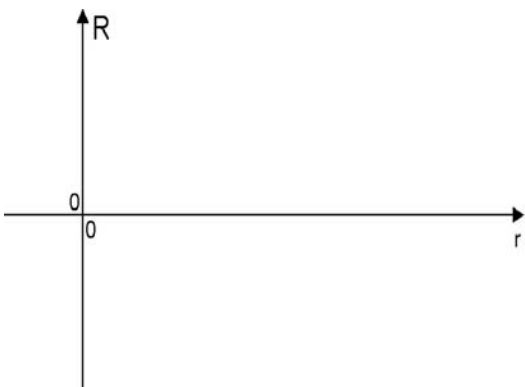
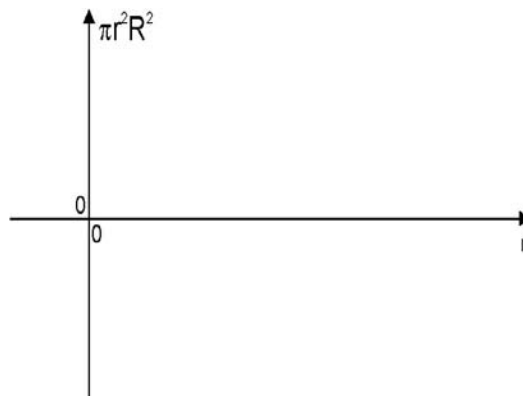
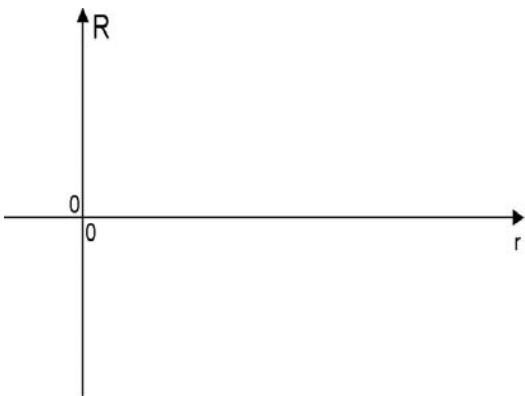
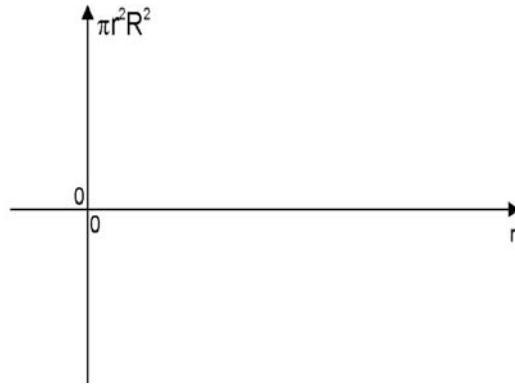
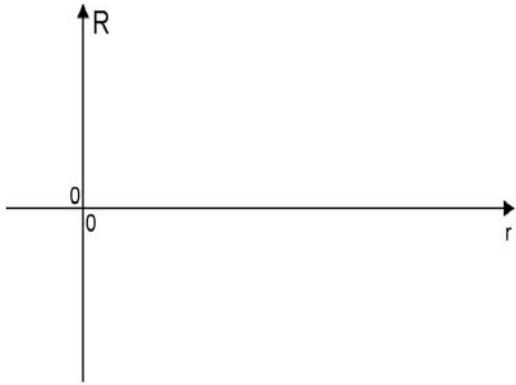
Richtig () Falsch ()

h. Für einen starren Rotator mit raumfreier Achse ist der erste angeregte Zustand zweifach entartet.

Richtig () Falsch ()

Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (15 P)

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



- (b) Bestimmen Sie die möglichen Termsymbole für ein angeregtes C-Atom in der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^1 3d^1$. (3P)
- (c) Welche der Übergänge in die angeregten Zustände aus (b) sind vom elektronischen Zustand $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1 {}^1S_0$ aus erlaubt (betrachtet werden nur elektrische Dipolübergänge). Falls Übergänge verboten sind, erklären Sie warum (Stichworte) (4P)

- (d) Skizzieren sie ein MO-Diagramm des Moleküliions NO^- im Grundzustand. Bezeichnen Sie die MO-Orbitale vollständig und besetzen Sie diese mit Elektronen. (4 P)
- (e) Welche Atomorbitale liegen bei niedrigerer Energie, die des Sauerstoffatoms oder die des Stickstoffatoms? Warum? (Stichwort). (1 P)
- (f) Geben Sie das Termsymbol für das NO^- -Molekülion im Grundzustand an. (1 Zusatzpunkt)

Aufgabe 6 (Spektroskopie) (9 P)

- (a) Welche der folgenden Moleküle zeigen ein Rotationsabsorptionsspektrum (RA) bzw. ein Rotationsramanspektrum (RR)? (4 P)

H ₂ :	RA ()	RR ()
HF:	RA ()	RR ()
cis-C ₂ H ₂ Cl ₂	RA ()	RR ()
trans-C ₂ H ₂ Cl ₂	RA ()	RR ()
trans-C ₂ H ₂ ClF	RA ()	RR ()
CCl ₄ :	RA ()	RR ()
CCl ₃ Br:	RA ()	RR ()

- (b) Wir betrachten das Schwingungsrotationsspektrum von H⁷⁹Br in der Gasphase. Folgende Daten sind gegeben:

Kraftkonstante der Bindung: $k = 382 \text{ N/m}$

Bindungslänge: $d = 141 \text{ pm}$

Berechnen Sie (4 P)

- die reduzierte Masse μ des HBr-Moleküls
- das Trägheitsmoment I
- die Rotationskonstante B [Angaben in der Einheit cm^{-1}]
- die Schwingungswellenzahl ν_0 [Angaben in der Einheit cm^{-1}]

- (c) Skizzieren Sie ein Energiediagramm der unteren Schwingungsrotationsniveaus des HBr-Moleküls (zwei Schwingungszustände mit jeweils drei Rotationsniveaus). Geben Sie jeweils die Schwingungswellenzahlen für den ersten Übergang im P- bzw. R-Zweig an. (2 P + 2 ZP)

Zusatzblatt