

Klausur
Bachelorstudiengang CBI / LSE

Physikalische Chemie

27.09.2010

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
11 P	8 P	8 P	6 P	16 P	11 P

Ges.: 60P

Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (11 P)

Für die Zersetzung eines Gases A wurde, startend von einem Partialdruck von 11.5 Pa (bei $t = 0$ s), eine Halbwertszeit von 7.2 s gemessen.

(a) Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (in der Einheit Pa/s) unter der Annahme, dass die Reaktion einer Kinetik **erster** Ordnung folgt! (4 P)

(b) Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (in der Einheit Pa/s) unter der Annahme, dass die Reaktion einer Kinetik **zweiter** Ordnung folgt! (4 P)

(c) Bei der Zeit $t = 6 \text{ s}$ wird ein Partialdruck von 6.27 Pa gemessen. Verläuft die Reaktion nach einer Kinetik erster oder zweiter Ordnung? (2 P)

(d) Welche Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung kennen Sie?
Antwort in kurzen Stichworten! (1 P + 2 ZP)

Aufgabe 2 (Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten) (8 P)

Wir betrachten zwei Zersetzungsreaktionen:



Die Reaktion zu P zeigt einen präexponentiellen Faktor, der um den Faktor 10 größer ist als derjenige für die Reaktion zu Q, jedoch auch eine größere Aktivierungsenergie, so dass die Geschwindigkeitskonstanten bei einer Temperatur von 350 K für beide Reaktionen identisch sind. Die Aktivierungsenergie für die Reaktion zu Q beträgt 105 kJ/mol.

(a) Skizzieren Sie in einem gemeinsamen Arrheniusdiagramm die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten. (2 P)

(b) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie für die Reaktion zum Produkt P. (4 P)

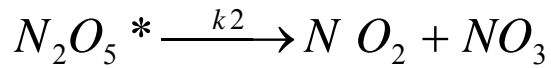
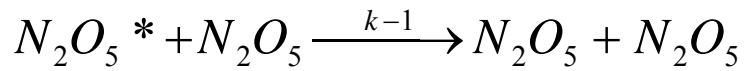
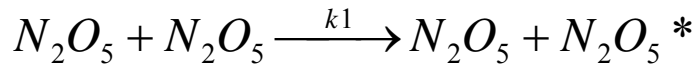
(c) Die Selektivität S zum Produkt Q ist definiert als:

$$S = \frac{r_Q}{r_Q + r_P} = \frac{k_Q}{k_Q + k_P}.$$

Wie verläuft die Selektivität als Funktion der Temperatur? Welche Grenzwerte werden bei niedrigen bzw. hohen Temperaturen erreicht? Skizzieren Sie den Verlauf von S als Funktion der Temperatur! (2 P + 2 ZP)

Aufgabe 3 (Komplexe Reaktionsmechanismen) (8 P)

Der Zerfall von Distickstoffpentoxid verläuft nach folgendem Mechanismus (Lindemann-Mechanismus; *: angeregte Spezies in der Gasphase):



(a) Geben Sie die Geschwindigkeitsgleichungen für alle beteiligten Edukte, Intermediate und Produkte an. (3 P)

(b) Welche Näherung können Sie anwenden, um ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz für die Gesamtreaktion zu erhalten? Bestimmen Sie dieses Geschwindigkeitsgesetz! (2 P)

(c) Nach welcher Reaktionsordnung verläuft die Reaktion? (3 P)

Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik) (6 P)

(a) Wir betrachten einen quantenmechanischen Oszillator. Welche der folgenden Aussagen ist richtig? (4P)

- a. Für einen anharmonischen Oszillator gibt es eine unendliche Anzahl von Eigenfunktionen unterhalb der Dissoziationsenergie.
 richtig falsch
- b. Für einen anharmonischen Oszillator sinkt der Abstand der Energieeigenwerte mit steigender Schwingungsquantenzahl.
 richtig falsch
- c. Mit steigender Kraftkonstante eines harmonischen Oszillators steigt der Abstand der Energieeigenwerte.
 richtig falsch
- d. Mit steigender Schwingungsquantenzahl nähert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einen harmonischen Oszillator innerhalb des Potentials einem konstanten Wert.
 richtig falsch

(b) Die normierte 1s-Wellenfunktion des Wasserstoffatoms lautet

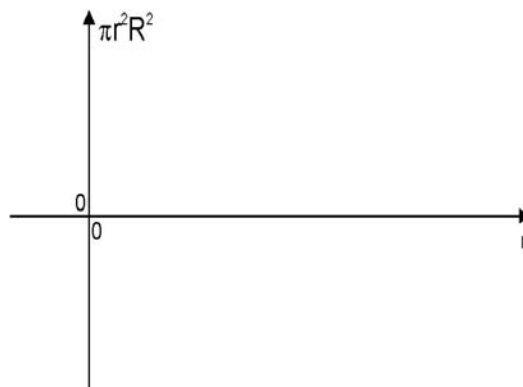
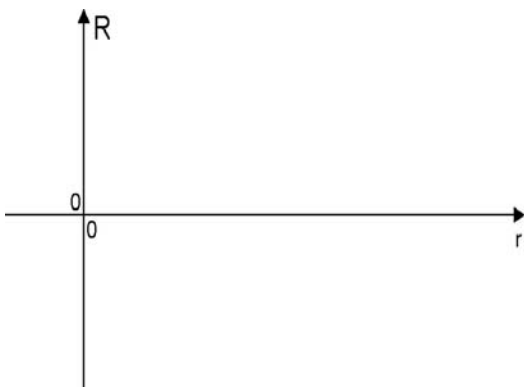
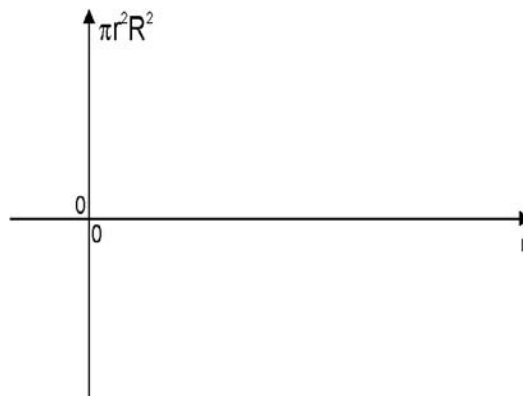
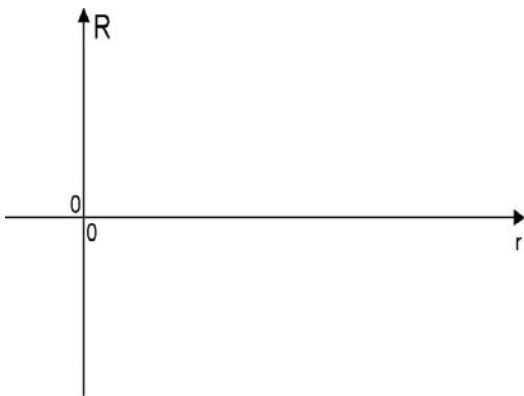
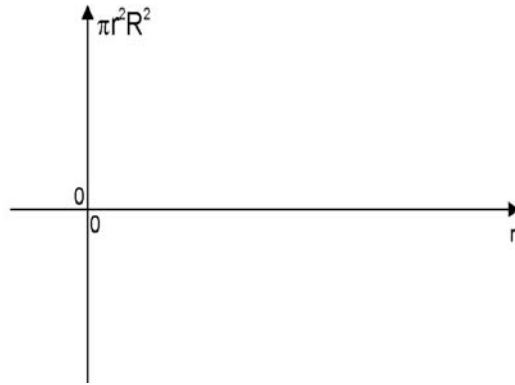
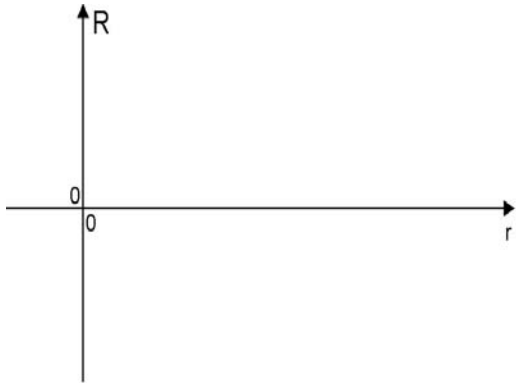
$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-r/a_0}$$

Mit welcher Wahrscheinlichkeit hält sich das Elektron in einem Abstand von weniger als a_0 um den Kern auf?

Hilfe: $\int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{3}{a^3} \right)$ (2P + 2ZP)

Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (16 P)

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



(b) Bestimmen Sie die möglichen Termsymbole für ein angeregtes H-Atom in der Konfiguration $3d^1 4d^1$. (3P)

(c) Welcher der in (b) bestimmten Terme ist derjenige mit dem größten Gesamtdrehimpuls J ? Berechnen Sie den Wert dieses Gesamtdrehimpulses! Wie groß ist die Entartung dieses Terms? (2P)

- (d) Skizzieren Sie jeweils MO-Diagramme des Molekülions NO^- und des Moleküls O_2 im Grundzustand. Bezeichnen Sie die MO-Orbitale vollständig und besetzen Sie diese mit Elektronen. (5 P)
- (e) Geben Sie die vollständigen Termsymbole für NO^- und O_2 im Grundzustand an. (2 P)
- (f) Wie könnte man schwingungsspektroskopisch zwischen den beiden ionischen Spezies NO^+ und NO^- unterscheiden? (1 P)

Aufgabe 6 (Spektroskopie) (11 P)

(a) Welche der folgenden Moleküle zeigen ein Rotationsabsorptionsspektrum (RA), Rotationsramanspektrum (RR), Schwingungsabsorptionsspektrum (SA), Schwingungsramanspektrum (SR)? (4 P)

H ₂ :	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
HF:	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
BF ₄ ⁻ (tetraedrisch)	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
BF ₃ Cl ⁻ (tetraedrisch)	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
CO ₂ :	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
C ₆ H ₆ (Benzol)	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()

(b) Für das Molekül H¹⁹F sind folgende Molekülparameter bekannt:

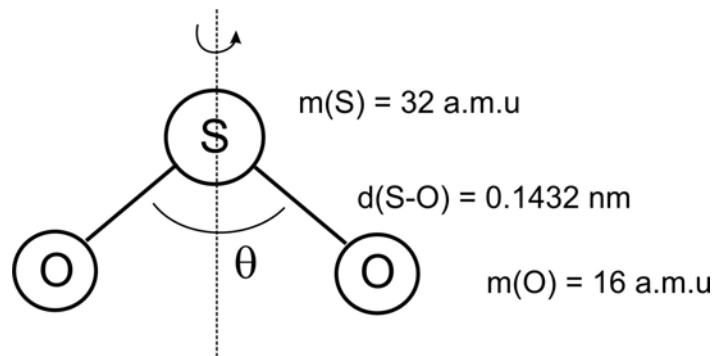
Bindungsabstand $r = 91.680 \text{ pm}$

Kraftkonstante $k = 965 \text{ N/m}$

Rotationskonstante $B = 20.956 \text{ cm}^{-1}$

Skizzieren Sie ein Energiediagramm der Schwingungs- und Rotationsniveaus und zeichnen Sie jeweils den ersten Übergang im O- und S-Zweig des Schwingungsrotations-Ramanspektrums ein. Berechnen Sie die Wellenzahl, bei der dieser Übergang beobachtet wird. (6 P)

- (b) Für das gewinkelte Molekül SO_2 wurde experimentell eine Rotationskonstante von $B = 0.344 \text{ cm}^{-1}$ bezüglich der Rotation um die Hauptachse des Moleküls bestimmt (1 P + 3 ZP):



Die Bindungslänge der SO-Bindungen beträgt 0.1432 nm. Berechnen Sie den O-S-O-Bindungswinkel θ .

Zusatzblatt

Zusatzblatt