

**Klausur**  
**Bachelorstudiengang CBI / LSE**

**Physikalische Chemie**

**23.09.2011**

**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
12 P	8 P	7 P	11 P	11 P	11 P

Ges.: 60P

**Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (12 P)**

Die Substanz A und B reagieren in Lösung zu einem Produkt C. Zur Untersuchung der Reaktionskinetik werden zwei Experimente durchgeführt. Es werden jeweils folgende Mischungen angesetzt:

(1) 10 ml Lösung von A, 0.010 mol/l + 30 ml Lösung von B, 0.500 mol/l + 10 ml reines Lösungsmittel

(2) 20 ml Lösung von A, 0.010 mol/l + 30 ml Lösung von B, 0.500 mol/l

Die Reaktion wird spektralphotometrisch verfolgt. Folgende Extinktionswerte E werden als Funktion der Zeit gemessen, bei einer Wellenlänge, bei der nur Substanz A eine Absorption zeigt (Zur Hilfe: Die Extinktion ist nach dem Lambert-Beerschen Gesetz proportional zur Konzentration!):

Experiment	Zeit / s	Extinktion
(1)	0.0	0.1000
	10.0	0.0992
(2)	0.0	0.2000
	10.0	0.1968

(a) Berechnen Sie die Konzentrationen von A bei den beiden Experimenten, jeweils nach 0 s und nach 10 s (4 P).

(b) Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion für die beiden Experimente. (2 P)

(c) Erläutern Sie das Verfahren zur Bestimmung der Bestimmung der Reaktionsordnung anhand der Anfangsgeschwindigkeiten (2 P)

(d) Bestimmen Sie die Teilordnung der Reaktion in A. (1 P)

(e) Die Teilordnung der Reaktion in B ist 1. Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante (Einheiten nicht vergessen!) (2 P)

- (f) Berechnen Sie die Konzentration von A in Experiment (1) nach 1000 s. Welche Vereinfachung ergibt sich daraus, dass B in großem Überschuss eingesetzt wurde? (1 P + 2 ZP)

**Aufgabe 2 (Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten) (8 P)**

Die Reaktion eines Eduktes E nach einer Reaktion erster Ordnung führt zu drei möglichen Produkten A, B und C:



Für die drei Reaktionen wurden folgende Aktivierungsparameter gemessen:

	$E_a$ [kJ/mol]	$A$ [1/s]
(1)	105	$5 \times 10^{13}$
(2)	115	$2 \times 10^{14}$
(3)	125	$1 \times 10^{15}$

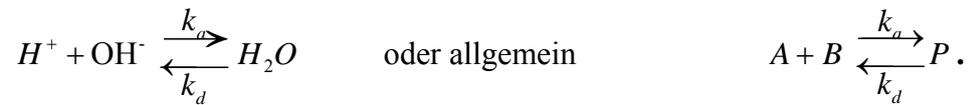
Es gibt einen Temperaturbereich in dem das Produkt B das Hauptprodukt ist.

(a) Skizzieren Sie schematisch in einem gemeinsamen Arrheniusdiagramm die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (3 P).

(b) Berechnen Sie das Temperaturintervall, in dem B das Hauptprodukt der Reaktion ist (5 P).

**Aufgabe 3 (Komplexe Reaktionsmechanismen, Relaxation) (7 P)**

Die Ionenrekombination in Wasser erfolgt nach der Reaktionsgleichung



- (a) Geben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Bildung und den Verbrauch der verschiedenen Reaktanden A, B und P an. (3 P)

- (b) Die Geschwindigkeit der Ionenrekombination in reinem Wasser wurde mittels der Relaxationsmethode bestimmt. Skizzieren Sie schematisch den Konzentrationsverlauf der Reaktanden in dem Experiment. (2 P)

(c) Leiten Sie einen Ausdruck für die Relaxationszeit für das Reaktionssystem her. (2P + 2 ZP)

(d) *Nur für die Experten:* Bei 296 K wurde in reinem Wasser eine Relaxationszeit von 37  $\mu\text{s}$  gemessen. Ermitteln Sie  $k_a$  mit Hilfe des Ionenproduktes des Wassers  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2\text{l}^{-2}$ . Die Konzentration des Wasser in reinem Wasser ist  $[\text{H}_2\text{O}] = 55.5 \text{ mol l}^{-1}$ . (3 ZP)

**Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik) (11 P)**

(a) Welche der folgenden quantenmechanischen Aussagen ist richtig? (2P)

1. Für Teilchen in einem würfelförmigen, dreidimensionalen Kasten ist der Grundzustand entartet.

richtig  falsch

2. Für ein Teilchen in einem zweidimensionalen, quadratischen Kasten ist der erste angeregte Zustand entartet.

richtig  falsch

3. Mit steigender Kraftkonstante eines harmonischen Oszillators steigt die Nullpunktsenergie.

richtig  falsch

4. Mit steigender Schwingungsquantenzahl nähert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einen harmonischen Oszillator einem konstanten Wert.

richtig  falsch

5. Mit steigender Schwingungsquantenzahl nähert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einen harmonischen Oszillator dem klassischen Wert.

richtig  falsch

6. Die Energieeigenwerte für einen starren Rotator mit raumfester Achse sind äquidistant.

richtig  falsch

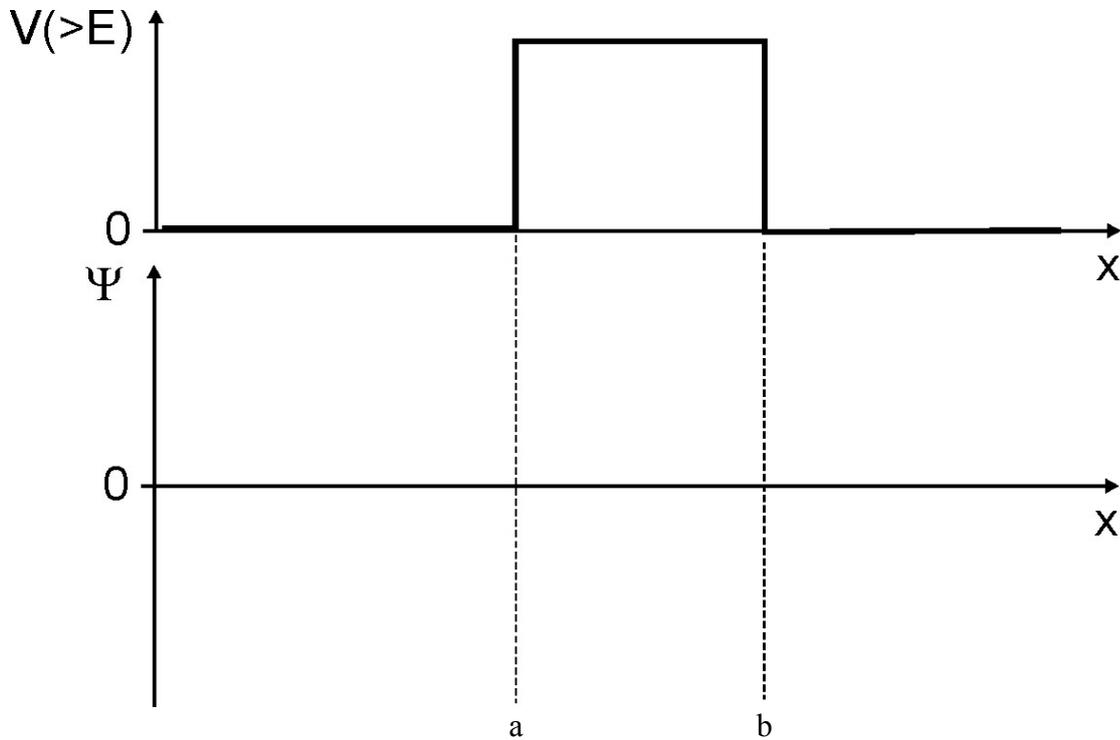
7. Die Energieeigenwerte für einen starren Rotator mit raumfreier Achse sind äquidistant.

richtig  falsch



(b) Ein Elektron tunnelt durch die unten dargestellte Potentialbarriere  $V(x)$ .

1. Skizzieren Sie schematisch, aber qualitativ korrekt die zugehörige Wellenfunktion. (2 P)



2. Wie lauten die Randbedingungen, die die Wellenfunktion am Anfang  $a$  und am Ende  $b$  der Potentialbarriere erfüllen muss? (1 P)

3. Aus welchem Zusammenhang ergeben sich die Randbedingungen in (2) (Stichwort)? (1 P)

**Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (11 P)**

(a) Wir betrachten ein He-Atom, das aus einem angeregten Zustand mit der elektronischen Konfiguration  $1s3d$  über einen elektrischen Dipolübergang in einen energetisch niedriger liegenden Zustand mit der Konfiguration  $1s2p$  übergeht.

1. Geben Sie die möglichen Termsymbole für die Anfangs- und Endkonfiguration. (3 P)

2. Bestimmen Sie für den Anfangszustand den Term mit dem größtmöglichen Gesamtdrehimpuls und berechnen Sie diesen (Einheiten!) (1 P)

3. Geben Sie jeweils ein Beispiel für einen erlaubten und einen verbotenen Übergang zwischen zwei Termen in (1) an. (2 P)

(b) Betrachten Sie ein NO-Molekül im Grundzustand.

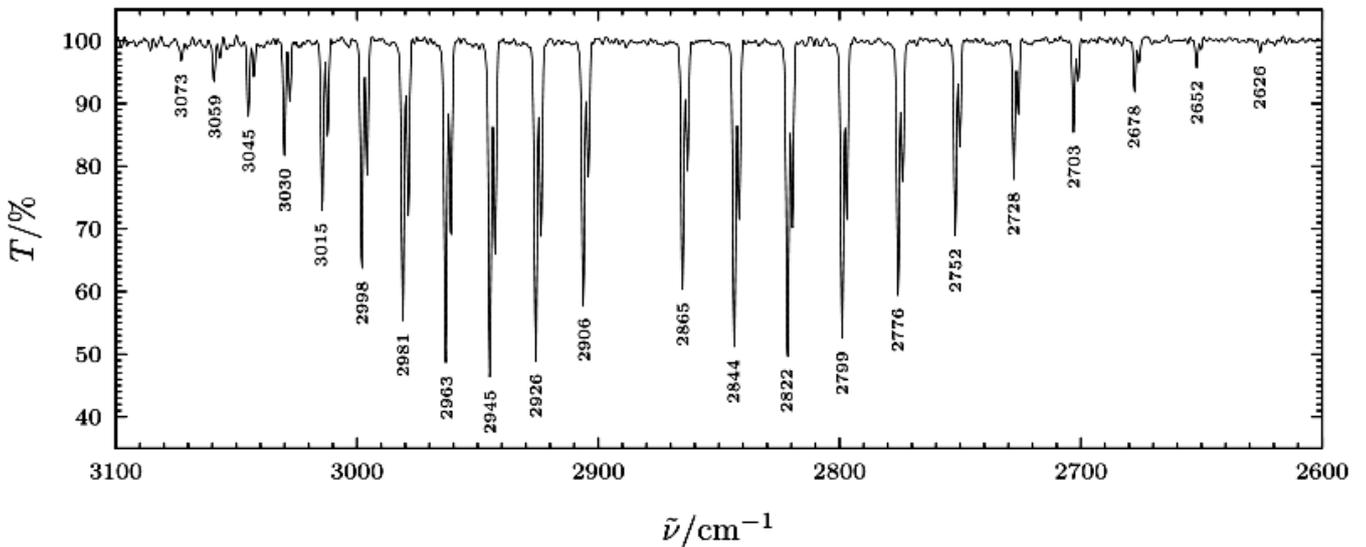
1. Skizzieren Sie ein qualitatives Energiediagramm der Molekülorbitale, bezeichnen Sie die Molekülorbitale und zeichnen Sie die Elektronen inkl. Spin als Pfeile ein. (3 P)
2. Geben Sie die elektronische Konfiguration des NO-Moleküls im Grundzustand und das zugehörige Termsymbol an. (2 P)
3. Im Schwingungsspektrum von molekular, adsorbiertem NO beobachtet man häufig eine NO-Streckschwingungsfrequenz im Bereich um  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Nach Adsorption an bestimmten Katalysatoroberflächen beobachtet man jedoch eine Streckschwingungsfrequenz nach  $1900\text{ cm}^{-1}$ . Was könnte geschehen sein und wie erklären sie die starke Frequenzverschiebung im NO (kurze Stichworte)? (1 ZP)

**Aufgabe 6 (Spektroskopie) (11 P)**

(a) Welche der folgenden Moleküle zeigen ein Rotationsabsorptionsspektrum (RA), Rotationsramanspektrum (RR), Schwingungsabsorptionsspektrum (SA), Schwingungsramanspektrum (SR)? (2 P)

O <sub>2</sub> :	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
CO:	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
CH <sub>4</sub>	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> (Benzol)	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )

(b) Die Abbildung unten zeigt das Rotationsschwingungsspektrum von HCl. Es handelt sich um eine Mischung der natürlichen Isotomere <sup>1</sup>H<sup>35</sup>Cl und <sup>1</sup>H<sup>37</sup>Cl.



- Zeichnen Sie schematisch ein Energiediagramm der Rotationsschwingungsniveaus des HCl-Moleküls. Zeichnen Sie in dieses Diagramm die erste Linie im P-Zweig (P1) und die erste Linie im R-Zweig ein. Markieren Sie diese Linien auch im oben angegebenen Spektrum. (3 P)

2. Geben Sie einen Ausdruck für die Wellenzahl der ersten Linie im P-Zweig und im R-Zweig als Funktion der Rotationskonstante  $B$  und der Schwingungswellenzahl des reinen Schwingungsübergangs  $\tilde{\nu}_0$  an. Bestimmen Sie  $B$  und  $\tilde{\nu}_0$ . (2 P)
3. Berechnen Sie die Bindungslänge im HCl-Molekül. (3 P)
4. Um Welchen Wert sind die P1-Linien der Isotopomere  ${}^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  und  ${}^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  gegeneinander verschoben? (Berechnen, nicht aus dem Spektrum ablesen!) (1 P + 1 ZP)

## Zusatzblatt