

Klausur
Bachelorstudiengang (CBI / LSE / CEN)

Physikalische Chemie

22.03.2012

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
10P	8P	9P	11P	13P	9P

Ges.: 60P

Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (10 P)

Die unten angegebenen Mengen der Reaktanden A und B werden in Lösungsmittel L gelöst und jeweils auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt. Danach werden beide Lösungen (2 x 100 ml) gemischt und die Reaktionsgeschwindigkeit R unmittelbar nach Beginn der Reaktion bestimmt.

Ansatz	A [mol]	B [mol]	R [mol ⁻¹ s ⁻¹]
(1)	0.10	0.100	0.00124
(2)	0.20	0.100	0.00490
(3)	0.20	0.102	0.00500

- (a) Berechnen Sie die Konzentrationen der Reaktanden in den Ansätzen zu Beginn der Reaktion. (2 P)
- (b) Benennen Sie ein Verfahren, über das Sie aus den angegebenen Daten die Reaktionsordnungen bestimmen können und erklären Sie es kurz (Skizze und Stichworte). (3 P)

- (c) Berechnen Sie die Reaktionsordnungen in A (n_A) und B (n_B). (3 P)
- (d) Stellen Sie ein Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion auf und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante (Einheiten nicht vergessen! Falls Sie (b) nicht beantworten können benutzen Sie $n_A=2$, $n_B=1$). (2 P)
- (e) Halten Sie die Wahl der Ansätze für geschickt hinsichtlich einer genauen Bestimmung der Reaktionsordnungen? Was könnte man besser machen? (1 ZP)

Aufgabe 2 (Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten) (8 P)

Die Reaktion eines Eduktes E nach einer Reaktion erster Ordnung führt zu einem gewünschten Produkte P und einem unerwünschten Nebenprodukt N.

Für die beiden Reaktionen wurden folgende Aktivierungsparameter gemessen:

	E_a [kJ/mol]	A [1/s]
Reaktion zu P	105	4×10^{13}
Reaktion zu N	125	8×10^{13}

(a) Geben Sie die Arrheniusgleichung an, benennen Sie die vorkommenden Größen und geben Sie deren Einheiten an. (2 P)

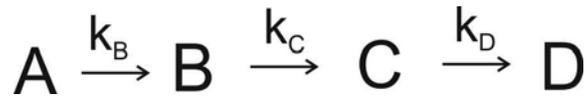
(b) Skizzieren Sie in einem Arrheniusdiagramm die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zu P und N. (2 P)

(c) Bei der Herstellung von P darf nur 10% N als Nebenprodukt entstehen. Die Reaktion sollte aber natürlich möglichst schnell verlaufen. Welche Reaktionstemperatur würden Sie wählen? (3 P)

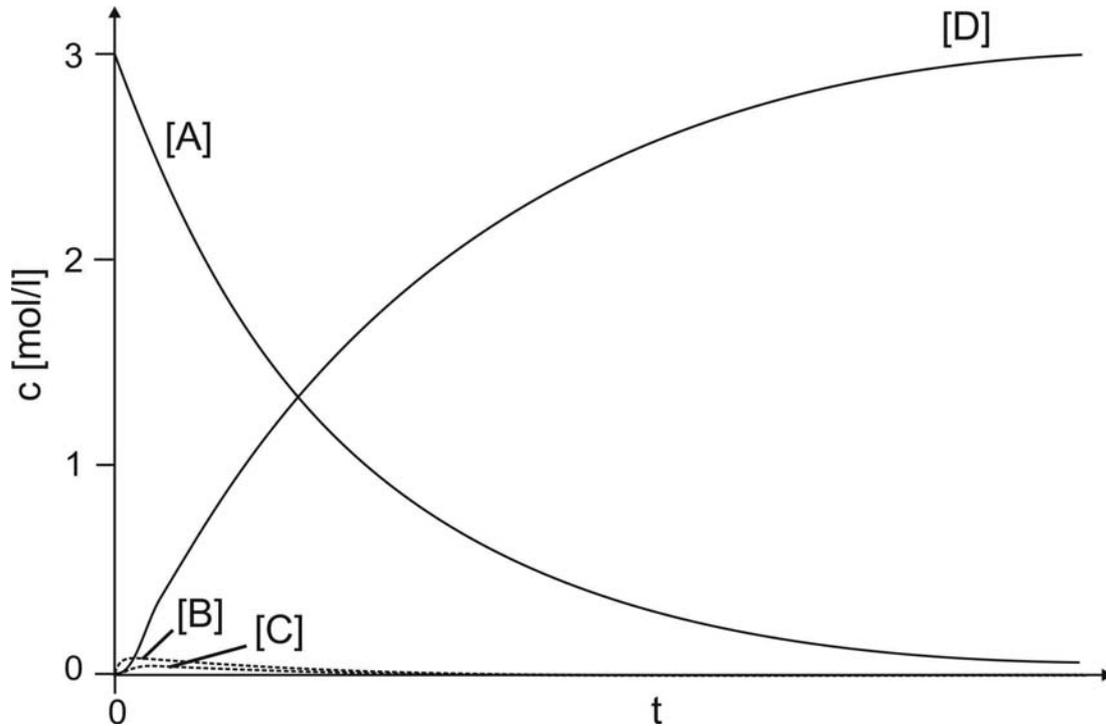
(d) Wie groß ist die Selektivität zu P im Grenzfall sehr niedriger und sehr hoher Reaktionstemperaturen? (1P+1ZP)

Aufgabe 3 (9 P)

Folgendes Reaktionsreaktionsschema beschreibt eine einfache Folgereaktion:



Das folgende 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. (2 P)

(b) Geben Sie an, wie sich die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Teilreaktionen zueinander verhalten (bitte ankreuzen) (1 P):

- $k_B = k_C$ $k_C = k_D$ $k_C \ll k_A$
 $k_C \gg k_A$ $k_D \ll k_A$ $k_D \gg k_A$

(c) Welche Näherung können Sie anwenden? Erläutern Sie diese! (Stichworte)
(2 P)

(d) Leiten Sie mittels der Näherung aus (c) ein Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Produktes D ab. (3 P)

(e) Tragen Sie nun den Verlauf der Kurve für [B] in die obige Skizze ein unter der Annahme, dass der Schritt von B zu C der geschwindigkeitsbestimmende ist. (1 P)

Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik) (11 P)

(a) Welche der folgenden quantenmechanischen Aussagen ist richtig? (3P)

1. Für Teilchen in einem zweidimensionalen, quadratischen Kasten ist der Grundzustand entartet.

richtig falsch

2. Für ein Teilchen im Kasten sind die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators auch Eigenfunktionen des Impulsoperators.

richtig falsch

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

richtig falsch

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

richtig falsch

5. Die angeregten Zustände für einen starren Rotator mit raumfester Achse sind entartet.

richtig falsch

6. Die angeregten Zustände für einen starren Rotator mit raumfreier Achse sind entartet.

richtig falsch

7. Mit steigender Masse eines harmonischen Oszillators steigt auch die Nullpunktsenergie.

richtig falsch

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

richtig falsch

9. Ein Elektron kann leichter durch eine Potentialbarriere bestimmter Höhe tunneln als ein Proton.

richtig falsch

10. Bei gleicher Energie ist die Wellenlänge eines Elektrons kleiner als die eines Protons.

richtig falsch

(b) (Teilchen im Kasten)

Wir beschreiben ein Teilchen näherungsweise als einen dreidimensionalen quadratischen Potentialkasten mit der Seitenlänge $a = 1$ nm mit unendlich hohen Wänden. Die Wellenfunktionen innerhalb des Kastens haben die folgende Form:

$$\psi = N \sin\left(\frac{\pi n_x x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi n_y y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi n_z z}{a}\right).$$

(i) Zeigen Sie, dass diese Funktion Eigenfunktion des zugehörigen Hamiltonoperators ist und berechnen Sie den Eigenwert. (4 P)

(ii) Berechnen Sie die Anregungsenergie und die Wellenlänge, um in diesem Teilchen ein Elektron aus der energetisch niedrigstliegenden Wellenfunktion in die nächstliegende anzuregen. (2 P)

(iii) Was geschieht, wenn sich zwei der Teilchen zu einem Dimer mit der Länge 2 nm vereinigen? Berechnen Sie nun die Wellenlänge des niedrigsten Übergangs. (2P + 1 ZP)

Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (13 P)

(a) Wir betrachten ein He-Atom in einem angeregten Zustand mit der elektronischen Konfiguration $2p3d$.

(i) Geben Sie alle möglichen Termsymbole für den Zustand an. (4 P)

(ii) Um wieviel Wellenfunktionen handelt es sich insgesamt bei allen Termen in (i)? (1 P)

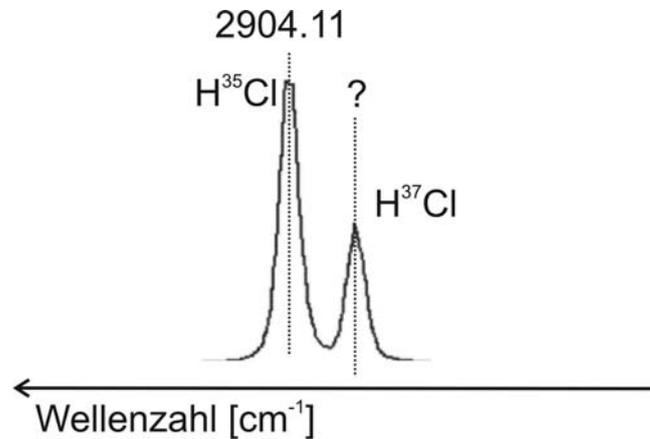
(ii) Geben Sie den Term mit dem höchsten Gesamtdrehimpuls an und berechnen Sie diesen. (2 P)

Aufgabe 6 (Spektroskopie) (9P)

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

F ₂ :	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
CN ⁻	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
SF ₆	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
C ₆ H ₆	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()

(b) Die Abbildung unten zeigt einen hochaufgelösten Teil des Rotationsabsorptionsspektrums von HCl, nämlich die erste Linie des R-Zweiges. Die Bindungslänge im Molekül beträgt 0.1274 nm.



(i) Zeichnen Sie schematisch ein Energiediagramm der Rotationsschwingungsniveaus des HCl-Moleküls. Zeichnen Sie in dieses Diagramm die erste Linie im R-Zweig (R1) ein (4 P)

(ii) Berechnen Sie die Rotationskonstante des Moleküls H^{35}Cl . (1 P)

(iii) Berechnen Sie die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs im H^{35}Cl . (1 P)

(iv) Berechnen Sie die Wellenzahl der ersten Linie im R-Zweig von H^{37}Cl im oben dargestellten Spektrum. (1P+3 ZP)

Zusatzblatt

Zusatzblatt