

Klausur
Bachelorstudiengang CBI / CEN / LSE

Physikalische Chemie

24.09.2012

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

Boltzmann-Konstante $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Dieses Feld nicht beschriften!

A1	A2	A3	A4	A5	A6
12 P	8 P	8 P	8 P	12 P	12 P

Ges.: 60P

Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (12 P)

Die Gasphasenreaktion der beiden Reaktanden A und B verläuft nach der Stöchiometrie:



Die Kinetik ist zweiter Ordnung in A und erster Ordnung in B. Zwei Experimente mit verschiedenen Anfangspartialdrücken werden durchgeführt.

Experiment 1:	$t = 0 \text{ s,}$	$p(\text{A}) = 0.10 \text{ Pa,}$	$p(\text{B}) = 120 \text{ Pa}$
Experiment 2:	$t = 0 \text{ s,}$	$p(\text{A}) = 1.1 \text{ Pa,}$	$p(\text{B}) = 0.005 \text{ Pa}$

Für Experiment 1 wurde nach einer Zeit von $t = 25 \text{ s}$ ein Partialdruck von A von $p(\text{A}) = 0.04 \text{ Pa}$ gemessen.

- (a) Geben Sie zunächst das Geschwindigkeitsgesetz für die obige Reaktion an. (1P)
- (b) Die Anfangspartialdrücke in den Experimenten sind so gewählt, dass die Geschwindigkeitsgesetze durch Definition effektiver Geschwindigkeitskonstanten jeweils vereinfacht werden können. Geben Sie die **vereinfachten Geschwindigkeitsgesetze**, die **effektiven Geschwindigkeitskonstanten** und deren **Einheiten** an! (3P)

- (c) Leiten Sie aus den vereinfachten Geschwindigkeitsgesetzen in (b) durch Integration die zugehörigen Zeitgesetze ab. (4P)
Falls Sie (b) nicht lösen können, wählen Sie ein beliebiges Geschwindigkeitsgesetz erster und eines zweiter Ordnung.

- (d) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k (Einheit nicht vergessen!). (2P)

- (e) Berechnen Sie den Partialdruck von B für Experiment 2 nach $t = 25$ s. (2P+1ZP)

Aufgabe 2 (Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten) (8 P)

Wir betrachten zwei Zersetzungsreaktionen:



Die Aktivierungsenergie für die Reaktion zu P beträgt 110 kJ/mol, die zu Q 120 kJ/mol. Der präexponentielle Faktor für die Reaktion zu P beträgt $5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Bei einer Temperatur von 400 K verlaufen beide Reaktionen gleich schnell.

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

(b) Berechnen Sie den präexponentiellen Faktor für die Reaktion zu Q. (3 P)

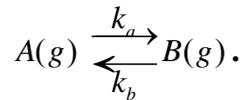
(c) Die Selektivität S zum Produkt Q ist definiert als:

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

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! (3 P)

Aufgabe 3 (Gleichgewicht und Relaxation) (8 P)

Wir betrachten folgendes Reaktionssystem im Gleichgewicht in der Gasphase:



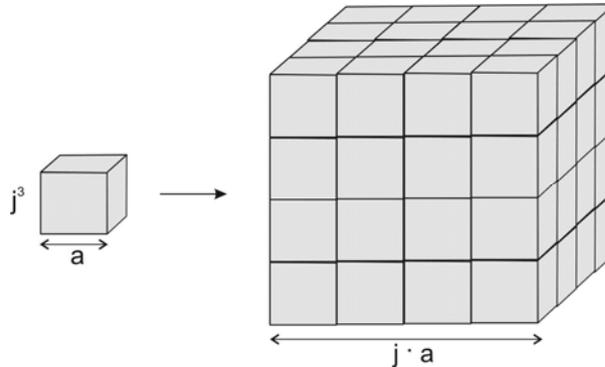
(a) Geben Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Bildung von A und B an. (2 P)

(b) Das Reaktionssystem wird durch eine plötzliche Änderung der Temperatur aus der Gleichgewichtslage gebracht. Leiten Sie einen Ausdruck für die Relaxationszeit zur Wiedereinstellung des Gleichgewichtes ab. (4 P)

(c) Experimentell wurde eine Relaxationszeit von 5.0 ms bestimmt. **Die Gleichgewichtsdrücke von A und B sind identisch.** Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten. (2 P)

Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik, Teilchen im Kasten) (8 P)

Wir betrachten die Elektronen in einem Molekül näherungsweise als Teilchen in einem kubischen Kasten mit der Kantenlänge $a = 0.5 \text{ nm}$. Die Moleküle können sich nun aneinander anlagern, wodurch ein kubischer Kristallit entsteht. Aus j^3 Molekülen erhält man so einen Kristallit mit der Kantenlänge $j \cdot a$.



- (a) Geben Sie die Schrödingergleichung für ein Teilchen im Kasten mit unendlich hohen Wänden an. (1P)

- (b) Der Energieniveaus für ein Teilchen im eindimensionalen Kasten lautet:

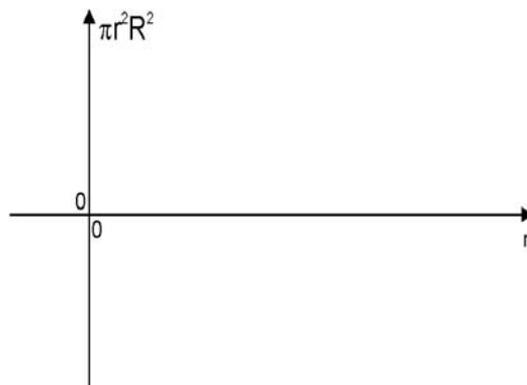
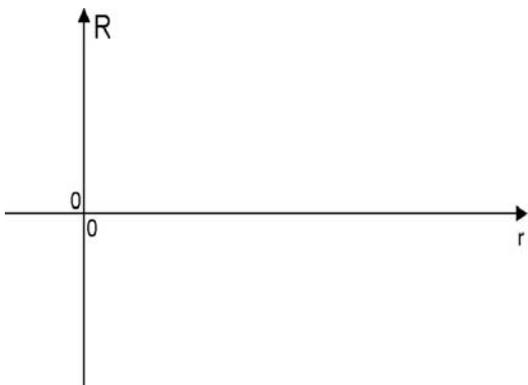
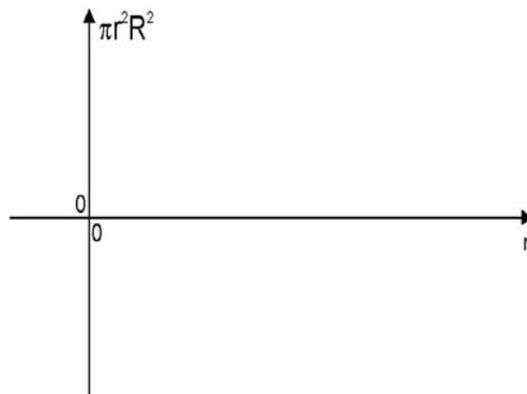
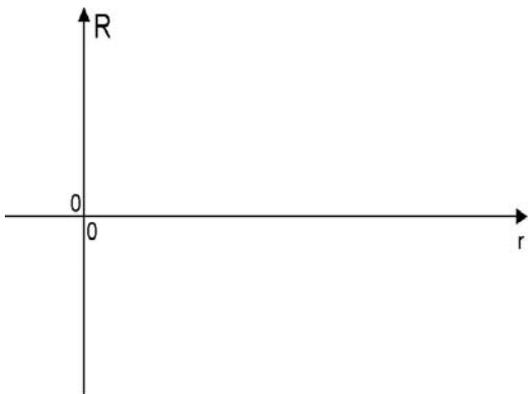
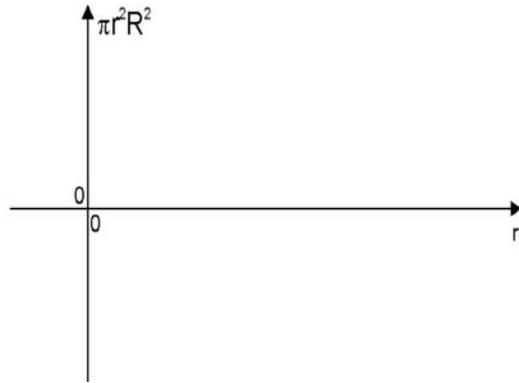
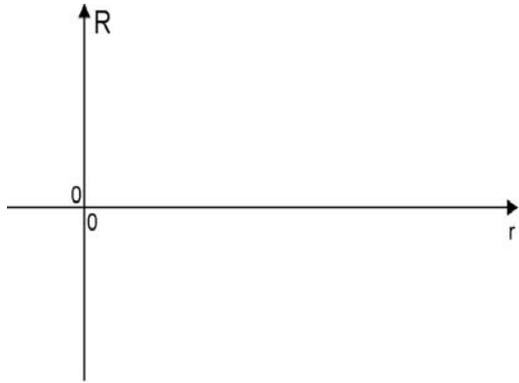
$$E = \frac{h^2}{8ma^2} n^2.$$

Geben Sie den entsprechenden Ausdruck für die Energieniveaus des oben gezeichneten dreidimensionalen Kristallits als Funktion von dessen Seitenlängen $j \cdot a$ an. (1P)

- (c) Zeichnen Sie in einem Energiediagramm die untersten vier Energieniveaus des Kristallits ein und geben Sie deren jeweilige Entartung an. (2P)
- (d) Bei welcher Energie (J) und bei welcher Wellenlänge (nm) erwartet man den ersten elektronischen Übergang aus dem Grundzustand des einzelnen Moleküls? (2P)
- (e) Ein Kriterium für den Übergang vom Isolator zum Metall besteht darin, dass die Anregungsenergie im Metall kleiner ist als die thermische Energie kT (k : Boltzmann-Konstante, T : Temperatur). Wieviele Moleküle muss der Kristallit umfassen, damit bei der Besetzung durch ein Elektron dessen Anregungsenergie kleiner wird als kT bei Raumtemperatur (300 K)? (2P+2ZP)

Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (12 P)

- (a) Skizzieren Sie den Radialanteil $R(r)$ und die radiale Wahrscheinlichkeitsverteilung $4\pi r^2 R(r)^2$ der atomaren Wellenfunktionen 1s, 3s und 3d. (3P)



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

(c) Wir betrachten elektronische Übergänge aus dem Zustand He $3p^1 4p^1$ (3D_2) in die in (b) bestimmten Übergänge. Geben Sie jeweils ein Beispiel für einen erlaubten und einen verbotenen Übergang an und begründen Sie, warum dieser erlaubt/verboten ist? (3P)

- (d) Skizzieren Sie ein MO-Diagramm des Moleküliions CN^- im Grundzustand. Bezeichnen Sie die MO-Orbitale vollständig und besetzen Sie diese mit Elektronen. (2 P)
- (e) Geben Sie das vollständige Termsymbol für CN^- im Grundzustand an. (1 P)
- (f) Ist die Bindungslänge in CN^- größer oder kleiner als in CN^+ ? Erwarten Sie für das CN^- eine größere oder einer kleinere Schwingungsfrequenz als für das CN^+ ? Begründen Sie (2 ZP)

Aufgabe 6 (Spektroskopie) (12 P)

(a) Welche Auswahlregeln kennen Sie für die (Stichworte, 4P)...

...Rotationsabsorptionsspektroskopie:

...Rotationsramanspektroskopie:

...Schwingungsabsorptionsspektroskopie:

...Schwingungsramanspektroskopie:

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

N ₂ :	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
CN ⁻ :	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
CF ₄	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
NH ₃	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()

(b) Wir betrachten das Schwingungsrotations-Ramanspektrum von D₂, (D, Deuterium ist das Isotop des Wasserstoffs mit der Masse 2 amu).

Einige Molekülparameter sind:

Bindungsabstand $r = 74 \text{ pm}$ Kraftkonstante $k = 576 \text{ N/m}$

(i) Berechnen Sie die Rotationskonstante und geben Sie einen Ausdruck für die Rotationsenergie als Funktion der Rotationsquantenzahl an. (2P)

- (ii) Berechnen Sie die Schwingungswellenzahl für den Übergang vom Schwingungsgrundzustand zum ersten schwingungsangeregten Zustand im D_2 und geben Sie einen Ausdruck für die Schwingungsenergie als Funktion der Schwingungsquantenzahl an. (2P)
- (iii) Skizzieren Sie ein Energieniveaudiagramm der Schwingungs- und Rotationsniveaus in D_2 -Molekül und zeichnen Sie die jeweils ersten beiden Linien im O, Q, und S-Zweig (Stokes-Streuung) ein. (2P)
- (iv) Skizzieren Sie aus ausgehend von (iii) das Schwingungsrotationsramanspektrum des D_2 , markieren Sie die Übergänge aus (iii) und geben Sie die zugehörigen Wellenzahlen an. (3 ZP)

Zusatzblatt

Zusatzblatt