

Klausur
Bachelorstudiengang CBI / CEN / LSE

Physikalische Chemie

20.09.2013

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	9 P	7 P	9 P	13 P	10 P

Ges.: 60P

Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (12 P)

Die Reaktion von drei Reaktanden A, B und C erfolgt in Lösung zu einem Produkt D. Eine Reihe von Messungen der Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion ergibt folgende Ergebnisse:

Experiment	$c_0(\text{A})$ [mol \cdot l $^{-1}$]	$c_0(\text{B})$ [mol \cdot l $^{-1}$]	$c_0(\text{C})$ [mol \cdot l $^{-1}$]	$(dc_0(\text{D})/dt)_{t=0}$ [mol \cdot l $^{-1}$ s $^{-1}$]
1	0.020	0.030	0.040	1.386
2	0.050	0.030	0.040	8.660
3	0.020	0.030	0.060	2.078
4	0.050	0.070	0.040	13.229

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

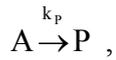
- (b) Berechnen Sie die Teilordnungen in A,B,C (4 P)

- (c) Geben Sie ein **Geschwindigkeitsgesetz** an und berechnen Sie die zugehörige **Geschwindigkeitskonstante k** . (falls Sie kein Ergebnis in (b) haben, benutzen Sie $n_a=1$, $n_b=2$, $n_c=0.5$)
Welche Einheit hat die Geschwindigkeitskonstante? (4 P)

- (d) Handelt es sich bei Reaktion möglicherweise um eine Elementarreaktion?
(Antwort und Erklärung in Stichworten) (1 P)

Aufgabe 2 (Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten) (9 P)

Für eine Zersetzungsreaktion



die nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung abläuft, wurden folgende Halbwertszeiten bestimmt:

T [°C]	$\tau_{1/2}$ [s]
40	33.5
60	5.5

(a) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante bei 40 bzw 60°C. (2 P)

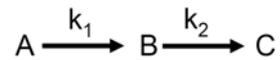
(b) Berechnen Sie die Aktivierungsenergie E_a der Reaktion sowie den präexponentiellen Faktor A . (3 P)

(c) Erklären Sie, wie Sie grafisch aus einer Arrheniusauftragung die Aktivierungsenergie E_a und den präexponentiellen Faktor A entnehmen (Skizze). (2 P).

(d) Alternativ zu Arrheniusauftragung könnte man auch direkt den Logarithmus der Halbwertszeit $\ln \tau_{1/2}$ gegen $1/T$ auftragen. Wie würde man aus Steigung und Achsenabschnitt einer solchen Auftragung E_a und A entnehmen? (2 P + 2 ZP)

Aufgabe 3 (7 P)

Folgendes Reaktionsreaktionsschema beschreibt eine einfache Folgereaktion:



Für die Geschwindigkeitskonstanten wurden folgende Werte gemessen:

$$k_1 = 0.2 \text{ s}^{-1}; \quad k_2 = 2.0 \text{ s}^{-1};$$

- (a) Skizzieren sie qualitativ den charakteristischen Konzentrationsverlauf von A, B und C als Funktion der Zeit. (2 P)

- (b) Welche Näherung können Sie anwenden? Wenden Sie die Näherung an und leiten Sie ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz für Reaktion ab (2 P)

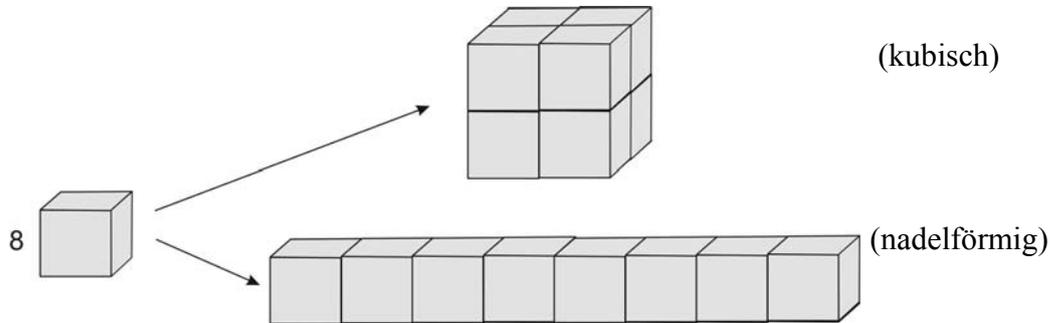
- (d) Welcher Teilschritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt? (1 P)

- (c) Die Startkonzentration von A sei 0.5 mol/l. Berechnen Sie näherungsweise die Konzentrationen an A und C nach einer Reaktionszeit von $t = 4\text{s}$. (2 P)

Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik, Teilchen im Kasten) (9 P)

Wir betrachten 8 Metallatome, die wir näherungsweise als Teilchen in einem kubischen Kasten mit einer Seitenlänge von $a = 0.3 \text{ nm}$ beschreiben. Jedes Atom enthalte jeweils ein freies Elektron.

Die Atome können nun entweder ein „nadelförmiges“ oder eines kubisches Aggregat bilden (siehe Skizze):



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

(b) Der Ausdruck für die Energieniveaus für ein Teilchen in einem dreidimensionalen Kasten lautet:

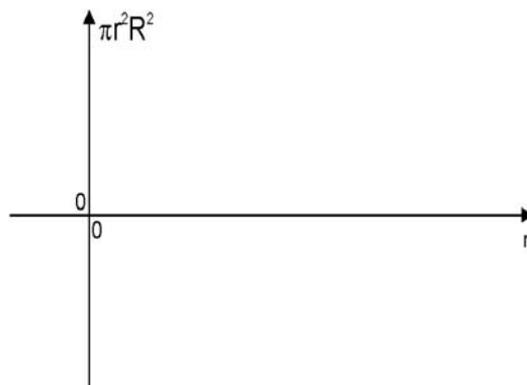
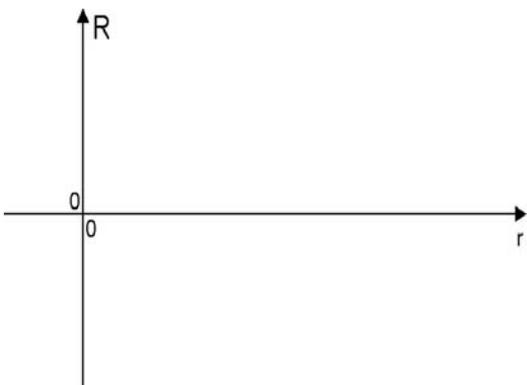
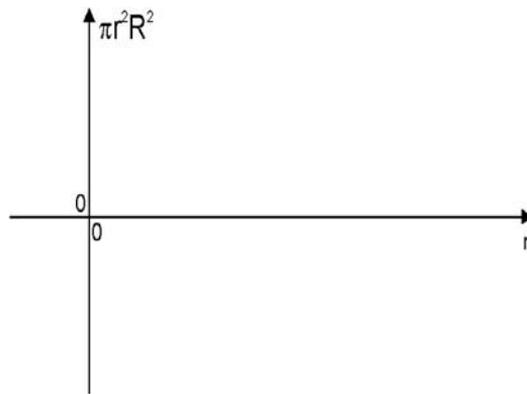
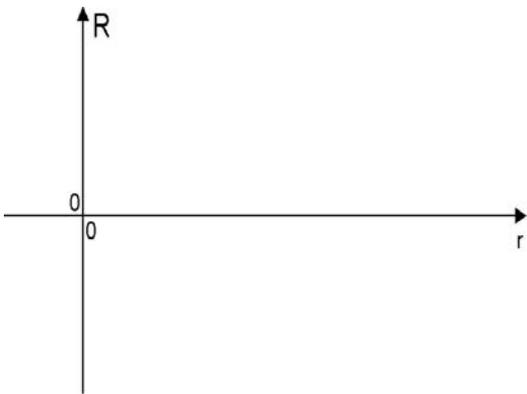
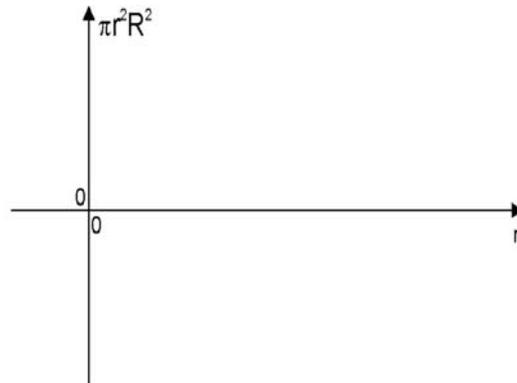
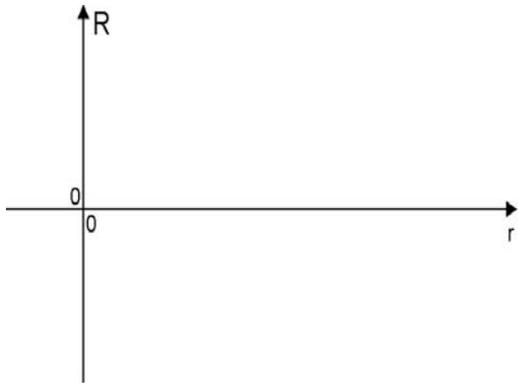
$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_a^2}{a^2} + \frac{n_b^2}{b^2} + \frac{n_c^2}{c^2} \right).$$

Skizzieren Sie die Lage der ersten vier Energieniveaus der kubischen und der nadelförmigen Struktur in einem Energieniveaudiagramm. Geben Sie die zugehörigen Quantenzahlen an sowie die Entartung der Niveaus an. (4P)

- (c) Besetzen Sie die Niveaus für die beiden Strukturen mit den 8 Elektronen. Berechnen Sie die Gesamtelektronenenergie der beiden Strukturen (in J). Welches ist die stabilere Struktur? (4 P)

Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (13 P)

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



- (b) Bestimmen Sie die möglichen Termsymbole für ein angeregtes He-Atom in der Konfiguration $3p^1 5f^1$. Geben sie jeweils auch die Entartung an (3P)

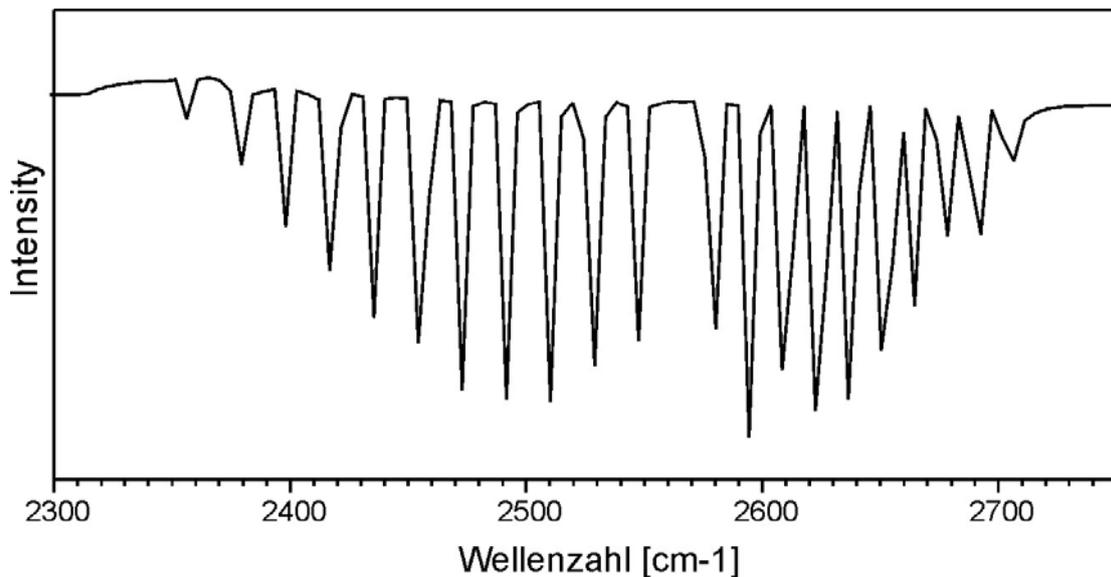
- (c) Berechnen Sie für den Term 3F_4 den Drehimpuls für den Elektronenspin, den Bahndrehimpuls und den Gesamtdrehimpuls. Einheiten nicht vergessen! (3P)
- (d) Skizzieren Sie ein MO-Diagramm des Moleküliions NO^- im Grundzustand. Bezeichnen Sie die MO-Orbitale vollständig und besetzen Sie diese mit Elektronen. (4 P)
- (e) Geben Sie das vollständige Termsymbol für NO^- im Grundzustand an. (1 ZP)

Aufgabe 6 (Spektroskopie) (10 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 ()
CF ₄	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
NF ₃	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()
SF ₆	RA ()	RR ()	SA ()	SR ()

(b) Die folgende Abbildung zeigt das IR-Schwingungsrotationsspektrum von HBr in der Gasphase. Bestimmen Sie aus dem Spektrum die Wellenzahl der reinen Schwingung $\tilde{\nu}_0$ und die Rotationskonstante B . (2 P)



(c) Skizzieren Sie ein schematisches Energiediagramm der Schwingungs- und Rotationsniveaus. Markieren Sie im Spektrum in (b) jeweils die erste Linie des P- und des R-Zweiges. Zeichnen Sie die entsprechenden Übergänge in das Energieniveaudiagramm ein. (3P)

(d) Berechnen Sie die Kraftkonstante für die Schwingung und die Bindungslänge im HBr-Molekül. Benutzen Sie als mittlere Atommassen für H: 1.0 amu und Br: 80 amu). (1P + 3 Zusatzpunkte)

Zusatzblatt

Zusatzblatt