

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

**Physikalische Chemie**

**17.03.2014**

**Name:** \_\_\_\_\_

**Vorname:** \_\_\_\_\_

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

Ges.: 60P

**Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (9 P)**

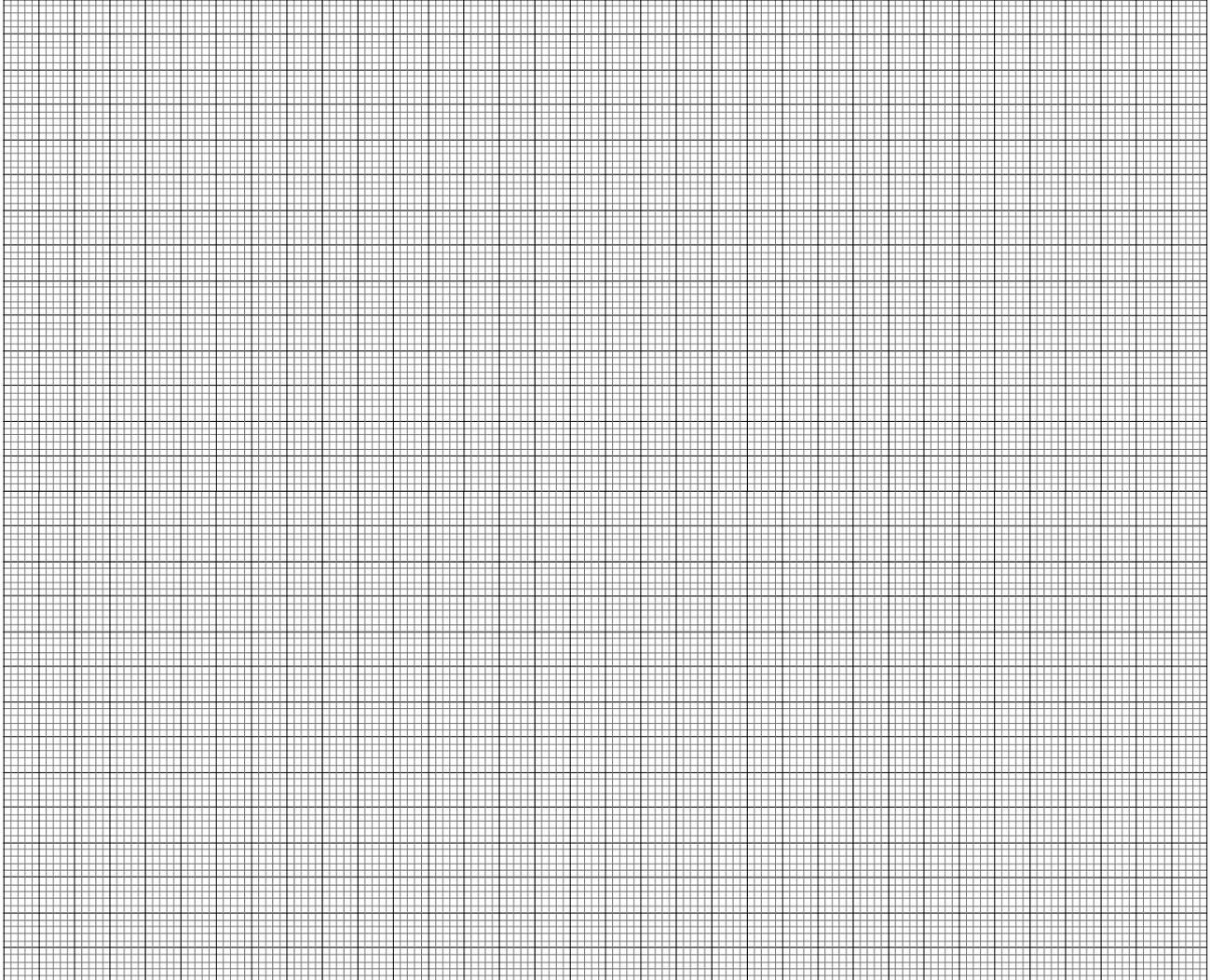
Wir untersuchen die Reaktion zweier Gase A und B zu einem Produkt C. In Abhängigkeit von den eingesetzten Partialdrücken werden experimentell folgende Anfangsgeschwindigkeiten gemessen:

Experiment	$p_0(\text{A})$ [Pa]	$p_0(\text{B})$ [Pa]	$-(dp(\text{A})/dt)_0$ [Pa/s]
1	2.8	10.6	0.28
2	5.2	10.6	0.97
3	5.2	8.0	0.73

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

(b) Berechnen Sie die Teilordnung in B. (2 P)

- (c) Bestimmen Sie grafisch (!) die Teilordnung in A. Nutzen Sie das unten dargestellte Millimeterpapier. (4 P)



**Aufgabe 2 (Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten) (9 P)**

Wir betrachten die Zersetzung von A zu einem gewünschten Produkt P sowie einem unerwünschten Nebenprodukt Q. Beide Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik

erster Ordnung:  $A \xrightarrow{k_P} P$  und  $A \xrightarrow{k_Q} Q$ .

Für das Verhältnis  $k_P / k_Q$  würden folgende Daten gemessen:

$T$	$k_P / k_Q$
273 K	0.13
298 K	0.26

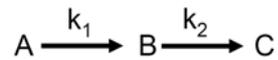
(a) Erläutern Sie den Begriff der „Arrheniusauftragung“. Welche Größen müssen Sie gegeneinander auftragen, um die Aktivierungsenergie grafisch zu bestimmen? Wie folgt die Aktivierungsenergie aus der Auftragung? (Skizze, Stichpunkte). (4 P)

(b) Bestimmen Sie die Differenz der Aktivierungsenergien für beide Reaktionen (4 P).

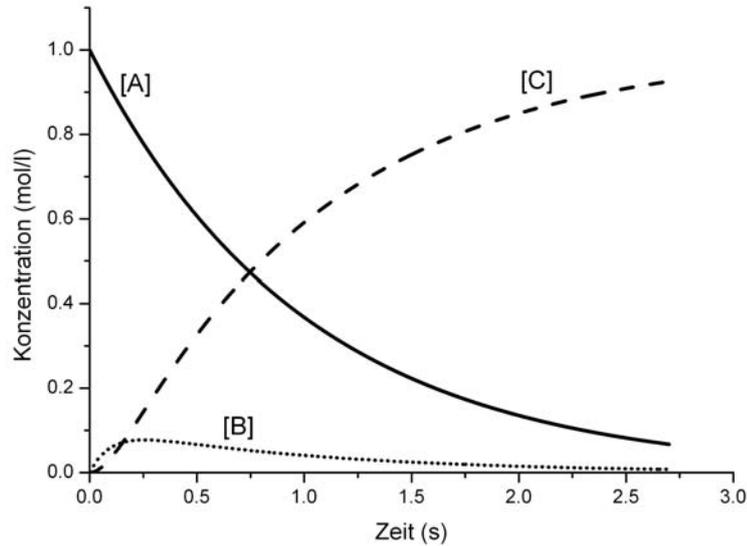
(c) Bei welcher Temperatur verlaufen beide Reaktionen gleich schnell? (1 P, 2 ZP)

**Aufgabe 3 (10 P)**

Folgendes Reaktionsreaktionsschema beschreibt eine einfache Folgereaktion:



Das folgende Diagramm zeigt den zugehörigen zeitlichen Konzentrationsverlauf von A, B, und C:



(a) Geben Sie Geschwindigkeitsgesetze für die Konzentrationsänderungen von A, B und C an. (3 P)

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

$k_1 = k_2$         $k_1 < k_2$         $k_1 > k_2$        alles möglich.

(c) Welche Näherung können Sie anwenden? (Begriff) (1 P)

(d) Wie ist die Näherung in (c) zu rechtfertigen? (Kurze Erklärung) (1 P)

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

(e) Berechnen Sie mittels der Näherung aus (c) das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung des Produktes. (2 P)

(f) Tragen Sie nun den Verlauf der Kurve für [B] ein unter der Annahme, dass der andere Schritte der geschwindigkeitsbestimmende ist. (1 P)

**Aufgabe 4 (Grundlagen der Quantenmechanik) (13 P)**

Wir beschreiben ein lineares Molekül näherungsweise als einen 3 nm langen eindimensionalen Kasten mit unendlich hohen Wänden.

(a) Zeichnen Sie schematisch die beiden Wellenfunktionen mit niedrigster Energie. (2 P)

(b) Geben Sie einen Ausdruck für die beiden Wellenfunktionen mit niedrigster Energie an (Normierungsfaktor muss nicht bestimmt werden). (2 P)

(a) Geben Sie die Schrödingergleichung für das Elektron im Kasten an (Ausdruck für kinetische und potentielle Energie explizit angeben!). (2 P)

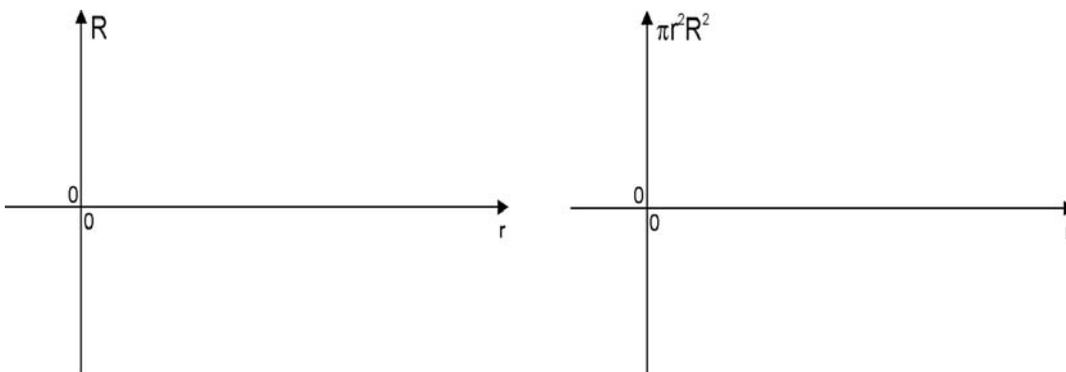
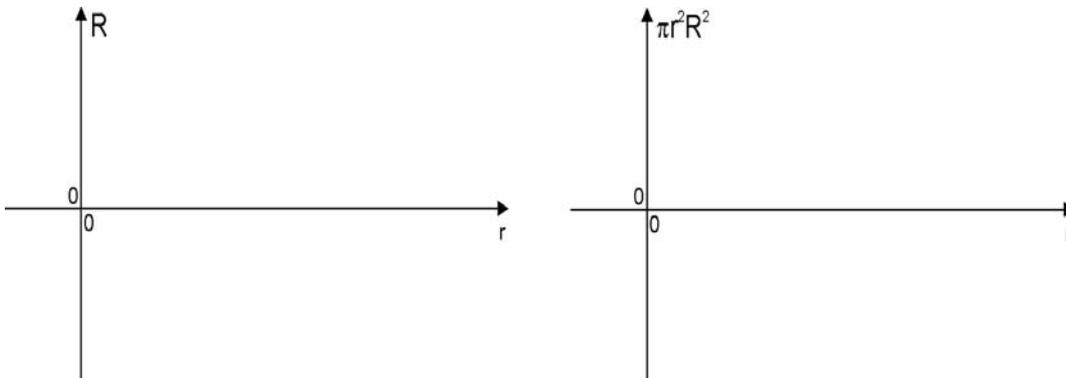
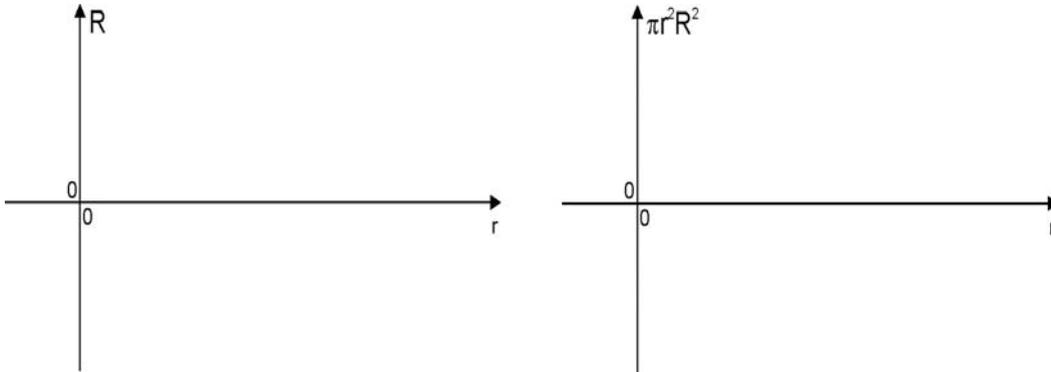
(d) Berechnen Sie die Gesamtenergie des Elektrons in den beiden niedrigsten Zuständen als Erwartungswert des Hamiltonoperators. (4 P)

(e) Welche Wellenlänge muss die elektromagnetische Strahlung haben, um einen Übergang eines Elektrons vom untersten in den ersten angeregten Zustand induzieren zu können? (2 P)

(f) Wie verändern sich (i) Frequenz und (ii) Wellenlänge des Übergangs, wenn die Länge des Kastens abnimmt? (1 P)

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

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



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

(c) Wählen Sie den Term mit dem größten Gesamtdrehimpuls aus (b). Berechnen Sie für diesen den Drehimpuls für diesen den Wert des Elektronenspin, den Bahndrehimpuls und den Gesamtdrehimpuls. Einheiten nicht vergessen! (3ZP)

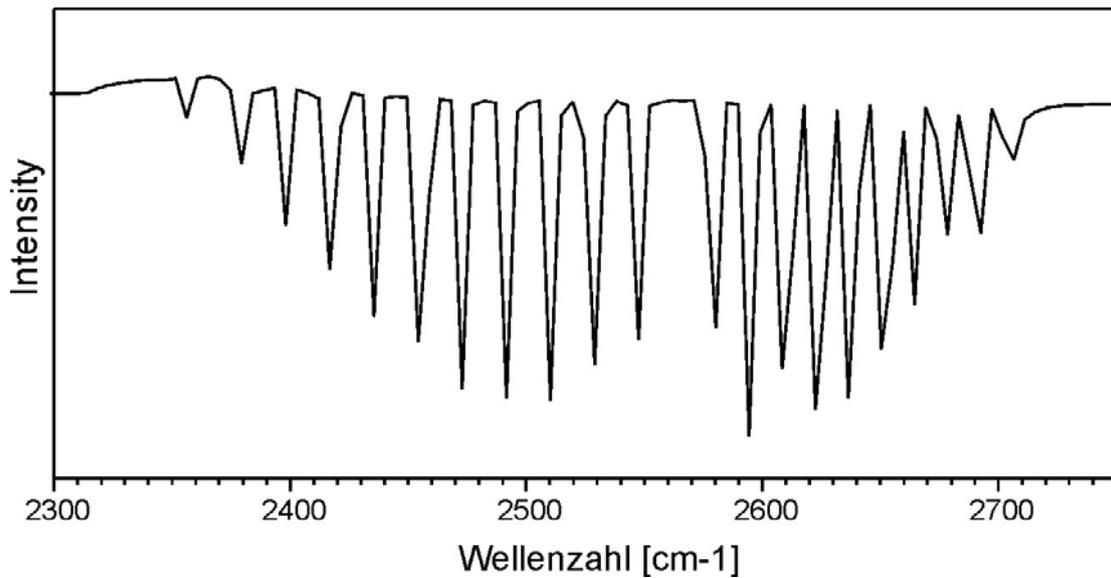
(d) Skizzieren Sie ein MO-Diagramm des Moleküliions  $\text{N}_2^{2-}$  im Grundzustand. Bezeichnen Sie die MO-Orbitale vollständig und besetzen Sie diese mit Elektronen. (4 P)

**Aufgabe 6 (Spektroskopie) (8 P)**

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

N <sub>2</sub> :	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
HI:	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
cis-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
trans-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
CF <sub>4</sub> :	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> :	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )

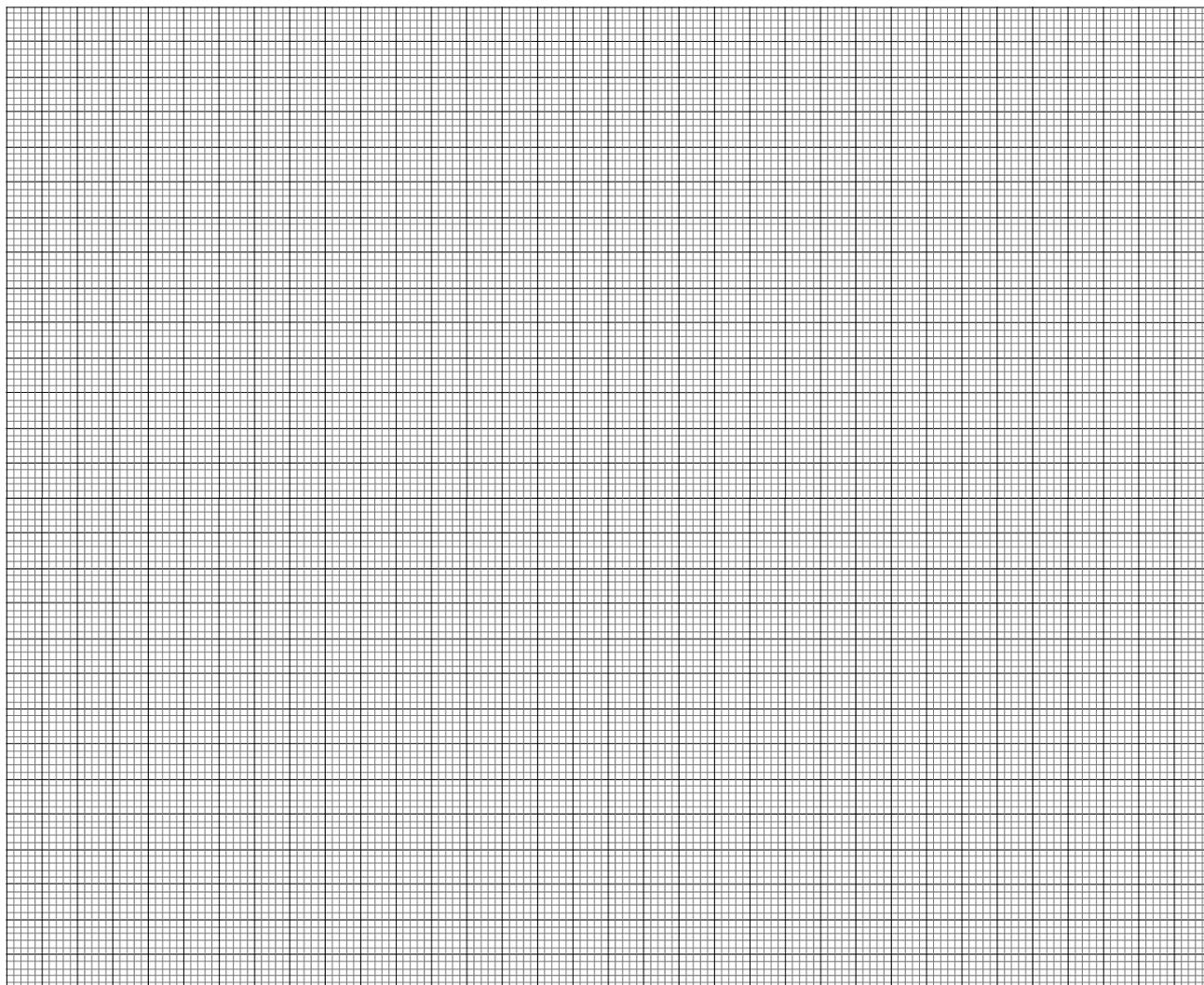
(b) Die folgende Abbildung zeigt das IR-Schwingungsrotationsspektrum von HBr in der Gasphase. Bestimmen Sie aus dem Spektrum die Wellenzahl der reinen Schwingung  $\tilde{\nu}_0$  und die Rotationskonstante  $B$ . (2 P)



(c) Berechnen Sie die Kraftkonstante für die Schwingung und die Bindungslänge im HBr-Molekül (Atommassen: H: 1 amu, Br: 80 amu). (2P + 2 Zusatzpunkte)

(d) Welche Wellenzahl der reinen Schwingung  $\tilde{\nu}_o$  und welche Rotationskonstante  $B$  würden Sie für das deuterierte Molekül DBr (Atommassen: D: 2 amu, Br: 80 amu) erwarten? (2 Zusatzpunkte)

## Zusatzblatt



## Zusatzblatt