

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

**Physikalische Chemie**

**12.09.2014**

**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 (Skripte, 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	9 P	10 P	13 P	10 P

Ges.: 60P

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

Für die Reaktion eines Eduktes A zu einem Produkt P wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 12.5 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  gemessen.

- (a) Nach welcher Reaktionsordnung  $n$  verläuft die Reaktion? Begründen Sie! (1 P)
- (b) Geben Sie für die in (a) bestimmte Reaktionsordnung das Geschwindigkeitsgesetz an und leiten sie daraus das Zeitgesetz ab. Falls Sie die Reaktionsordnung in (a) nicht ermittelt haben, wählen Sie  $n=3$  als Ersatzergebnis. (3 P)
- (c) Die Anfangskonzentration beträgt  $c_{A,0} = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Welche Konzentration von A ist nach 10 s erreicht? (2 P)

- (d) Leiten Sie aus dem Zeitgesetz einen Ausdruck für die Halbwertszeit der Reaktion ab. Welche Halbwertszeit ergibt sich für eine Anfangskonzentration von  $c_{A,0} = 0.5 \text{ mol l}^{-1}$ ? (3 P)

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

Das Gas A zersetzt sich gleichzeitig zu zwei verschiedenen gasförmigen Produkten P und Q:



Beide Reaktionen verlaufen nach einer Kinetik erster Ordnung. Die präexponentiellen Faktoren der beiden Geschwindigkeitskonstanten  $k_Q$  und  $k_P$  sind identisch und betragen  $A = 10^{13} \text{s}^{-1}$ , die Aktivierungsenergien sind aber unterschiedlich.

Der Anfangspartialdruck von A beträgt 10000 Pa. Bei einer Reaktionstemperatur von 420 K findet man nach einer Reaktionszeit von 100 s folgende Partialdrücke:

Gas	Partialdruck
A	6160 Pa
P	3200 Pa
Q	640 Pa

- (a) Skizzieren Sie in einem Arrheniusdiagramm schematisch die Temperaturabhängigkeit der beiden Geschwindigkeitskonstanten. (2 P)

- (b) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstanten  $k_Q$  und  $k_P$  bei 420 K. (2 P + 1 ZP)

- (c) Berechnen Sie die Aktivierungsenergien  $E_{a,Q}$  und  $E_{a,P}$  aus den Geschwindigkeitskonstanten in (b). Falls Sie (b) nicht lösen können, benutzen Sie die Ersatzergebnisse  $k_P=0.004 \text{ s}^{-1}$  und  $k_Q=0.001 \text{ s}^{-1}$  (3 P)

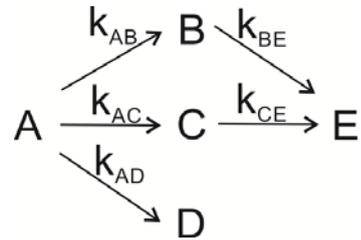
- (d) Die Selektivität der Reaktion für das Produkt P ist definiert als

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

Skizzieren Sie die Selektivität  $S_P$  als Funktion der Temperatur. Geben Sie insbesondere die Grenzwerte der Selektivität für  $T \rightarrow 0$  und  $T \rightarrow \infty$  an (nur angeben, nicht berechnen!). Ist es möglich, mit dieser Reaktion bevorzugt das Produkt Q zu erzeugen? (2 P + 1 ZP)

**Aufgabe 3 (9 P)**

Folgendes komplexes Reaktionsschema beschreibt die Zersetzung eines Eduktes in Lösung:



Alle Teilreaktionen verlaufen nach einer Kinetik erster Ordnung. Für die Geschwindigkeitskonstanten wurden folgende Werte gemessen:

$$\begin{array}{ll}
 k_{AB} = 0.18 \text{ s}^{-1}; & k_{BE} = 4.0 \text{ s}^{-1}; \\
 k_{AC} = 0.12 \text{ s}^{-1}; & k_{CE} = 6.0 \text{ s}^{-1}; \\
 k_{AD} = 0.15 \text{ s}^{-1} &
 \end{array}$$

- (a) Geben Sie die Geschwindigkeitsgesetze an, die die Konzentrationsänderung von A, B, C, D und E beschreiben. (2.5 P)

- (b) Leiten Sie einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Produkte D und E ab. Welche Näherung können Sie anwenden? (3 P)

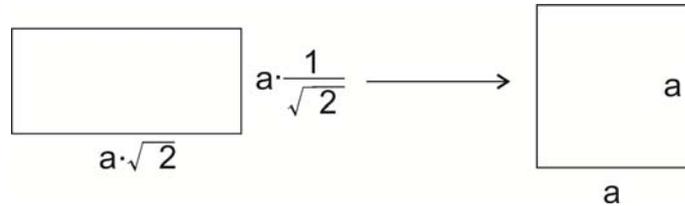
(c) Leiten Sie einen Ausdruck für die Selektivität  $S_E = \frac{r_E}{r_E + r_D}$  ab und berechnen

Sie die Selektivität für die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten. (2 P)

(d) Skizzieren sie qualitativ den charakteristischen Konzentrationsverlauf von A, B, C, D und E als Funktion der Zeit. (1.5 P + 1 ZP)

**Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik, Teilchen im Kasten) (10 P)**

Wir betrachten ein rechteckiges Molekül, dass in einer photochemisch induzierten Reaktion seine Gestalt ändern kann und dann eine quadratische Form annimmt. Auf diese Weise kann das Molekül Energie speichern:



Die Seitenlänge  $a$  der quadratischen Form des Moleküls beträgt 0.5 nm. Wir beschreiben die beiden Formen näherungsweise als quadratischen bzw. rechteckigen Kasten mit unendlich hohen Wänden. An der Restrukturierung sind 4 Elektronen beteiligt, die jeweils die beiden untersten Orbitale doppelt besetzen.

- (a) Geben Sie die Schrödingergleichung für ein Teilchen im zweidimensionalen Kasten mit unendlich hohen Wänden an. (2P)

- (b) Geben Sie die Ausdrücke für die Energieniveaus der beiden zweidimensionalen Kästen an. (2 P)

(c) Zeichnen Sie ein Energieniveaudiagramm für die beiden Formen, und geben Sie die Lage der jeweils zwei niedrigsten Energieniveaus an. (3 P)

(d) Besetzen Sie die Energieniveaus der beiden Molekülformen mit jeweils 4 Elektronen (jeweils zwei Elektronen in den untersten beiden Niveaus) und geben Sie die Ausdrücke für die Gesamtenergien und die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen an. (3 P)

(e) Das Molekül soll als regenerativer Energiespeicher eingesetzt werden. Die Molmasse betrage 100 g/mol. Wieviel Speichermaterial ist nötig, um die gleiche Energiemenge aufzunehmen, die bei der Verbrennung von 1 l Dieselöl freigesetzt wird (35 MJ)? (2 ZP)

**Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (13 P)**

- (a) Bestimmen Sie die möglichen Termsymbole für ein angeregtes C-Atom in der Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$ . Geben sie jeweils auch die Entartung an (3P)
- (b) Berechnen Sie für den Term  ${}^3D_3$  die Drehimpulse für den Elektronenspin, den Bahndrehimpuls und den Gesamtdrehimpuls. Einheiten nicht vergessen! (3P)

- (c) Skizzieren Sie ein MO-Diagramm des Moleküliions  $C_2^{2-}$  im Grundzustand (Hilfe: Kohlenstoff hat die Ordnungszahl 6). Bezeichnen Sie die MO-Orbitale vollständig und besetzen Sie diese mit Elektronen. (4 P)
- (d) Skizzieren Sie die räumliche Gestalt der  $\pi$ -Orbitale  $1\pi_g$  und  $1\pi_u$ . Tragen Sie auch die Vorzeichen (Phase) der Wellenfunktion ein. Welches der beiden Orbitale ist bindend und welches ist antibindend? (3 P)

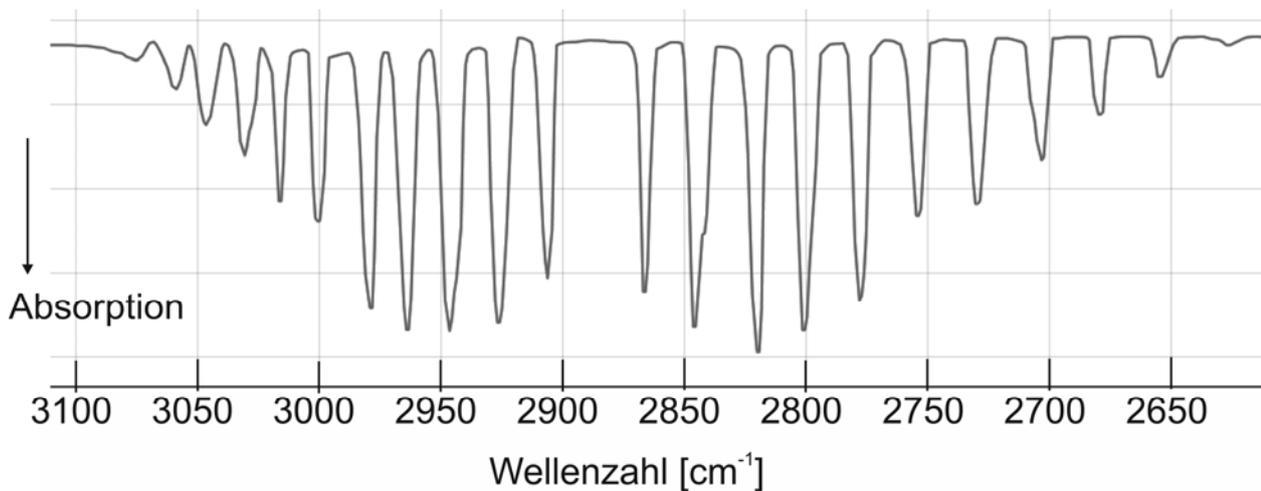
**Aufgabe 6 (Spektroskopie) (10 P)**

- (a) Welche der folgenden Moleküle zeigen ein Rotationsabsorptionsspektrum (RA), Rotationsramanspektrum (RR), Schwingungsabsorptionsspektrum (SA), Schwingungsramanspektrum (SR)? (3 P)

H <sub>2</sub> :	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
HF:	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
CF <sub>4</sub>	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
CO <sub>2</sub>	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
NF <sub>3</sub>	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )
SF <sub>6</sub>	RA ( )	RR ( )	SA ( )	SR ( )

- (b) Die folgende Abbildung zeigt das IR-Schwingungsrotationsspektrum von HCl in der Gasphase.

Bestimmen Sie aus dem Spektrum die Wellenzahl der reinen Schwingung  $\tilde{\nu}_0$  und die Rotationskonstante  $B$ . Markieren Sie die jeweils erste Linie im P-Zweig und im R-Zweig und geben Sie die Wellenzahl an. (2 P)



- (c) Skizzieren Sie ein schematisches Energiediagramm der Schwingungs- und Rotationsniveaus. Zeichnen sie die erste Linie des P- und des R-Zweiges in das Energieniveaudiagramm ein und geben Sie die zugehörigen Energien als Funktion von  $\tilde{\nu}_o$  und B an. (3P)
- (d) Berechnen Sie die Kraftkonstante für die Schwingung und die Bindungslänge im HCl-Molekül. Benutzen Sie als mittlere Atommassen für H: 1.0 amu und Cl: 35 amu). (2P + 1 Zusatzpunkte)
- (e) Warum liegen die Rotationslinien im P- und im R-Zweig unterschiedlich weit auseinander? (kurze Erklärung, Stichwort, 1 ZP)

## Zusatzblatt

## Zusatzblatt