

Klausur
Bachelorstudiengang CBI / CEN / LSE

Physikalische Chemie

19.03.2015

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	11 P	8 P	14 P	9 P

Ges.: 60P

Aufgabe 1 (Elementare Reaktionskinetik) (9 P)

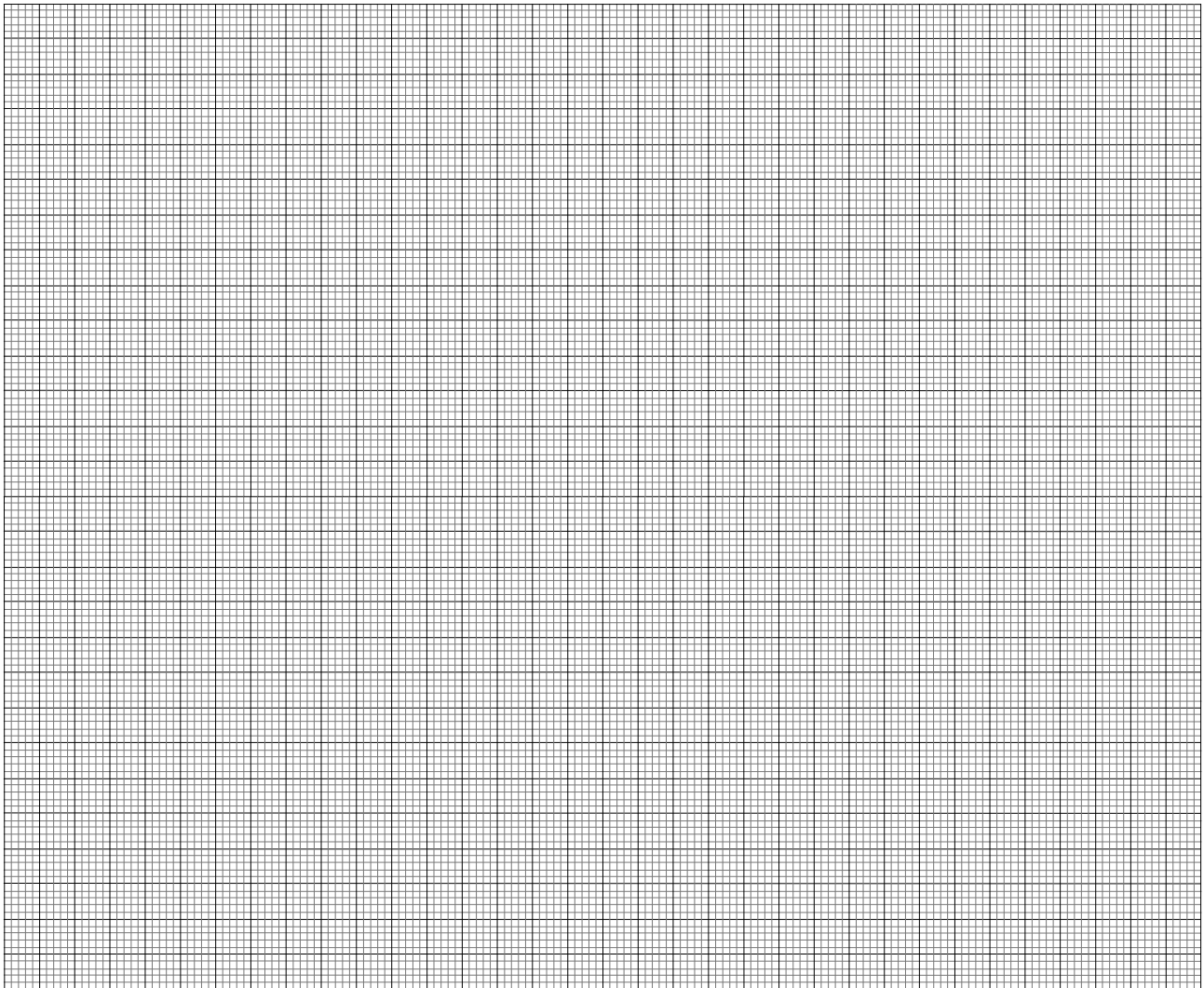
Wir untersuchen die Reaktion zweier Reaktanden A und B zu einem Produkt P. In Abhängigkeit von den eingesetzten Startkonzentrationen werden experimentell folgende Anfangsgeschwindigkeiten gemessen:

Experiment	$c_0(\text{A})$ [mol/l]	$c_0(\text{B})$ [mol/l]	$-(dc(\text{A})/dt)_0$ [mol/l·s]
1	0.28	1.06	0.56
2	0.40	1.06	1.16
3	0.52	1.06	1.94
4	0.52	0.80	1.47

(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)

Die Reaktion eines Eduktes E nach einer Reaktion erster Ordnung führt zu vier möglichen Produkten A, B, C und D:



Für die drei Reaktionen wurden folgende Aktivierungsparameter gemessen:

	E_a [kJ/mol]	A [1/s]
(1)	105	5×10^{13}
(2)	115	2×10^{14}
(3)	125	6×10^{14}
(4)	125	6×10^{12}

(b) Berechnen Sie

- die Temperatur T_1 , bei der A und B gleich schnell gebildet werden.
- die Temperatur T_2 , bei der B und C gleich schnell gebildet werden. (4 P)

(c) Gibt es einen Temperaturbereich, in dem Produkt D das Hauptprodukt ist? Begründen Sie! (1 P)

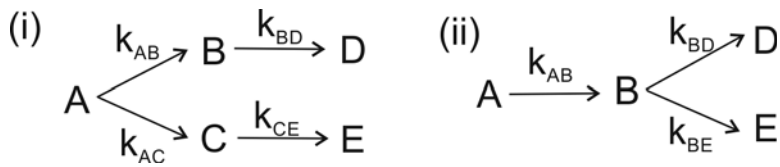
(c) Skizzieren Sie **schematisch** in einem **gemeinsamen** Arrheniusdiagramm die Temperaturabhängigkeit der vier Geschwindigkeitskonstanten.

- Markieren Sie im Diagramm die beiden Temperaturen T_1 und T_2 .
- Tragen Sie im Diagramm ein, in welchem Temperaturbereich welches Hauptprodukt gebildet wird. (4 P).

(d) Skizzieren Sie ein qualitatives Arrheniusdiagramm für den Fall, dass es vier verschiedenen Temperaturbereiche mit vier verschiedenen Hauptprodukten gibt. Was muss in diesem Fall für die Aktivierungsenergien gelten? (2 ZP)

Aufgabe 3 (11 P)

Folgende Reaktionsmechanismen sind für die Umsetzung des Eduktes A zu den Produkten D und E möglich:



Die beiden Mechanismen beschreiben die Umsetzung über zwei unterschiedliche Intermediate B und C oder über ein gemeinsames Intermediat B. Die Konzentrationen der Intermediate B und C sind während des gesamten Reaktionsverlaufes sehr klein. Alle Teilreaktionen verlaufen nach einer Kinetik erster Ordnung.

(a) Welche Näherung können Sie machen, um die Geschwindigkeitsgesetze für die Bildung von D und E abzuleiten? (1 P)

(b) Leiten Sie die Geschwindigkeitsgesetze für die Bildung der Produkte D und E ab. (4 P)

- (c) Leiten Sie Ausdruck für die Selektivität $S_E = \frac{r_E}{r_E + r_D}$ für die beiden Reaktionsmechanismen ab. (2 P)

- (d) Für welchen Mechanismus ist die folgende Aussage richtig (4 P)?

Mit steigendem k_{AB} steigt die Selektivität für E.

Richtig für (i) Richtig für (ii)

Mit steigendem k_{AB} steigt die Bildungsgeschwindigkeit für D.

Richtig für (i) Richtig für (ii)

Mit steigendem k_{BD} sinkt die Selektivität für E.

Richtig für (i) Richtig für (ii)

Mit steigendem k_{BD} sinkt die Bildungsgeschwindigkeit von E.

Richtig für (i) Richtig für (ii)

Beachten Sie:

- Jeweils 4 mögliche Antworten: Richtig nur für (i), richtig nur für (ii), richtig für beide, nicht richtig für beide.
- Alle anderen Geschwindigkeitskonstanten bleiben unverändert.

Aufgabe 4 (Elementare Quantenmechanik) (8 P)

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

2. Für ein Teilchen in einem zweidimensionalen, quadratischen Kasten ist der erste angeregte Zustand entartet.

richtig falsch

3. Mit steigender Kraftkonstante eines harmonischen Oszillators steigt die Nullpunktsenergie.

richtig falsch

4. Mit steigender Masse eines harmonischen Oszillators steigt die Nullpunktsenergie.

richtig falsch

5. Für große Schwingungsquantenzahlen nähert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für einen harmonischen Oszillator einem konstanten Wert.

richtig falsch

6. Für große Schwingungsquantenzahlen nähert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen im Kasten einem konstanten Wert.

richtig falsch

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

richtig falsch

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

richtig falsch

(b) Wir betrachten ein Elektron, das durch die folgende Wellenfunktion beschrieben sei:

$$\psi = 0.5e^{ikx} + 0.5e^{-ikx}.$$

1. Ist diese Wellenfunktion eine Eigenfunktion des Impulsoperators in x-Richtung? (Rechnung) (2 P)
2. Welche möglichen Werte für den Impuls kann eine physikalische Messung an einem durch die in (a) genannte Wellenfunktion beschriebenen Elektron ergeben? (kurze Erklärung) (1 P)
3. Berechnen Sie den Erwartungswert der kinetischen Energie für ein Elektron mit der Wellenfunktion in (a). (2 P)

Aufgabe 5 (Atome und Moleküle) (14 P)

- (a) Bestimmen Sie die möglichen Termsymbole für ein angeregtes Mg-Atom in der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1 3d^1$. Geben sie jeweils auch die Entartung an (4P)

Ermitteln Sie in (a) den Term mit dem größten Gesamtdrehimpuls. (3 P)

- Geben Sie für diesen Term die Quantenzahlen für den Elektronenspin, den Bahndrehimpuls und den Gesamtdrehimpuls an.
- Berechnen Sie für diesen Term den Elektronenspin, den Bahndrehimpuls und den Gesamtdrehimpuls. Einheiten nicht vergessen!

Wählen Sie aus (a) zwei Terme, zwischen denen ein elektromagnetischer Dipolübergang verboten ist. Erklären Sie, warum dieser Übergang verboten ist. (1 P)

(b) Skizzieren Sie die MO-Diagramme der beiden

Molekülionen C_2^{2-} und CN^- im Grundzustand.

(Hilfe: Kohlenstoff hat die Ordnungszahl 6, N hat die Ordnungszahl 7).
Bezeichnen Sie die MO-Orbitale vollständig (!) und besetzen Sie diese mit
Elektronen. (6 P)

Mit welcher schwingungsspektroskopischen Methode könnten Sie die
Molekülionen C_2^{2-} und CN^- von CN^- - und C_2 -Spezies mit anderer Ladung
unterschieden? Was verändert sich mit der Ladung? Kann für alle Moleküle
die gleich Methode eingesetzt werden? (3 ZP)

Aufgabe 6 (Spektroskopie) (9 P)

Für das F_2 -Molekül sind folgende Molekülkonstanten bekannt:

Masse des F-Atoms: 19 amu.

Bindungslänge: 142 pm

Kraftkonstante: 445 N/m

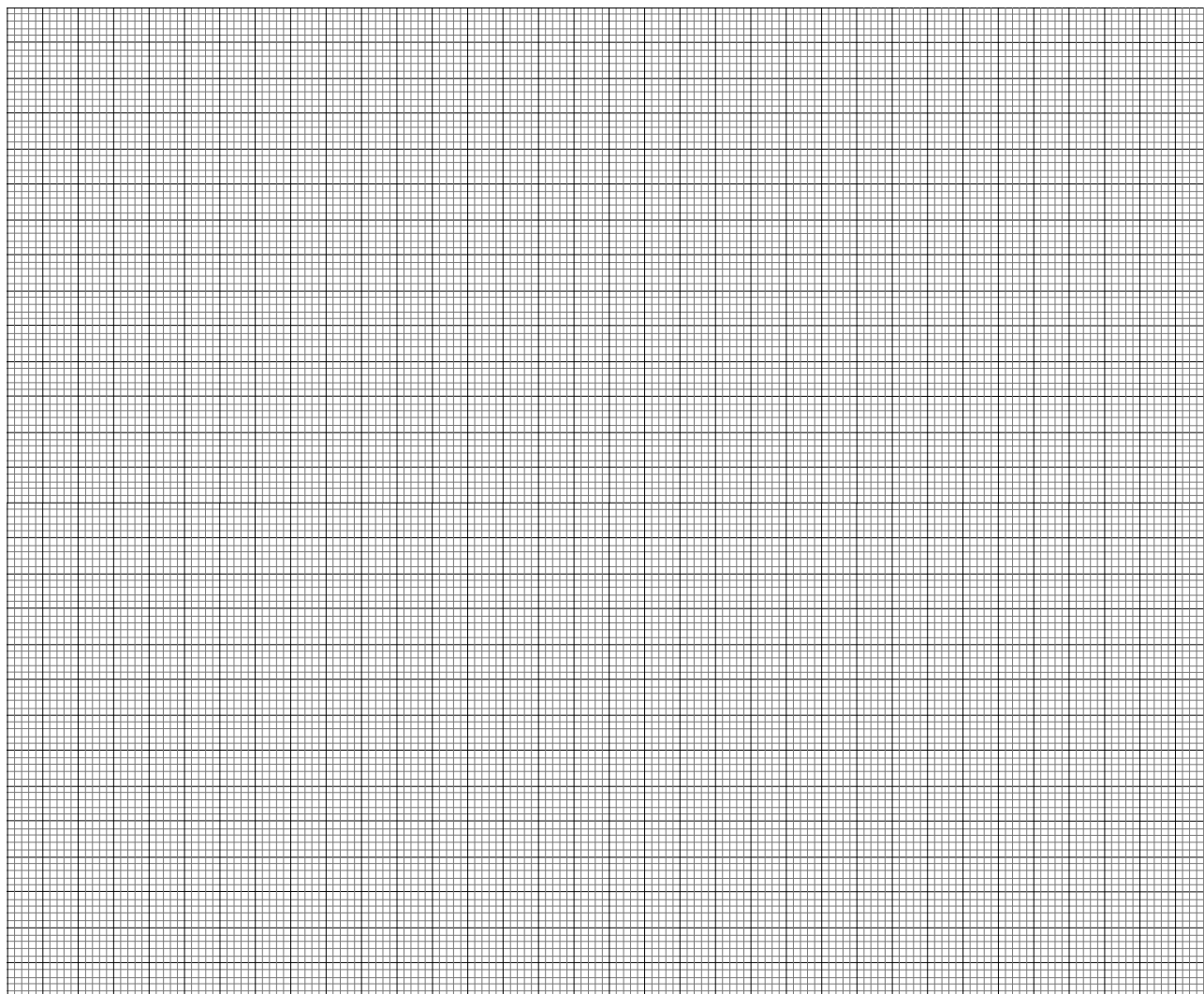
- (a) Skizzieren Sie schematisch das Energiediagramm der Schwingungsrotationszustände von F_2 . (2 P)

- (b) Tragen Sie in das Diagramm die jeweils erste Linie im O-, Q-, und S-Zweig des Schwingungsrotations-Ramanspektrums ein. (2 P)

(c) Berechnen Sie die Rotationskonstante R und die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs $\tilde{\nu}_o$. (2 P)

(d) Berechnen Sie die Wellenzahlen der jeweils ersten Linie im O-, Q-, und S-Zweig. (3 P)

Zusatzblatt



Zusatzblatt