Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 5 — 21. 5. 2002

Aufgabe 5.1

Gegeben sind die molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_m^\circ$ von Wasser ($-285{,}9$ kJ/mol), Kohlendioxid ($-395{,}5$ kJ/mol), Cyclohexan ($-156{,}2$ kJ/mol), Cyclohexa-1,3-dien($+107{,}0$ kJ/mol) und Benzol ($+49{,}04$ kJ/mol), sowie die Verbrennungsenthalpie von Cyclohexen $\Delta_c H_m^\circ = (-3739{,}0$ kJ/mol). Berechnen Sie die Hydrierungsenthalpien von Benzol, Cyclohexadien und Cyclohexen, und interpretieren Sie das Ergebnis.

Aufgabe 5.2

Bei der technischen Salpetersäuregewinnung nach dem Ostwald-Verfahren wird Ammoniak gemäß folgender Gasphasenreaktion

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

bei relativ niedriger Temperatur verbrannt.

a) Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie.

b) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie bei 600°C.

Gegeben sind die thermodynamischen Standarddaten

Substanz	molare Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\ominus$ [kJ mol^{-1}]	molare Wärmekapazität $\bar{C}_p$ [J mol^{-1} K^{-1}]
O_2 (g)	0	29,4
H_2O (g)	–241,82	33,6
NH_3 (g)	+17,03	35,1
NO (g)	+30,01	29,8

Die Wärmekapazitäten seien in guter Näherung temperaturunabhängig.

Aufgabe 5.3

Ein Kalorimeter zur Bestimmung von Verbrennungswärmen besteht aus einem Druckgefäß (konstantes Volumen), das mit Probe und ausreichend O_2 gefüllt ist, und das sich in einem nach außen isolierten Wasserbad befindet. Durch einen Zündfunken wird die Probe verbrannt, die entstandene Wärme heizt das Druckgefäß und das Wasserbad auf.

Die Verbrennung von 0,2 g Benzol führt zu einer Temperaturzunahme des Wasserbades um 1,64 K. Die Wärmekapazität des Kalorimeters beträgt C_v = 5100 J/K.

a) Wie groß ist die molare Verbrennungswärme ΔU_V von Benzol?

b) Wie groß ist die molare Verbrennungsenthalpie ΔH_V von Benzol bei 1 bar Außendruck und 25°C? Benzol (vor der Verbrennung) und Wasser (nach der Verbrennung) liegen flüssig vor, so daß ihr Volumen vernachlässigbar ist. Die Gase sollen sich ideal verhalten.

Aufgabe 5.4

Ein Chemiestudent kocht sich am Vorabend einer Klausur einen starken Kaffee. Welche Endtemperatur stellt sich ein, wenn je Tasse 300 ml 70° C heißer Kaffee, 30 g Kondensmilch aus dem Kühlschrank (10° C) und 2 Stück Zucker (Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$) à 1,8 g (Zimmertemperatur, 20° C) gemischt werden? Die spezifische Wärmekapazität von Kaffee c_K betrage 1 cal / g·K, die von Milch 0,97 cal / g·K, die molare Wärmekapazität von Saccharose ist $\bar{C}_m$ = 425 J mol^{-1} K^{-1}, die Dichte des Kaffees sei gleich der von Wasser, also 1 g / cm^3. Die Lösungswärme von Zucker in Wasser sei zu vernachlässigen.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://indigo01.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 13 — 22. 10. 2002

Aufgabe 13.1

Wie groß ist die Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion, wenn sich die Gleichgewichtskonstante bei einer Temperaturänderung von 10 K (ausgehend von 298 K)

a) verdoppelt,

b) halbiert?

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_r H_m$ sei zu vernachlässigen.

Aufgabe 13.2

Der Schmelzpunkt von Quecksilber ist –38,9° C, der von Thallium 302° C . Die Verbindung Tl_2Hg_5 hat einen Schmelzpunkt von 14,5° C; 8,6 Mol-% Thallium erniedrigen den Schmelzpunkt von Quecksilber auf ein Minimum von –59° C. Die Temperatur des Eutektikums von Tl und Tl_2Hg_5 ist +0,6° C, und die eutektische Mischung enthält 40,0 Mol-% Thallium.

a) Zeichnen Sie das Phasendiagramm des Systems Thallium-Quecksilber.

b) Ermitteln Sie den maximalen Betrag an Thallium, den man aus 10 kg Thalliumamalgam mit 80 Mol-%Tl erhalten kann. (Hinweis: Nehmen Sie das Hebelgesetz zu Hilfe.)

Aufgabe 13.3

Eine Zelle für Leitfähigkeitsmessungen enthält zwei planparallele Elektroden (2,2×2,2 cm) in einem Abstand von 2,75 cm. Die Zelle wird mit einer KCl-Lösung gefüllt, der gemessene Widerstand ist ist 351 Ω. Die Ionenbeweglichkeiten betragen für K^+ $7{,}62 \cdot 10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1} und für Cl^- $7{,}91 \cdot 10^{-4}$ cm^2 V^{-1} s^{-1}.

a) Wie groß ist die spezifische Leitfähigkeit der Lösung?

b) Wie groß ist ihre Konzentration?

Aufgabe 13.4

Die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von AgCl in Wasser beträgt bei 25° C $2{,}28 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$. Die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Wassers war $1{,}16 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$. Für Ag^+ beträgt die Äquivalentleitfähigkeit Λ^0 bei unendlicher Verdünnung 61,9 cm^2 mol$^{-1}\Omega^{-1}$, für Cl^- beträgt Λ^0 76,3 cm^2 mol$^{-1}\Omega^{-1}$. Die Molmasse von AgCl ist 143,32 g / mol. Berechnen Sie

a) die Löslichkeit des AgCl in Wasser bei 25° C in g / l und

b) das Löslichkeitsprodukt von AgCl in Wasser bei 25° C.

Die Lösung sei so verdünnt, daß gilt: $c \approx a$, $\Lambda \approx \Lambda^0$.

Der Lösung werde nun KNO_3 zugegeben, bis dessen Konzentration 1 mol / l beträgt.

c) Berechnen Sie die Ionenstärke der Lösung und den mittleren Aktivitätskoeffizienten.

d) Berechnen Sie nun die Löslichkeit von AgCl in dieser Lösung.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 14 — 29. 10. 2002

Aufgabe 14.1

a) Bei einer Temperatur von 25°C beträgt die Grenz-Äquivalentleitfähigkeit einer wäßrigen Essigsäurelösung $\Lambda_m^\circ = 3{,}907 \cdot 10^{-2}$ m$^2/(\Omega\,\mathrm{mol})$. Die Äquivalentleitfähigkeiten von Essigsäurelösungen verschiedener Konzentrationen sind bei 25°C:

c /mol l^{-1}	Λ_m /m$^2\Omega^{-1}$mol^{-1}
0,0005	$6{,}77 \cdot 10^{-3}$
0,001	$4{,}92 \cdot 10^{-3}$
0,01	$1{,}63 \cdot 10^{-3}$
0,1	$5{,}20 \cdot 10^{-4}$

Berechnen Sie den Dissoziationsgrad α und die Dissoziationskonstante K_c unter der Voraussetzung, daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt.

b) Bei 25°C beträgt die Grenz-Äquivalentleitfähigkeit einer wäßrigen HCl-Lösung $4{,}2616 \cdot 10^{-2}$ m$^2/(\Omega\,\mathrm{mol})$. Die Äquivalentleitfähigkeiten von HCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen sind bei 25°C:

c /mol l^{-1}	Λ_m /m$^2\Omega^{-1}$mol^{-1}
0,0005	$4{,}2274 \cdot 10^{-2}$
0,001	$4{,}2136 \cdot 10^{-2}$
0,01	$4{,}1200 \cdot 10^{-2}$
0,1	$3{,}9132 \cdot 10^{-2}$

Berechnen Sie (unter denselben Bedingungen wie in Aufgabenteil a)) α und K_c und vergleichen Sie das Ergebnis mit dem aus Aufgabenteil a). Kurze Diskussion in Stichworten!

Aufgabe 14.2

In einer Brennstoffzelle wird durch eine chemische Reaktion ein elektrisches Potential erzeugt, die Reaktanden werden dabei kontinuierlich von außen zugeführt. Wie groß ist die Gleichgewichtsspannung einer Zelle, in der

a) Wasserstoff mit Sauerstoff reagiert,

b) Butan verbrannt wird?

Die freie Reaktionsenthalpie für die Verbrennung von 1 mol Butan beträgt –2746,06 kJ / mol.

Aufgabe 14.3

In einem Blei-Akkumulator setzen sich PbO_2, Pb und H_2SO_4 zu $PbSO_4$ um. Wie lautet die vollständige Reaktionsgleichung? Welche Prozesse finden an den Elektroden statt? Welche EMK ergibt sich aus den Bildungsenthalpien und Standardentropien für 1-m H_2SO_4 bei 25°C?

	$\Delta_f H_m^\circ$/kJ mol^{-1}	S_m°/JK^{-1}mol^{-1}
Pb	0	64,9
PbO_2	−276,6	76,6
$PbSO_4$	−918,4	147,3
H_2O	−285,8	69,9
1-m H_2SO_4	−907,5	17,2

$\Delta_f H_m^\circ$ sind die Standardbildungsenthalpien aus den Elementen.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 15 — 5. 11. 2002

Aufgabe 15.1

Für den Einsatz in hochwertigen, kompakten Elektronikbauteilen (Herzschrittmacher, Hörgeräte etc.) haben sich u.a. Knopfzellen bewährt, bei denen Zink und Quecksilber(II)oxid in 1-molarer KOH-Paste zu Quecksilber und $Zn(OH)_2$ reagieren.

a) Formulieren Sie die Halbzellenreaktionen.

b) Berechnen Sie die Zellspannung und die Freie Standard-Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion.

c) Schreiben Sie die Nernstsche Gleichung für beide Halbzellenreaktionen auf. Ist die Zellspannung konzentrationsabhängig?

Gegeben sind folgende Standard-Reduktionspotentiale:

$E^{\ominus}(Zn(OH)_2 / Zn) = -1{,}285\,V$
$E^{\ominus}(HgO / Hg) = +0{,}098\,V$

Aufgabe 15.2

Berechnen Sie den Chlorgasdruck einer Chlor-Elektrode unter der Annahme, daß Zellspannung und Aktivität der Chloridionen gleich groß sind wie bei der Ag / AgCl-Elektrode.

$E^{\ominus}_{Ag/AgCl} = +0{,}222\,V$
$E^{\ominus}_{Cl^{\ominus}/Cl_2} = +1{,}359\,V$

Aufgabe 15.3

Für die Kette

$$Ag|AgBr(s)|KBr(aq)|KBr(aq)|Hg_2Br_2(s)|Hg$$

wurden in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ die folgenden EMK-Werte (ΔE) und Elektrodenpotentiale $E_{Ag/AgBr}$ ermittelt:

ϑ/°C	ΔE/mV	$E_{Ag/AgBr}$/mV
15	64,92	75,86
25	68,04	71,21
35	71,16	65,91

a) Geben Sie die Elektrodenreaktionen an der Ag-Anode und der Hg-Kathode sowie die Gesamtreaktionsgleichung an.

b) Berechnen Sie für jede angegebene Temperatur das Elektrodenpotential E_{2Hg/Hg_2Br_2}.

c) Berechnen Sie für jede angegebene Temperatur den Wert für ΔG.

d) Bestimmen Sie die temperaturunabhängige Reaktionsentropie ΔS.

e) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie ΔH bei 25°C.

f) Berechnen Sie die freie Standardbildungsenthalpie $\Delta_f G^{\circ}$ (bei 25°C) für Hg_2Br_2. Die freie Standardbildungsenthalpie von AgBr (bei 25°C) beträgt $\Delta_f G^{\circ}_m = -95{,}96\ kJ\,mol^{-1}$.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 16 — 12. 11. 2002

Aufgabe 16.1

Schreiben Sie jeweils eine Geschwindigkeitsgleichung für die Reaktionen

a) $A \longrightarrow B + C$, b) $2\,A \longrightarrow A_2$

an unter der Annahme, daß es sich um Elementarreaktionen handelt. Warum ist diese Annahme wichtig?

Aufgabe 16.2

Welche Dimension hat die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion

a) nullter, b) erster, c) zweiter Ordnung?

Aufgabe 16.3

Der radioaktive Zerfall gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die natürliche Lebensdauer τ einer Substanz ist definiert als $\tau = 1/k$ (k = Geschwindigkeitskonstante), ihre Halbwertszeit ist diejenige Zeit, nach der 50 % der Substanz zerfallen sind. Zur Altersbestimmung archäologischer Funde wird häufig der Zerfall des Kohlenstoff-Isotops ^{14}C (Halbwertszeit 5730 Jahre) herangezogen (Radiocarbon-Methode nach Libby, 1949; Nobelpreis für Chemie 1960).

a) Stellen Sie das Geschwindigkeitsgesetz auf, wobei N_0 die Anzahl radioaktiver Atome zum Zeitpunkt Null und $N(t)$ ihre Anzahl zum Zeitpunkt t ist, und integrieren Sie es.

b) Die Aktivität einer radioaktiven Substanz $A(t)$ ist definiert als die Zahl der Zerfälle pro Zeiteinheit. Sie läßt sich durch Ableiten des Geschwindigkeitsgesetzes $N(t)$ nach der Zeit erhalten:

$$A(t) = \left| \frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} \right| .$$

Zeigen Sie, daß für ihre Zeitabhängigkeit gilt:

$$A(t) = A(t=0) \cdot e^{-t/\tau} .$$

c) Berechnen Sie aus der Halbwertszeit die natürliche Lebensdauer von ^{14}C.

d) Erfahrungsgemäß beträgt die Analysegenauigkeit der ^{14}C-Aktivität etwa 0,2 %, d.h. wenn die Aktivität einer Probe auf 0,2 % des ursprünglichen Wertes abgefallen ist, wird die Methode ungenau. Bis zu welchem maximalen Alter kann man diese Methode daher anwenden?

e) Rußproben aus einer Felszeichnung der Grotte du Chauvet (Ardèche, Frankreich) ergaben eine Restaktivität von 2,35 % ^{14}C. Welches Alter wird der Zeichnung zugeschrieben? (N.B.: dieses Ergebnis ist umstritten; welche Fehlerquellen sind denkbar?)

Aufgabe 16.4

Für die basische Hydrolyse von Nitrobenzoesäure-ethylester wurden in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer folgende Umsätze bestimmt:

t / s	0	100	200	300	400	500	600	700	800
[A] / 10^{-2}M	5.00	3.55	2.75	2.25	1.85	1.60	1.48	1.40	1.38

a) Tragen Sie [A] gegen t auf, und bestimmen Sie graphisch für drei verschiedene Anfangskonzentrationen $[A]_0$ (für $5 \cdot 10^{-2}$M, $4 \cdot 10^{-2}$M und $3 \cdot 10^{-2}$M) die Halbwertszeit t_H. Ist t_H unabhängig von $[A]_0$?

b) Tragen Sie t_H gegen $1/[A]_0$ auf, und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. *Hinweis:* Integrieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 2. Ordnung.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 17 — 19. 11. 2002

Aufgabe 17.1

Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\ HBr$$

hat einen extrem komplexen Mechanismus, obwohl die einfache Stöchiometrie der Reaktion dies nicht vermuten läßt. Es handelt sich um eine radikalische Reaktion mit den Teilschritten

$$\begin{aligned}
Br_2 &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Br^\bullet \\
Br^\bullet + H_2 &\xrightarrow{k_2} HBr + H^\bullet \\
H^\bullet + Br_2 &\xrightarrow{k_3} HBr + Br^\bullet \\
H^\bullet + HBr &\xrightarrow{k_4} Br^\bullet + H_2
\end{aligned}$$

a) Stellen Sie für jede Komponente die Geschwindigkeitsgleichung auf.

b) Wenden Sie das Bodenstein-Prinzip auf die radikalischen Zwischenstufen $H^\bullet$ und $Br^\bullet$ an, und finden Sie für die Konzentration jeder dieser Komponenten einen Ausdruck, der nur die Konzentrationen der nicht radikalischen Komponenten H_2, Br_2 und HBr enthält.

c) Leiten Sie mit diesem Ergebnis einen Ausdruck für die Bildung von HBr her, in dem nur noch die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten und die Konzentrationen der Edukte auftauchen.

Aufgabe 17.2

Gegeben ist die Reaktionsfolge zweier irreversibler Prozesse 1. Ordnung:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

a) Leiten Sie zunächst die allgemeinen Ausdrücke für die Konzentrationen von A, B und C als Funktionen der Zeit her. Beginnen Sie dazu mit $[A](t)$. Lösen Sie dann die zur Geschwindigkeitsgleichung von $[B](t)$ gehörige homogene Differentialgleichung, die man aus der Geschwindigkeitsgleichung durch Weglassen des Terms erhält, der [B] nicht enthält. Lösen Sie anschließend die gesamte Geschwindigkeitsgleichung (die inhomogene Differentialgleichung) durch Variation der Konstanten, d.h. indem Sie den Vorfaktor in der „homogenen“ Lösung für [B] als zeitabhängig ansetzen. Beachten Sie für die Berechnung von $[C](t)$ die Gesamtstoffbilanz.

b) Skizzieren Sie qualitativ in einem Konzentrations / Zeit-Diagramm die zeitlichen Entwicklungen der Konzentrationen von A, B und C für die Fälle:
i) $k_1 \approx k_2$, ii) $k_1 \ll k_2$, iii) $k_1 \gg k_2$
In welchem Fall und für welche Spezies kann das Bodenstein-Prinzip angewandt werden? Formulieren Sie das Bodenstein-Prinzip für diese Spezies und nennen Sie die Bedingungen für dessen Gültigkeit.

c) Wenden Sie das Bodenstein-Prinzip (Quasistationaritätsprinzip) auf die o. g. Reaktionsfolge an und leiten Sie damit Ausdrücke für die Konzentrationen von A, B und C als Funktionen der Zeit her.

bitte wenden

Aufgabe 17.3

Gibt man eine bestimmte Anzahl Bakterien B_0, zusammen mit einer bestimmten Nahrungsmenge N_0, in ein geschlossenes Gefäß, so kann die Entwicklung der Bakterienpopulation in guter Näherung durch den autokatalytischen Ansatz

$$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} = k \cdot B \cdot N$$

beschrieben werden.

a) Stellen Sie eine Übersicht über die Konzentrationen der beteiligten Spezies für $t = 0$ und $t > 0$ auf, und integrieren Sie mit deren Hilfe die Geschwindigkeitsgleichung. Verwenden Sie dazu die Methode der Partialbruchzerlegung.

b) Welche Werte nimmt $B(t)$ für $t = 0$ und für $t \to \infty$ an?

c) Skizzieren Sie $B(t)$ für folgende Daten: B_0 = 1, N_0 = 100, k = 0,01 s^{-1}.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 18 — 26. 11. 2002

Aufgabe 18.1

Die Bromierung von Aceton in wäßriger Lösung

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

kann kinetisch leicht untersucht werden durch Beobachtung der optischen Absorption von Br_2 bei 450 nm. Zur Untersuchung des Mechanismus wurde die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit R_0 für das Verschwinden von Br_2 bei unterschiedlichen Eduktkkonzentrationen und bei verschiedenen pH-Werten gemessen:

	$[CH_3COCH_3]_0$ / M	$[Br_2]_0$ / M	$[H^+]_0$ / M	R_0 / 10^{-5} M s^{-1}
I	0,30	0,05	0,05	5,7
II	0,30	0,10	0,05	5,7
III	0,30	0,05	0,10	11,4
IV	0,40	0,05	0,20	30,4
V	0,40	0,05	0,05	7,6

a) Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion bezüglich Aceton-, Brom- und H^+-Konzentration. Welcher Ordnung ist die Gesamtreaktion?

b) Welche Spezies sind am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt? Welche Rolle spielt H^+? Ergänzen Sie obiges Reaktionsschema.

c) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Aufgabe 18.2

Betrachten Sie die Dimerisierungsreaktion, die nach dem Mechanismus

$$2\,A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D$$

verläuft.

a) Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für alle beteiligten Komponenten auf.

b) Ausgehend von einem Gleichgewichtszustand, wird die Reaktionsmischung einem plötzlichen Temperatursprung unterworfen, so daß die Konzentrationen aller Stoffe auf ein neues Gleichgewicht hin relaxieren. Für die Konzentrationen gilt

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_\infty + \Delta[A] \\ [D] &= [D]_\infty + \Delta[D] \end{aligned}$$

Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für die Abweichung der Konzentration des Dimeren vom Gleichgewicht auf.

c) Zeigen Sie, daß, wenn Sie den Term $\Delta[D]^2$ vernachlässigen, $\Delta[D]$ nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung relaxiert, wobei gilt:

$$k_D = 4k_1[A]_\infty + k_{-1}\ .$$

Aufgabe 18.3

Für die Reaktion

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten gemessen:

bitte wenden

$$
\begin{aligned}
400\,\mathrm{K}: \qquad k_1 &= 6{,}61 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{cm^3 mol^{-1} s^{-1}} \\
600\,\mathrm{K}: \qquad k_2 &= 2{,}14 \cdot 10^{-1}\ \mathrm{cm^3 mol^{-1} s^{-1}}
\end{aligned}
$$

Berechnen Sie mit Hilfe der *Arrhenius-Gleichung* die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor.

Aufgabe 18.4

Gegeben sei eine zweistufige Reaktion

$$\mathrm{A + B} \overset{\text{schnell}}{\rightleftharpoons} \mathrm{AB}$$

$$\mathrm{AB + C} \overset{\text{langsam}}{\longrightarrow} \mathrm{D}$$

a) Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für alle beteiligten Komponenten auf.

b) Unter der Annahme, daß aus dem vorgelagerten Gleichgewicht nur sehr wenig AB abreagiert, nimmt das Gesetz für die Bildung des Produkts D eine einfache Form an, in der die „Gleichgewichtskonstante“ K für die Bildung von AB eingeht. Welche?

c) Zeigen Sie, daß die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion negative Werte annehmen kann, wenn das vorgelagerte Gleichgewicht exotherm ist. *Hinweis:* Verwenden Sie die van’t Hoffsche Reaktionsisotherme.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 19 — 4. 12. 2002

Aufgabe 19.1

In einer Röntgenapparatur werden Elektronen mit 55 kV beschleunigt.

a) Mit wieviel km / h treffen sie auf die Kathode?

b) Die Kathode bestehe aus Molybdän, das durch den Elektronenbeschuß charakteristische Fluoreszenzstrahlung mit der Wellenlänge 0,71 Å emittiert. Welche Wellenlänge hat die Strahlung, wenn sie danach unter 10° an einem ruhenden Elektron (z.B. der Kathode) gestreut wird?

c) *Für Knobler:* Bei welchem Streuwinkel ist die Verschiebung der Wellenlänge am größten?

Für die inelastische Streuung eines Photons an einem ruhenden Elektron (Compton-Effekt) gelte die Beziehung

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2h}{m_e c_0}\sin^2\frac{\varphi}{2} = \frac{h}{m_e c_0}(1-\cos\varphi) = \lambda_c(1-\cos\varphi)\,.$$

λ_c nennt man auch die *Compton-Wellenlänge.*

Aufgabe 19.2

Das Maximum der von der Sonne emittierten spektralen Energiedichte liegt im infraroten Bereich bei λ_{max} = 0,5 μm. Welche Oberflächentemperatur hat die Sonne?

Hinweis: Wiensches Verschiebungsgesetz

Aufgabe 19.3

Die ersten drei Linien der Balmer-Serie des Wasserstoffatoms haben die Wellenlängen 656,5, 486,3 und 434,2 nm. Das Elektron geht dabei von einem höherliegenden in das n = 2-Niveau über.

a) Berechnen Sie hieraus die Rydberg-Konstante.

b) Berechnen Sie diejenige Wellenlänge, bei der das diskrete in das kontinuierliche Spektrum übergeht.

Aufgabe 19.4

Die Wellenlänge der Natrium-D-Linie betrage 589 nm. Um wieviel ändern sich Impuls und Geschwindigkeit eines Natriumatoms bei der Emission? Die Molmasse von Na beträgt 22,99 g mol^{-1}.

Naturkonstanten:

Plancksches Wirkungsquantum	h	= 6,626176·10^{-34} J s^{-1}
Masse des Elektrons	m_e	= 9,109534·10^{-31} kg
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	c_0	= 2,998·10^{8} m s^{-1}
Atomare Masseneinheit	u	= 1,66056·10^{-27} kg

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 20 — 18. 12. 2002

Aufgabe 20.1

Welche Bedingungen muß eine Wellenfunktion für stationäre Zustände erfüllen? Prüfen Sie mit diesen Kriterien, ob folgende Funktionen als Wellenfunktionen geeignet sind:

a) $\cos(x)$; $\quad -\pi/2 \leq x \leq \pi/2$

b) x^2; $\quad -\infty \leq x \leq \infty$

c) e^{-ar}; $\quad 0 \leq r \leq \infty$

d) $\psi(x) = 0$ für $|x| > 1$, $\quad \psi(x) = 1$ für $|x| \leq 1$

Aufgabe 20.2

Gegeben ist der Operator $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$. Welche der folgenden Funktionen sind Eigenfunktionen dieses Operators und wie lauten gegebenenfalls die Eigenwerte?

a) $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}$

b) $ax + b$

c) $\sin x + \cos x$

d) $\cos(kx)$

e) e^{ax^2}

f) $x \cdot \sin x$

Aufgabe 20.3

Ein Elektron, das sich in einem würfelförmigen Kasten der Kantenlänge L frei bewegen kann, werde durch die Wellenfunktion

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

beschrieben. Normieren Sie die Wellenfunktion.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

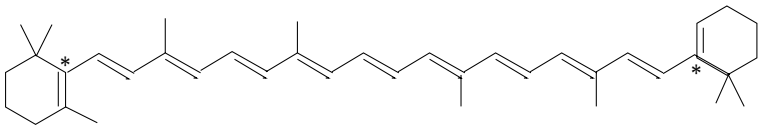
Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 21 — 8. 1. 2003

Aufgabe 21.1

Die UV-Absorptionsbanden von konjugierten Polyenen lassen sich in recht guter Näherung durch das Modell eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten beschreiben. Die π-Elektronen des Moleküls lassen sich hierbei wie eine Ansammlung von unabhängigen Teilchen in diesem Kasten behandeln, ihre Wellenfunktionen sind diejenigen des Kastenpotentials. Diese Näherung nennt man die *F*reie-*E*lektronen-*M*olekül- *O*rbital-Näherung (FEMO-Näherung). Als Beispiel möge β-Carotin dienen, das u.a. für die Gelbfärbung von Karotten oder (nach dem Abbau des Chlorophylls) des herbstlichen Laubs (mit-)verantwortlich ist:



a) Berechnen Sie die Kastenlänge für dieses Molekül, wenn der C–C-Abstand 1,4 Å beträgt. Das Elektron bewege sich annähernd längs der Verbindungslinie der beiden mit einem * markierten C-Atome, und der C-C-C-Bindungswinkel betrage 120°.

b) Berechnen Sie den Erwartungswert des Impulses für das energetisch tiefste Orbital $n = 1$.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\cos(ax)\,\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}\sin^2(ax)$$

c) Wie groß sind Impuls- und Geschwindigkeitsunschärfe der Elektronen in diesem Orbital?

d) Zeigen Sie, daß die Wellenfunktionen für $n = 1$ und $n = 2$ orthogonal zueinander sind.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\sin(2ax)\,\mathrm{d}x = \frac{\sin(ax)}{2a} - \frac{\sin(3ax)}{6a}$$

e) Berechnen Sie die Wellenlänge der UV-Absorption. *Hinweis:* Carotin besitzt 22 π-Elektronen (überprüfen Sie dies anhand der obigen Strukturformel!), die in die Zustände der Quantenzahl $n = 1, 2, \ldots 11$ einzufüllen sind. Bei der Absorption wird ein Elektron vom obersten besetzten in das unterste unbesetzte Niveau angehoben.

Aufgabe 21.2

Die normierte Grundzustands-Eigenfunktion ψ_0 eines harmonischen Oszillators mit der reduzierten Masse μ und der Kraftkonstante D lautet

$$\psi_0 = N \cdot \mathrm{e}^{-(\sqrt{\mu D}x^2/2\hbar)} \qquad -\infty \leq x \leq \infty$$

Ist ψ_0 eine Eigenfunktion des Ortsoperators $\hat{x}$? Wenn ja, geben Sie den Eigenwert an. Wenn nein, berechnen Sie den entsprechenden Erwartungswert.

Aufgabe 21.3

Die Streckschwingung des H_2-Moleküls wird im Raman-Spektrum bei einer Wellenzahl von $4400\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet.

a) Berechnen Sie die reduzierte Masse und die Kraftkonstante der Bindung.

b) Wie ändert sich die Wellenzahl bei schwerem Wasserstoff D_2, wenn die Stärke der Bindung in erster Näherung gleich bleibt?

bitte wenden

Aufgabe 21.4

Der starre Rotator mit raumfreier Achse ist das quantenmechanische Modell für die Rotationsspektren.

a) Geben Sie den Ausdruck für die Energieeigenwerte des starren Rotators an! Berechnen Sie mit Hilfe der Bindungslänge von 129 pm die Frequenz des Übergangs $J = 0 \rightarrow J = 1$ für Chlorwasserstoff $H^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$..

b) Skizzieren Sie das Energieniveauschema des starren Rotators! Die Auswahlregel für Anregungen lautet $\Delta J = +1$. Da sich nicht alle Moleküle im Rotations-Grundzustand (J=0) befinden, können auch Moleküle mit J=1,2,3 ... weiter angeregt werden. Zeichnen Sie 3 mögliche Anregungen in Ihr Energieniveauschema ein.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 22 — 15. 1. 2003

Aufgabe 22.1

a) Skizzieren Sie den Radialteil $R(r)$ folgender Orbitale des Wasserstoffatoms: 3s, $3p_z$, $3d_{xy}$. Geben Sie für jedes dieser Orbitale die Anzahl und Art der Knotenflächen an!

b) Geben Sie für die folgenden Orbitale die Werte der Quantenzahlen n und l an:

$$\psi_1(r,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-r/2a_0}$$

$$\psi_2(r,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\cdot\frac{r}{a_0}\cdot\mathrm{e}^{-r/2a_0}\cos\vartheta$$

Aufgabe 22.2

Stellen Sie den Hamiltonoperator $\hat{H}$ für die Moleküle H_2^+ und H_2 auf. Skizzieren Sie die Potentialkurve von H_2 und geben Sie an, welche Teile von $\hat{H}$ beim Gleichgewichtsabstand und für $R \to \infty$ wichtig sind.

Aufgabe 22.3

Geben Sie aufgrund der Hundschen Regeln die energetische Reihenfolge der folgenden möglichen Zustände des Stickstoffatoms ($2s^2 2p^3$) an: ^{2}D, ^{4}S und ^{2}P.

a) Skizzieren Sie für jeden dieser Zustände die Besetzung der Orbitale 2s und 2p ($m_l = -1, 0, 1$).

b) Geben Sie für den ^{2}D-Zustand S, L, und alle möglichen Werte des Gesamtdrehimpulses J an.

c) Geben Sie die energetische Reihenfolge der verschiedenen ^2D_J-Zustände an!

Aufgabe 22.4

Bei der Aufstellung von hybridisierten Wellenfunktionen werden aus einer s-Funktion ψ_s und einer bis drei p-Funktionen (ψ_{p_x}, ψ_{p_y}, ψ_{p_z}) eine entsprechende Anzahl Basisorbitale gebildet, die genauso wie die Ausgangsorbitale orthonormiert sind.

a) Bestimmen Sie die beiden Hybridorbitale, d.h. deren Koeffizienten in der Basis der Ausgangsorbitale $\{\psi_s, \psi_{p_x}\}$ für ein sp-Hybrid, dessen „sp-Keulen“ längs der x-Achse orientiert sind. Normieren Sie die erhaltenen Orbitale.

b) Bestimmen Sie die drei Hybridorbitale (Ausgangsorbitale $\{\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}\}$) für ein sp^2-Hybrid. Ein Orbital sei längs der x-Achse orientiert, die beiden anderen in einem Winkel von 120° in der xy-Ebene. Normieren Sie die erhaltenen Orbitale.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 23 **22. 1. 2003**

Aufgabe 23.1

a) Skizzieren Sie das MO-Schema mitsamt der Elektronenbesetzung für das C_2-Molekül (existiert in der Gasphase!) und für das CO-Molekül.

b) Skizzieren Sie die Molekülorbitale des C_2 und geben Sie die Symmetrie der einzelnen Orbitale an.

Aufgabe 23.2

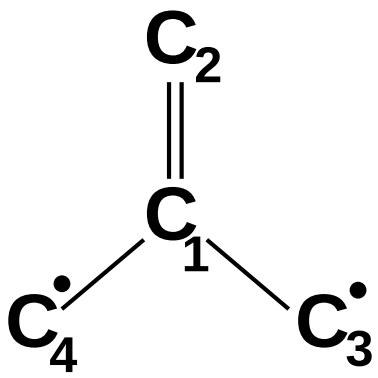
Einer der höheren Zustände des C_2-Moleküls hat die Elektronenkonfiguration

$$(1s\sigma_g)^2\ (1s\sigma_u^*)^2\ (2s\sigma_g)^2\ (2s\sigma_u^*)^2\ (2p\pi_u)^3\ (2p\sigma_g)^1$$

Welche Multiplizität und welche Parität (gerade oder ungerade) hat dieser Zustand?

Aufgabe 23.3

Gegeben sei das Methylenpropenyl-Diradikal:



a) Stellen Sie die Hückelmatrix für das System auf.

b) Bestimmen Sie die Energieeigenwerte.

c) Bestimmen Sie die zugehörigen Eigenvektoren und skizzieren Sie qualitativ die Molekülorbitale.

d) Berechnen Sie die Ladungs- und Bindungsordnungen.

Aufgabe 23.4

Eine Cycloaddition ist „symmetrieerlaubt“, wenn die sog. Grenzorbitale (HOMO und LUMO der Reaktanden) so überlappen, daß jeweils gleiche Vorzeichen aufeinendertreffen. Dabei reicht es aus, Molekülorbitale des π-Systems aus der Hückel-Näherung zu betrachten.

Untersuchen Sie mit diesem Kriterium, ob die Cycloaddition von 2 Ethenmolekülen sowie von Ethen mit Butadien

a) thermisch,

b) photochemisch

erlaubt sind!

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

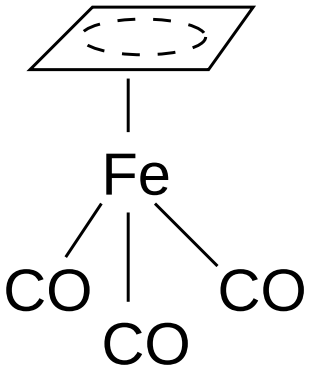
Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 24 **28. 1. 2003**

Aufgabe 24.1

a) Stellen Sie die Hückelmatrix für Cyclobutadien auf und bestimmen Sie die Eigenwerte und Eigenvektoren. Skizzieren Sie schematisch die MOs.

b) In der Verbindung



kommt die Bindung des Cyclobutadien-Liganden an das Metall durch den Überlapp der π-Orbitale von Cyclobutadien mit den d-Orbitalen des Eisens zustande. Skizzieren Sie schematisch die vier möglichen bindenden MOs dieses Teilsystems und geben Sie den Bindungstyp (σ, π oder δ) an.

Aufgabe 24.2

Durch die Wechselwirkung der Elektronenhülle eines Moleküls mit einfallendem Licht (=elektromagnetischer Strahlung) wird ein Dipolmoment $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha\vec{E}$ induziert. Wenn das induzierte Dipolmoment zeitabhängig ist, wird dadurch gestreutes Licht emittiert.

Der Schwingungs-Ramaneffekt beruht (in der klassischen Deutung) darauf, daß sich die Polarisierbarkeit des Moleküls mit dem Kernabstand ändert:

$$\alpha R = \alpha_0 + (R - R_0)\,\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}R.$$

a) Der Kernabstand wird durch die Schwingung verändert: $R = R_0 + a\cos(2\pi\nu_{\text{vib}}t)$, und die einfallende Strahlung erzeugt das elektrische Feld $E(t) = E_0\cos(2\pi\nu_{\text{ein}}t)$. Berechnen Sie damit das induzierte Dipolmoment und die Frequenz der Raman-Streustrahlung.
Hinweis: $\cos(\alpha)\cdot\cos(\beta) = 1/2\cos(\alpha+\beta) + 1/2\cos(\alpha-\beta)$

b) Skizzieren Sie das Ramanspektrum eines zweiatomigen Moleküls (Rotations- und Schwingungsübergänge).

Aufgabe 24.3

Geben Sie in einer Tabelle für die folgenden Moleküle an

- ob sie lineare, symmetrische oder sphärische Kreisel sind

- ob sie Rotations-, Schwingungs-, Rotations-Raman- bzw. Schwingungs-Raman-Spektren aufweisen

Moleküle: H_2, HCl, CH_3Cl, H_2O, NH_3, CO_2, SF_6, HCN, OCS

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 12 — 22. 7. 2003

Aufgabe 12.1

a) Zeigen Sie mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Beziehung, daß in einer binären Mischung das partielle Molvolumen der zweiten Komponente abnehmen muß, wenn das der ersten Komponente zunimmt.

b) In einer Mischung aus Aceton und Chloroform mit dem Chloroformmolenbruch 0,4693 haben die partiellen Molvolumina von Aceton und Chloroform die Werte 74,166 cm^3 / mol bzw. 80,235 cm^3 / mol. Welches Volumen hat dann eine Mischung mit der Masse 1 kg? Die Molvolumina von reinem Aceton und Chloroform betragen 73,993 cm^3 / mol bzw. 80,665 cm^3 / mol. Wie groß ist das Volumen der nicht vermischten Komponenten? Um wieviel Prozent nimmt also das Gesamtvolumen beim Mischen zu oder ab?

Aufgabe 12.2

Luft besteht zu rund 78 Vol.-% aus Stickstoff, 21 Vol.-% aus Sauerstoff und 1 Vol.-% Argon.

a) Berechnen Sie die Änderung der Freien Standardenthalpie bei der isothermen Separation von 1 m^3 Luft in ihre drei Komponenten.

b) Berechnen Sie die Änderung der Entropie für diesen Prozeß.

c) Ändert sich das Volumen, wenn man die Gase wieder zusammengibt? Begründen Sie Ihre Antwort und vergleichen Sie mit dem System aus Aufgabe 1.

Aufgabe 12.3

Ein Erfinder behauptet, durch Anwenden eines Drucks von 37 000 bar bei Zimmertemperatur β-Graphit in Diamanten umwandeln zu können. Würden Sie diese Behauptung ernst nehmen?

Berechnen Sie hierzu zunächst die Änderungen der Freien Enthalpie des Graphits sowie des Diamanten beim angegebenen Druck und vergleichen Sie diese mit der Differenz ihrer Freien Standardenthalpien. Die Dichte beider Phasen sei druckunabhängig.

$C_{\beta-Gr.} \rightarrow C_{Diam.}$, $\Delta G^{\ominus} = 2{,}87\,kJ\,mol^{-1}$

$\varrho(\beta\text{-Graphit}) = 2{,}26\,g/cm^3$,

$\varrho(\text{Diamant}) = 3{,}51\,g/cm^3$.

Aufgabe 12.4

Die Gibbs'sche Phasenregel gibt einen Zusammenhang zwischen der Zahl der Phasen, Komponenten und Freiheitsgrade eines abgeschlossenen Systems im Gleichgewicht.

a) Definieren Sie Phase, Komponente und Freiheitsgrad. Muß jede Komponente in jeder Phase vertreten sein?

b) Geben Sie für die folgenden Systeme die Zahl der Komponenten, Phasen (einschließlich der Gasphase) und Freiheitsgrade an:
–ungesättigte Kochsalzlösung
–gesättigte Kochsalzlösung mit Bodenkörper
–gesättigte Kochsalzlösung, auf der Eis schwimmt („Kältemischung")

c) Wieviele Phasen können in einem System mit drei Komponenten maximal vorliegen? Geben Sie ein Beispiel an!

Dieses Übungsblatt wird zu Beginn des WS 2003/03 besprochen.
Wir wünschen nichtsdestoweniger schöne Sommerferien!

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 13 — 14. 10. 2003

Aufgabe 13.1

Kann man Methanol bei Wasserstrahlvakuum (10 mmHg, 760 mmHg = 1 atm) und 25° C destillieren? Sein Siedepunkt beträgt 64,6° C und seine Verdampfungsenthalpie 37,43 kJ / mol. Nehmen Sie an, daß sich die Dampfphase am Siedepunkt wie ein ideales Gas verhält.

Aufgabe 13.2

Es wird gemeinhin angenommen, daß Schlittschuhlaufen durch das Gleiten auf einem Wasserfilm ermöglicht wird. Dieser Film entsteht durch die Schmelzpunktserniedrigung von Eis bei erhöhtem Druck.

a) Welcher Druck ist nötig, um Eis bei $-10°$ C zum Schmelzen zu bringen?

b) Welcher Druck wird von einem Schlittschuhläufer erzeugt, dessen Kufen eine Fläche von 20 cm × 1 mm besitzen und der 70 kg wiegt?

Interpretieren Sie Ihr Ergebnis.

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= 6,007\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}, \\ \rho(\mathrm{H_2O,l}) &= 1,000\mathrm{g/cm^3}, \\ \rho(\mathrm{H_2O,s}) &= 0,918\mathrm{g/cm^3}. \end{aligned}$$

Aufgabe 13.3

Berechnen Sie den zu erwartenden Schmelzpunkt von Coca-Cola. Nehmen Sie dazu an, daß die wichtigsten gelösten Bestandteile Zucker (Saccharose $C_6H_{12}O_6$) mit 11 Gew.-% sowie Orthophosphorsäure (H_3PO_4) mit 0,5 Gew.-% sind und ferner, daß von der Orthophosphorsäure genau ein Proton abdissoziiert.

Aufgabe 13.4

Der Siedepunkt einer flüssigen Mischung von Methanol und Wasser im molaren Verhältnis 1:1 ist (bei 10^5 Pa) 350 K. Bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck von reinem Wasser $6 \cdot 10^4$ Pa und der von reinem Methanol $1,5 \cdot 10^5$ Pa. Wieviel mol-% Methanol wird man im Destillat erwarten, wenn man annimmt, daß eine ideale Mischung vorliegt?

Aufgabe 13.5

Der osmotische Druck von Polystyrol-Lösungen in Toluol wurde zur Bestimmung der mittleren relativen Molekülmasse des Polymeren gemessen. Der Druck wurde als Höhe h des Lösungsmittels (mit der Dichte ϱ = 1,004 g / cm^3) in Abhängigkeit von der *Massen*konzentration c_m angegeben. Bei 25°C wurden die folgenden Werte erhalten:

c_m [g / dm^3]	2,042	6,613	9,521	12,602
h [cm Toluol]	0,592	1,910	2,750	3,600

Wie groß ist die mittlere relative Molmasse des Polymeren? Die Dichte des Toluols ist 0,867 g / cm^3.

Hinweis: Die Molmasse erhalten Sie aus dem Achsenabschnitt bei der Auftragung der erweiterten van't Hoff-Gleichung

$$\Pi = cRT[1 + B \cdot c]\,,$$

wobei c die *Volumen*konzentration ist. Verwenden Sie die Beziehung $\Pi = \varrho g h$, wobei g die Erdbeschleunigung ist.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

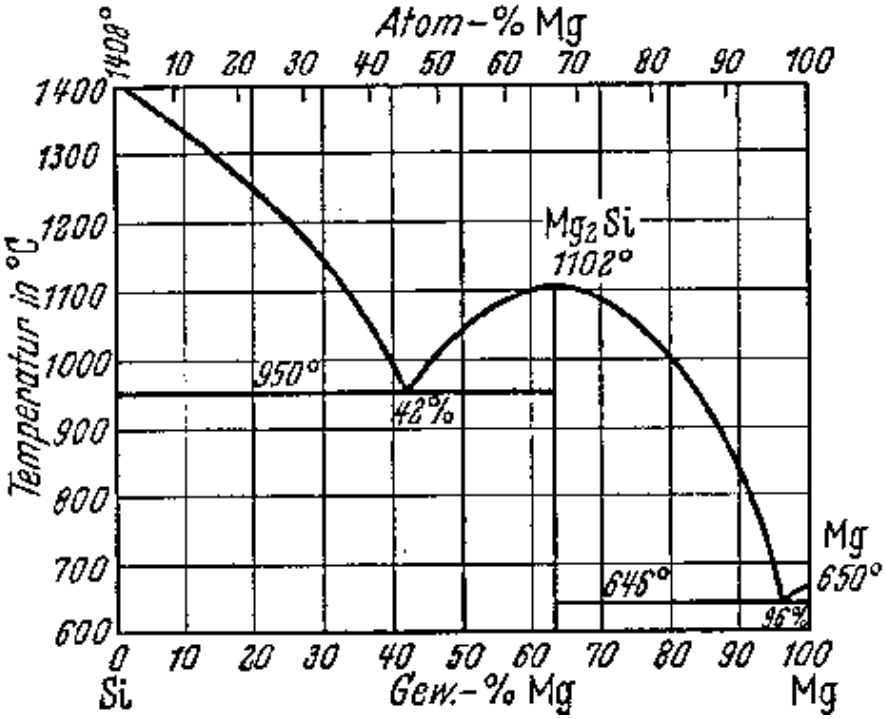
Übungsblatt 14 **21. 10. 2003**

Aufgabe 14.1

Für intravenöse Infusionen werde eine Zuckerlösung mit 1 Gew.-% Zucker (Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$) bereitet. Welchen osmotischen Druck übt diese Lösung aus? Welche praktische Bedeutung hat dies? Wieviel Gewichtsprozent enthält eine physiologische Kochsalzlösung?

Aufgabe 14.2

Gegeben ist das Phasendiagramm des Systems Si / Mg, siehe nachfolgende Skizze:



a) Kennzeichnen Sie die verschiedenen Ein- und Zweiphasenbereiche und geben Sie, falls relevant, die Zusammensetzung der festen Phase an.

b) Bei welcher Temperatur beginnt eine 50 Gew.-% Mg enthaltende Legierung zu schmelzen? Welche Zusammensetzung hat die Schmelze bei dieser Temperatur?

c) Ab welcher Temperatur ist die gesamte Mischung flüssig?

d) Aus einer mit 20 Gew.-% Mg verunreinigten Siliziumcharge soll reines Si gewonnen werden. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, wird die Mischung auf 1100° C erhitzt. Wieviel Si kann man so aus 100 g Legierung gewinnen?

Molmassen von Mg: 24,3 g / mol, von Si: 28,1 g / mol

Aufgabe 14.3

Die flüssige Mischung von Sauerstoff und Stickstoff verhält sich näherungsweise ideal und zeigt keine Abweichungen vom Raoultschen Gesetz. Bei 90 K betragen die Dampfdrücke von reinem N_2 $p^\star(N_2)$ = 3,6 bar und von reinem O_2 $p^\star(O_2)$ = 1,0 bar.

bitte wenden

a) Berechnen Sie bei der Temperatur von 90 K die Partialdrücke und den Gesamtdruck p über der Mischung sowie den Molenbruch $X(N_2,g)$ in der Gasphase für folgende Molenbrüche $X(N_2,fl)$ von Stickstoff in der Flüssigphase:
0,0 / 0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0 (Tabelle!)

b) Zeichnen Sie mit diesen Werten die Siedekurve (p über $X(N_2,fl)$ und die Kondensationskurve (p über $X(N_2,g)$) in dasselbe Diagramm.

c) Bestimmen Sie aus dem Diagramm den zugehörigen Molenbruch der Flüssigphase $X(N_2,fl)$, wenn die Gasphase den Molenbruch $X(N_2,g)$ = 0,8 bzw. $X(N_2,g)$ = 0,6 aufweist.

d) Zeigen Sie, daß sich die leichterflüchtige Komponente immer in der Gasphase anreichert, also hier:

$$X(N_2,g) \geq X(N_2,fl)$$

e) In welchem Aggregatzustand liegt eine Mischung mit $X(N_2)$=0,5 bei 90 K vor, wenn der Außendruck 1.) 3 bar, 2.) 1,2 bar beträgt?

f) Was erhält man, wenn man versucht, eine gasförmige Mischung von O_2 und N_2 mit $X(N_2)$ = 0,5 und einem Druck von 2 bar herzustellen?

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 15 — 28. 10. 2003

Aufgabe 15.1

Für die Bildung von Jodwasserstoff aus den Elementen

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI$$

wurden bei 730 K im Gleichgewicht folgende Partialdrücke bestimmt:

$p(H_2) = 276{,}18$ mbar $\quad p(I_2) = 64{,}38$ mbar $\quad p(HI) = 938{,}7$ mbar

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante und die Freie Standardenthalpie der Reaktion.

Aufgabe 15.2

a) Leiten Sie die Van't Hoffsche Reaktionsisobare her:

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\Big|_p = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$$

Wie verändert sich die Gleichgewichtskonstante einer endothermen Reaktion mit steigender Temperatur? Bringen Sie das Ergebnis in einen Zusammenhang mit dem Prinzip vom kleinsten Zwang!

b) Leiten Sie einen Ausdruck für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_x ab.

c) Die Löslichkeit eines Salzes kann durch Fremdsalze mit einem gleichen Ion beeinflußt werden. Beschreiben Sie den Effekt zuerst qualitativ mit dem Prinzip des kleinsten Zwanges, und berechnen Sie dann die Änderung der Löslichkeit von AgCl ($K_L = 2 \cdot 10^{-10}$) durch Zusatz von 5 mol/l NaCl! Ändert sich hier die GGW-Konstante oder die GGW-Lage?

Aufgabe 15.3

Für das technisch wichtige Boudouard-Gleichgewicht

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$$

erhält man in Abhängigkeit von der Temperatur folgende Anteile von CO in einem Gasgemische von 1 atm Druck:

T[°C]	Vol.-% CO
500	5,3
600	22,9
700	59,6
800	88,3
900	97,4

a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p und die Freie Reaktionsenthalpie für die angegebenen Temperaturen.

b) Bestimmen Sie die Reaktionsenthalpie.

c) Ein Behälter werde zu Beginn der Reaktion mit 0,5 bar CO_2 beschickt. Welcher Enddruck stellt sich ein? *Hinweis:* Schreiben Sie die Partialdrücke beider Gase zunächst für $t = 0$ (vor Beginn der Reaktion), dann für $t = \infty$ (nach Einstellung des Gleichgewichts) auf.

bitte wenden

Aufgabe 15.4

Bei $T = 250°\mathrm{C}$ und $p = 1$ bar zerfällt Phosphorpentachlorid (g) teilweise in Phosphortrichlorid (g) und Chlor (g):

$$\mathrm{PCl_5} \rightleftharpoons \mathrm{PCl_3} + \mathrm{Cl_2}$$

Die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion bei 523,15 K beträgt $\Delta_R G° = -2{,}5\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten K_a (Aktivitäten), K_p (Partialdrücke) und K_x (Konzentrationen).

b) Wieviel Mol-% des reinen Phosphorpentachlorids sind bei einem Gesamtdruck von 1 bar zerfallen?

c) Wird sich aus dem Gemisch mit den Partialdrücken $p_{\mathrm{PCl_5}} = p_{\mathrm{PCl_3}} = p_{\mathrm{Cl_2}} = 2$ bar bei Einstellung eines Gleichgewichts Phosphorpentachlorid bilden, oder wird es zerfallen?

d) Unter welchen Bedingungen sollte $\mathrm{PCl_5}$ gelagert werden, um eine Zersetzung zu vermeiden?

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 16 — 4. 11. 2003

Aufgabe 16.1

Zwei Elektroden mit den Maßen $0{,}5 \times 2\,\mathrm{cm}^2$ befinden sich in einer Elektrolysezelle in einem Abstand vom 5 mm. Legt man eine Spannung von 1 kV an, so mißt man einen Stromfluß von 20 mA. Berechnen Sie die Zellkonstante und die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten Lösung.

Aufgabe 16.2

a) Nach einstündigem Stromdurchgang haben sich an einem Silbercoulometer 10,14 mg Silber ($M(\mathrm{Ag}) = 107{,}9\ \mathrm{g/mol}$) abgeschieden. Wie groß war die mittlere Stromstärke?

b) Welche Strommenge (in As) wird transportiert, wenn bei einer konstanten Spannung von 3,21 V zwei Stunden lang bei einem Gesamtwiderstand von 1052 Ω elektrolysiert wird?

c) Nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers erhält man für die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Silberchlorid in Wasser bei 25°C den Wert von $1{,}887 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$. Wie groß ist bei dieser Temperatur das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid?

$$\Lambda_\circ(\mathrm{KCl}) = 149{,}9\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^2\mathrm{mol}^{-1}$$
$$\Lambda_\circ(\mathrm{KNO_3}) = 145{,}0\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^2\mathrm{mol}^{-1}$$
$$\Lambda_\circ(\mathrm{AgNO_3}) = 133{,}4\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^2\mathrm{mol}^{-1}$$

Aufgabe 16.3

a) Für zwei Elektrolyte AB und XY wurden folgende Leitfähigkeiten κ gemessen:

c [mol/l]	κ_{AB} [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	κ_{XY} [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
0,0005	$3{,}3857 \cdot 10^{-3}$	$2{,}114 \cdot 10^{-2}$
0,001	$4{,}9232 \cdot 10^{-3}$	$4{,}214 \cdot 10^{-2}$
0,01	$1{,}6301 \cdot 10^{-2}$	$4{,}126 \cdot 10^{-1}$
0,1	$5{,}200 \cdot 10^{-2}$	3,913

Welcher der Elektrolyte ist ein starker Elektrolyt, welcher ein schwacher (kurze Begründung)? Durch welches Gesetz kann die Leitfähigkeit des starken Elektrolyten beschrieben werden? Bestimmen Sie aus einer geeigneten grafischen Auftragung seine molare Grenzleitfähigkeit Λ_0!

b) Nach der Hittorfschen Methode werden die Überführungszahlen aus den Konzentrationsänderungen im Anoden- und Kathodenraum bei der Elektrolyse einer Elektrolytlösung bestimmt. Skizzieren Sie die Apparatur, und stellen Sie die Stoffbilanzen für den Anoden- und Kathodenraum beim Durchgang von 1 F elektrischer Ladung durch eine HCl-Lösung auf!
Nach dem Durchgang von 9648,5 C sind 3,00 g HCl aus dem Anodenraum verschwunden. Berechnen Sie die Überführungszahlen von H^+ und Cl^-!

Aufgabe 16.4

a) Die Leitfähigkeit einer 0,1 M LiCl-Lösung beträgt κ=0,01151$\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$, die einer 0,08 M $LiNO_3$-Lösung 0,00882$\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ und die einer 0,06 M KCl-Lösung 0,00899$\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$. Berechnen Sie die Leitfähigkeit einer 0,1 M KNO_3-Lösung. Alle Lösungen sollen sich ideal verhalten.

b) Die molaren Grenzleifähigkeiten Λ_0 von LiBr, NaBr und KBr betragen $116{,}8\,\mathrm{cm}^2\Omega^{-1}\mathrm{mol}^{-1}$, $128{,}2\,\mathrm{cm}^2\Omega^{-1}\mathrm{mol}^{-1}$ und $151{,}6\,\mathrm{cm}^2\Omega^{-1}\mathrm{mol}^{-1}$. Geben Sie eine qualitative Erklärung für diese Unterschiede an!

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 17 — 11. 11. 2003

Aufgabe 17.1

In einer Brennstoffzelle wird durch eine chemische Reaktion ein elektrisches Potential erzeugt, die Reaktanden werden dabei kontinuierlich von außen zugeführt. Wie groß ist die Gleichgewichtsspannung einer Zelle, in der

a) Wasserstoff mit Sauerstoff reagiert,

b) Hexan verbrannt wird?

Thermodynamische Standardparameter:

Substanz	$\Delta H^\ominus\,[\mathrm{kJ\,mol^{-1}}]$	$S^\ominus\,[\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}]$
H_2	0	130,7
O_2	0	205,2
H_2O	–241,83	188,8
CO_2	–393,51	213,8
C_6H_{14}	–167,2	388,4

Aufgabe 17.2

Die Frage, ob das Quecksilber(I)-Ion aus einem oder mehreren Quecksilberatomen besteht, wurde im Jahre 1848 durch eine stromlose Messung mit der folgenden Meßkette geklärt:

$$\mathrm{Hg|0{,}05\ M\ HgNO_3||0{,}5\ MHgNO_3|Hg}$$

Die Gleichgewichtszellspannung wurde zu $E_{\mathrm{eq}} = 0{,}029$ V bei 25°C gemessen.

a) Berechnen Sie die Zusammensetzung des Quecksilber(I)-Ions ($a \approx c$).

b) Welche der folgenden Voraussetzungen bezüglich der Klemmenspannung und Gleichgewichtszellspannung muß erfüllt sein?

- $E_{\mathrm{Kl}} < E_{\mathrm{eq}}$
- $E_{\mathrm{Kl}} = E_{\mathrm{eq}}$
- $E_{\mathrm{Kl}} > E_{\mathrm{eq}}$

Aufgabe 17.3

In einem Blei-Akkumulator setzen sich PbO_2, Pb und H_2SO_4 zu $PbSO_4$ um. Wie lautet die vollständige Reaktionsgleichung? Welche Prozesse finden an den Elektroden statt? Welche EMK ergibt sich aus den Bildungsenthalpien und Standardentropien für 1-m H_2SO_4 bei 25°C?

	$\Delta_f H_m^\circ/\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	$S_m^\circ/\mathrm{JK^{-1}mol^{-1}}$
Pb	0	64,9
PbO_2	−276,6	76,6
$PbSO_4$	−918,4	147,3
H_2O	−285,8	69,9
1-m H_2SO_4	−907,5	17,2

$\Delta_f H_m^\circ$ sind die Standardbildungsenthalpien aus den Elementen.

bitte wenden

Aufgabe 17.4

In einer aktuellen dermatologischen Studie stellte sich heraus, daß bei Kontakt von 1 €-Münzen mit menschlichen Schweiß Nickel in Mengen freigesetzt wird, die bei nickelempfindlichen Personen allergische Reaktionen auslösen können. Wichtigste Ursache hierfür ist vermutlich vor allem die bimetallische Struktur der Münzen: Zwei Legierungen verschiedenen Nickelgehalts fungieren hierbei als Konzentrationskette, der Schweiß dient als Elektrolyt. Die Temperatur sei 298 K.

a) Formulieren Sie die Halbzellenreaktionen und stellen Sie die Nernst-Gleichung für die Konzentrationskette auf. Beachten Sie dabei, daß die Aktivität für reine Feststoffe Eins ist, für Gemische, z.B. Legierungen, jedoch von Eins abweichen kann.

b) Bei einem Langzeittest wurde eine Batteriespannung von +40 mV gemessen. Welches Aktivitätsverhältnis des Nickels in beiden Elektroden hat sich eingestellt, wenn Sie annehmen, daß die Konzentration der Nickelionen überall gleich hoch ist?

c) Berechnen Sie die Freie Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion.

Das Standard-Reduktionspotential von Nickel beträgt –0,257 V.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 18 — 18. 11. 2003

Aufgabe 18.1

a) Wie groß ist die Ionenstärke einer Lösung, die $0{,}10$ mol/kg KCl und $0{,}20$ mol/kg $CuSO_4$ enthält?

b) Bei welcher Molalität hat eine $CuSO_4$-Lösung dieselbe Ionenstärke wie eine $1{,}0$ mol/kg-Lösung von KCl?

c) Berechnen Sie die mittleren Aktivitätskoeffizienten bei 25°C für wäßrige NaCl-Lösungen mit den Molalitäten 0,001; 0,002; 0,005; 0,010 und 0,020 mol/kg. Experimentell findet man 0,9649; 0,9519; 0,9275; 0,9024 und 0,8712. Prüfen Sie, ob das Debye-Hückel-Gesetz das richtige Grenzverhalten liefert.

Aufgabe 18.2

Welche Dimension hat die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion

a) nullter,

b) erster,

c) zweiter Ordnung?

d) Warum kann eine Reaktion nullter Ordnung nicht beliebig lange weiterlaufen?

e) Wie ändert sich die Halbwertszeit einer Reaktion 2. Ordnung, wenn man die Anfangskonzentration halbiert?

Aufgabe 18.3

Nach der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl im April 1986 wurden u.a. die radioaktiven Isotope ^{137}Cs (Halbwertszeit 30,2 a) und ^{90}Sr (Halbwertszeit 28,1 a) freigesetzt. Der radioaktive Zerfall gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die natürliche Lebensdauer τ einer Substanz ist definiert als $\tau = 1/k$ (k = Geschwindigkeitskonstante).

a) Stellen Sie das Geschwindigkeitsgesetz auf, wobei N_0 die Anzahl radioaktiver Atome zum Zeitpunkt Null und $N(t)$ ihre Anzahl zum Zeitpunkt t ist.

b) Integrieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz.

c) Wieviel Prozent der ursprünglich freigesetzten Menge beider Isotope sind heute noch vorhanden? Beachten Sie, daß die Halbwertszeit $t_{1/2}$ nicht identisch mit τ ist.

d) Die Aktivität einer radioaktiven Substanz ist definiert als die Zahl der Zerfälle pro Sekunde (auch Bq oder Bcq (Becquerel) genannt). Sie läßt sich durch Differenzieren des Geschwindigkeitsgesetzes erhalten. Berechnen Sie die Masse der ursprünglich vorhandenen Sr- bzw. Cs-Atome, wenn die Aktivität zum Zeitpunkt der Freisetzung 1000 Bcq betrug.

Aufgabe 18.4

Die folgenden Daten wurden bei der Hydrolyse einer 17%igen Rohrzuckerlösung mit wäßriger Salzsäure (0,099 mol/l) bei 35°C gemessen:

t / min	9,82	59,60	93,18	142,9	294,8	589,4
Rohrzuckergehalt / %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung der Hydrolyse und den Wert der Zerfallskonstanten k.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 19 — 25. 11. 2003

Aufgabe 19.1

Um die Reaktion

$$O_3(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

zu untersuchen, wurde für verschiedene Ausgangskonzentrationen der Edukte die jeweilige Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ermittelt:

$[O_3]/10^{-6}\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$	$[NO]/10^{-6}\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$	$v_0/10^{-5}\,\mathrm{mol\,l^{-1}s^{-1}}$
$2,1$	$2,1$	$1,6$
$4,2$	$2,1$	$3,2$
$6,3$	$2,1$	$4,8$
$6,3$	$4,2$	$9,5$
$6,3$	$6,3$	$14,3$

Wie lautet nach diesem Befund der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit?

Aufgabe 19.2

Hydroxylamin zersetzt sich in wäßriger Lösung gemäß dem Mechanismus

$$\begin{aligned} NH_2OH + OH^- &\xrightarrow{k_1} NH_2O^- + H_2O \\ NH_2O^- + O_2 &\xrightarrow{k_2} \text{Produkte} \end{aligned}$$

a) Zeigen Sie, daß das Geschwindigkeitsgesetz für die Abnahme der Gesamtkonzentration an undissoziiertem und dissoziiertem Hydroxylamin, $[NH_2OH]_{tot} = [NH_2OH] + [NH_2O^-]$, lautet:

$$\frac{d[NH_2OH]_{tot}}{dt} = k_{eff}[NH_2OH]_{tot}[O_2]$$

wobei für die effektive Geschwindigkeitskonstante gilt:

$$k_{eff} = k_2 \cdot f\ .$$

Hierbei ist f der Anteil von $[NH_2O^-]$ an $[NH_2OH]_{tot}$.

b) Zeigen Sie, daß die Auftragung von $1/k_{eff}$ gegen $[H^+]$ eine Gerade ergibt, und daß man die Dissoziationskonstante K_D von Hydroxylamin aus der Steigung ermitteln kann. Nehmen Sie hierzu Quasistationarität für NH_2O^- an.

Aufgabe 19.3

a) Die Anfangsgeschwindigkeit der Bildungsreaktion von Phosgen $COCl_2$ aus Chlor Cl_2 und Kohlenmonoxid CO in der Gasphase wurde für verschiedene Ausgangspartialdrücke $P_{i,0}$ der Reaktanden ermittelt:

$P(CO)_0$ [bar]	$P(Cl_2)_0$ [bar]	r_0 [bar s^{-1}]
1,0	1,0	1250
0,5	1,0	623
1,0	0,5	443

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung bezüglich der beiden Reaktanden.

bitte wenden

b) Zur Erklärung wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:

$$\begin{array}{rcl} \mathrm{Cl_2} & \underset{k_1{}'}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & 2\mathrm{Cl}^\bullet \\ \mathrm{Cl}^\bullet + \mathrm{CO} & \underset{k_2{}'}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} & \mathrm{COCl}^\bullet \\ \mathrm{COCl}^\bullet + \mathrm{Cl_2} & \xrightarrow{k_3} & \mathrm{COCl_2} + \mathrm{Cl}^\bullet \end{array}$$

Leiten Sie unter Annahme der Quasistationarität der Radikalkonzentrationen einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgen in Abhängigkeit von den Eduktkonzentrationen her. Zeigen Sie, daß dieses Ergebnis unter bestimmten Voraussetzungen mit dem experimentellen Befund in Einklang ist. Nennen Sie diese.

Aufgabe 19.4

Betrachten Sie die Dimerisierungsreaktion, die nach dem Mechanismus

$$2\,A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D$$

verläuft.

a) Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für alle beteiligten Komponenten auf.

b) Ausgehend von einem Gleichgewichtszustand, wird die Reaktionsmischung einem plötzlichen Temperatursprung unterworfen, so daß die Konzentrationen aller Stoffe auf ein neues Gleichgewicht hin relaxieren. Für die Konzentrationen gilt

$$\begin{aligned} [\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_\infty + \Delta[\mathrm{A}] \\ [\mathrm{D}] &= [\mathrm{D}]_\infty + \Delta[\mathrm{D}] \end{aligned}$$

Stellen Sie die Geschwindigkeitsgleichung für die Abweichung der Konzentration des Dimeren vom Gleichgewicht auf.

c) Zeigen Sie, daß, wenn Sie den Term $\Delta[\mathrm{D}]^2$ vernachlässigen, $\Delta[\mathrm{D}]$ nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung relaxiert, wobei gilt:

$$k_\mathrm{D} = 4k_1[\mathrm{A}]_\infty + k_{-1}\ .$$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 20 — 2. 12. 2003

Aufgabe 20.1

Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\ HBr$$

hat einen extrem komplexen Mechanismus, obwohl die einfache Stöchiometrie der Reaktion dies nicht vermuten läßt. Es handelt sich um eine radikalische Reaktion mit den Teilschritten

$$\begin{array}{rcl} Br_2 & \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & 2Br^\bullet \\ Br^\bullet + H_2 & \xrightarrow{k_2} & HBr + H^\bullet \\ H^\bullet + Br_2 & \xrightarrow{k_3} & HBr + Br^\bullet \\ H^\bullet + HBr & \xrightarrow{k_4} & Br^\bullet + H_2 \end{array}$$

a) Stellen Sie für jede Komponente die Geschwindigkeitsgleichung auf.

b) Wenden Sie das Bodenstein-Prinzip auf die radikalischen Zwischenstufen $H^\bullet$ und $Br^\bullet$ an, und finden Sie für die Konzentration jeder dieser Komponenten einen Ausdruck, der nur die Konzentrationen der nicht radikalischen Komponenten H_2, Br_2 und HBr enthält.

c) Leiten Sie mit diesem Ergebnis einen Ausdruck für die Bildung von HBr her, in dem nur noch die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten und die Konzentrationen der Edukte auftauchen.

Aufgabe 20.2

Ein Edukt A kann beim Erhitzen parallel zu den Produkten B und C abreagieren:

$$B \leftarrow A \rightarrow C$$

Beide Reaktionen sind 1. Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C, die der Arrhenius-Gleichung gehorchen. Die Vorfaktoren und Aktivierungsenergien betragen $k_B^0 = 10^{12}\,\mathrm{min}^{-1}$, E_B =160 kJ mol^{-1} sowie $k_C^0 = 5 \cdot 10^{10}\,\mathrm{min}^{-1}$, E_C=140 kJ mol^{-1}.

a) Stellen Sie die Geschwindigkeitsgesetze d[B]/dt und d[C]/dt für die Bildung von B und C auf und berechnen Sie das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von [B] und [C] bei 325°C / 425°C / 525°C !

b) Welches Verhältnis erhält man für T $\rightarrow \infty$?

Aufgabe 20.3

Gibt man eine bestimmte Anzahl Bakterien B_0, zusammen mit einer bestimmten Nahrungsmenge N_0, in ein geschlossenes Gefäß, so kann die Entwicklung der Bakterienpopulation in guter Näherung durch folgenden Mechanismus beschrieben werden:

$$\begin{array}{rcl} B + N & \xrightarrow{k} & 2B \\ B & \xrightarrow{k'} & Y \end{array}$$

d.h. die Bakterien teilen sich mit der Geschwindigkeitskonstanten k, wandeln sich aber andererseits mit der Geschwindigkeitskonstanten k' in eine nicht mehr vermehrungsfähige Spezies Y um.

bitte wenden

a) Stellen Sie für die Population $B(t)$ der Bakterien die Geschwindigkeitsgleichung auf.

b) Nehmen Sie an, daß die Nahrung im Überschuß vorhanden ist ($N \approx N_0$=const.), und zeigen Sie, daß für diesen Fall gilt:

$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 \mathrm{e}^{k_{\mathrm{eff}} t}$$

Geben Sie einen Ausdruck für k_{eff} an.

c) Unter welchen Bedingungen vermehrt sich die Bakterienpopulation explosionsartig, wann bleibt sie konstant, und wann nimmt sie ab?

Aufgabe 20.4

Cyclopropan isomerisiert bei Erhitzen auf 500° C in der Gasphase zu Propen. Überprüfen Sie anhand der nachfolgenden Daten die Gültigkeit des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus.

p / mbar	112,124	14,665	3,853	0,759	0,160	0,089
$10^4 k_{\mathrm{eff}}$ / s^{-1}	2,980	2,230	1,540	0,857	0,392	0,303

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 21 — 12. 12. 2003

Aufgabe 21.1

In einem Massenspektrometer werden Ionen verschiedener Masse zunächst durch eine Hochspannung U auf eine Energie $e \cdot U$ beschleunigt und dann durch Anlegen eines Magnetfeldes $\vec{B}$ senkrecht zu ihrer Flugrichtung $\vec{v}$ durch die Lorentzkraft $q(\vec{v} \times \vec{B})$ abgelenkt.

a) Zeigen Sie, daß das Verhältnis e/m gegeben ist durch v/Br, wobei r der Krümmungsradius der Flugbahn der Ionen ist.

b) Wie weit treffen die beiden Methyl-Ionen $^{12}CH_3^+$ und $^{13}CH_3^+$ voneinander entfernt auf einem 1 m entfernten Detektor auf, wenn sie mit 10 kV beschleunigt wurden und das Magnetfeld auf einer Länge von 2 cm 0,2 T beträgt? Die atomare Masseneinheit ist $U = 1,66056 \cdot 10^{-27}$ kg.

Aufgabe 21.2

Bei einem Stoßversuch nach Franck-Hertz mit atomarem Wasserstoff wird eine Resonanzspannung von 10,2 V und eine Wellenlänge des emittierten Lichtes von 121,6 nm gemessen. Berechnen Sie die Größe des Planckschen Wirkungsquantums. Welchem elektronischen Übergang des Wasserstoffatoms entspricht diese Strahlung?

Aufgabe 21.3

Leiten Sie aus dem Planckschen Strahlungsgesetz

a) das Stefan-Boltzmann-Gesetz,

b) das Wiensche Verschiebungsgesetz

her.

c) Das Emissionsmaximum des Sonnenlichts liegt bei etwa 475 nm. Welche Temperatur ergibt sich daraus für die Sonnenoberfläche nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz?

Hinweise zur Lösung:

zu a)

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1}\,\mathrm{d}x = \frac{\pi^4}{15}$$

zu b) Die transzendente Gleichung $\mathrm{e}^x(5 - x) - 5 = 0$ hat die Näherungslösung $x \approx 4{,}965$.

Aufgabe 21.4

In einer Röntgenapparatur werden Elektronen mit 55 kV beschleunigt.

a) Mit wieviel km / h treffen sie auf die Kathode?

b) Die Kathode bestehe aus Molybdän, das durch den Elektronenbeschuß charakteristische Fluoreszenzstrahlung mit der Wellenlänge 0,71 Å emittiert. Welche Wellenlänge hat die Strahlung, wenn sie danach unter einem Streuwinkel $\varphi = 45°$ an einem ruhenden Elektron (z.B. der Kathode) gestreut wird?

c) Bei welchem Streuwinkel φ ist die Verschiebung der Wellenlänge am größten?

Für die inelastische Streuung eines Photons an einem ruhenden Elektron (Compton-Effekt) gelte die Beziehung

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2h}{m_e c_0}\sin^2\frac{\varphi}{2} = \frac{h}{m_e c_0}(1 - \cos\varphi) = \lambda_c(1 - \cos\varphi)\,.$$

λ_c nennt man auch die *Compton-Wellenlänge.*

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 22 — 13. 1. 2004

Aufgabe 22.1

Wie groß sind die de Broglie-Wellenlängen

a) eines Elektrons mit thermischer kinetischer Energie bei T=300 K,

b) eines Wasserstoff-Atoms mit thermischer kinetischer Energie bei T=300 K,

c) einer Amöbe (Volumen ca. 100 μm^3, Dichte 1 g / cm^3), die in 10 sec 1 mm zurücklegt,

d) einer Gewehrkugel (Masse 1 g, Geschwindigkeit ca. 600 km / h)?

Aufgabe 22.2

a) Wie groß ist die minimale Geschwindigkeitsunschärfe einer Kugel der Masse $m = 500$ g, deren Ort auf 1 μm genau bekannt ist?

b) Wie groß ist die Geschwindigkeitsunschärfe eines Elektrons, dessen Ortsunschärfe entlang der x-Achse 1 Å beträgt (typischer Atomdurchmesser!)?

c) Die Halbwertsbreite der W Kα_1-Röntgenfluoreszenzlinie beträgt 45 eV. Wie groß ist die Zeitunschärfe (Lebensdauer) des angeregten Zustandes des W-Atoms?

Aufgabe 22.3

Welche Bedingungen muß eine Wellenfunktion für stationäre Zustände erfüllen? Prüfen Sie mit diesen Kriterien, ob folgende Funktionen als Wellenfunktionen geeignet sind:

a) $\cos(x)$; $\quad -\pi/2 \leq x \leq \pi/2$

b) x^2; $\quad -\infty \leq x \leq \infty$

c) e^{-ar}; $\quad 0 \leq r \leq \infty$

d) $\psi(x) = 0$ für $|x| > 1$, $\quad \psi(x) = 1$ für $|x| \leq 1$

Aufgabe 22.4

Ein Teilchen sei auf den Bereich $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq b$ beschränkt, in dem das Potential konstant sei, $V = 0$. Außerhalb dieses Bereiches sei das Potential unendlich groß (Teilchen im 2-dimensionalen Kasten).

a) Geben Sie den Hamilton-Operator $\hat{H}$ für dieses Problem an.

b) Führen Sie die Separation der Variablen in der Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\,\psi = E\psi$ mit dem Ansatz $\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$ durch.

c) Lösen Sie die separierten Gleichungen unter Beachtung der Randbedingungen analog zum eindimensionalen Fall.

d) Wie lauten die möglichen Energieeigenwerte E und die zugehörigen normierten Eigenfunktionen $\psi(x, y)$? Zeichnen Sie für $a = b$ das Energietermschema.

Aufgabe 22.5

Der starre Rotator mit raumfreier Achse ist das quantenmechanische Modell für die Rotationsspektren.

a) Geben Sie den Ausdruck für die Energieeigenwerte des starren Rotators an! Berechnen Sie mit Hilfe der Bindungslänge von 129 pm die Frequenz des Übergangs $J = 0 \rightarrow J = 1$ für Chlorwasserstoff $H^{35}Cl$.

bitte wenden

b) Skizzieren Sie das Energieniveauschema des starren Rotators! Die Auswahlregel für Anregungen lautet $\Delta J = +1$. Da sich nicht alle Moleküle im Rotations-Grundzustand (J=0) befinden, können auch Moleküle mit J=1,2,3 ... weiter angeregt werden. Zeichnen Sie 3 mögliche Anregungen in Ihr Energieniveauschema ein.

c) Berechnen Sie einen Ausdruck für die Anregungsenergie eines Übergangs $J \rightarrow J+1$. Bestimmen Sie daraus die Energiedifferenz benachbarter Absorptionslinien ($J \rightarrow J+1$ und $J+1 \rightarrow J+2$). Skizzieren Sie damit das Absorptionsspektrum des starren Rotators!

Naturkonstanten:

$m_e = 9,109534 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg}$

$m_H = 1,67367 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$

$h = 6,626176 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}$

$k_B = 1,380662 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$

$1\,\mathrm{eV} = e_0 \cdot 1\,\mathrm{V} = 1,6021892 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J}$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

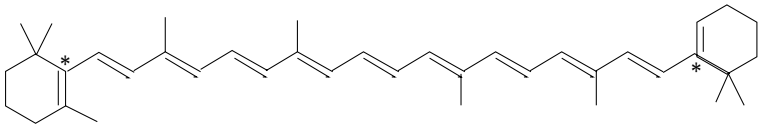
Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 23 — 22. 1. 2004

Aufgabe 23.1

Die UV-Absorptionsbanden von konjugierten Polyenen lassen sich in recht guter Näherung durch das Modell eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten beschreiben. Die π-Elektronen des Moleküls lassen sich hierbei wie eine Ansammlung von unabhängigen Teilchen in diesem Kasten behandeln, ihre Wellenfunktionen sind diejenigen des Kastenpotentials. Diese Näherung nennt man die *F*reie-*E*lektronen-*M*olekül- *O*rbital-Näherung (FEMO-Näherung). Als Beispiel möge β-Carotin dienen, das u.a. für die Gelbfärbung von Karotten oder (nach dem Abbau des Chlorophylls) des herbstlichen Laubs (mit-)verantwortlich ist:



a) Berechnen Sie die Kastenlänge für dieses Molekül, wenn der C–C-Abstand 1,4 Å beträgt. Das Elektron bewege sich annähernd längs der Verbindungslinie der beiden mit einem * markierten C-Atome, und der C-C-C-Bindungswinkel betrage 120°.

b) Berechnen Sie den Erwartungswert des Impulses für das energetisch tiefste Orbital $n = 1$.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\cos(ax)\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}\sin^2(ax)$$

c) Wie groß sind Impuls- und Geschwindigkeitsunschärfe der Elektronen in diesem Orbital?

d) Zeigen Sie, daß die Wellenfunktionen für $n = 1$ und $n = 2$ orthogonal zueinander sind.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\sin(2ax)\mathrm{d}x = \frac{\sin(ax)}{2a} - \frac{\sin(3ax)}{6a}$$

e) Berechnen Sie die Wellenlänge der UV-Absorption. *Hinweis:* Carotin besitzt 22 π-Elektronen (überprüfen Sie dies anhand der obigen Strukturformel!), die in die Zustände der Quantenzahl $n = 1, 2, \ldots 11$ einzufüllen sind. Bei der Absorption wird ein Elektron vom obersten besetzten in das unterste unbesetzte Niveau angehoben.

Aufgabe 23.2

a) Der Erwartungswert einer Größe O wird allgemein durch

$$\langle O \rangle = \frac{\int \varphi^* \hat{O} \varphi \, \mathrm{d}\tau}{\int \varphi^* \varphi \, \mathrm{d}\tau}$$

beschrieben. Wie groß ist der mittlere Impuls des Teilchens, das durch die folgenden Wellenfunktionen beschrieben wird:

1) e^{ikx}
2) $\cos(kx)$
3) e^{-ax^2}

jeweils im Bereich $-\infty \leq x \leq \infty$?

bitte wenden

b) Nach der klassischen Theorie sind die Komponenten des Drehimpulses

$$\begin{aligned} l_x &= y p_z - z p_y \\ l_y &= z p_x - x p_z \\ l_z &= x p_y - y p_x \end{aligned}$$

Formulieren Sie damit die korrespondierenden Operatoren. Zeigen Sie, daß

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$$

gilt. Kann man l_x und l_y gleichzeitig messen?

Aufgabe 23.3

Die Grundzustands-Wellenfunktion des harmonischen Oszillators in einer Dimension kann geschrieben werden als

$$\psi_0 = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \mathrm{e}^{-\alpha x^2} .$$

Für das Quadrat der Varianz (Standardabweichung) einer physikalischen Größe x kann allgemein geschrieben werden:

$$\sigma_x{}^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 .$$

Zeigen Sie hiermit, daß für den Grundzustand des harmonischen Oszillators die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\sigma_x{}^2} - \sqrt{\sigma_p{}^2} \geq \frac{\hbar}{2}$$

mit dem Gleichheitszeichen erfüllt ist.

Hinweis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}$$

$$(2n-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (2n-1) \quad \text{(sog. Doppelfakultät)}$$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 24 — 27. 1. 2004

Aufgabe 24.1

Die Streckschwingung des H_2-Moleküls wird im Raman-Spektrum bei einer Wellenzahl von $4400\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet.

a) Berechnen Sie die reduzierte Masse und die Kraftkonstante der Bindung.

b) Wie ändert sich die Wellenzahl bei schwerem Wasserstoff D_2, wenn die Stärke der Bindung in erster Näherung gleich bleibt?

Aufgabe 24.2

a) Skizzieren Sie den Radialteil $R(r)$ folgender Orbitale des Wasserstoffatoms: 3s, $3p_z$, $3d_{xy}$. Geben Sie für jedes dieser Orbitale die Anzahl und Art der Knotenflächen an!

b) Geben Sie für die folgenden Orbitale die Werte der Quantenzahlen n und l an:

$$\psi_1(r,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-r/2a_0}$$

$$\psi_2(r,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\cdot\frac{r}{a_0}\cdot\mathrm{e}^{-r/2a_0}\cos\vartheta$$

Aufgabe 24.3

Stellen Sie den Hamiltonoperator $\hat{H}$ für die Moleküle H_2^+ und H_2 auf. Skizzieren Sie die Potentialkurve von H_2 und geben Sie an, welche Teile von $\hat{H}$ beim Gleichgewichtsabstand und für $R \to \infty$ wichtig sind.

Aufgabe 24.4

Geben Sie aufgrund der Hundschen Regeln die energetische Reihenfolge der folgenden möglichen Zustände des Stickstoffatoms ($2s^2 2p^3$) an: ^2D, ^4S und ^2P.

a) Skizzieren Sie für jeden dieser Zustände die Besetzung der Orbitale 2s und 2p ($m_l = -1, 0, 1$).

b) Geben Sie für den ^2D-Zustand S, L, und alle möglichen Werte des Gesamtdrehimpulses J an.

c) Geben Sie die energetische Reihenfolge der verschiedenen ^2D_J-Zustände an!

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

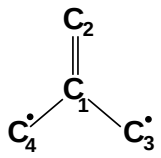
Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 25 — 3. 2. 2004

Aufgabe 25.1

Gegeben sei das Methylenpropenyl-Diradikal:



a) Stellen Sie die Hückelmatrix für das System auf. (Beachten Sie, daß alle terminalen C-Atome gleichwertig sind, da es drei mesomere Grenzstrukturen gibt.)
b) Bestimmen Sie die Energieeigenwerte.
c) Bestimmen Sie die zugehörigen Eigenvektoren und skizzieren Sie qualitativ die Molekülorbitale.
d) Berechnen Sie die Ladungs- und Bindungsordnungen.

Aufgabe 25.2

a) Messungen haben ergeben, daß das C_2-Molekül (in der Gasphase existent) diamagnetisch ist, d.h. keine ungepaarten Elektronen besitzt. Skizzieren Sie mit dieser Information (Begründung?) das MO-Schema mitsamt der Elektronenbesetzung für das C_2-Molekül. Wie sieht das MO-Schema für das CO-Molekül aus?
b) Skizzieren Sie die Molekülorbitale des C_2 und geben Sie die Symmetrie der einzelnen Orbitale an.
c) Bestimmen Sie das Termsymbol des Grundzustandes von C_2 und von C_2^+.
d) Einer der höheren Zustände des C_2-Moleküls hat die Elektronenkonfiguration

$$(1s\sigma_g)^2\,(1s\sigma_u^*)^2\,(2s\sigma_g)^2\,(2s\sigma_u^*)^2\,(2p\pi_u)^3\,(2p\sigma_g)^1$$

Welche Multiplizität und welche Parität (gerade oder ungerade) hat dieser Zustand?

Aufgabe 25.3

Im Infrarotspektrum des HCl wurden folgende Banden der Grundschwingung und der Oberschwingung beobachtet:

$v = 0 \longrightarrow v = 1 \quad \tilde{\nu}_1 = 2885{,}9\,\mathrm{cm}^{-1}$
$v = 0 \longrightarrow v = 2 \quad \tilde{\nu}_2 = 5668{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$

Ein Molekül, das dissoziieren kann, wird in guter Näherung als anharmonischer Oszillator mit dem Morse-Potential

$$V(r) = D_e\left(1 - \mathrm{e}^{-\alpha(R-R_e)^2}\right)$$

und den Energieeigenwerten

$$E_v \approx hc\tilde{\nu}_0\left[v + \frac{1}{2} - x_0\left(v + \frac{1}{2}\right)^2\right]$$

beschrieben. R_e ist hierbei der Gleichgewichtsabstand des Moleküls und x_0 seine Anharmonizitätskonstante. Die chemische Dissoziationsenergie D_0 ist definiert als Differenz zwischen der Energie des obersten noch erlaubten Schwingungsniveaus ($v = v_{\max}$) und derjenigen des untersten Schwingungsniveaus ($v = 0$). Es gilt

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}_0\,.$$

bitte wenden

a) Skizzieren Sie qualitativ das Potential des harmonischen und des anharmonischen Oszillators und zeichnen Sie die Größen R_e, D_0 und D_e in das Diagramm ein.

b) Berechnen Sie die Wellenzahl der Grundschwingung $\tilde{\nu}_0$ und die Anharmonizitätskonstante.

c) Berechnen Sie die chemische Dissoziationsenergie von HCl.

Aufgabe 25.4

Die Kraftkonstante des $^{12}C^{14}N$-Moleküls beträgt 1630 N/m und seine Bindungslänge 117 pm.

a) Berechnen Sie die Wellenzahlen des Schwingungs- und des Rotationsüberganges von $^{12}C^{14}N$.

b) Skizzieren Sie qualitativ das zu erwartende Rotations-Schwingungsspektrum und das Rotations-Ramanspektrum und geben Sie die Abstände benachbarter Linien an. Nehmen Sie hierzu an, daß die Bindungsabstände im Grundzustand und im ersten angeregten Schwingungszustand gleich groß sind (warum? wie würde der allgemeine Fall aussehen?)

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 13 — 20. 7. 2004

Aufgabe 13.1

a) Die thermodynamischen Daten für die Bildung von CO_2-Gas aus den Elementen seien bezüglich des Standarddrucks der Gasphase (p_0 = 1 atm) gegeben:
$\Delta H_f^0(CO_2,g)$ = –393,509 kJ mol^{-1}
$\Delta G_f^0(CO_2,g)$ = –394,509 kJ mol^{-1}
$S^0(CO_2,g)$ = 213,74 J mol^{-1} K^{-1}
Rechnen Sie diese Daten (für T = 298,15 K) in den Standardzustand für Lösungen (c_0 = 1 mol / l) um.

b) Für in Wasser gelöstes Kohlendioxid CO_2(aq) mit der Standardkonzentration c_0 = 1 mol / l sind ferner die Standardwerte
$\Delta H_f^0(CO_2,aq)$ = –413,80 kJ mol^{-1}
$\Delta G_f^0(CO_2,aq)$ = –385,98 kJ mol^{-1}
$S^0(CO_2,aq)$ = 117,6 J mol^{-1} K^{-1}
gegeben. Berechnen Sie für die Solvatation

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$$

die Reaktionsenthalpie, die Freie Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie und interpretieren Sie die erhaltenen Zahlenwerte.

c) Wieviel l CO_2 lösen sich in einer Flasche Sekt (0,7 l) bei einem Gasdruck von 4 atm und 298,15 K? Warum empfiehlt es sich, eine Sektflasche bei tieferer Temperatur zu öffnen (vom Geschmack einmal abgesehen)?

Hinweis: Beachten Sie, daß die Umrechnung thermodynamischer Daten von einem Standardzustand in den anderen genauso erfolgen muß wie bei jeder sonstigen Zustandsänderung, und machen Sie von der Tatsache Gebrauch, daß für ideale Gase die Enthalpie druck- und damit auch konzentrationsunabhängig ist.

Aufgabe 13.2

Der Dampfdruck von reinem Benzol beträgt bei 60° C 513,3 mbar und bei 20° C 99,6 mbar. Der Dampfdruck von reinem Toluol beträgt bei 60° C 185,3 mbar.

a) Berechnen Sie die Partialdrücke in der Gasphase, wenn in einer idealen Mischung aus Benzol und Toluol bei 60° C in der flüssigen Phase der Molenbruch an Toluol 0,6 beträgt.

b) Über einer idealen Mischung aus Benzol und Toluol herrscht bei 20° C ein Dampfdruck von 57,4 mbar; der Partialdruck des Benzols beträgt dabei 39,8 mbar. Berechnen Sie die Molenbrüche in der flüssigen Phase und den Dampfdruck des reinen Toluols bei 20° C.

Aufgabe 13.3

Die Henry-Konstante von Sauerstoff beträgt bei Raumtemperatur $K_H = 4,4 \cdot 10^9$Pa und nimmt mit steigender Temperatur zu. Das Henrysche Gestz gelte in der Form

$$p_i = X_i^{(l)} K_H(i)$$

a) Berechnen Sie die Konzentration des in Wasser gelösten Sauerstoffs. Wie hoch wäre sie, wenn Sauerstoff stattdessen dem Raoultschen Gesetz gehorchen würde?

b) Destilliertes Wasser ist für Fische tödlich. Auch Wasser mit zu hoher Temperatur (z.B. Abwasser aus Kraftwerken) führt häufig zu Fischsterben. Versuchen Sie beide Beobachtungen zu begründen.

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 14 — 19. 10. 2004

Aufgabe 14.1

Der Schmelzpunkt von Quecksilber ist –38,9° C, der von Thallium 302° C . Die Verbindung Tl_2Hg_5 hat einen Schmelzpunkt von 14,5° C; 8,6 Mol-% Thallium erniedrigen den Schmelzpunkt von Quecksilber auf ein Minimum von –59° C. Die Temperatur des Eutektikums von Tl und Tl_2Hg_5 ist +0,6° C, und die eutektische Mischung enthält 40,0 Mol-% Thallium.

a) Zeichnen Sie das Phasendiagramm des Systems Thallium-Quecksilber.

b) Wie viel Thallium erhält man aus 1 g einer Mischung mit 80 Mol-%Tl bei einer Temperatur von 75° C, wenn der Tl-Gehalt der flüssigen Phase 50 Mol-% beträgt?

c) Ermitteln Sie den maximalen Betrag an Thallium, den man aus 10 kg Thalliumamalgam mit 80 Mol-%Tl erhalten kann.

Aufgabe 14.2

Die flüssige Mischung von Sauerstoff und Stickstoff verhält sich näherungsweise ideal und zeigt keine Abweichungen vom Raoultschen Gesetz. Bei 90 K betragen die Dampfdrücke von reinem N_2 $p^\star(N_2)$ = 3,6 bar und von reinem O_2 $p^\star(O_2)$ = 1,0 bar.

a) Berechnen Sie bei der Temperatur von 90 K die Partialdrücke und den Gesamtdruck p über der Mischung sowie den Molenbruch $X(N_2,g)$ in der Gasphase für folgende Molenbrüche $X(N_2,fl)$ von Stickstoff in der Flüssigphase:
0,0 / 0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0 (Tabelle!)

b) Zeichnen Sie mit diesen Werten die Siedekurve (p über $X(N_2,fl)$ und die Kondensationskurve (p über $X(N_2,g)$) in dasselbe Diagramm.

c) Bestimmen Sie aus dem Diagramm den zugehörigen Molenbruch der Flüssigphase $X(N_2,fl)$, wenn die Gasphase den Molenbruch $X(N_2,g)$ = 0,8 bzw. $X(N_2,g)$ = 0,6 aufweist.

d) Zeigen Sie, daß sich die leichterflüchtige Komponente immer in der Gasphase anreichert:

$$X(N_2,g) \geq X(N_2,fl)$$

e) In welchem Aggregatzustand liegt eine Mischung mit $X(N_2)$=0,5 bei 90 K vor, wenn der Außendruck 1.) 3 bar, 2.) 1,2 bar beträgt?

Aufgabe 14.3

1,5 g einer organischen Substanz werden in 100 g Tetrachlorkohlenstoff (Molmasse Chlor: 35,45 g / mol, Verdampfungsenthalpie 29,82 kJ mol^{-1}) gelöst. Dessen Siedepunkt ($T_A = 76,7°$ C) steigt dadurch um 0,652 K.

a) Zeigen Sie, daß für den Molenbruch der Substanz X_B unter der Annahme, daß viel mehr A als B vorliegt, geschrieben werden kann:

$$X_B = \frac{Y_B}{M_B} \cdot \frac{M_A}{Y_A} \ .$$

Hierbei sind Y_A und Y_B die Massenanteile der beiden Substanzen mit $Y_i = m_i / \sum_i m_i$ mit i=A,B).

b) Berechnen Sie die Molmasse der Substanz B.

Aufgabe 14.4

Bald ist es wieder soweit: Autofahrer müssen sich auf morgendliches Glatteis einstellen!
Berechnen Sie die Menge Streusalz, die nötig ist, um eine 1 mm dicke Eisschicht auf der A81 zwischen Ludwigsburg-Nord und dem AB-Kreuz Leonberg (19 km sechsspurig, Breite je Fahrspur 3,50 m, Breite des Pannenstreifens 3 m) bei –5° C aufzutauen (Schmelzenthalpie von Eis: 6 kJ mol^{-1}; Dichte 0,917 g / cm^3).
Beachten Sie dabei, daß Kochsalz beim Lösen in Wasser dissoziiert!

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 15 — 26. 10. 2004

Aufgabe 15.1

Für intravenöse Infusionen werde eine Zuckerlösung mit 1 Gew.-% Zucker (Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$) bereitet. Welchen osmotischen Druck übt diese Lösung aus? Welche praktische Bedeutung hat dies? Wieviel Gewichtsprozent enthält eine physiologische Kochsalzlösung?

Aufgabe 15.2

Die molare Freie Standardbildungsenthalpie (chemisches Potential) von O_2 (aq.) beträgt 16,5 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.

a) Wie groß ist *definitionsgemäß* die Freie Standardbildungsenthalpie von gasförmigem O_2 bei 1 atm?

b) Berechnen Sie aus diesen Angaben die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser bei 25° C, wenn sich O_2 ideal verhält (Aktivitätskoeffizient Eins).

Aufgabe 15.3

In einer Brennstoffzelle wird durch eine chemische Reaktion ein elektrisches Potential erzeugt, die Reaktanden werden dabei kontinuierlich von außen zugeführt. Wie groß ist die Gleichgewichtsspannung einer Zelle, in der

a) Wasserstoff mit Sauerstoff reagiert,

b) Hexan verbrannt wird?

Thermodynamische Standardparameter:

Substanz	$\Delta H^\ominus$ [$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$]	$S^\ominus$ [$\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$]
H_2	0	130,7
O_2	0	205,2
H_2O	–241,83	188,8
CO_2	–393,51	213,8
C_6H_{14}	–167,2	388,4

Aufgabe 15.4

In einem Blei-Akkumulator setzen sich PbO_2, Pb und H_2SO_4 zu $PbSO_4$ um. Wie lautet die vollständige Reaktionsgleichung? Welche Prozesse finden an den Elektroden statt? Welche EMK ergibt sich aus den Bildungsenthalpien und Standardentropien für 1-m H_2SO_4 bei 25°C?

	$\Delta_f H_m^\circ / \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	$S_m^\circ / \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
Pb	0	64,9
PbO_2	−276,6	76,6
$PbSO_4$	−918,4	147,3
H_2O	−285,8	69,9
1-m H_2SO_4	−907,5	17,2

$\Delta_f H_m^\circ$ sind die Standardbildungsenthalpien aus den Elementen.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 16 — 2. 11. 2004

Aufgabe 16.1

Das Standardreduktionspotential der Reaktion

$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-$

beträgt $E^\ominus = +0{,}40\,V$.

a) Wie groß ist die Freie Standardreaktionsenthalpie dieser Reaktion?

b) Geben Sie $\Delta G_r^\ominus$ sowie $E^\ominus$ auch für folgende Reaktion an:

$$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O + e^- \longrightarrow OH^-$$

Aufgabe 16.2

Die Frage, ob das Quecksilber(I)-Ion aus einem oder mehreren Quecksilberatomen besteht, wurde im Jahre 1848 durch eine stromlose Messung mit der folgenden Meßkette geklärt:

$$Hg|0{,}05\ M\ HgNO_3||0{,}5\ MHgNO_3|Hg$$

Die Gleichgewichtszellspannung wurde zu $E_{eq} = 0{,}029$ V bei 25°C gemessen.

a) Berechnen Sie die Zusammensetzung des Quecksilber(I)-Ions ($a \approx c$).

b) Das Quecksilber(I)-Ion taucht auch in der sogenannten *Kalomel-Standardelektrode* auf, bei der sein Chlorid mit festem Quecksilber und einer wäßrigen KCl-Lösung im Gleichgewicht steht. Stellen Sie die Nernst-Gleichung für diese Elektrode auf.

Aufgabe 16.3

Für den Einsatz in hochwertigen, kompakten Elektronikbauteilen (Herzschrittmacher, Hörgeräte etc.) haben sich u.a. Knopfzellen bewährt, bei denen Zink und Quecksilber(II)oxid in 1-molarer KOH-Paste zu Quecksilber und $Zn(OH)_2$ reagieren.

a) Formulieren Sie die Halbzellenreaktionen.

b) Berechnen Sie die Zellspannung und die Freie Standard-Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion.

c) Schreiben Sie die Nernstsche Gleichung für beide Halbzellenreaktionen auf. Ist die Zellspannung konzentrationsabhängig?

Gegeben sind folgende Standard-Reduktionspotentiale:

$E^\ominus(Zn(OH)_2/Zn) = -1{,}285\,V$
$E^\ominus(HgO/Hg) = +0{,}098\,V$

Aufgabe 16.4

a) Wie groß ist die Ionenstärke einer Lösung, die 0,10 mol/kg KCl und 0,20 mol/kg $CuSO_4$ enthält?

b) Bei welcher Molalität hat eine $CuSO_4$-Lösung dieselbe Ionenstärke wie eine 1,0 mol/kg-Lösung von KCl?

c) Berechnen Sie die mittleren Aktivitätskoeffizienten bei 25°C für wäßrige NaCl-Lösungen mit den Molalitäten 0,001; 0,002; 0,005; 0,010 und 0,020 mol/kg. Experimentell findet man 0,9649; 0,9519; 0,9275; 0,9024 und 0,8712. Prüfen Sie, ob das Debye-Hückel-Gesetz das richtige Grenzverhalten liefert.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 17 — 9. 11. 2004

Aufgabe 17.1

Zwei Elektroden mit den Maßen $0{,}75 \times 1.5\,\mathrm{cm}^2$ befinden sich in einer Elektrolysezelle in einem Abstand vom 7 mm. Legt man eine Spannung von 0,8 kV an, so mißt man einen Stromfluß von 10 mA. Berechnen Sie die Zellkonstante und die spezifische Leitfähigkeit der untersuchten Lösung. (Informieren Sie sich ggf. im „Atkins“ über die Definition der Zellkonstanten.)

Aufgabe 17.2

Eine Elektrolysezelle enthalte eine 1-molare $ZnCl_2$-Lösung. Der Pluspol sei eine platinierte Platinelektrode. Welche elektrochemischen Prozesse laufen nacheinander ab, wenn die Spannung zwischen den Elektroden erhöht wird und der Minuspol aus

a) platiniertem Platin,

b) Zink

besteht?
Geben Sie die Zersetzungsgleichungen an sowie die ungefähre Spannung, bei der der entsprechende Prozeß einsetzt. Verwenden Sie hierzu die tabellierte elektrochemische Spannungsreihe.

Aufgabe 17.3

a) Für zwei Elektrolyte AB und XY wurden folgende Leitfähigkeiten κ gemessen:

c [mol/l]	κ_{AB} [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	κ_{XY} [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
0,0005	$3{,}3857 \cdot 10^{-3}$	$2{,}114 \cdot 10^{-2}$
0,001	$4{,}9232 \cdot 10^{-3}$	$4{,}214 \cdot 10^{-2}$
0,01	$1{,}6301 \cdot 10^{-2}$	$4{,}126 \cdot 10^{-1}$
0,1	$5{,}200 \cdot 10^{-2}$	3,913

Welcher der Elektrolyte ist ein starker Elektrolyt, welcher ein schwacher (kurze Begründung)? Durch welches Gesetz kann die Leitfähigkeit des starken Elektrolyten beschrieben werden? Bestimmen Sie aus einer geeigneten grafischen Auftragung (Linearisierung!) seine molare Grenzleitfähigkeit Λ_0. Verwenden Sie hierzu die Grundgleichung für die lineare Regression. Will man N Wertepaare (x_i, y_i) durch eine Geradengleichung $y = ax + b$ anpassen, so erhält man durch Minimieren des Ausdrucks $\sum_i (y_i - ax_i - b)^2$ die Parameter a und b gemäß

$$\Delta = N \sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \right)^2 ; \quad a = \frac{1}{\Delta} \left(N \sum_{i=1}^{N} x_i y_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} y_i \right) ; \quad b = \frac{1}{\Delta} \left(\sum_{i=1}^{N} x_i^2 \sum_{i=1}^{N} y_i - \sum_{i=1}^{N} x_i \sum_{i=1}^{N} x_i y_i \right) .$$

b) Nach der Hittorfschen Methode werden die Überführungszahlen aus den Konzentrationsänderungen im Anoden- und Kathodenraum bei der Elektrolyse einer Elektrolytlösung bestimmt. Skizzieren Sie die Apparatur, und stellen Sie die Stoffbilanzen für den Anoden- und Kathodenraum beim Durchgang von 1 F elektrischer Ladung durch eine HCl-Lösung auf!
Nach dem Durchgang von 9648,5 C sind 3,00 g HCl aus dem Anodenraum verschwunden. Berechnen Sie die Überführungszahlen von H^+ und Cl^-!

Aufgabe 17.4

a) Welche Dimension hat die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion (i) nullter, (ii) erster, (iii) zweiter Ordnung?

b) Beschreiben Sie kurz in Worten, was man unter einer Elementarreaktion versteht.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 18 — 16. 11. 2004

Aufgabe 18.1

Nach der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl im April 1986 wurden u.a. die radioaktiven Isotope ^{137}Cs (Halbwertszeit 30,2 a) und ^{90}Sr (Halbwertszeit 28,1 a) freigesetzt. Der radioaktive Zerfall gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die natürliche Lebensdauer τ einer Substanz ist definiert als $\tau = 1/k$ (k = Geschwindigkeitskonstante).

a) Stellen Sie das Geschwindigkeitsgesetz auf, wobei N_0 die Anzahl radioaktiver Atome zum Zeitpunkt Null und $N(t)$ ihre Anzahl zum Zeitpunkt t ist, und integrieren Sie es.

b) Wieviel Prozent der ursprünglich freigesetzten Menge beider Isotope sind heute (November 2004) noch vorhanden (Genauigkeit von einem Monat reicht)? (Achtung, $t_{1/2} \neq \tau$).

c) Die Aktivität einer radioaktiven Substanz ist definiert als die Zahl der Zerfälle pro Sekunde (auch Bq oder Bcq (Becquerel) genannt). Sie läßt sich durch Differenzieren des Geschwindigkeitsgesetzes erhalten. Berechnen Sie die Masse der ursprünglich vorhandenen Sr- bzw. Cs-Atome, wenn die Aktivität zum Zeitpunkt der Freisetzung 1000 Bcq betrug.

Aufgabe 18.2

Die folgenden Daten wurden bei der Hydrolyse einer 17%igen Rohrzuckerlösung mit wäßriger Salzsäure (0,099 mol / l) bei 35°C gemessen:

t / min	9,82	59,60	93,18	142,9	294,8	589,4
Rohrzuckergehalt / %	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung der Hydrolyse und den Wert der Zerfallskonstanten k.

Aufgabe 18.3

a) Nach welcher Zeit ist die Hälfte der Anfangskonzentration $[A]_0$ bei einer Reaktion 2. Ordnung A + B $\longrightarrow$ C verbraucht? Die Geschwindigkeitskonstante beträgt k_2=0,4 l / mol min.

b) Für eine irreversible Reaktion des Edukts A mit der Anfangskonzentration $[A]_0 = 0,1 mol/l$ wurden folgende Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit gefunden:

t / min	4,9	17,6	29,8	46,6	71,5	107,9	147,4
$[A]$ / mol l^{-1}	0,078	0,071	0,064	0,057	0,047	0,035	0,027

Bestimmen Sie aus einer geeigneten graphischen Auftragung die Ordnung und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion!

Aufgabe 18.4

Die Bromierung von Aceton in wäßriger Lösung

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

wurde untersucht durch Beobachtung der optischen Absorption von Br_2 bei 450 nm. Gemessen wurde die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit R_0 für das Verschwinden von Br_2 bei unterschiedlichen Eduktkonzentrationen und bei verschiedenen pH-Werten:

	$[CH_3COCH_3]_0$ / M	$[Br_2]_0$ / M	$[H^+]_0$ / M	R_0 / 10^{-5} M s^{-1}
I	0,30	0,05	0,05	5,7
II	0,30	0,10	0,05	5,7
III	0,30	0,05	0,10	11,4
IV	0,40	0,05	0,20	30,4
V	0,40	0,05	0,05	7,6

a) Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion bezüglich Aceton-, Brom- und H^+-Konzentration. Welcher Ordnung ist die Gesamtreaktion?

b) Welche Spezies sind am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt? Welche Rolle spielt H^+? Ergänzen Sie obiges Reaktionsschema.

c) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 19 — 23. 11. 2004

Aufgabe 19.1

Leiten Sie eine integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes dritter Ordnung

$$-\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$$

für die Reaktion $2\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{P}$ her und setzen Sie dabei voraus, daß

a) die Ausgangssubstanzen zu Beginn im stöchiometrischen Mengenverhältnis vorhanden sind,

b) die Anfangsmenge von B verdoppelt wird.

Aufgabe 19.2

Die Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen

$$\mathrm{H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr}$$

hat einen extrem komplexen Mechanismus, obwohl die einfache Stöchiometrie der Reaktion dies nicht vermuten läßt. Es handelt sich um eine radikalische Reaktion mit den Teilschritten

$$\mathrm{Br_2} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{Br}^\bullet$$

$$\mathrm{Br}^\bullet + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{HBr} + \mathrm{H}^\bullet$$

$$\mathrm{H}^\bullet + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{HBr} + \mathrm{Br}^\bullet$$

$$\mathrm{H}^\bullet + \mathrm{HBr} \xrightarrow{k_4} \mathrm{Br}^\bullet + \mathrm{H_2}$$

a) Stellen Sie für jede Komponente die Geschwindigkeitsgleichung auf.

b) Wenden Sie das Stationaritätsprinzip nach Bodenstein auf die radikalischen Zwischenstufen $\mathrm{H}^\bullet$ und $\mathrm{Br}^\bullet$ an, und finden Sie für die Konzentration jeder dieser Komponenten einen Ausdruck, der nur die Konzentrationen der nicht radikalischen Komponenten $\mathrm{H_2}$, $\mathrm{Br_2}$ und HBr enthält.

c) Leiten Sie mit diesem Ergebnis einen Ausdruck für die Bildung von HBr her, in dem nur noch die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten und die Konzentrationen der neutralen Spezies auftauchen.

Aufgabe 19.3

Sogenannte unimolekulare Reaktionen sind in Wirklichkeit oft komplex und verlaufen nach dem sogeannnten Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

$$\mathrm{A + M} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A}^* + \mathrm{M}$$

$$\mathrm{A}^* \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$

Hierbei wird das Eduktmolekül zunächst durch einen Stoß mit einer chemisch inerten Spezies aktiviert und reagiert dann zum Produkt weiter.

bitte wenden !!!

a) Zeigen Sie unter Zuhilfenahme des Stationaritätsprinzips, daß das Geschwindigkeitsgesetz für den Verbrauch von A folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -k_{1,\mathrm{eff}}[\mathrm{A}] \quad \text{mit} \quad k_{1,\mathrm{eff}} = \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} k_2}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}[\mathrm{M}]}}$$

b) Eine unimolekulare Reaktion, die nach einem Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus verläuft, hat eine effektive Geschwindigkeitskonstante von $2{,}50 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1}$ bei 1,30 kPa und $2{,}10 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{s}^{-1}$ bei 12 Pa. Wie groß ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 des Aktivierungsschrittes der Reaktion?
Hinweis: Setzen Sie für die Konzentrationen Drücke ein, außer A seien keine anderen Spezies im System vorhanden, d.h. $[\mathrm{A}] = [\mathrm{M}]$ (bzw. $p_A = p_M$), und bilden Sie den Kehrwert von $k_{1,\mathrm{eff}}$.

Aufgabe 19.4

Gegeben ist die Reaktionsfolge zweier irreversibler Prozesse 1. Ordnung:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

a) Leiten Sie zunächst die allgemeinen Ausdrücke für die Konzentrationen von A, B und C als Funktionen der Zeit her. Beginnen Sie dazu mit $[A](t)$. Lösen Sie dann die zur Geschwindigkeitsgleichung von $[B](t)$ gehörige homogene Differentialgleichung, die man aus der Geschwindigkeitsgleichung durch Weglassen des Terms erhält, der [B] nicht enthält. Lösen Sie anschließend die gesamte Geschwindigkeitsgleichung (die inhomogene Differentialgleichung) durch Variation der Konstanten, d.h. indem Sie den Vorfaktor in der „homogenen“ Lösung für [B] als zeitabhängig ansetzen. Beachten Sie für die Berechnung von $[C](t)$ die Gesamtstoffbilanz.

b) Skizzieren Sie qualitativ in einem Konzentrations / Zeit-Diagramm die zeitlichen Entwicklungen der Konzentrationen von A, B und C für die Fälle:
i) $k_1 \approx k_2$, ii) $k_1 \ll k_2$, iii) $k_1 \gg k_2$
In welchem Fall und für welche Spezies kann das Bodenstein-Prinzip angewandt werden? Formulieren Sie das Bodenstein-Prinzip für diese Spezies und nennen Sie die Bedingungen für dessen Gültigkeit.

c) Wenden Sie das Bodenstein-Prinzip (Quasistationaritätsprinzip) auf die o. g. Reaktionsfolge an und leiten Sie damit Ausdrücke für die Konzentrationen von A, B und C als Funktionen der Zeit her.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 20 — 30. 11. 2004

Aufgabe 20.1

Für die Abspaltung von H_2 aus Ethan bei hohen Temperaturen wird folgender Radikalmechnismus vorgeschlagen:

Startreaktionen:

$$\begin{aligned} CH_3CH_3 &\xrightarrow{k_1} 2CH_3^\bullet \\ CH_3^\bullet + CH_3CH_3 &\xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CH_2^\bullet \end{aligned}$$

Kettenreaktionen:

$$\begin{aligned} CH_3CH_2^\bullet &\xrightarrow{k_3} CH_2 = CH_2 + H^\bullet \\ H^\bullet + CH_3CH_3 &\xrightarrow{k_4} H_2 + CH_3CH_2^\bullet \end{aligned}$$

Abbruchreaktion:

$$2CH_3CH_2^\bullet \xrightarrow{k_5} C_4H_{10}$$

a) Stellen Sie für die Radikale und das gewünschte Produkt Ethen die Geschwindigkeitsgesetze auf.

b) Wenden Sie auf die nur in geringen Mengen auftretenden Radikale das Bodensteinsche Stationaritätsprinzip an und berechnen Sie damit einen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit von Ethen, der nur von der Ethankonzentration abhängt.

Aufgabe 20.2

Eine Enzymreaktion, bei der ein Inhibitor mit dem Substrat um die Bindungsstelle des Enzyms konkurriert (*kompetitive Inhibition*), laufe schematisch nach folgendem Mechanismus ab:

$$\begin{aligned} E + S &\underset{k_a'}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} ES \\ ES &\xrightarrow{k_b} E + P \\ E + I &\rightleftharpoons EI \end{aligned}$$

Hierbei ist $K_I = [E][I]/[EI]$ die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des Enzym-Inhibitor-Komplexes.

a) Zeigen Sie mit Hilfe des Stationaritätsprinzips, daß die Geschwindigkeit der Produktbildung folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_b[E]_0}{1 + K_M\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) \cdot \frac{1}{[S]_0}} \quad ,$$

wobei $K_M = (k_a' + k_b)/k_a$ die Michaelis-Konstante ist.
Hinweis: Nehmen Sie an, daß $[S] \approx [S]_0$. Ferner gilt: $[E]_0 = [E] + [ES] + [EI]$.

b) Formulieren Sie die Auftragung nach Lineweaver und Burk ($1/v$ gegen $1/[S]_0$). Vergleichen Sie mit dem Fall ohne Inhibitor. Ändert sich die Steigung, der Achsenabschnitt oder beides? Ist die Hemmung, d.h. das Verhältnis von v ohne und mit Inhibition, stärker für hohe oder niedrige Anfangs-Substratkontrationen?

bitte wenden !!!

Aufgabe 20.3

Die 1889 erstmals beschriebene Arrhenius-Gleichung läßt sich nicht nur auf chemische Reaktionen, sondern auch auf biologische Fragestellungen anwenden, sofern der zugrundeliegende Prozeß thermisch aktiviert ist. Nach W.J.Crozier (*Journal of General Physiology* **7**, 123 (1924)) wurden für die Blinkfrequenz von Glühwürmchen folgende Werte ermittelt:

T [°C]	19,34	22,26	28,75
ν [Hz]	8,11	10,0	15,42

Bestimmen Sie Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie dieses Vorgangs und diskutieren Sie deren Bedeutung.

Aufgabe 20.4

Die zeitliche Entwicklung z.B. einer menschlichen Population kann stark vereinfacht durch den nachfolgenden kinetischen Ansatz beschrieben werden:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{X}$$

$$2\,\mathrm{A} \xrightarrow{k_2} 3\,\mathrm{A}\ ,$$

wobei k_1 etwa proportional zur Wegzugs- und Sterberate und k_2 proportional zur Geburtenrate ist.

a) Stellen Sie für die Population $A(t)$ der Spezies A die Geschwindigkeitsgleichung auf.

b) Integrieren Sie die Geschwindigkeitsgleichung, wobei A_0 die Anfangspopulation ist.

c) Die Bevölkerungsentwicklung hängt vom Verhältnis der Geburts- zur Sterberate ab. Für welchen Wert $k_{2,\mathrm{opt}}$ bleibt $A(t)$ und damit die Bevölkerung konstant? *Hinweis:* Betrachten Sie den Fall beliebiger Werte von t – welcher Term muß verschwinden?

d) Für einen höheren Wert von $k_2 > k_{2,\mathrm{opt}}$ kommt es zu einem bestimmten, endlichen Zeitpunkt t_∞ zur Bevölkerungsexplosion:

$$\lim_{t \to t_\infty} A(t) = \infty$$

Berechnen Sie t_∞ für den allgemeinen Fall und für die konkreten Zahlenwerte $A_0 = 2$, $k_1 = 0{,}01\,\mathrm{a}^{-1}$, $k_2 = 0{,}025\,\mathrm{a}^{-1}$.

e) Welchen Wert nimmt $A(t)$ für $k_2 < k_{2,\mathrm{opt}}$ im Grenzfall $t \to \infty$ an?

Hinweis:

$$\int \frac{\mathrm{d}x}{x(x-a)} = \frac{1}{a} \ln\left(1 - \frac{a}{x}\right)$$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 21 — 10. 12. 2004

Aufgabe 21.1

Wie groß sind die de Broglie-Wellenlängen

a) eines Elektrons mit thermischer kinetischer Energie bei T=300 K,

b) eines H-Atoms mit thermischer Energie bei T=300 K,

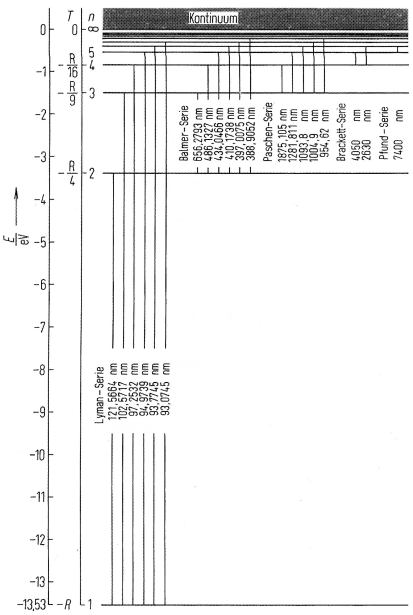
c) einer Amöbe (Volumen ca. 100 μm^3, Dichte 1 g / cm^3), die in 10 sec 1 mm zurücklegt,

d) einer Gewehrkugel (Masse 1 g, Geschwindigkeit ca. 600 km / h)?

Welche dieser Objekte können z.B. an einem Spalt gebeugt werden? Diskutieren Sie!

Aufgabe 21.2

Gegeben ist das nachstehende Termschema des atomaren Wasserstoffs:



a) Berechnen Sie aus geeigneten Zahlen im Diagramm die Rydberg-Konstante.

b) Berechnen Sie diejenige Wellenlänge, bei der das diskrete in das kontinuierliche Spektrum übergeht.

c) Bei einem Stoßversuch nach Franck-Hertz mit atomarem Wasserstoff wird eine Resonanzspannung von 10,2 V und eine Wellenlänge des emittierten Lichtes von 121,6 nm gemessen. Berechnen Sie die Größe des Planckschen Wirkungsquantums. Welchem elektronischen Übergang des Wasserstoffatoms entspricht diese Strahlung?

Aufgabe 21.3

Rechnen Sie die Plancksche Formel

$$E(\lambda)\mathrm{d}\lambda = \frac{hc^2}{\lambda^5(\mathrm{e}^{hc/\lambda k_B T} - 1)}\mathrm{d}\lambda$$

in eine Abhängigkeit der spektralen Energiedichte von der *Frequenz* um. Bestimmen Sie für beide Formen das Emissionsmaximum, wenn die Temperatur gleich der Oberflächentemperatur der Sonne (5800 K) ist. Kommt in beiden Fällen das Gleiche heraus? Diskutieren Sie!
Hinweis: Wiensches Verschiebungsgesetz

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 22 — 16. 12. 2004

Aufgabe 22.1

Die Wellenlänge der Natrium-D-Linie betrage 589 nm. Um wieviel ändern sich Impuls und Geschwindigkeit eines Natriumatoms bei der Emission eines Photons?

Aufgabe 22.2

In einer Röntgenapparatur werden Elektronen mit 55 kV beschleunigt.

a) Mit wieviel km / h treffen sie auf die Kathode?

b) Die Kathode bestehe aus Molybdän, das durch den Elektronenbeschuß charakteristische Fluoreszenzstrahlung mit der Wellenlänge 0,71 Å emittiert. Welche Wellenlänge hat die Strahlung, wenn sie danach unter einem Streuwinkel $\varphi = 45°$ an einem ruhenden Elektron (z.B. der Kathode) gestreut wird?

c) Bei welchem Streuwinkel φ ist die Verschiebung der Wellenlänge am größten?

Für die inelastische Streuung eines Photons an einem ruhenden Elektron (Compton-Effekt) gelte die Beziehung

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2h}{m_e c_0} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{h}{m_e c_0}(1 - \cos\varphi) = \lambda_c(1 - \cos\varphi)\ .$$

λ_c nennt man auch die *Compton-Wellenlänge.* c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (299792458 m s^{-1}), m_e die Elektronenmasse (9,109534·10^{-31}kg).

Aufgabe 22.3

Das Elektron eines Wasserstoffatoms ist nach dem Bohrschen Atommodell auf einer Kreisbahn mit einem Durchmesser von etwas 1Å „eingesperrt". Wie groß sind seine Impuls- und Geschwindigkeitsunschärfe? Vergleichen Sie diesen Wert mit demjenigen, den Sie für die Geschwindigkeit des Elektrons erhalten, wenn Sie nach dem Virialsatz ansetzen:

$$T = \frac{m_e v^2}{2} = -\frac{1}{2} V = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

Dabei ist T die kinetische und V die potentielle Energie; ε_0 die Influenzkonstante des Vakuums (8,8542·10^{-12}F m^{-1}) und e die Elektronenladung (1,602·10^{-19}C).

Aufgabe 22.4

Welche Bedingungen muß eine Wellenfunktion für stationäre Zustände erfüllen? Prüfen Sie mit diesen Kriterien, ob folgende Funktionen als Wellenfunktionen geeignet sind:

a) $\cos(x)$; $\quad -\pi/2 \le x \le \pi/2$

b) x^2; $\quad -\infty \le x \le \infty$

c) e^{-ar}; $\quad 0 \le r \le \infty$

d) $\psi(x) = 0$ für $|x| > 1$, $\quad \psi(x) = 1$ für $|x| \le 1$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 23 — 21. 12. 2004

Aufgabe 23.1

Der Erwartungswert einer Größe O wird allgemein durch

$$\langle O \rangle = \frac{\int \varphi^* \hat{O} \varphi \, \mathrm{d}\tau}{\int \varphi^* \varphi \, \mathrm{d}\tau}$$

beschrieben. Wie groß ist der mittlere Impuls des Teilchens, das durch die folgenden Wellenfunktionen beschrieben wird:

a) $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}$

b) $\cos(kx)$

c) e^{-ax^2}

jeweils in dem Bereich $-\infty \leq x \leq \infty$?

Aufgabe 23.2

Gegeben ist der Operator $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$. Welche der folgenden Funktionen sind Eigenfunktionen dieses Operators und wie lauten gegebenenfalls die Eigenwerte?

a) $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}$

b) $ax + b$

c) $\sin x + \cos x$

d) $\cos(kx)$

e) e^{ax^2}

f) $x \cdot \sin x$

Aufgabe 23.3

Ein Elektron, das sich in einem würfelförmigen Kasten der Kantenlänge L frei bewegen kann, werde durch die Wellenfunktion

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

beschrieben. Normieren Sie die Wellenfunktion.

Aufgabe 23.4

Statt einer vierten Aufgabe finden Sie anbei einen Zeitungsartikel zum Lesen, Nachdenken, Diskutieren...

**** Frohe Weihnachten und ein gutes Neues Jahr! ****

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 24 — 11. 1. 2005

Aufgabe 24.1

a) Stellen Sie die Schrödingergleichung für ein Elektron auf, das sich in einer Dimension frei bewegen kann, d.h. $V(x) = 0$.

b) Lösen Sie diese mit Hilfe des Ansatzes

$$\psi(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx)$$

und geben Sie die Eigenwerte von Energie und Impuls an.

Aufgabe 24.2

Ein Teilchen sei auf den Bereich $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$ beschränkt, in dem das Potential konstant sei, $V = 0$. Außerhalb dieses Bereiches sei das Potential unendlich groß (Teilchen im 2-dimensionalen Kasten).

a) Geben Sie den Hamilton-Operator $\hat{H}$ für dieses Problem an.

b) Führen Sie die Separation der Variablen in der Schrödinger-Gleichung $\hat{H}\,\psi = E\psi$ mit dem Ansatz $\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$ durch.

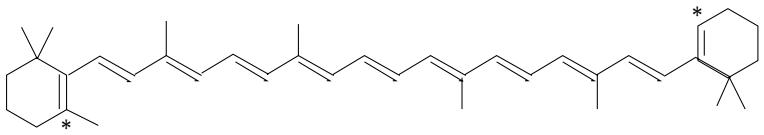
c) Lösen Sie die separierten Gleichungen unter Beachtung der Randbedingungen analog zum eindimensionalen Fall.

d) Wie lauten die möglichen Energieeigenwerte E und die zugehörigen normierten Eigenfunktionen $\psi(x, y)$? Zeichnen Sie für $a = b$ das Energietermschema und geben Sie die Entartungen an.

e) Skizzieren Sie die Eigenfunktionen mit maximal drei Knotenlinien.

Aufgabe 24.3

Die UV-Absorptionsbanden von konjugierten Polyenen lassen sich in recht guter Näherung durch das Modell eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten beschreiben. Die π-Elektronen des Moleküls lassen sich hierbei wie eine Ansammlung von unabhängigen Teilchen in diesem Kasten behandeln, ihre Wellenfunktionen sind diejenigen des Kastenpotentials. Diese Näherung nennt man die *F*reie-*E*lektronen-*M*olekül- *O*rbital-Näherung (FEMO-Näherung). Als Beispiel möge β-Carotin dienen, das u.a. für die Gelbfärbung von Karotten oder (nach dem Abbau des Chlorophylls) des herbstlichen Laubs (mit-)verantwortlich ist:



a) Berechnen Sie die Kastenlänge für dieses Molekül, wenn der C–C-Abstand 1,4 Å beträgt. Das Elektron bewege sich annähernd längs der Verbindungslinie der beiden mit einem * markierten C-Atome, und der C-C-C-Bindungswinkel betrage 120°.

b) Berechnen Sie den Erwartungswert des Impulses für das energetisch tiefste Orbital $n = 1$.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\cos(ax)\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}\sin^2(ax)$$

c) Wie groß sind Impuls- und Geschwindigkeitsunschärfe der Elektronen in diesem Orbital?

bitte wenden !!!

d) Zeigen Sie, daß die Wellenfunktionen für $n = 1$ und $n = 2$ orthogonal zueinander sind.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\sin(2ax)\mathrm{d}x = \frac{\sin(ax)}{2a} - \frac{\sin(3ax)}{6a}$$

e) Berechnen Sie die Wellenlänge der UV-Absorption. *Hinweis:* Carotin besitzt 22 π-Elektronen (überprüfen Sie dies anhand der obigen Strukturformel!), die in die Zustände der Quantenzahl $n = 1, 2, \ldots 11$ einzufüllen sind. Bei der Absorption wird ein Elektron vom obersten besetzten in das unterste unbesetzte Niveau angehoben.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 25 — 18. 1. 2005

Aufgabe 25.1

Die Wellenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators lauten

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) \mathrm{e}^{-y^2/2} \quad \text{mit} \quad y = \sqrt{\frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}}\, x$$

mit der reduzierten Masse m, der Kraftkonstanten k und den Hermiteschen Polynomen

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad \ldots$$

a) Bestimmen Sie die Normierungsfaktoren für $v = 0$ und $v = 1$.

b) Berechnen Sie den Erwartungswert der potentiellen Energie, $\langle V \rangle = \frac{k}{2}\langle x^2 \rangle$, für $v = 0$ und $v = 1$.

c) Zeigen Sie ohne explizite Rechnung, daß $\psi_0(x)$ und $\psi_1(x)$ orthogonal zueinander sind.

Mathematischer Hinweis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}; \quad k!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots \cdot k \quad \text{(sog. Doppelfakultät)}; \quad (-1)!! = 1$$

Aufgabe 25.2

Die Streckschwingung des H_2-Moleküls wird im Raman-Spektrum bei einer Wellenzahl von $4160\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet.

a) Berechnen Sie die reduzierte Masse und die Kraftkonstante der Bindung.

b) Wie ändert sich die Wellenzahl bei schwerem Wasserstoff D_2, wenn die Stärke der Bindung in erster Näherung gleich bleibt?

Aufgabe 25.3

Die Grundzustands-Wellenfunktion des harmonischen Oszillators in einer Dimension kann geschrieben werden als

$$\psi_0 = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \mathrm{e}^{-\alpha x^2} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar}.$$

Für das Quadrat der Varianz (Standardabweichung) einer physikalischen Größe x kann allgemein geschrieben werden:

$$\sigma_x{}^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \,.$$

Zeigen Sie hiermit, daß für den Grundzustand des harmonischen Oszillators die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\sigma_x{}^2} - \sqrt{\sigma_p{}^2} \geq \frac{\hbar}{2}$$

mit dem Gleichheitszeichen erfüllt ist.

Hinweis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}$$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 26 — 25. 1. 2005

Aufgabe 26.1

a) Lösen Sie die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m, das sich ohne Einwirkung durch ein äußeres Potential längs einer Kreisbahn mit dem Radius r bewegen kann, und bestimmen Sie die Energieeigenwerte in Abhängigkeit von der Quantenzahl n. Benutzen Sie dazu die sphärischen Koordinaten $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$, in denen der Hamiltonoperator als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)$$

geschrieben werden kann, und verwenden Sie die Bedingung r = const. sowie den Ansatz

$$\psi(\varphi) = A\sin(n\varphi)\ .$$

b) Die Wellenfunktion ist bezüglich Rotation um 2π invariant:

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)\ .$$

Leiten Sie daraus mit Hilfe des Additionstheorems

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin\alpha \cdot \cos\beta + \sin\beta \cdot \cos\alpha$$

eine Bedingung für die erlaubten Werte von n her.

c) Bestimmen Sie den Normierungsfaktor A durch Integration von φ über 2π.

Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin^2(n\varphi)\mathrm{d}\varphi = \frac{\varphi}{2} - \frac{\sin(2\varphi \cdot n)}{4n}$$

Aufgabe 26.2

Die ersten Kugelflächenfunktionen lauten:

$$Y_0^0(\vartheta,\varphi) = N_0^0; \quad Y_1^1(\vartheta,\varphi) = -N_1^1\sin\vartheta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}; \quad Y_1^0(\vartheta,\varphi) = N_1^0\cos\vartheta; \quad Y_1^{-1}(\vartheta,\varphi) = N_1^1\sin\vartheta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$$

a) Bestimmen Sie den Normierungsfaktor N_1^1 durch Integrieren über den differentiellen Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega = \sin\vartheta\mathrm{d}\vartheta\mathrm{d}\varphi$.

b) Zeichnen Sie die Funktion Y_1^{-1} in der x,z-Ebene in der Parameterdarstellung (quantitativ). Zeichnen Sie dazu die Schnittgerade des Kegels mit einem bestimmten Wert ϑ = const., und tragen Sie den Funktionswert auf dieser Geraden ab.

c) Zeigen Sie, daß Y_0^0 und Y_1^0 orthogonal zueinander sind.

Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin^3 x\mathrm{d}x = -\frac{3}{4}\cos x + \frac{1}{12}\cos 3x$$

Aufgabe 26.3

a) Geben Sie den Ausdruck für die Energieeigenwerte des starren Rotators mit raumfreier Achse an. Berechnen Sie mit Hilfe der Bindungslänge von 129 pm die Frequenz des Übergangs $J = 0 \rightarrow J = 1$ für Chlorwasserstoff $H^{35}Cl$.

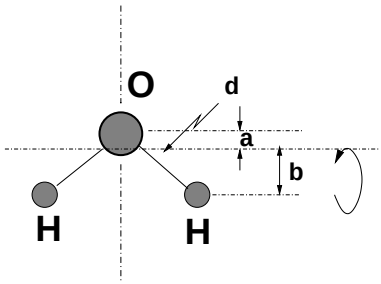
b) Skizzieren Sie das Energieniveauschema des starren Rotators! Die Auswahlregel für Anregungen lautet $\Delta J = +1$. Da sich nicht alle Moleküle im Rotations-Grundzustand (J=0) befinden, können auch Moleküle mit J = 1,2,3 ... weiter angeregt werden. Zeichnen Sie drei mögliche Anregungen in Ihr Energieniveauschema ein.

bitte wenden !!!

Aufgabe 26.4

Wenn Sie ein Fertiggericht in die Mikrowelle stellen und diese einschalten, werden die Rotationsniveaus der darin enthaltenen Wassermoleküle mit der geeigneten Energie angeregt, wodurch sich die Speisen erwärmen.

a) Betrachten Sie das Wassermolekül als starren Rotator, der sich um eine horizontale Achse (siehe Skizze) dreht, die durch den Massenschwerpunkt des Moleküls geht.



Berechnen Sie die Lage des Schwerpunktes (denken Sie sich die Masse der beiden H-Atome in einem Punkt vereinigt, der auf halbem Wege zwischen beiden liegt). Berechnen Sie hieraus das Trägheitsmoment des Wassermoleküls bezüglich der Drehachse gemäß

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad ,$$

wobei m_i die Masse des i-ten Atoms und r_i dessen kürzester Abstand von der Rotationsachse ist.

b) Berechnen Sie hieraus die Energie (in eV) und Wellenlänge des Rotationsübergangs $J = 0 \rightarrow J = 1$.

c) Vergleichen Sie die erhaltene Wellenlänge mit der Welelenlänge eines typischen Mikrowellenherdes (12,2 cm). Kann man die Funktionsweise der Mikrowelle auf Anregung von Rotationsniveaus des Wassers zurückführen? Diskutieren Sie!

Der Bindungswinkel von H_2O betrage 104,5° und die O-H-Bindungslänge d = 0,957 Å.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 27 — 1. 2. 2005

Aufgabe 27.1

a) Für das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms lautet die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} \mathrm{e}^{-r/r_0} \ ,$$

wobei $a_0 = \varepsilon_0 h^2/\pi m_e e^2$ der Bohrsche Radius ist. Die *radiale* Wahrscheinlichkeitsdichte, das Elektron im Abstand r vom Kern zu finden, ist gleich

$$P(r) \propto \psi^2 \cdot 4\pi r^2 \ .$$

Berechnen Sie das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte und vergleichen Sie mit dem Ergebnis aus der vorigen Teilaufgabe.

b) Berechnen Sie die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ und $\langle 1/r \rangle$ und vergleichen Sie mit dem Ergebnis aus der vorigen Teilaufgabe. Warum sind die Werte verschieden?

c) Berechnen Sie den Erwartungswert $\langle l_z \rangle$ mit

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

des $2\mathrm{p}_+$-Orbitals

$$\psi_{211} = N_{211} r \mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}} \sin\vartheta \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$$

Tip: Berechnen Sie zunächst das Integral über φ.

Mathematischer Hinweis:

$$\int r^3 \mathrm{e}^{-2r/a_0} \mathrm{d}r = -\frac{a_0}{8}(3a_0^3 + 6a_0^2 r + 6a_0 r^2 + 4r^3)$$

Aufgabe 27.2

a) Skizzieren Sie den Radialteil $R(r)$ folgender Orbitale des Wasserstoffatoms: 3s, $3\mathrm{p}_z$, $3\mathrm{d}_{xy}$. Geben Sie für jedes dieser Orbitale die Anzahl und Art der Knotenflächen an!

b) Geben Sie für die folgenden Orbitale die Werte der Quantenzahlen n und l an:

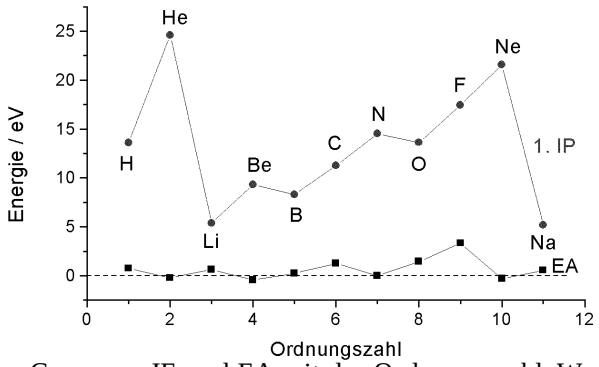
$$\psi_1(r,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \mathrm{e}^{-r/2a_0}$$

$$\psi_2(r,\vartheta,\varphi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{r}{a_0} \cdot \mathrm{e}^{-r/2a_0} \cos\vartheta$$

bitte wenden !!!

Aufgabe 27.3

Gegeben sind die 1. Ionisierungsenergien und die Elektronenaffinitäten der Elemente der ersten und zweiten Periode (siehe Graphik).



a) Diskutieren Sie den Gang von IE und EA mit der Ordnungszahl. Was bedeuten die negativen Werte der EA von He, Be, N und Ne? Begründen Sie, warum im Falle von Fluor die 1. IE nicht identisch mit der EA ist.

b) Die drei Ionisierungsenergien von Li betragen 5,4 eV, 75,6 eV und 122,4 eV. Bestimmen Sie aus diesen Werten effektive Kernladungen und Abschirmkonstanten für das 1s- und das 2s-Orbital.

c) Vergleichen Sie das Emissionsspektrum des neutralen Li-Atoms (nur das Leuchtelektron sei angeregt) mit demjenigen des Wasserstoffatoms:

- Was geschieht mit der Lyman-Serie (Endzustand $n = 1$)?
- Ist die Balmer-Serie bei Li zu kürzeren oder zu längeren Wellenlängen verschoben als bei H?
- Zeichnen Sie für beide Atome die Energiezustände zu $n = 2$ und $n = 3$ und die erlaubten Übergänge und kommentieren Sie die Unterschiede.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 28 — 8. 2. 2005

Aufgabe 28.1

Das Stickstoffatom (Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^3$) kann drei verschiedene elektronische Zustände besitzen, die sich nur in der Verteilung der drei p-Elektronen auf ihre Orbitale unterscheiden.

a) Skizzieren Sie für jeden dieser Zustände die Besetzung der Orbitale 2s und 2p ($m_l = -1, 0, 1$).

b) Bestimmen Sie aufgrund der Hundschen Regeln die energetische Reihenfolge der Zustände.

c) Geben Sie für denjenigen Zustand, der den größten Bahndrehimpuls besitzt, S, L, und alle möglichen Werte des Gesamtdrehimpulses J an.

d) Geben Sie für diesen Zustand die energetische Reihenfolge der Zustände mit verschiedenen Werten von J an.

Aufgabe 28.2

a) Stellen Sie den Hamilton-Operator für H_2^+ und für H_2 auf! Geben Sie für jeden Term kurz an, welche Energie/Wechselwirkung er beschreibt.

b) Skizzieren Sie das bindende und das antibindende Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls! Wo ist die Elektronendichte (proportional zu Ψ^2) jeweils maximal?

c) Zeigen Sie, daß die Molekülorbitale des H_2

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_A + \varphi_B) \qquad \text{und} \qquad \sigma^\star = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\varphi_A - \varphi_B) \qquad \text{mit} \qquad S = \int \varphi_A \varphi_B \, \mathrm{d}V$$

orthogonal zueinander sind, wenn φ_A und φ_B jeweils normiert, aber nicht orthogonal zueinander sind.

Aufgabe 28.3

Bei der Aufstellung von hybridisierten Wellenfunktionen werden aus einer s-Funktion ψ_s und einer bis drei p-Funktionen ($\psi_{p_x}, \psi_{p_y}, \psi_{p_z}$) eine entsprechende Anzahl Basisorbitale gebildet, die genauso wie die Ausgangsorbitale orthonormiert sind.

a) Bestimmen Sie die Koeffizienten der beiden Hybridorbitale in der Basis der Ausgangsorbitale für ein sp-Hybrid, dessen „sp-Keulen“ längs der x-Achse orientiert sind. Normieren Sie die erhaltenen Orbitale.

b) Ist der Funktionswert der sp-Hybridorbitale für $x = 0$ gleich Null, kleiner oder größer als Null? Wo liegt also die Knotenfläche?

c) Bestimmen Sie die drei Hybridorbitale (Ausgangsorbitale seien diesmal $\{\psi_s, \psi_{p_x}, \psi_{p_y}\}$) für ein sp^2-Hybrid. Ein Orbital sei längs der x-Achse orientiert, die beiden in einem Winkel von 120° in der xy-Ebene. Normieren Sie die erhaltenen Orbitale.

Aufgabe 28.4

Skizzieren Sie das MO-Schema der folgenden zweiatomigen Moleküle: Be_2, BeH, OH, HeH^+. Verwenden Sie für die Energieskala der Atomorbitale die in Übung 27 angegebenen Ionisationspotentiale.

Aufgabe 28.5

Skizzieren Sie für die folgenden Molekülorbitale das Überlappungsintegral in Abhängigkeit vom Bindungsabstand:

a) 1s–1s σ — b) 1s–1s σ^*
c) 1s–$2p_z$ σ (Bindung längs z-Achse) — d) 1s–$2p_x$ (Bindung längs z-Achse)
e) 1s–2s σ — f) $2p_x$–$3d_{xz}$ π (Bindung längs z-Achse)

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 13 — 18. 10. 2005

Aufgabe 13.1

Die flüssige Mischung von Sauerstoff und Stickstoff verhält sich näherungsweise ideal und zeigt keine Abweichungen vom Raoultschen Gesetz. Bei 90 K betragen die Dampfdrücke von reinem N_2 $p^\star(N_2) = 3{,}6$ bar und von reinem O_2 $p^\star(O_2) = 1{,}0$ bar.

a) Berechnen Sie bei der Temperatur von 90 K die Partialdrücke und den Gesamtdruck p über der Mischung sowie den Molenbruch $X(N_2,g)$ in der Gasphase für folgende Molenbrüche $X(N_2,fl)$ von Stickstoff in der Flüssigphase:
0,0 / 0,1 / 0,2 / 0,4 / 0,6 / 0,8 / 1,0 (Tabelle!)

b) Zeichnen Sie mit diesen Werten die Siedekurve (p über $X(N_2,fl)$) und die Kondensationskurve (p über $X(N_2,g)$) in dasselbe Diagramm.

c) Bestimmen Sie aus dem Diagramm den zugehörigen Molenbruch der Flüssigphase $X(N_2,fl)$, wenn die Gasphase den Molenbruch $X(N_2,g) = 0{,}8$ bzw. $X(N_2,g) = 0{,}6$ aufweist.

d) Zeigen Sie, daß sich die leichterflüchtige Komponente immer in der Gasphase anreichert, also hier:

$$X(N_2,g) \geq X(N_2,fl)$$

e) In welchem Aggregatzustand liegt eine Mischung mit $X(N_2)$=0,5 bei 90 K vor, wenn der Außendruck 1.) 3 bar, 2.) 1,2 bar beträgt?

f) Was erhält man, wenn man versucht, eine gasförmige Mischung von O_2 und N_2 mit $X(N_2) = 0{,}5$ und einem Druck von 2 bar herzustellen?

Aufgabe 13.2

Die Fußwege auf dem Campus Vaihingen haben eine geschätzte Länge von ca. 5 km. Nach einer Dauerfrostperiode regnet es, und es bildet sich eine Eisschicht mit einer mittleren Dicke von 1,8 mm und einer mittleren Temperatur von –5,5° C. Um die Wege auf einer Breite von 1 m wieder begehbar zu machen, soll Streusalz (NaCl) gestreut werden.

a) Wieviel kg Streusalz müssen mindestens gestreut werden, um die Eisschicht abzuschmelzen? Berechnen Sie zunächst den der o.g. Temperatur entsprechenden Molenbruch der gelösten Substanz in der Schmelze.

b) Wieviel Zucker müßte gestreut werden, um den gleichen Effekt zu erhalten? Zucker (Saccharose) hat die Bruttoformel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

c) Bis hinunter zu welcher Temperatur kann man die Salzlösung durch weitere Zugabe von Streusalz maximal kühlen? (Unterhalb dieser Temperatur empfiehlt sich die Verwendung von Split.)

Die o.g. Temperatur soll während des Schmelzvorgangs konstant bleiben. Ferner soll angenommen werden, daß Eis mit NaCl im festen Zustand keine Mischphasen bildet. Die Löslichkeit von Natriumchlorid in Wasser beträgt 35 g NaCl pro 100 ml Wasser und ist nahezu temperaturunabhängig.

Dichte von Eis: $\varrho_{Eis} = 0{,}919\,g/cm^3$

Schmelzenthalpie von Wasser: $\Delta H_m = 6{,}006\,kJ\,mol^{-1}$

$M(NaCl) = 58{,}5\,g/mol$

Aufgabe 13.3

a) Skizzieren Sie das p,T-Diagramm für reines Wasser sowie eine Kochsalzlösung, und zeigen Sie dabei die Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckerniedrigung.

b) 0,241 g Milchsäure $CH_3CH(OH)COOH$ in 53,5 g Wasser gelöst ergeben eine Siedepunktserhöhung von 0,0291 K. Die molale Siedepunktserhöhung von Wasser ist 0,515 K kg/mol. Berechnen Sie das scheinbare Molgewicht der Milchsäure unter Vernachlässigung der Dissoziation!

c) Berechnen Sie das Molgewicht aus der Summenformel und bestimmen Sie mit diesem Molgewicht den Dissoziationsgrad α der Milchsäure in Wasser aus der gefundenen Siedepunktserhöhung!

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 14 **25. 10. 2005**

Aufgabe 14.1

Der osmotische Druck von Polystyrol-Lösungen in Toluol wurde zur Bestimmung der mittleren relativen Molekülmasse des Polymeren gemessen. Der Druck wurde als Höhe h des Lösungsmittels in Abhängigkeit von der *Massen*konzentration c_m angegeben. Bei 25°C wurden die folgenden Werte erhalten:

c_m [g/dl]	0,32	0,66	1,00	1,40	1,90
h [cm Lsg.]	0,70	1,82	3,10	5,44	9,30

Wie groß ist die mittlere relative Molmasse des Polymeren? Die Dichte der Lösung sei etwa gleich der des Toluols, also 0,85 g/cm^3.

Hinweis: Die Molmasse erhalten Sie aus dem Achsenabschnitt bei der Auftragung der erweiterten van't Hoff-Gleichung

$$\Pi = cRT[1 + B \cdot c] \,,$$

wobei c die *Volumen*konzentration ist. Verwenden Sie die Beziehung $\Pi = \varrho g h$, wobei g die Erdbeschleunigung ist.

Aufgabe 14.2

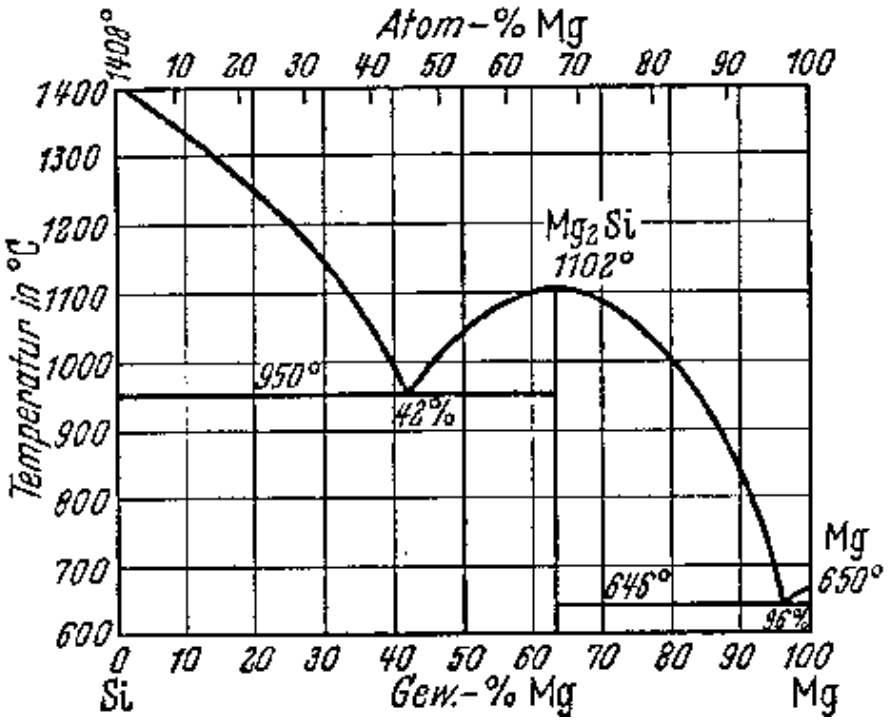
Methanol (CH_3OH, Siedepunkt 64,7° C) und Cyclohexan (C_6H_{12}, Siedepunkt 80,7° C) bilden bei einer Zusammensetzung von 63,6 Gew.-% Cyclohexan ein Azeotrop mit dem Siedepunkt 53,9° C.

a) Skizzieren Sie das Siedediagramm des Systems und bezeichnen Sie Ein- und Zweiphasenbereiche sowie die ausgezeichneten Linien und Punkte.

b) Beschreiben Sie qualitativ, was passiert, wenn man eine 1:1-Mischung (gewichtsbezogen) ausgehend von Zimmertemperatur (298 K) erhitzt. Wie können Sie die Zusammensetzung von flüssiger und Dampfphase ermitteln? Wie bestimmen Sie deren Gewichtsanteile?

Aufgabe 14.3

Gegeben ist das Phasendiagramm des Systems Si/Mg, siehe nachfolgende Skizze:



bitte wenden !!!

a) Kennzeichnen Sie die verschiedenen Ein- und Zweiphasenbereiche und geben Sie, falls relevant, die Zusammensetzung bzw. Summenformel der festen Phase an.

b) Bei welcher Temperatur beginnt eine 50 Gew.-% Mg enthaltende Legierung zu schmelzen? Welche Zusammensetzung hat die Schmelze bei dieser Temperatur?

c) Ab welcher Temperatur ist die gesamte Mischung flüssig?

d) Aus einer mit 20 Gew.-% Mg verunreinigten Siliziumcharge soll reines Si gewonnen werden. Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, wird die Mischung auf 1100° C erhitzt. Wieviel Si kann man so aus 100 g Legierung gewinnen?

e) Skizzieren Sie qualitativ den Verlauf einer Temperatur-Zeit-Kurve bei der thermischen Analyse zweier Mischungen, die i) 20 Gew.-% Mg, ii) 42 Gew.-% Mg enthalten, wenn die Mischungen von 1300° C auf 900° C abgekühlt werden.

Molmassen von Mg: 24,3 g/mol, von Si: 28,1 g/mol

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 15 — 2. 11. 2005

Aufgabe 15.1

Zeichnen Sie das Siedediagramm für das System Benzol/m-Xylol für einen Gesamtdruck von $p = 1013{,}25$ mbar. Gegeben sind die Dampfdrücke von Benzol p_B und m-Xylol p_X in mbar:

ϑ [°C]	p_B [mbar]	p_X [mbar]
90	1351	215
100	1780	305
110	2318	431
120	2973	584
130	3761	787

Die Siedetemperatur von Benzol ist 80,1° C, die von m-Xylol 139° C, jeweils bei 1013,25 mbar.

Zu bestimmen ist mit den obigen Angaben die Gleichgewichtskurve für das System Benzol / m-Xylol.

Aufgabe 15.2

Der Schmelzpunkt von Quecksilber ist –38,9° C, der von Thallium 302° C . Die Verbindung Tl_2Hg_5 hat einen Schmelzpunkt von 14,5° C; 8,6 Mol-% Thallium erniedrigen den Schmelzpunkt von Quecksilber auf ein Minimum von –59° C. Die Temperatur des Eutektikums von Tl und Tl_2Hg_5 ist +0,6° C, und die eutektische Mischung enthält 40,0 Mol-% Thallium.

a) Zeichnen Sie das Phasendiagramm des Systems Thallium-Quecksilber.

b) Wie viel Thallium erhält man aus 1 g einer Mischung mit 80 Mol-%Tl bei einer Temperatur von 75° C, wenn der Tl-Gehalt der flüssigen Phase 50 Mol-% beträgt?

c) Ermitteln Sie den maximalen Betrag an Thallium, den man aus 10 kg Thalliumamalgam mit 80 Mol-%Tl erhalten kann.

Aufgabe 15.3

a) Leiten Sie die Van't Hoffsche Reaktionsisobare her:

$$\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\Big|_p = \frac{\Delta_R H^0}{RT^2}$$

Wie verändert sich die Gleichgewichtskonstante einer endothermen Reaktion mit steigender Temperatur? Bringen Sie das Ergebnis in einen Zusammenhang mit dem Prinzip vom kleinsten Zwang!

b) Leiten Sie einen Ausdruck für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_x ab.

c) Die Löslichkeit eines Salzes kann durch Fremdsalze mit einem gleichen Ion beeinflußt werden. Beschreiben Sie den Effekt zuerst qualitativ mit dem Prinzip des kleinsten Zwanges, und berechnen Sie dann die Änderung der Löslichkeit von AgCl ($K_L = 2 \cdot 10^{-10}$) durch Zusatz von 5 mol/l NaCl! Ändert sich hier die GGW-Konstante oder die GGW-Lage?

Aufgabe 15.4

a) Für das Gleichgewicht

$$3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

beträgt die freie Reaktionsenthalpie bei 500 K ΔG_R^0= +7,1 kJ mol^{-1}. Berechnen Sie die auf die Partialdrücke bezogene Gleichgewichtskonstante K_p und die in Gleichgewicht vorliegenden Partialdrücke aller Komponenten. Zu Beginn der Reaktion liegen $p(H_2)^0$ = 3 bar, $p(N_2)^0$ = 1 bar und $p(NH_3)^0$ = 0 bar vor.
Hinweis: Setzen Sie für das Gleichgewicht ein: $p(NH_3)$=2x, $p(N_2) = p(N_2)^0 - x$ und $p(H_2) = 3p(N_2)^0 - 3x$.

b) Herrscht bei 500 K Gleichgewicht, wenn im Reaktionsgefäß $p(NH_3)$ = 1,0 bar , $p(N_2)$ = 0,5 bar und $p(H_2)$ = 1,5 bar vorliegen (entsprechend x=0,5)? Wenn nicht, in welche Richtung verläuft die Reaktion?

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 16 — 8. 11. 2005

Aufgabe 16.1

Für die Adsorption von CO an der Oberfläche von Nickel wurde eine Langmuir-Konstante von $K_L = 0,85\,\mathrm{kPa}^{-1}$ bei 298,15 K ermittelt. a) Berechnen Sie den Gasdruck, wenn die Oberflächenbedeckung (i) 15 %, (i

b) Bestimmen Sie die (temperaturunabhängige) Adsorptionsenthalpie, wenn K_L bei 100° C $520\,\mathrm{Pa}^{-1}$ beträgt.

Aufgabe 16.2

Die Gleichgewichtskonstante K_p für die Reaktion

$$Fe_3O_4\,(s) + CO \rightleftharpoons 3\,FeO\,(s) + CO_2$$

hat bei 600° C den Wert 1,15. Berechnen Sie die Stoffmengen sämtlicher Komponenten im Gleichgewicht, wenn das Gemisch, welches anfänglich aus 1 mol Fe_3O_4, 2 mol CO, 0,5 mol FeO und 0,3 mol CO_2 bestand, auf 600° C bei einem konstanten Gesamtdruck von 5 bar erhitzt wird.

Aufgabe 16.3

Für die Reaktion

$$I_2\,(s) + Br_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,IBr\,(g)$$

beträgt bei 25° C die Gleichgewichtskonstante k_p = 0,164.

a) Bromgas wird in einen Behälter mit überschüssigem festem Iod geleitet. Temperatur und Druck werden bei 25° C und 0,164 bar konstant gehalten. Bestimmen Sie den Partialdruck von IBr im Gleichgewicht. Nehmen Sie an, daß der Dampfdruck von festem Iod sehr viel kleiner als der Gesamtdruck ist.

b) Warum ist die Bildungsenthalpie von Br_2 (g) in der angegebenen Tabelle ungleich Null, obwohl Br_2 ein Element ist?

c) Bestimmen Sie mit Hilfe der untenstehenden Daten K_p der Reaktion bei 125° C. *Hinweis:* Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie zunächst allgemein in Abhängigkeit von der Temperatur. Bringen Sie dann die van't Hoff-Gleichung in die Form $f(K)\mathrm{d}K = g(T)\mathrm{d}T$, wobei f und g für Funktionen stehen, und integrieren Sie den entstehenden Ausdruck.

Substanz	$\Delta H_f^\ominus$ [kJ mol^{-1}]	$C_{p,m}^\ominus$ [J mol^{-1} K^{-1}]
I_2 (s)	0	55,73
Br_2 (g)	30,75	36,87
IBr (g)	40,85	36,45

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 17 — 15. 11. 2005

Aufgabe 17.1

Das Standardreduktionspotential der Reaktion

$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-$

beträgt $E^\ominus = +0{,}40\,V$.

a) Wie groß ist die Freie Standardreaktionsenthalpie dieser Reaktion?

b) Geben Sie $\Delta G_r^\ominus$ sowie $E^\ominus$ auch für folgende Reaktion an:

$$\frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O + e^- \longrightarrow OH^-$$

Aufgabe 17.2

a) Nach einstündigem Stromdurchgang haben sich an einem Silbercoulometer 10,14 mg Silber ($MW(Ag) = 107{,}9$ g/mol) abgeschieden. Wie groß war die mittlere Stromstärke?

b) Welche Strommenge (in As) wird transportiert, wenn bei einer konstanten Spannung von 3,21 V zwei Stunden lang bei einem Gesamtwiderstand von 1052 Ω elektrolysiert wird?

c) Nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers erhält man für die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Silberchlorid in Wasser bei 25°C den Wert von $1{,}887 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$. Wie groß ist bei dieser Temperatur das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid?

$\Lambda_\circ(KCl) = 149{,}9\,\Omega^{-1}cm^2\,mol^{-1}$; $\Lambda_\circ(KNO_3) = 145{,}0\,\Omega^{-1}cm^2\,mol^{-1}$; $\Lambda_\circ(AgNO_3) = 133{,}4\,\Omega^{-1}cm^2\,mol^{-1}$

Aufgabe 17.3

a) Für zwei Elektrolyte AB und XY wurden folgende Leitfähigkeiten κ gemessen:

c [mol/l]	κ_{AB} [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	κ_{XY} [$\Omega^{-1}m^{-1}$]
0,0005	$3{,}3857 \cdot 10^{-3}$	$2{,}114 \cdot 10^{-2}$
0,001	$4{,}9232 \cdot 10^{-3}$	$4{,}214 \cdot 10^{-2}$
0,01	$1{,}6301 \cdot 10^{-2}$	$4{,}126 \cdot 10^{-1}$
0,1	$5{,}200 \cdot 10^{-2}$	3,913

Welcher der Elektrolyte ist ein starker Elektrolyt, welcher ein schwacher (kurze Begründung)? Durch welches Gesetz kann die Leitfähigkeit des starken Elektrolyten beschrieben werden? Bestimmen Sie mittels graphischer Auftragung seine molare Grenzleitfähigkeit Λ_0!

b) Nach der Hittorfschen Methode werden die Überführungszahlen aus den Konzentrationsänderungen im Anoden- und Kathodenraum bei der Elektrolyse einer Elektrolytlösung bestimmt. Skizzieren Sie die Apparatur, und stellen Sie die Stoffbilanzen für den Anoden- und Kathodenraum beim Durchgang von 1 F elektrischer Ladung durch eine HCl-Lösung auf!
Nach dem Durchgang von 9648,5 C sind 3,00 g HCl aus dem Anodenraum verschwunden. Berechnen Sie die Überführungszahlen von H^+ und Cl^-!

Aufgabe 17.4

In eine 10^{-2}-molare wäßrige Lösung eines Phenols taucht eine Pt-Elektrode, die von H_2 unter Standardbedingungen umspült wird ($p_0 = 10^5\,Pa$, $T = 298\,K$).

Gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode, die mit der Phenollösung über eine Salzbrücke verbunden ist, wird eine EMK von –0,27 V gemessen. Bestimmen Sie unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten näherungsweise

a) den pH-Wert der Lösung,

b) den pK_s-Wert des Phenols.

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 18 — 25. 11. 2005

Aufgabe 18.1

Zur potentiometrischen Bestimmung der Konzentration einer Eisen(II)-sulfatlösung taucht eine Platin-Elektrode bei 25° C in ein Gefäß mit einer Lösung, die 0,1 M Eisen(II)-sulfat $FeSO_4$ und 0,01 M Eisen(III)-sulfat ($Fe_2(SO_4)_3$) enthält. Eine Eisen-Elektrode taucht in ein zweites Gefäß mit der zu bestimmenden Eisen(II)-Lösung. Beide Gefäße sind über eine Salzbrücke miteinander verbunden. Es wird eine Spannungsdifferenz der Elektrode mit der Fe(II)-Lösung relativ zur Elektrode mit der Referenzlösung von -1,207 V gemessen.

a) Skizzieren und formulieren Sie den Versuchsaufbau. (4P.)

b) Formulieren Sie die Halbzellenreaktionen und ihre Nernst-Gleichungen. (4P.)

c) Wie groß ist die Fe^{2+}-Konzentration in der zu bestimmenden Lösung? Nehmen Sie ideales Verhalten aller Lösungen an. (4P.)

d) Berechnen Sie das Standard-Reduktionspotential der Halbreaktion Fe^{3+}/Fe. (4P.)

e) Die Analytlösung sollte in einem Puffer mit möglichst gleicher Ionenstärke wie die Referenzlösung zubereitet werden. Warum? (2P.)

Standard-Reduktionspotentiale:

Fe^{2+}/Fe:	–0,409 V
Fe^{3+}/Fe^{2+}:	+0,771 V

Aufgabe 18.2

a) Welche Dimension hat die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion (i) nullter, (ii) erster, (iii) zweiter Ordnung? Kurze Begründung!

b) Beschreiben Sie kurz in Worten, was man unter einer Elementarreaktion versteht.

Aufgabe 18.3

Nach der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl im April 1986 wurden u.a. die radioaktiven Isotope ^{137}Cs (Halbwertszeit 30,2 a) und ^{90}Sr (Halbwertszeit 28,1 a) freigesetzt. Der radioaktive Zerfall gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die natürliche Lebensdauer τ einer Substanz ist definiert als $\tau = 1/k$ (k = Geschwindigkeitskonstante).

a) Stellen Sie das Geschwindigkeitsgesetz auf, wobei N_0 die Anzahl radioaktiver Atome zum Zeitpunkt Null und $N(t)$ ihre Anzahl zum Zeitpunkt t ist.

b) Integrieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz.

c) Wieviel Prozent der ursprünglich freigesetzten Menge beider Isotope sind heute (November 2005) noch vorhanden? Beachten Sie, daß die Halbwertszeit $t_{1/2}$ nicht identisch mit τ ist.

d) Die Aktivität einer radioaktiven Substanz ist definiert als die Zahl der Zerfälle pro Sekunde (auch Bq oder Bcq (Becquerel) genannt). Sie läßt sich durch Differenzieren des Geschwindigkeitsgesetzes nach der Zeit erhalten. Berechnen Sie die Masse der ursprünglich vorhandenen Sr- bzw. Cs-Atome, wenn die Aktivität zum Zeitpunkt der Freisetzung 1000 Bcq betrug.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 19 — 13. 12. 2005

Aufgabe 19.1

Die folgenden Daten wurden bei der Hydrolyse einer 17%igen Rohrzuckerlösung mit wäßriger Salzsäure (0,099 mol/l) bei 35°C gemessen:

t/min	9,82	59,60	93,18	142,9	294,8	589,4
Rohrzuckergehalt/%	96,5	80,3	71,0	59,1	32,8	11,1

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung der Hydrolyse und den Wert der Zerfallskonstanten k.

Aufgabe 19.2

Die Bromierung von Aceton in wäßriger Lösung

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

wurde untersucht durch Beobachtung der optischen Absorption von Br_2 bei 450 nm. Gemessen wurde die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit R_0 für das Verschwinden von Br_2 bei unterschiedlichen Eduktkonzentrationen und bei verschiedenen pH-Werten:

	$[CH_3COCH_3]_0$/M	$[Br_2]_0$/M	$[H^+]_0$/M	$R_0/10^{-5}\,M\,s^{-1}$
I	0,30	0,05	0,05	5,7
II	0,30	0,10	0,05	5,7
III	0,30	0,05	0,10	11,4
IV	0,40	0,05	0,20	30,4
V	0,40	0,05	0,05	7,6

a) Bestimmen Sie die Ordnung der Reaktion bezüglich Aceton-, Brom- und H^+-Konzentration. Welcher Ordnung ist die Gesamtreaktion?

b) Welche Spezies sind am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt? Welche Rolle spielt H^+? Ergänzen Sie obiges Reaktionsschema.

c) Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion.

Aufgabe 19.3

Für die Pyrolyse von Acetaldehyd wurde folgender Mechanismus vorgeschlagen:

$$\begin{aligned}
CH_3CHO &\xrightarrow{k_1} {}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CHO \\
{}^{\bullet}CH_3 + CH_3CHO &\xrightarrow{k_2} CH_4 + {}^{\bullet}CH_2CHO \\
{}^{\bullet}CH_2CHO &\xrightarrow{k_3} CO + {}^{\bullet}CH_3 \\
2\,{}^{\bullet}CH_3 &\xrightarrow{k_4} CH_3CH_3
\end{aligned}$$

a) Stellen Sie die Geschwindigkeitsgesetze für alle beteiligten Spezies auf.

b) Geben Sie die Geschwindigkeit der Bildung des Methans und des Zerfalls des Acetaldehyds als Funktion ausschließlich der Acetaldehyd-Konzentration an. Nehmen Sie dazu Quasistationarität der Konzentration der ${}^{\bullet}CH_3$- und ${}^{\bullet}CH_2CHO$-Radikale an.

Aufgabe 19.4

Der Zerfall eines Stoffes A

$$A \longrightarrow B + C$$

wird durch einen Feststoff katalysiert. Auf der Oberfläche des Katalysators steht nur eine

bitte wenden !!!

bestimmte Anzahl aktiver Zentren zur Verfügung. Die Zahl der aktiven Zentren bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, die Reaktion ist nullter Ordnung. Erst wenn die Konzentration des Edukts A sehr gering ist, stehen mehr aktive Zentren zur Verfügung, als belegt werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dann von der Konzentration an A ab und hat eine höhere Ordnung als null.

Folgende Konzentrationen wurden experimentell gefunden:

t in s	0	1	2	4	6	8	10	12	15	20
[A] in mmol/l	10,21	8,95	7,70	5,19	2,71	1,13	0,68	0,42	0,20	0,07

a) Tragen Sie [A] und ln [A] über t auf!

b) Bestimmen Sie für den Bereich, in dem die Reaktion nullter Ordnung ist (kleine Reaktionszeiten), die Geschwindigkeitskonstante k_0. Nach welcher Zeit t_{end} wäre alles A zerfallen, wenn die Reaktion bis zum Ende 0. Ordnung wäre?

c) Bestimmen Sie für den Bereich großer Reaktionszeiten ($t > t_{\text{end}}$) die Ordnung der Reaktion.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 20 — 20. 12. 2005

Aufgabe 20.1

In einer Röntgenapparatur werden Elektronen mit 55 kV beschleunigt.

a) Mit wieviel km/h treffen sie auf die Kathode?

b) Die Anode bestehe aus Molybdän, das durch den Elektronenbeschuß charakteristische Fluoreszenzstrahlung mit der Wellenlänge 0,71 Å emittiert. Welche Wellenlänge hat die Strahlung, wenn sie danach unter einem Streuwinkel $\varphi = 45°$ an einem ruhenden Elektron (z.B. der Kathode) gestreut wird?

c) Bei welchem Streuwinkel φ ist die Verschiebung der Wellenlänge am größten?

Für die inelastische Streuung eines Photons an einem ruhenden Elektron (Compton-Effekt) gelte die Beziehung

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2h}{m_e c_0} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{h}{m_e c_0}(1 - \cos\varphi) = \lambda_c(1 - \cos\varphi) \; .$$

λ_c nennt man auch die *Compton-Wellenlänge.* c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (299792458 $\mathrm{m\,s^{-1}}$), m_e die Elektronenmasse ($9{,}109534 \cdot 10^{-31}$kg).

Aufgabe 20.2

Wie groß sind die de Broglie-Wellenlängen

a) eines Elektrons mit thermischer kinetischer Energie bei T=300 K,

b) eines H-Atoms mit thermischer kinetischer Energie bei T=300 K,

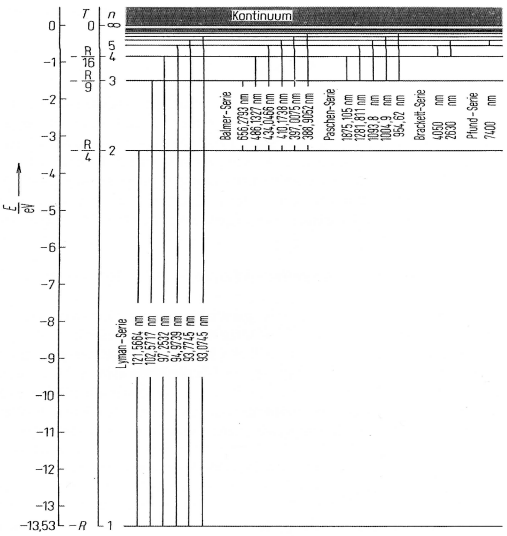
c) einer Amöbe (Volumen ca. 100 $\mu\mathrm{m}^3$, Dichte 1 $\mathrm{g/cm^3}$), die in 10 sec 1 mm zurücklegt,

d) einer Gewehrkugel (Masse 1 g, Geschwindigkeit ca. 600 km/h)?

Welche dieser Objekte können z.B. an einem Spalt gebeugt werden? Diskutieren Sie!

Aufgabe 20.3

Gegeben ist das nachstehende Termschema des atomaren Wasserstoffs:



bitte wenden !!!

a) Berechnen Sie aus geeigneten Zahlen im Diagramm die Rydberg-Konstante.

b) Berechnen Sie diejenige Wellenlänge, bei der das diskrete in das kontinuierliche Spektrum übergeht.

c) Bei einem Stoßversuch nach Franck-Hertz mit atomarem Wasserstoff wird eine Resonanzspannung von 10,2 V und eine Wellenlänge des emittierten Lichtes von 121,6 nm gemessen. Berechnen Sie die Größe des Planckschen Wirkungsquantums. Welchem elektronischen Übergang des Wasserstoffatoms entspricht diese Strahlung?

Aufgabe 20.4

Rechnen Sie die Plancksche Formel

$$E(\lambda)\mathrm{d}\lambda = \frac{hc^2}{\lambda^5(\mathrm{e}^{hc/\lambda k_B T} - 1)}\mathrm{d}\lambda$$

in eine Abhängigkeit der spektralen Energiedichte von der *Frequenz* um. Bestimmen Sie für beide Formen das Emissionsmaximum, wenn die Temperatur gleich der Oberflächentemperatur der Sonne (5800 K) ist. Kommt in beiden Fällen das Gleiche heraus? Diskutieren Sie!
Hinweis: Wiensches Verschiebungsgesetz

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 21 — 10. 1. 2006

Aufgabe 21.1

Das Elektron eines Wasserstoffatoms ist nach dem Bohrschen Atommodell auf einer Kreisbahn mit einem Durchmesser von etwas 1Å „eingesperrt". Wie groß sind seine Impuls- und Geschwindigkeitsunschärfe? Vergleichen Sie diesen Wert mit demjenigen, den Sie für die Geschwindigkeit des Elektrons erhalten, wenn Sie nach dem Virialsatz ansetzen:

$$T = \frac{m_e v^2}{2} = -\frac{1}{2}V = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

Dabei ist T die kinetische und V die potentielle Energie; ε_0 die Influenzkonstante des Vakuums ($8{,}8542 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{F\,m^{-1}}$) und e die Elektronenladung ($1{,}602 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}$).

Aufgabe 21.2

Welche Bedingungen muß eine Wellenfunktion für stationäre Zustände erfüllen? Prüfen Sie mit diesen Kriterien, ob folgende Funktionen als Wellenfunktionen geeignet sind:

a) $\cos(x)$; $\quad -\pi/2 \leq x \leq \pi/2$

b) x^2; $\quad -\infty \leq x \leq \infty$

c) e^{-ar}; $\quad 0 \leq r \leq \infty$

d) $\psi(x) = 0$ für $|x| > 1$, $\quad \psi(x) = 1$ für $|x| \leq 1$

Aufgabe 21.3

Gegeben ist der Operator $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$. Welche der folgenden Funktionen sind Eigenfunktionen dieses Operators und wie lauten gegebenenfalls die Eigenwerte?

a) $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}$

b) $ax + b$

c) $\sin x + \cos x$

d) $\cos(kx)$

e) e^{ax^2}

f) $x \cdot \sin x$

Aufgabe 21.4

Ein Elektron, das sich in einem würfelförmigen Kasten der Kantenlänge L frei bewegen kann, werde durch die Wellenfunktion

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

beschrieben. Normieren Sie die Wellenfunktion.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 22 — 17. 1. 2006

Aufgabe 22.1

Eigenwertprobleme treten nicht nur in der Quantenmechanik, sondern auch bei Abbildungen auf, die z. B. durch Matrizen beschrieben werden können. Welche der folgenden Vektoren

$$\text{a)}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad \text{b)}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix},\quad \text{c)}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix},\quad \text{d)}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}$$

sind Eigenvektoren der Matrix

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix}\frac{3}{2} & -\frac{1}{2}\\ -\frac{1}{2} & \frac{3}{2}\end{pmatrix}?$$

Geben Sie, falls zutreffend, die Eigenwerte an.

Aufgabe 22.2

Gegeben ist ein Teilchen, das durch die Wellenfunktion

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{1}{L}}\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

beschrieben wird, wobei $0 \le x \le L$ gilt.

a) Ist die Wellenfunktion normiert? Falls nein, wie lautet der korrekte Normierungsfaktor?

b) Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einem Bereich zwischen $x = 0$ und $x = \frac{1}{4}L$ anzutreffen? *Hinweis:* Beachten Sie, daß man eine Wahrscheinlichkeit allgemein durch Integrieren der zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichte erhält, und verwenden Sie die Bornsche Interpretation des Quadrates der Wellenfunktion.

c) Zeigen Sie, daß gilt:

$$x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \neq \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x,$$

d. h. daß die Operatoren x und $\mathrm{d}/\mathrm{d}x$ nicht kommutieren.

d) Zu welchem der folgenden Operatoren

$$(i)\ x,\quad (ii)\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x},\quad (iii)\ \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2},\quad (iv)\ x^2$$

ist die Wellenfunktion eine Eigenfunktion und zu welchem Eigenwert?

Aufgabe 22.3

Der Erwartungswert einer Größe O wird allgemein durch

$$\langle O\rangle = \frac{\int \varphi^*\hat{O}\varphi\,\mathrm{d}\tau}{\int \varphi^*\varphi\,\mathrm{d}\tau}$$

beschrieben. Wie groß ist der mittlere Impuls des Teilchens, das durch die folgenden Wellenfunktionen beschrieben wird:

$$\text{a) } \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx},\quad \text{b) } \cos(kx),\quad \text{c) } \mathrm{e}^{-ax^2}$$

jeweils in dem Bereich $-\infty \le x \le \infty$?

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 23 — 24. 1. 2006

Aufgabe 23.1

a) Stellen Sie die Schrödingergleichung für ein Elektron auf, das sich in einer Dimension frei bewegen kann, d.h. $V(x) = 0$.

b) Lösen Sie diese mit Hilfe des Ansatzes

$$\psi(x) = A\cos(kx) + B\sin(kx)$$

und geben Sie die Eigenwerte von Energie und Impuls an.

Aufgabe 23.2

Ein Teilchen sei auf den Bereich $0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b$ beschränkt, in dem das Potential konstant sei, $V = 0$. Außerhalb dieses Bereiches sei das Potential unendlich groß (Teilchen im 2-dimensionalen Kasten).

a) Geben Sie den Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ für dieses Problem an.

b) Führen Sie die Separation der Variablen in der Schrödinger-Gleichung $\hat{\mathcal{H}}\,\psi = E\psi$ mit dem Ansatz $\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$ durch.

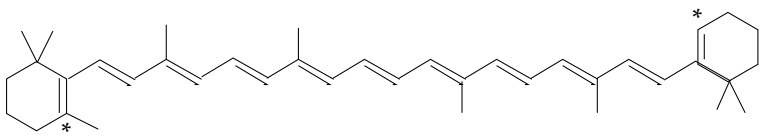
c) Lösen Sie die separierten Gleichungen unter Beachtung der Randbedingungen analog zum eindimensionalen Fall.

d) Wie lauten die möglichen Energieeigenwerte E und die zugehörigen normierten Eigenfunktionen $\psi(x, y)$? Zeichnen Sie für $a = b$ das Energietermschema und geben Sie die Entartungen an.

e) Skizzieren Sie die Eigenfunktionen mit maximal drei Knotenlinien.

Aufgabe 23.3

Die UV-Absorptionsbanden von konjugierten Polyenen lassen sich in recht guter Näherung durch das Modell eines Teilchens in einem eindimensionalen Kasten beschreiben. Die π-Elektronen des Moleküls lassen sich hierbei wie eine Ansammlung von unabhängigen Teilchen in diesem Kasten behandeln, ihre Wellenfunktionen sind diejenigen des Kastenpotentials. Diese Näherung nennt man die *F*reie-*E*lektronen-*M*olekül- *O*rbital-Näherung (FEMO-Näherung). Als Beispiel möge β-Carotin dienen, das u.a. für die Gelbfärbung von Karotten oder (nach dem Abbau des Chlorophylls) des herbstlichen Laubs (mit-)verantwortlich ist:



a) Berechnen Sie die Kastenlänge für dieses Molekül, wenn der C–C-Abstand 1,4 Å beträgt. Das Elektron bewege sich annähernd längs der Verbindungslinie der beiden mit einem * markierten C-Atome, und der C-C-C-Bindungswinkel betrage 120°.

b) Berechnen Sie den Erwartungswert des Impulses für das energetisch tiefste Orbital $n = 1$.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\cos(ax)\mathrm{d}x = \frac{1}{2a}\sin^2(ax)$$

c) Wie groß sind Impuls- und Geschwindigkeitsunschärfe der Elektronen in diesem Orbital?

bitte wenden !!!

d) Zeigen Sie, daß die Wellenfunktionen für $n = 1$ und $n = 2$ orthogonal zueinander sind.
Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin(ax)\sin(2ax)\mathrm{d}x = \frac{\sin(ax)}{2a} - \frac{\sin(3ax)}{6a}$$

e) Berechnen Sie die Wellenlänge der UV-Absorption. *Hinweis:* Carotin besitzt 22 π-Elektronen (überprüfen Sie dies anhand der obigen Strukturformel!), die in die Zustände der Quantenzahl $n = 1, 2, \ldots 11$ einzufüllen sind. Bei der Absorption wird ein Elektron vom obersten besetzten in das unterste unbesetzte Niveau angehoben.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 24 — 31. 1. 2006

Aufgabe 24.1

Die Wellenfunktionen des eindimensionalen harmonischen Oszillators lauten

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) \mathrm{e}^{-y^2/2} \quad \text{mit} \quad y = \sqrt{\frac{\sqrt{\mu k}}{\hbar}}\, x$$

mit der reduzierten Masse m, der Kraftkonstanten k und den Hermiteschen Polynomen

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad \ldots$$

a) Bestimmen Sie die Normierungsfaktoren für $v = 0$ und $v = 1$.

b) Berechnen Sie den Erwartungswert der potentiellen Energie, $\langle V \rangle = \frac{k}{2}\langle x^2 \rangle$, für $v = 0$ und $v = 1$.

c) Zeigen Sie ohne explizite Rechnung, daß $\psi_0(x)$ und $\psi_1(x)$ orthogonal zueinander sind.

Mathematischer Hinweis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}; \quad k!! = \left\{ \begin{array}{ll} 1 \cdot 3 \cdot 5 \ldots \cdot k, & k \text{ ungerade} \\ 2 \cdot 4 \cdot 6 \ldots \cdot k, & k \text{ gerade} \end{array} \right\} \text{(Doppelfakultät)}; \quad (-1)!! = 1$$

Aufgabe 24.2

Die Streckschwingung des H_2-Moleküls wird im Raman-Spektrum bei einer Wellenzahl von $4160\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet.

a) Berechnen Sie die reduzierte Masse und die Kraftkonstante der Bindung.

b) Wie ändert sich die Wellenzahl bei schwerem Wasserstoff D_2, wenn die Stärke der Bindung in erster Näherung gleich bleibt?

Aufgabe 24.3

Die Grundzustands-Wellenfunktion des harmonischen Oszillators in einer Dimension kann geschrieben werden als

$$\psi_0 = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \mathrm{e}^{-\alpha x^2} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar}.$$

Für das Quadrat der Varianz (Standardabweichung) einer physikalischen Größe x kann allgemein geschrieben werden:

$$\sigma_x{}^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \,.$$

Zeigen Sie hiermit, daß für den Grundzustand des harmonischen Oszillators die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\sigma_x{}^2} \cdot \sqrt{\sigma_p{}^2} \geq \frac{\hbar}{2}$$

mit dem Gleichheitszeichen erfüllt ist.

Hinweis:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} \mathrm{e}^{-ax^2} \mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n}$$

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .

Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 25 — 7. 2. 2006

Aufgabe 25.1

a) Lösen Sie die zeitunabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen der Masse m, das sich ohne Einwirkung durch ein äußeres Potential längs einer Kreisbahn mit dem Radius r bewegen kann, und bestimmen Sie die Energieeigenwerte in Abhängigkeit von der Quantenzahl n. Benutzen Sie dazu die sphärischen Koordinaten $x = r\cos\varphi$, $y = r\sin\varphi$, in denen der Hamiltonoperator als

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)$$

geschrieben werden kann, und verwenden Sie die Bedingung r = const. sowie den Ansatz

$$\psi(\varphi) = A\sin(n\varphi)\ .$$

b) Die Wellenfunktion ist bezüglich Rotation um 2π invariant:

$$\psi(\varphi + 2\pi) = \psi(\varphi)\ .$$

Leiten Sie daraus mit Hilfe des Additionstheorems

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin\alpha \cdot \cos\beta + \sin\beta \cdot \cos\alpha$$

eine Bedingung für die erlaubten Werte von n her.

c) Bestimmen Sie den Normierungsfaktor A durch Integration von φ über 2π.

Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin^2(n\varphi)\mathrm{d}\varphi = \frac{\varphi}{2} - \frac{\sin(2\varphi \cdot n)}{4n}$$

Aufgabe 25.2

Die ersten Kugelflächenfunktionen lauten:

$$Y_0^0(\vartheta,\varphi) = N_0^0; \quad Y_1^1(\vartheta,\varphi) = -N_1^1\sin\vartheta\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}; \quad Y_1^0(\vartheta,\varphi) = N_1^0\cos\vartheta; \quad Y_1^{-1}(\vartheta,\varphi) = N_1^1\sin\vartheta\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$$

a) Bestimmen Sie den Normierungsfaktor N_1^1 durch Integrieren über den differentiellen Raumwinkel $\mathrm{d}\Omega = \sin\vartheta\mathrm{d}\vartheta\mathrm{d}\varphi$.

b) Zeichnen Sie die Funktion Y_1^{-1} in der x,z-Ebene in der Parameterdarstellung (quantitativ). Zeichnen Sie dazu die Schnittgerade des Kegels mit einem bestimmten Wert ϑ = const., und tragen Sie den Funktionswert auf dieser Geraden ab.

c) Zeigen Sie, daß Y_0^0 und Y_1^0 orthogonal zueinander sind.

Mathematischer Hinweis:

$$\int \sin^3 x\mathrm{d}x = -\frac{3}{4}\cos x + \frac{1}{12}\cos 3x$$

Aufgabe 25.3

a) Geben Sie den Ausdruck für die Energieeigenwerte des starren Rotators mit raumfreier Achse an. Berechnen Sie mit Hilfe der Bindungslänge von 129 pm die Frequenz des Übergangs $J = 0 \rightarrow J = 1$ für Chlorwasserstoff $H^{35}Cl$.

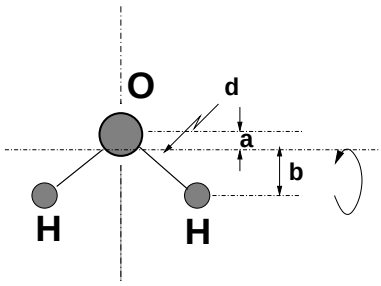
b) Skizzieren Sie das Energieniveauschema des starren Rotators! Die Auswahlregel für Anregungen lautet $\Delta J = +1$. Da sich nicht alle Moleküle im Rotations-Grundzustand (J=0) befinden, können auch Moleküle mit J = 1,2,3 ... weiter angeregt werden. Zeichnen Sie drei mögliche Anregungen in Ihr Energieniveauschema ein.

bitte wenden !!!

Aufgabe 25.4

Wenn Sie ein Fertiggericht in die Mikrowelle stellen und diese einschalten, werden die Rotationsniveaus der darin enthaltenen Wassermoleküle mit der geeigneten Energie angeregt, wodurch sich die Speisen erwärmen.

a) Betrachten Sie das Wassermolekül als starren Rotator, der sich um eine horizontale Achse (siehe Skizze) dreht, die durch den Massenschwerpunkt des Moleküls geht.



Berechnen Sie die Lage des Schwerpunktes (denken Sie sich die Masse der beiden H-Atome in einem Punkt vereinigt, der auf halbem Wege zwischen beiden liegt). Berechnen Sie hieraus das Trägheitsmoment des Wassermoleküls bezüglich der Drehachse gemäß

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad ,$$

wobei m_i die Masse des i-ten Atoms und r_i dessen kürzester Abstand von der Rotationsachse ist.

b) Berechnen Sie hieraus die Energie (in eV) und Wellenlänge des Rotationsübergangs $J = 0 \rightarrow J = 1$.

c) Vergleichen Sie die erhaltene Wellenlänge mit der Welelenlänge eines typischen Mikrowellenherdes (12,2 cm). Kann man die Funktionsweise der Mikrowelle auf Anregung von Rotationsniveaus des Wassers zurückführen? Diskutieren Sie!

Der Bindungswinkel von H_2O betrage 104,5° und die O-H-Bindungslänge d = 0,957 Å.

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html .