

Name: ..... Vorname: .....

Matrikelnummer:.....

geb. am: ..... in: .....

---

## Klausur zur Vorlesung Physikalische Chemie III: Statistik und Spektroskopie

WS 2008/2009 am 06.02.2008

---

**Zugelassene Hilfsmittel:** Taschenrechner, handgeschriebenes Notizblatt DIN A4.

### Naturkonstanten und andere Größen

Rydberg-Konstante	$R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$ (entspricht 13.60 eV)
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementarladung	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
Masse Proton	$m_P = 1.6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse Elektron	$m_e = 9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Atomare Masseneinheit	$\text{amu} = 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Plancksche Konstante	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$
Bohrscher Radius	$r_0 = 52.92 \text{ pm}$
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Gaskonstante	$R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannkonstante	$k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Rotationskonstante	$B = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I}$

### Ergebnis

Aufgabe	1	2	3	4	5	6
Punkte	max. 14	max. 8	max. 8	max. 10	max. 11	max. 9

**Ges.: /60**

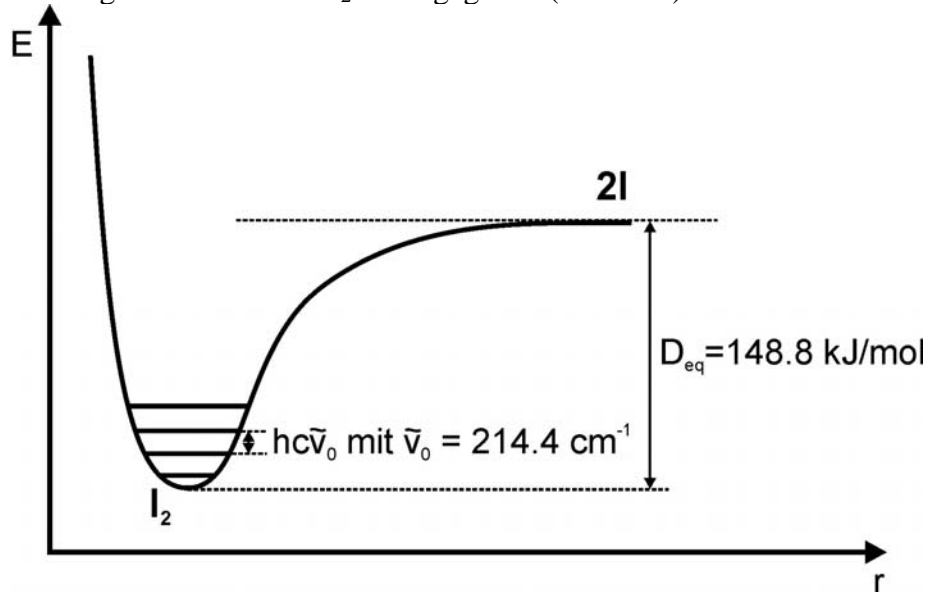
Zum Bestehen notwendig: 40% (24 Punkte). Die pro Teilaufgabe maximal erreichbare Punktzahl ist in Klammern hinter dem Aufgabentext angegeben. Zusatzpunkte sind zur Erreichen der max. Punktzahl nicht erforderlich. Bewertungsschlüssel: 100.0%-94.1%: 1.0; 94.0%-88.1%: 1.3; 88.0-82.1%: 1.7; 82.0%-76.1%: 2.0; 76.0-70.1%: 2.3; 70.0%-64.1%: 2.7; 64.0%-58.1%: 3.0; 58.0%-52.1%: 3.3; 52.0%-46.1%: 3.7; 46.0%-40.0%: 4.0; <40%: nicht bestanden.

**Aufgabe 1 (Statistische Thermodynamik)**

Iod unterliegt in der Gasphase einem Dissoziationsgleichgewicht



Die folgenden Daten für  $\text{I}_2$  seien gegeben (s. Skizze):



Dissoziationsenergie:	$D_{eq} = 148.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Schwingungswellenzahl:	$\tilde{\nu}_0 = 214.4 \text{ cm}^{-1}$
Rotationskonstante:	$B = 0.0373 \text{ cm}^{-1}$
Molmasse:	$M = 127 \text{ g/mol} = 127 \text{ amu}$

Der Grundzustand des  $\text{I}_2$  ist ein  $^1\Sigma$ -Zustand, der Grundzustand des I-Atoms ein  $^2P_{3/2}$ -Term. Elektronische Anregungen können vernachlässigt werden.

- (a) Berechnen Sie die die Einteilchen-Zustandssumme (Molekülzustandssummen) für I bei 1000 K in einem Volumen von  $1 \text{ m}^3$ . (2P)

(b) Berechnen Sie die die Einteilchen-Zustandssumme (Molekülzustandssummen) für  $I_2$  bei 1000 K in einem Volumen von  $1 \text{ m}^3$ . (5P)

(c) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die oben genannte Reaktion bei 1000 K. (4P)

(d) Bestimmen Sie den das Partialdruckverhältnis von I zu I<sub>2</sub> bei 1000 K und 10<sup>5</sup> Pa. (3P)

**Aufgabe 2 (Kinetische Gastheorie)**

Eine Goldprobe wird in einer Knudsenzelle mit einer kreisförmigen Öffnung mit einem Durchmesser von 10 mm erwärmt. Bei der Schmelztemperatur von 1065 °C verliert die Probe innerhalb von 24 Stunden eine Masse von 3.0 mg. Die Molmasse von Gold beträgt 196.97 g/mol.

(a) Wie viele Goldatome verlassen die Knudsenzelle pro Sekunde? (2P)

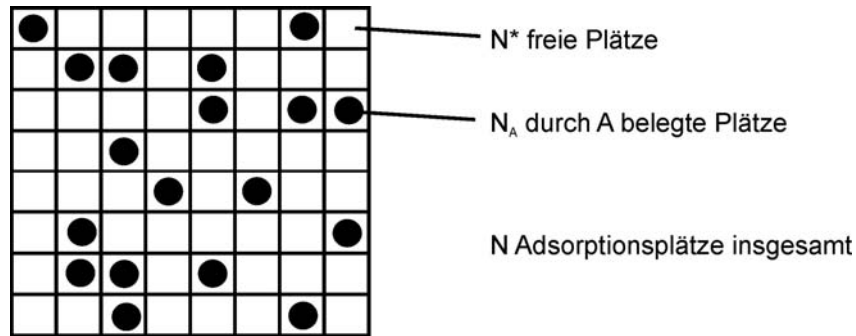
(b) Bestimmen Sie den Dampfdruck des Goldes bei seiner Schmelztemperatur. (4P)

(c) Berechnen Sie die mittlere Geschwindigkeit der Goldatome, die die Knudsenzelle verlassen. (2P)

(d) Die Verdampfungsenthalpie von Gold beträgt ca. 300 kJ/mol. Wie groß wäre der Massenverlust der Knudsenzelle wenn die Temperatur versehentlich 10 K höher, d.h. auf 1075 °C, eingestellt wäre? (4Zusatzpunkte)

**Aufgabe 3 (Statistische Thermodynamik)**

Die unten dargestellte Skizze, zeigt eine Oberfläche, auf der ein Gas A adsorbiert. Die Adsorption sei lokalisiert und die Gasmoleküle voneinander unabhängig. Insgesamt gibt es  $N$  Adsorptionsplätze.  $N_A$  Adsorptionsplätze sind durch A belegt.  $N^* = N - N_A$  Adsorptionsplätze sind noch frei:



- (a) Geben Sie die Anzahl der unterscheidbaren Anordnungen  $W$  der  $N_A$  adsorbierten Moleküle als Funktion von  $N$  und  $N_A$  an. (2P)

Jeder der  $W$  Konfigurationen trägt zur System-Zustandssumme  $Z$  einen Term der Größe  $z^{N_A}$  bei. Dabei ist  $z$  die molekulare Zustandssumme von A:

$$Z = W \cdot z^{N_A}$$

- (b) Berechnen Sie aus  $Z$  einen Ausdruck für die freie Energie  $A$ . Benutzen Sie hierzu die Stirling-Näherung. (3P)

(c) Zeigen Sie ausgehend vom Ergebnis von (b), dass das chemische Potential

$$\mu_A = \left( \frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{V,T} \text{ folgendermaßen ausgedrückt werden kann: (1P + 3Zusatzpunkte)}$$

$$\mu_A = -kT \ln z + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta}$$

Dabei ist  $\theta = \frac{N_A}{N}$  der Bedeckungsgrad, d.h. der durch A bedeckte Teil der Oberfläche.

Hinweis: Das konstante Systemvolumen  $V$  entspricht in diesem Falle einer konstanten Anzahl von Adsorptionsplätzen  $N$ .

(d) Skizzieren Sie den Verlauf von  $\mu_A$  als Funktion von  $\theta$ . (2P)



**4. Aufgabe (Theorie des Übergangszustands)**

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $^{35}\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^{35}\text{Cl} + \text{H}$  bei 300 K mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes. Verwenden Sie dazu die angegebenen Zustandssummen sowie die Parameter in der Tabelle.

Translation: 
$$\frac{z_{tr}}{V} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Rotation: 
$$z_{rot} = \frac{2IkT}{\sigma h^2}$$

Schwingung: 
$$z_{vib,i} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

Parameter	[ $^{35}\text{Cl}\cdots\text{H}_a\text{-H}_b$ ] $^\ddagger$	$^{35}\text{Cl}$	$\text{H}_2$
$\nu_1 / \text{cm}^{-1}$	1867	-	4395
$\nu_2 / \text{cm}^{-1}$	242	-	
$\nu_3 / \text{cm}^{-1}$	242	-	
$E^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	74.9	-	
$m / \text{kg}$	$6.14 \cdot 10^{-26}$	$5.81 \cdot 10^{-26}$	$3.32 \cdot 10^{-26}$
$I / \text{kg m}^2$	$1.72 \cdot 10^{-46}$	-	$4.60 \cdot 10^{-48}$
$g_{elec}$	4	4	1

(10P)

**Aufgabe 5 (Molekülspektren)**

(a) Im Rotations-Schwingungsspektrum von Kohlenmonoxid ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) treten die ersten beiden Linien des P-Zweiges bei  $2166.137\text{ cm}^{-1}$  und  $2162.267\text{ cm}^{-1}$  auf. Berechnen Sie damit die folgenden Moleküleigenschaften: (i) die Wellenzahl der Fundamentalschwingung, (ii) den Gleichgewichtsabstand und (iii) das Trägheitsmoment! Vernachlässigen Sie dabei die Korrekturen für die Anharmonizität und die Zentrifugalaufweitung und nehmen Sie an, dass die Rotationskonstante unabhängig vom Schwingungszustand ist! (4P)

(b) Erklären Sie anhand eines Termschemas das Zustandekommen der Zweige P, Q und R in einem Rotations-Schwingungsspektrum! Erklären Sie außerdem mit Hilfe von Auswahlregeln, warum der Q-Zweig bei CO und vielen anderen Molekülen nicht beobachtet wird. (2P)

(c) Bei welcher Wellenzahl erwarten Sie die Fundamentalschwingung von  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ?

(2P)

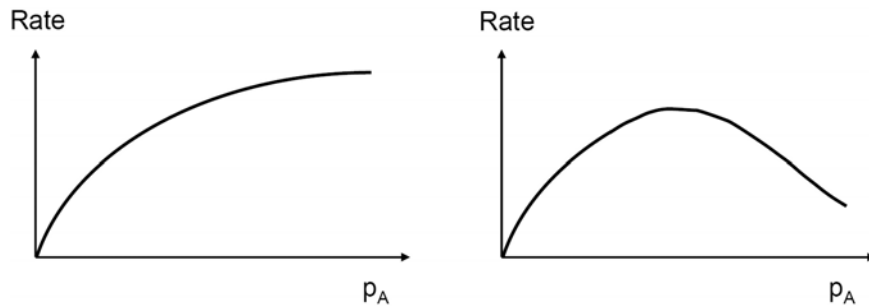
(d) Geben Sie an, welche der Moleküle rotations-, vibrations- und/oder rotations-ramanaktive Normalschwingungsmoden besitzen. Vervollständigen Sie dazu die folgende Tabelle mit "+" (aktiv) und "-" (inaktiv).

(3P)

	rotationsaktiv	schwingungsaktiv	rotations-ramanaktiv
$\text{CH}_4$ (Beispiel)	-	+	-
$\text{H}_2$			
$\text{H}_2\text{O}$			
$\text{CO}_2$			
$\text{SF}_6$			

**6. Aufgabe (Reaktionskinetik)**

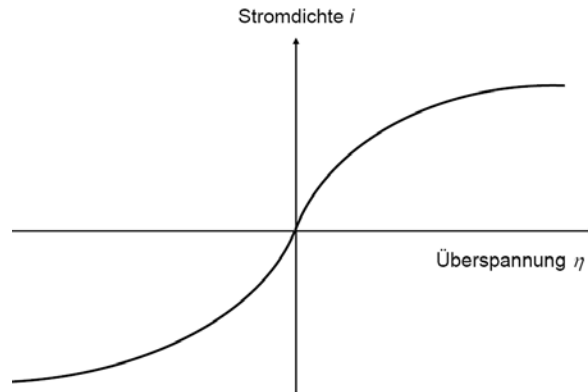
(a) Heterogene Katalyse: Die untenstehende Abbildung zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsrate bei einer heterogen katalysierten Reaktion  $A + B \rightarrow C$  vom Partialdruck  $p_A$  des Reaktionssteilnehmers A. Der Druck von B,  $p_B$ , sei konstant. Geben Sie an, in welchem Fall wahrscheinlich ein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus vorliegt. Welcher Mechanismus liegt dagegen im anderen Fall vor? (2P)



(b) Primärer Salzeffekt: Betrachten Sie die Ionenreaktion  $S_2O_8^{2-} + 2J^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + J_2$ , die in wässriger Lösung stattfindet. Wird diese Reaktion durch Zugabe eines Fremdsalzes, das selbst nicht an der Reaktion teilnimmt (z.B.  $KNO_3$ ), beschleunigt oder verlangsamt? Geben Sie eine kurze Begründung für Ihre Antwort. (1P)

(c) Eyring-Gleichung: Für die nukleophile Substitution von Phenacylbrosylat mit Pyridin in Acetonitril wurde bei  $45^\circ C$  ein Aktivierungsvolumen von  $-13.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und eine Aktivierungsentropie von  $-32.38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ermittelt. Verläuft die Reaktion nach einem  $S_N1$ - oder einem  $S_N2$ -Mechanismus? Begründen Sie die Antwort. (1P)

(d) Elektrodenkinetik: Die untenstehende Abbildung zeigt die Stromdichte als Funktion der Überspannung für die Elektrodenreaktionen  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$  (anodisch) bzw.  $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  (kathodisch). Welcher Prozess begrenzt die Stromdichte, die Diffusion oder der Ladungsdurchtritt? Wie nennt man den maximal möglichen kathodischen bzw. anodischen Strom? (2P)



(e) Keimbildung: Erklären Sie kurz, warum die Ausbildung einer neuen Phase bei einer Phasenumwandlung in der Regel kinetisch gehemmt ist. Vervollständigen Sie dazu das unten angegebene Diagramm, indem Sie die einzelnen Beiträge zur Gibbs-Energie der Phasenumwandlung  $\Delta G$  sowie deren Summe als Funktion des Keimvolumens auftragen! Kennzeichnen Sie außerdem das kritische Keimvolumen. (3P)

