

11. Übungsblatt (zu bearbeiten bis 22.01.2009)

1. Aufgabe: Diffusionsüberspannung

Eine Lösung mit einer Temperatur von 25°C enthält $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{3+} -Ionen, $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Fe^{2+} -Ionen und einen Leitsalzüberschuss. Durch Rühren wird eine Diffusionsschichtdicke von 10^{-3} cm an einer inerten Arbeitselektrode eingestellt.

(a) Berechnen Sie die Diffusionsgrenzstromdichte $i_{d,\text{Fe}^{2+}}$ in $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die anodische Oxidation der Fe^{2+} -Ionen. Der Diffusionskoeffizient beträgt $D_{\text{Fe}^{2+}} = 0.64\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

(b) Welcher Bruchteil p der Diffusionsgrenzstromdichte $i_{d,\text{Fe}^{2+}}$ wird erreicht, wenn man eine Diffusionsüberspannung von 80 mV vorgibt? Der Diffusionskoeffizient von Fe^{3+} beträgt $D_{\text{Fe}^{3+}} = 0.55\cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. (Diffusionskoeffizienten nach S. Amira et al., J. Phys. Chem. B 108 (2004) 496.)

2. Aufgabe: Spektroskopische Auswahlregeln

Wie lauten die Auswahlregeln für (a) Rotationsübergänge, (b) Vibrationsübergänge und (c) Ramanstreuung? Welche der folgenden Moleküle sind rotations-, vibrations- und/oder ramanaktiv: H_2 , H_2O , H_2O_2 , CO_2 , CH_4 , CH_3CH_3 , N_2 , NH_3 , CH_3Cl ?

3. Aufgabe: Rotationsspektren

Die Rotationskonstante der Interhalogenverbindung $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ beträgt $B = 0.1142 \text{ cm}^{-1}$.

a) Wie groß ist die Bindungslänge in $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$?

b) Welches Rotationsniveau J_{max} ist bei 298 K am stärksten besetzt? Leiten Sie zur Beantwortung der Frage zunächst eine allgemeine Gleichung für die Temperaturabhängigkeit von J_{max} her!

4. Aufgabe: Rotationsschwingungsspektroskopie

Im Rotations-Schwingungsspektrum von H^{79}Br erscheinen die ersten beiden Linien des R-Zweiges bei 2666.66 cm^{-1} und 2683.63 cm^{-1} . Berechnen Sie die Wellenzahl der Fundamentalschwingung, die Kraftkonstante und den Gleichgewichtsabstand! Vernachlässigen Sie dazu die Korrekturen für die Anharmonizität und die Zentrifugalaufweitung und nehmen Sie an, dass die Rotationskonstante unabhängig vom Schwingungszustand ist!

5. Aufgabe: Schwingungsspektroskopie, Isotopeneffekt

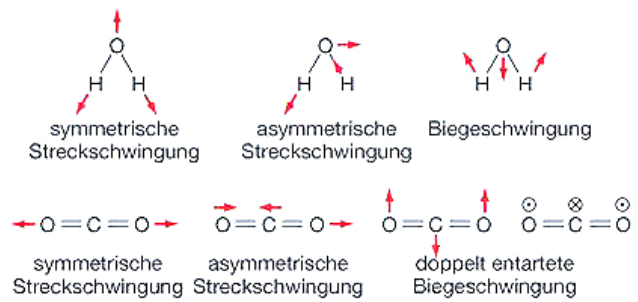
Die Kraftkonstanten von H^{35}Cl und D^{35}Cl sind annähernd gleich groß. Beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Schwingungszustand absorbiert H^{35}Cl bei 2890 cm^{-1} . Bei welcher Wellenzahl liegt der entsprechende Übergang für D^{35}Cl ?

6. Aufgabe: Raman-Spektroskopie

Das Rotationsramanspektrum von I_2 besteht aus äquidistanten Linien im Abstand von 0.1496 cm^{-1} . Berechnen Sie unter Vernachlässigung aller Korrekturterme den kovalenten Atomradius von Iod! Lässt sich dieser Wert auch durch reine Rotationsspektroskopie (Mikrowellenspektroskopie) bestimmen?

7. Aufgabe: Normalschwingungen

Die Abbildung zeigt schematisch die Bewegung der Atome in den Normalschwingungsmoden von H_2O und CO_2 . Entscheiden Sie, welche der Moden ein nicht verschwindendes dynamisches Dipolmoment besitzen und damit im Infrarotbereich aktiv sind! (Die Bewegungen der Atome in den beiden zweifach entarteten Biegeschwingungen von CO_2 sind identisch, nur die Bewegungsrichtung ist um 90° um die Molekülachse gedreht.)



8. Aufgabe: Photoelektronenspektroskopie

Das He-I Photoelektronenspektrum ($h\nu = 21.22 \text{ eV}$) von Sauerstoff zeigt mehrere Banden mit Schwingungsprogressionen (siehe Abbildung).

(a) Ordnen Sie den beiden Banden mit den niedrigsten Ionisierungsenergien die entsprechenden Valenzorbitale zu und schätzen Sie deren Orbitalenergien ab! Schlussfolgern Sie aus der Ausdehnung der jeweiligen Schwingungsprogression, ob die Orbitale bindend oder antibindend bzw. nichtbindend sind!

(b) Die Progression mit der kleinsten Ionisierungsenergie ($12 - 13 \text{ eV}$) besteht aus Schwingungslinien mit einem Abstand von 0.23 eV . In der nächstfolgenden Progression ($16 - 18 \text{ eV}$) beträgt der Linienabstand 0.11 eV . Vergleichen Sie mit der Fundamentalschwingung des neutralen O_2 Moleküls, die bei 1580.4 cm^{-1} erscheint, und bestimmen Sie den Bindungscharakter der Orbitale, aus denen die Photoelektronen emittiert wurden (bindend, antibindend oder nichtbindend)!

