

LAF-Wiederholungsklausur

Wintersemester 2011/12

Name/Vorname:

Matrikelnummer:

Geburtsdatum:

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	Σ
							X	X	X	X	

Schreiben Sie bitte gut leserlich! Mit Bleistift geschriebene Teile werden nicht gewertet, ebenso unleserliche Teile!

Schreiben Sie auf jedes Blatt Ihren Namen und Vornamen!

Zusatzblätter können bei den Assistenten angefordert werden.

Die Bewertung der einzelnen Aufgaben ist jeweils in Klammern angegeben.

Insgesamt sind 100 Punkte erreichbar. Die Klausur gilt als bestanden, wenn wenigstens 50 Punkte erreicht werden.

Das PSE ist als Hilfsmittel **nicht** erlaubt.

Viel Erfolg beim Bearbeiten der Aufgaben!

Aufgabe 1 (14 Punkte)

- a) Skizzieren und beschriften Sie das Phasendiagramm für ein System mit den Komponenten A und B, wobei folgende Eckdaten gelten sollen: A schmilzt bei 500 K, B schmilzt bei 700 K. Bei einem Molverhältnis $A/B = 3$ und 400 K wird ein Eutektikum beobachtet. [3]
- b) Nun Erwärmen Sie ein Gemisch mit 60 Mol% B langsam ausgehend von Raumtemperatur. Bei welcher Temperatur beobachten Sie die erste Schmelze und welche Zusammensetzung hat sie? Was liegt neben der Schmelze vor? [3]
- c) Wie ändert sich das Phasendiagramm, wenn jeweils bis zu 10% der Atome der einen Sorte die Gitterplätze der Atome der anderen Sorte einnehmen können? Bitte neue Skizze mit Beschriftung! [5]
- d) Worin unterscheiden sich die Röntgenpulverdiagramme der Feststoffe mit 1:1-Zusammensetzung und 13:1-Zusammensetzung ($A/B = 13:1$) aus dem unter c) skizzierten Phasendiagramm? [3]

Aufgabe 2 (15 Punkte)

- a) Die Chromophore $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ erzeugen wässrige Lösungen von blauer (Cr^{II}) bzw. violetter (Cr^{III}) Farbe. Entspricht der Farbunterschied den Erwartungen nach dem Kristallfeldmodell? [2]
- b) Bestimmen Sie die Grundterme der beiden Metallzentren. [3]
- c) Wie spaltet der Chrom(II)-Grundterm im Oktaederfeld auf? [2]
- d) Das UV-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zeigt drei Banden. Warum? [4]
- e) Welche Strukturen haben die beiden Komplexe? Begründung. [4]

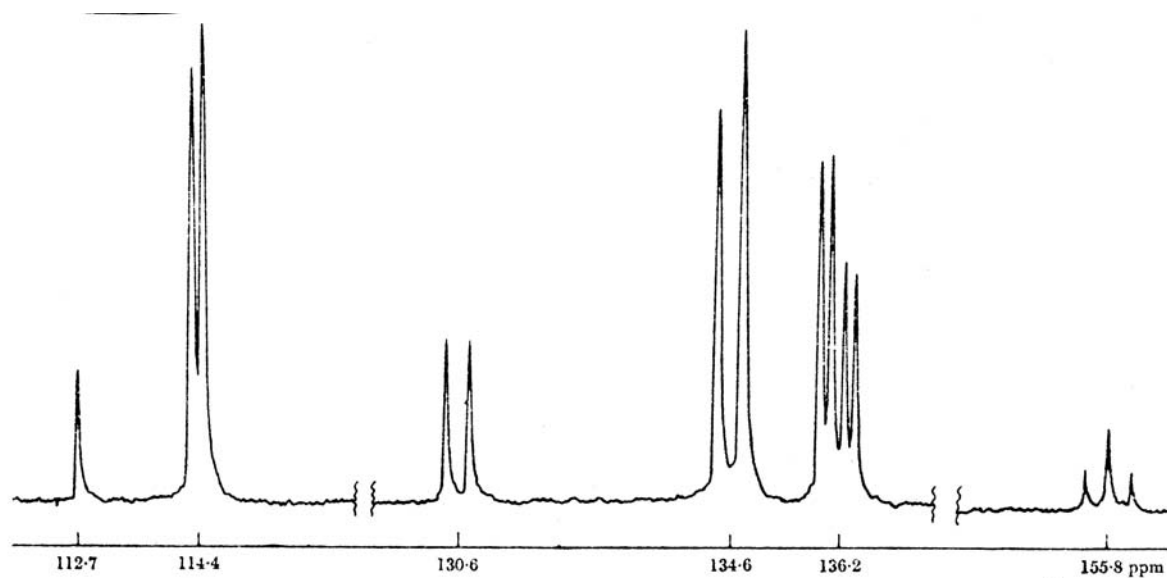
Aufgabe 3 (11 Punkte)

Fe_3O_4 kristallisiert im Spinelltyp.

- a) Es gibt zwei Typen von Spinellen. Wie nennt man die Typen? Beschreiben Sie, in welchen Lücken und in welcher Anzahl sich die Kationen welcher Ladung befinden (Summenformel mit Hinweis auf Art der Lücke reicht). [3]
- b) Leiten Sie ausschließlich mit Hilfe des Kristallfeldmodells ab, welcher Typ von Spinell für Fe_3O_4 der energetisch günstigere ist. [8]

Aufgabe 4 (10 Punkte)

Ein Gemisch aus den drei möglichen Isomeren von Trifluortrichlorbenzol ergibt das folgende ^{19}F -NMR-Spektrum. Ordnen Sie die beobachteten Signale den Fluoratomen in den drei Isomeren zu. Erklären Sie für jedes der drei Isomere die Aufspaltung der Signale sowie die Intensitätsverhältnisse. (^{19}F : $I = \frac{1}{2}$)



Aufgabe 5 (27 Punkte)

- a) Zeichnen Sie die maßgeblichen mesomeren Grenzformeln von Schwefeldioxid. [3]
- b) Schwefeldioxid-Moleküle könnten linear sein, wenn wir uns vorstellen, dass sp-Hybridisierung am Schwefel vorliegt, das freie Elektronenpaar ein p-Orbital besetzt, und das dritte p-Orbital eine π -Wechselwirkung mit Sauerstoff-p-Orbitalen eingeht. Experimentell könnte man die Frage „gewinkelt oder linear“ durch die IR-Spektroskopie klären. Skizzieren Sie, welche Streckschwingungen Sie in beiden Fällen erwarten, wie viele IR-Banden sich daraus ergeben und entscheiden Sie dann, welcher Fall zutrifft (exp.: S-O-Valenzschwingungen bei 1360 und 1100 cm^{-1}). (Sie brauchen für diese Teilaufgabe keine Symmetrieanalyse zu machen.) [4]
- c) SO_2 -Moleküle haben C_{2v} -Symmetrie. Zeichnen Sie ein SO_2 -Molekül und markieren Sie die Lage der Symmetrioperationen. Analysieren Sie die Wechselwirkung der s-Orbitale der Valenzschale. Füllen Sie dazu zuerst das folgende Schema aus:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
$3 \times s$	3			

Bestimmen Sie dann die irreduziblen Darstellungen. Zeichnen Sie die entstandenen Molekülorbitale und ordnen Sie sie nach ihrer Energie. [10]

- d) Beim Einleiten von Schwefeldioxid in Natronlauge entsteht in einem ersten Schritt das Hydrogensulfid-Anion. Um was für eine Art von Reaktion handelt es sich (z.B. Redox-Reaktion, Lewis- oder Brønsted-Säure-Base-Reaktion, Komplexbildung, etc.)? Zeichnen Sie die maßgeblichen mesomeren Grenzformeln des Anions. Man könnte sich vorstellen, dass das ursprüngliche Hydroxid-H-Atom das freie Elektronenpaar am Schwefel „sieht“ und zu diesem herüberwechselt. Zeichnen Sie die Grenzformeln des entstehenden Isomers. Wie nennt man diese Art der Isomerie? Glauben Sie, dass beide Isomere in nennenswerten Mengen vorkommen? Wie könnte man das vermutete Gleichgewicht experimentell untersuchen? [10]

Aufgabe 6 (10 Punkte)

- a) Das Hexafluoridoferrat(III)-Ion ist farblos, das Tetrachloridoferrat(III)-Ion ist schwach gelb; warum jeweils? [4]
- b) Welche Reaktionen erwarten Sie beim allmählichen Erhitzen von festem Kaliumhexafluoridoferrat(III), welche beim Erhitzen von festem Kaliumtetrachloridoferrat(III)? Was haben die Reaktionsfolgen mit den Typen chemischer Bindung zu tun? [6]

Aufgabe 7 (13 Punkte)

- a) Beschreiben Sie die Nickelarsenid-Struktur. [4]
- b) Was versteht man unter der Madelung-Konstante M ? Was bedeutet es, dass M beim Nickelarsenid-Typ kleiner ist als beim Natriumchlorid-Typ? Wieso kann es überhaupt eine Struktur geben, deren M kleiner ist als bei einer konkurrierenden Struktur gleichen Formeltyps? Auch Kaliumchlorid kristallisiert im NaCl-Typ. Wie unterscheidet sich M_{KCl} von M_{NaCl} ? [9]

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz R_x

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2)(xz, yz) (R_x, R_y)$

$C_{4v}, 4mm$	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h = 8$
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	1	-1	-1	1	xy
E	2	-2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz) (R_x, R_y)$

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$h = 10, \alpha = 72^\circ$
A_1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z
E_1	2	$2 \cos \alpha$	$2 \cos 2\alpha$	0	$(x, y), (xz, yz) (R_x, R_y)$
E_2	2	$2 \cos 2\alpha$	$2 \cos \alpha$	0	$(xy, x^2 - y^2)$

$C_{6v}, 6mm$	E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	$h = 12$
A_1	1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	-1	1	
B_2	1	-1	1	-1	1	-1	
E_1	2	-2	-1	1	0	0	$(x, y), (xz, yz) (R_x, R_y)$
E_2	2	2	-1	-1	0	0	$(xy, x^2 - y^2)$

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_\phi$	σ_v	$h = \infty$
$A_1(\Sigma^+)$	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
$A_2(\Sigma^-)$	1	1	1	-1	R_z
$E_1(\Pi)$	2	-2	$2 \cos \phi$	0	$(x, y), (xz, yz) (R_x, R_y)$
$E_2(\Delta)$	2	2	$2 \cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$
...

$D_{2d}, 222$	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	$h = 4$
A	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	-1	-1	z, xy R_z
B_2	1	-1	1	-1	y, xz R_y
B_3	1	-1	-1	1	x, yz R_x

$D_{3d}, 32$	E	$2C_3$	$2C_2'$	$h = 6$
A_1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	z R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xz, yz)(xy, x^2 - y^2) (R_x, R_y)$

$D_{4d}, 422$	E	C_2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	$h = 8$
A_1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	z R_z
B_1	1	1	-1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	1	-1	-1	1	xy
E	2	-2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz) (R_x, R_y)$

$D_{3h}, \bar{6}m2$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2'$	$3\sigma_v$	$h = 12$
A_1'	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
A_2'	1	1	1	1	-1	-1	R_z
A_1''	1	-1	1	-1	1	-1	
A_2''	1	-1	1	-1	-1	1	
E'	2	2	-1	-1	0	0	z
E''	2	-2	-1	1	0	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2) (R_x, R_y)$

$D_{\infty h}$	E	$2C_\phi$	C'_2	i	$2iC_\phi$	iC'_2	$h = \infty$
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1	R_z
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	-1	-1	1	1	z
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2 \cos \phi$	0	0	$-2 \cos \phi$	0	(xz, yz) (R_x, R_y)
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2 \cos \phi$	0	0	$2 \cos \phi$	0	(x, y)
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	0	$2 \cos 2\phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	0	$-2 \cos 2\phi$	0	

$T_d, \bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	
T_2	3	0	-1	1	-1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z) (xy, xz, yz)

$O, 432$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	1	-1	(xy, yz, zx)

$O_h, m\bar{3}m$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

