

**Institut für Physikalische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Übungsblatt 11  
zur Vorlesung Physikalische Chemie II  
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

11.1 L Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit eines Rastertunnelmikroskops zu erhalten, wollen wir die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms über das Modell eines eindimensionalen Potentialtopfs abschätzen, der von einer Barriere endlicher Höhe  $V_0$  und Breite  $a$  begrenzt ist. Wir nehmen an, dass die Wellenfunktion des Elektrons zwischen der Spitze und der Oberfläche, d.h. innerhalb der Barriere, durch

$$\psi = D \exp(-k_{II}x) \quad \text{mit} \quad k_{II} = \left[ 2m_e (V_0 - E) / \hbar^2 \right]^{1/2}$$

beschrieben werden kann ( $m_e$  = Masse des Elektrons). Der Tunnelstrom  $I$  sei proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit.

- a) Wie groß ist das Verhältnis der Ströme, wenn sich der Abstand der Spitze von der Probe von 0.2 nm auf 0.3 nm verändert? Die Größe  $(V_0 - E)$  (=Austrittsarbeit) ist 2.5 eV.
- b) Ein Wissenschaftler möchte ein Protonen-Tunnelmikroskop entwickeln. Um welchen Faktor ändert sich der Tunnelstrom bei einer Barrierenbreite von 0.2 nm, wenn anstelle von Elektronen Protonen verwendet werden?

11.2 L Aus der IR-Spektroskopie wird die Schwingungs-Grundfrequenz  $\tilde{\nu}_0$  von  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  zu  $2991 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Für  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  beobachtet man die Absorption von Strahlung bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_0 = 2143 \text{ cm}^{-1}$ .

a) Berechnen Sie unter der Annahme der Gültigkeit des Modells des Harmonischen Oszillators für beide Moleküle die Kraftkonstanten  $f$ . Vergleichen Sie das Ergebnis mit den Werten für  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  ( $f = 411.5 \text{ Nm}^{-1}$ ),  $^1\text{H}^{127}\text{I}$  ( $313.8 \text{ Nm}^{-1}$ ),  $^{16}\text{O}_2$  ( $1176.8 \text{ Nm}^{-1}$ )<sup>§</sup> und  $^{14}\text{N}_2$  ( $2293.8 \text{ Nm}^{-1}$ )<sup>§</sup>. Geben Sie eine Erklärung für diese Unterschiede an. Ziehen Sie dazu auch die Dissoziationsenergien  $D_0$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) dieser Moleküle heran (HCl: 428, HBr: 363, HI: 295, O<sub>2</sub>: 493, N<sub>2</sub>: 942). Schätzen Sie die Dissoziationsenergie von CO ab.

<sup>§</sup>Bestimmt über Ramanspektroskopie. Hinweis: Die Atommassen erhält man durch Multiplikation der Molmasse mit der atomaren Masseneinheit (amu = atomic mass unit)  $1 \text{ amu} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

b) Berechnen Sie für  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  das Besetzungszahlverhältnis  $N_1/N_0$  zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Schwingungszustand bei Raumtemperatur ( $T = 298 \text{ K}$ ). Was folgt aus dem Ergebnis für die Besetzung der Niveaus?

- 11.3 L Für mechanistische Untersuchungen in der Organischen Chemie ersetzt man häufig  ${}^1\text{H}$  durch das Isotop  $\text{D}(= {}^2\text{H})$ . Untersucht man das Absorptionsspektrum eines Stoffes, bei dem C–H durch C–D ersetzt ist, findet man, dass die Wellenzahl, bei der diese Schwingung absorbiert, geändert ist. Nehmen Sie an
- die Schwingung ist harmonisch,
  - die Kraftkonstanten  $f_{\text{CH}}$  und  $f_{\text{CD}}$  sind gleich und
  - die C–H–Schwingung absorbiert bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu}_{\text{CH}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ .
- Bei welcher Wellenzahl erwarten Sie die Absorption der C–D–Schwingung?
- 11.4 L Die Bindungslänge von  ${}^1\text{H}{}^{19}\text{F}$  ist 91.7 pm. Die Rotationsachse liegt im Schwerpunkt des Moleküls. In welchen Abständen zu  ${}^{19}\text{F}$  und  ${}^1\text{H}$  liegt die Rotationsachse?
- 11.5 L Berechnen Sie das Trägheitsmoment, die Energie der Rotation und den Betrag des Drehimpulses für den Zustand  $J=2$  des  ${}^{14}\text{N}_2$ -Moleküls (Bindungslänge: 110 pm, Masse  ${}^{14}\text{N}$ : 14.01 amu).
- 11.6 L Bei der Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet man die Absorption von Strahlung bei  ${}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}$ , welche auf die Valenzschwingung des Moleküls zurückzuführen ist. Die Rotationskonstante des  ${}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}$ -Moleküls ist  $B=1.93 \text{ cm}^{-1}$
- a) Berechnen Sie die Lage der Energieniveaus der Schwingung von  $v=0$  bis  $v=2$  und die Lage der Energieniveaus für die Rotation bei  $v=0$  für  $J=0, 1, 2, 3, 4, 10$  und  $20$ . Zeichnen Sie ihre Ergebnisse in ein Rotations-Schwingungs-Termschema ein.
  - b) Berechnen Sie das Besetzungszahlverhältnis  $N_1/N_0$  für die angeregten Rotationszustände  $J = 1, 4, 10, 20$  relativ zum Rotationsgrundzustand ( $J = 0$ ) für  $T = 298 \text{ K}$ .