Institut für Physikalische Chemie

Übungen zur Vorlesung „Physikalische Chemie II“ im WS 2015/2016

Prof. Dr. Eckhard Bartsch / M. Werner M.Sc.

— Aufgabenblatt 11 vom 29.01.16 —

Aufgabe 11 – 1 (L)

Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit eines Rastertunnelmikroskops zu erhalten, kann die Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms über das Modell eines eindimensionalen Potentialtopfs abgeschätzt werden, der von einer Barriere endlicher Höhe V_0 und Breite a begrenzt ist. Die Wellenfunktion des Elektrons zwischen der Spitze und der Oberfläche, d.h. innerhalb der Barriere, wird dann durch

$$\Psi = Dexp(-k_{II}a) \quad \text{mit} \quad k_{II} = \left[2m_e(V_0 - E)/\hbar^2\right]^{1/2}$$

beschrieben (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 $0.2\,\mathrm{nm}$ auf $0.3\,\mathrm{nm}$ verändert? Die Größe ($V_0 - E =$ Austrittsarbeit) ist $2.5\,\mathrm{eV}$.

b) Ein Wissenschaftler möchte ein Protonen-Tunnelmikroskop entwickeln. Um welchen Faktor ändert sich der Tunnelstrom bei einer Barrierenbreite von $0.2\,\mathrm{nm}$, wenn anstelle von Elektronen Protonen verwendet werden? (Nehmen Sie dabei an, dass sich die Austrittsarbeit von Elektron und Proton nicht unterscheiden).

Aufgabe 11 – 2 (L)

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

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 $^{1}H^{81}Br$ ($f = 411.5\,\mathrm{Nm^{-1}}$), $^{1}H^{127}I$ ($f = 313.8\,\mathrm{Nm^{-1}}$), $^{16}O_2$ ($f = 1176.8\,\mathrm{Nm^{-1}}$)* und $^{14}N_2$ ($f = 2293.8\,\mathrm{Nm^{-1}}$)*. Geben Sie eine Erklärung für diese Unterschiede an. Ziehen Sie dazu auch die Dissoziationsenergien D_0 (in $(\mathrm{kJmol^{-1}})$) dieser Moleküle heran (HCl: 428, HBr: 363, HI: 295,O_2: 493, N_2: 942). Schätzen Sie die Dissoziationsenergie von CO ab.
   Hinweis: Die Atommassen erhält man durch Multiplikation der Molmasse mit der atomaren Masseneinheit $m_u = 1.66 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$.

* Bestimmt über Ramanspektroskopie

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

Aufgabe 11 – 3 (L)

Für mechanistische Untersuchungen in der Organischen Chemie ersetzt man häufig $^{1}_{1}H$ durch das Isotop $D=^{2}_{1}H$. Untersucht man das Absorptionspektrum 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_{CH} und f_{CD} sind gleich und
- die C-H-Schwingung absorbiert bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{CH} = 2900\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Bei welcher Wellenzahl erwarten Sie die Absorption der C-D-Schwingung?

Aufgabe 11 – 4 (L)

Die Bindungslänge von $^{1}H^{19}F$ ist $91.7\,\mathrm{pm}$. Die Rotationsachse liegt im Schwerpunkt des Moleküls. In welchen Abständen zu ^{19}F und ^{1}H liegt die Rotationsachse?

Aufgabe 11 – 5 (L)

Berechnen Sie das Trägheitsmoment, die Energie der Rotation und den Betrag des Drehimpulses für den Zustand J = 2 des $^{14}N_2$-Moleküls (Bindungslänge: $110\,\mathrm{pm}$, Masse ^{14}N: $14.01\,\mathrm{mu}$).

Aufgabe 11 – 6 (L)

Bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}_0 = 2143\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet man die Absorption von Strahlung bei $^{12}C^{16}O$, welche auf die Valenzschwingung des Moleküls zurückzuführen ist. Die Rotationskonstante des $^{12}C^{16}O$–Moleküls ist $B = 1.93\,\mathrm{cm}^{-1}$.

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) Berechen Sie das Besetzungszahlverhältnis N_1/N_0 für die angeregten Rotationszustände $J = 1$, 4, 10, 20 relativ zum Rotationsgrundzustand ($J = 0$) für $T = 298\,\mathrm{K}$.