

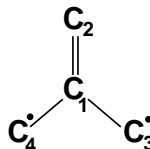
Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Übungsblatt 25

3. 2. 2004

Aufgabe 25.1



Gegeben sei das Methylenpropenyl-Diradikal:

- Stellen Sie die Hückelmatrix für das System auf. (Beachten Sie, daß alle terminalen C-Atome gleichwertig sind, da es drei mesomere Grenzstrukturen gibt.)
- Bestimmen Sie die Energieeigenwerte.
- Bestimmen Sie die zugehörigen Eigenvektoren und skizzieren Sie qualitativ die Molekülorbitale.
- Berechnen Sie die Ladungs- und Bindungsordnungen.

Aufgabe 25.2

- Messungen haben ergeben, daß das C_2 -Molekül (in der Gasphase existent) diamagnetisch ist, d.h. keine ungepaarten Elektronen besitzt. Skizzieren Sie mit dieser Information (Begründung?) das MO-Schema mitsamt der Elektronenbesetzung für das C_2 -Molekül. Wie sieht das MO-Schema für das CO-Molekül aus?
- Skizzieren Sie die Molekülorbitale des C_2 und geben Sie die Symmetrie der einzelnen Orbitale an.
- Bestimmen Sie das Termsymbol des Grundzustandes von C_2 und von C_2^+ .
- Einer der höheren Zustände des C_2 -Moleküls hat die Elektronenkonfiguration

$$(1s\sigma_g)^2 (1s\sigma_u^*)^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\pi_u)^3 (2p\sigma_g)^1$$

Welche Multiplizität und welche Parität (gerade oder ungerade) hat dieser Zustand?

Aufgabe 25.3

Im Infrarotspektrum des HCl wurden folgende Banden der Grundschiwingung und der Oberschiwingung beobachtet:

$$\begin{aligned} v=0 \longrightarrow v=1 & \quad \tilde{\nu}_1 = 2885,9 \text{ cm}^{-1} \\ v=0 \longrightarrow v=2 & \quad \tilde{\nu}_2 = 5668,0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Ein Molekül, das dissoziieren kann, wird in guter Näherung als anharmonischer Oszillator mit dem Morse-Potential

$$V(r) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(R-R_e)^2} \right)$$

und den Energieeigenwerten

$$E_v \approx hc\tilde{\nu}_0 \left[v + \frac{1}{2} - x_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

beschrieben. R_e ist hierbei der Gleichgewichtsabstand des Moleküls und x_0 seine Anharmonizitätskonstante. Die chemische Dissoziationsenergie D_0 ist definiert als Differenz zwischen der Energie des obersten noch erlaubten Schwingungsniveaus ($v = v_{\max}$) und derjenigen des untersten Schwingungsniveaus ($v = 0$). Es gilt

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}_0.$$

bitte wenden

- a) Skizzieren Sie qualitativ das Potential des harmonischen und des anharmonischen Oszillators und zeichnen Sie die Größen R_e , D_0 und D_e in das Diagramm ein.
- b) Berechnen Sie die Wellenzahl der Grundschiwingung $\tilde{\nu}_0$ und die Anharmonizitätskonstante.
- c) Berechnen Sie die chemische Dissoziationsenergie von HCl.

Aufgabe 25.4

Die Kraftkonstante des $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ -Moleküls beträgt 1630 N/m und seine Bindungslänge 117 pm.

- a) Berechnen Sie die Wellenzahlen des Schwingungs- und des Rotationsüberganges von $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$.
- b) Skizzieren Sie qualitativ das zu erwartende Rotations-Schwingungsspektrum und das Rotations-Ramanspektrum und geben Sie die Abstände benachbarter Linien an. Nehmen Sie hierzu an, daß die Bindungsabstände im Grundzustand und im ersten angeregten Schwingungszustand gleich groß sind (warum? wie würde der allgemeine Fall aussehen?)

Die Übungen sind im PDF-Format erhältlich unter <http://www.ipc.uni-stuttgart.de/~tanja/pcuebungen.html> .